



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784947 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200880104407. 1

G02F 1/13363(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2007-166481 2007. 06. 25 JP

JP 2006071876 A, 2006. 03. 16,

JP 2006169303 A, 2006. 06. 29,

WO 2006101249 A1, 2006. 09. 28,

CN 1633612 A, 2005. 06. 29,

JP 2005128520 A, 2005. 05. 19,

CN 1561456 A, 2005. 01. 05,

WO 2007064029 A1, 2007. 06. 07,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/061797 2008. 06. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/001952 EN 2008. 12. 31

审查员 杨熙

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 深川伸隆 中山元 远山浩史

(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)

G02B 5/30(2006. 01)

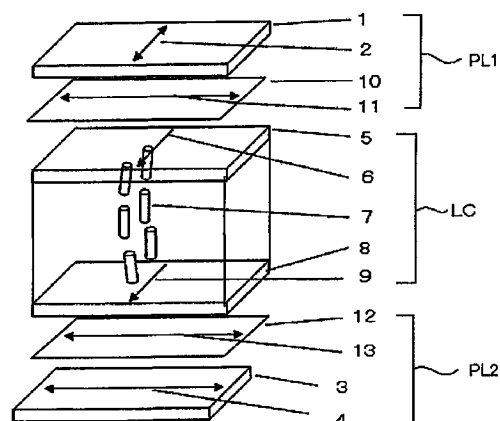
权利要求书 4 页 说明书 59 页 附图 5 页

(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:液晶单元,分别配置在所述液晶单元两侧上的第一偏振元件和第二偏振元件,在所述第一偏振元件和所述液晶单元之间的第一延迟层,和在所述第二偏振元件和所述液晶单元之间的第二延迟层,其中:所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴;和所述第二偏振元件的透射轴平行于所述第二延迟层的慢轴;和所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式(1): $0\text{nm} < \Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548) \leq 50\text{nm}$ 。



1. 一种液晶显示装置,其包含:

液晶单元,

分别配置在所述液晶单元两侧上的第一偏振元件和第二偏振元件,

在所述第一偏振元件和所述液晶单元之间的第一延迟层,和

在所述第二偏振元件和所述液晶单元之间的第二延迟层,其中:

所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴;和所述第二偏振元件的透射轴平行于所述第二延迟层的慢轴;和

所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式(1):

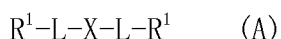
$$0\text{nm} < \Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548) \leq 50\text{nm} \quad (1)$$

其中 $\Delta \text{Re}_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的面内延迟 Re 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的面内延迟 Re 而得到的值;和 $\Delta \text{Re}_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Re 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Re 而得到的值。

2. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层是至少在纵向,即机器方向上拉伸的聚合物膜。

3. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第二延迟层是在横向上拉伸的聚合物膜。

4. 如权利要求 3 所述的液晶显示装置,其中所述聚合物膜包含聚合物和添加剂,所述添加剂包括至少一种式(A)所代表的化合物,并且相对于所述聚合物的量所述式(A)化合物的量为 1~30 质量%,并且所述式(A)所代表的化合物的量与添加剂的总量之比为 30~100 质量%:



其中 X 代表芳香族或脂肪族环状基团;L 代表能够与水形成氢键的连接基团,并且两个 L 相对于其间的环状基团 X 的位置彼此对称;和 R^1 代表芳香族或脂肪族取代基。

5. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式(2):

$$0.5 \leq |\Delta \text{Rth}_1(548) + \Delta \text{Rth}_2(548)| / |\Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548)| \leq 10 \quad (2)$$

其中 $\Delta \text{Rth}_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的厚度方向延迟 Rth 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的厚度方向延迟 Rth 而得到的值;和 $\Delta \text{Rth}_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Rth 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Rth 而得到的值。

6. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式(3):

$$\text{Re}_1(548) < \text{Re}_2(548) \quad (3)$$

其中 $\text{Re}_1(\lambda)$ 和 $\text{Re}_2(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测量的

所述第一延迟层的 Re 和所述第二延迟层的 Re 。

7. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层满足下式 (4) 和 (5):

$$5\text{nm} \leq Re_1(548) \leq 300\text{nm} \quad (4)$$

$$50\text{nm} \leq Rth_1(548) \leq 400\text{nm} \quad (5)$$

其中 $Re_1(\lambda)$ 和 $Rth_1(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃和相对湿度 60%的环境中测量的所述第一延迟层的 Re 和 Rth 。

8. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第二延迟层满足下式 (6) 和 (7):

$$40\text{nm} \leq Re_2(548) \leq 300\text{nm} \quad (6)$$

$$60\text{nm} \leq Rth_2(548) \leq 400\text{nm} \quad (7)$$

其中 $Re_2(\lambda)$ 和 $Rth_2(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃和相对湿度 60%的环境中测量的所述第二延迟层的 Re 和 Rth 。

9. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层是所述第一偏振元件的保护膜,和 / 或所述第二延迟层是所述第一偏振元件或所述第二偏振元件的保护膜。

10. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层满足下式 (8):

$$1.12 \leq \text{慢轴方向的声速} / \text{垂直于慢轴的方向的声速} \leq 1.25 \quad (8)$$

11. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层和所述第二延迟层中的至少一个是纤维素酰化物膜。

12. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层配置在所述第一偏振元件和所述液晶单元之间,所述第二延迟层配置在所述第二偏振元件和所述液晶单元之间,所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴,和所述第二偏振元件的透射轴平行于所述第二延迟层的慢轴。

13. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置,其中所述液晶单元使用垂直取向模式的单元。

14. 一种液晶显示装置,其包含:

液晶单元,

分别配置在所述液晶单元两侧上的第一偏振元件和第二偏振元件,

至少配置在所述第一偏振元件或所述第二偏振元件中任一个和所述液晶单元之间的第一延迟层和第二延迟层,其中:

所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴;和所述第一延迟层的慢轴垂直于所述第二延迟层的慢轴;和

所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式 (1):

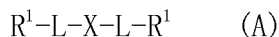
$$0\text{nm} < \Delta Re_1(548) - \Delta Re_2(548) \leq 50\text{nm} \quad (1)$$

其中 $\Delta Re_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10%和温度为 25℃的条件下测量的所述第一延迟层的面内延迟 Re 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80%和温度为 25℃的条件下测量的所述第一延迟层的面内延迟 Re 而得到的值;和 $\Delta Re_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10%和温度为 25℃的条件下测量的所述第二延迟层的 Re 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80%和温度为 25℃的条件下测量的所述第二延迟层的 Re 而得到的值。

15. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层是至少在纵向,即机器方向上拉伸的聚合物膜。

16. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第二延迟层是在横向上拉伸的聚合物膜。

17. 如权利要求 16 所述的液晶显示装置,其中所述聚合物膜包含聚合物和添加剂,所述添加剂包括至少一种式 (A) 所代表的化合物,并且相对于所述聚合物的量所述式 (A) 化合物的量为 1 ~ 30 质量%,并且所述式 (A) 所代表的化合物的量与添加剂的总量之比为 30 ~ 100 质量%:



其中 X 代表芳香族或脂肪族环状基团;L 代表能够与水形成氢键的连接基团,并且两个 L 相对于其间的环状基团 X 的位置彼此对称;和 R^1 代表芳香族或脂肪族取代基。

18. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式 (2):

$$0.5 \leq |\Delta Rth_1(548) + \Delta Rth_2(548)| / |\Delta Re_1(548) - \Delta Re_2(548)| \leq 10 \quad (2)$$

其中 $\Delta Rth_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的厚度方向延迟 Rth 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的厚度方向延迟 Rth 而得到的值;和 $\Delta Rth_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Rth 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Rth 而得到的值。

19. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式 (3):

$$Re_1(548) < Re_2(548) \quad (3)$$

其中 $Re_1(\lambda)$ 和 $Re_2(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测量的所述第一延迟层的 Re 和所述第二延迟层的 Re。

20. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层满足下式 (4) 和 (5):

$$5nm \leq Re_1(548) \leq 300nm \quad (4)$$

$$50nm \leq Rth_1(548) \leq 400nm \quad (5)$$

其中 $Re_1(\lambda)$ 和 $Rth_1(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测量的所述第一延迟层的 Re 和 Rth。

21. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第二延迟层满足下式 (6) 和 (7):

$$40nm \leq Re_2(548) \leq 300nm \quad (6)$$

$$60nm \leq Rth_2(548) \leq 400nm \quad (7)$$

其中 $Re_2(\lambda)$ 和 $Rth_2(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测量的所述第二延迟层的 Re 和 Rth。

22. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层是所述第一偏振元件的保护膜,和 / 或所述第二延迟层是所述第一偏振元件或所述第二偏振元件的保护膜。

23. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层满足下式 (8):

$$1.12 \leq \text{慢轴方向的声速} / \text{垂直于慢轴的方向的声速} \leq 1.25 \quad (8)$$

24. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层和所述第二延迟层中的至少一个是纤维素酰化物膜。

25. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述第一延迟层配置在所述第一偏振元件和所述液晶单元之间,所述第二延迟层配置在所述第二偏振元件和所述液晶单元之间,所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴,和所述第二偏振元件的透射轴平行于所述第二延迟层的慢轴。

26. 如权利要求 14 所述的液晶显示装置,其中所述液晶单元使用垂直取向模式的单元。

液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶显示装置,尤其涉及一种垂直取向-模式(VA)的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 液晶显示装置作为节能和节空间的显示装置已经有广泛的用途。至今为止,液晶显示装置的一个大弱点是显示图像的对比度和颜色可能随视角有很大变化。然而,近年来,已经开发了新模式的液晶显示装置,如VA-模式和IPS-模式,与常规液晶显示装置相比,其显示图像的视角相关性更小,并且已经用于需要高质量显示图像的TV。

[0003] 与IPS-模式的液晶显示装置相比,VA-模式的液晶显示装置具有高对比度的优点,但其问题在于,显示图像的颜色和对比度在不同视角中可能变化很大。为克服该问题,已经提出了各种光学补偿膜。其中,如JPA No. 2007-86748中所公开的,具有第一和第二延迟膜(均具有延迟的预定波长分散特性)的液晶显示装置,随不同视角表现出很小的对比度变化和很小的颜色变化。此外,该装置的另一个优点在于,延迟膜兼用作偏振片的保护膜,因此可以减小装置的厚度。

[0004] 然而,随着对大尺寸TV的液晶显示装置的要求提高,要求液晶显示装置在宽的湿度范围内保持高的显示图像质量。常规液晶显示装置的问题在于,对比度可能随湿度有极大变化,因而需要改善这一点。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种液晶显示装置,尤其是一种VA-模式的液晶显示装置,其具有在不同湿度条件下显示图像质量变化小的优点。

[0006] 本发明人经过努力研究,结果发现,在包括光学特性的湿度依赖性不同的两个延迟层的液晶显示装置中,当光学特性的湿度依赖性较大的延迟层的慢轴相对于偏振元件的透射轴或者相对于光学特性的湿度依赖性较小的延迟层的慢轴以预定方式配置时,可以抵消不同湿度条件下两个延迟层的光学特性的变化;基于上述发现,本发明人进一步研究并完成了本发明。

[0007] 在一个方面,本发明提供一种液晶显示装置,其包含:

[0008] 液晶单元,

[0009] 分别配置在所述液晶单元两侧上的第一偏振元件和第二偏振元件,

[0010] 在所述第一偏振元件和所述液晶单元之间的第一延迟层,和

[0011] 在所述第二偏振元件和所述液晶单元之间的第二延迟层,其中:

[0012] 所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴;和所述第二偏振元件的透射轴平行于所述第二延迟层的慢轴;和

[0013] 所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式(1):

[0014] $0\text{nm} < \Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548) \leq 50\text{nm}$ (1)

[0015] 其中 $\Delta Re_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的面内延迟 (Re) 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的第一延迟层的面内延迟 Re 而得到的值 ; 和 $\Delta Re_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Re 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Re 而得到的值。

[0016] 在另一个方面, 本发明提供一种液晶显示装置, 其包含 :

[0017] 液晶单元,

[0018] 分别配置在所述液晶单元两侧上的第一偏振元件和第二偏振元件,

[0019] 至少配置在所述第一偏振元件或所述第二偏振元件中任一个和所述液晶单元之间的第一延迟层和第二延迟层, 其中 :

[0020] 所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述所述第一延迟层的慢轴 ; 和所述第一延迟层的慢轴垂直于所述第二延迟层的慢轴 ; 和

[0021] 所述第一延迟层和所述第二延迟层满足上式 (1)。

[0022] 所述第一延迟层可以是至少在纵向 (机器方向) 上拉伸的聚合物膜。

[0023] 所述第二延迟层可以是在横向上拉伸的聚合物膜。

[0024] 所述聚合物膜可以包含聚合物和至少一种式 (A) 所代表的化合物 :

[0025] $R^1-L-X-L-R^1$ (A)

[0026] 其中 X 代表芳香族或脂肪族环状基团 ; L 代表能够与水形成氢键的连接基团, 并且两个 L 相对于其间的环状基团 X 的位置彼此对称 ; 和 R^1 代表芳香族或脂肪族取代基。

[0027] 作为本发明的一个实施方案, 提供的液晶显示装置中所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式 (2) :

[0028] $0.5 \leq |\Delta Rth_1(548) + \Delta Rth_2(548)| / |\Delta Re_1(548) - \Delta Re_2(548)| \leq 10$ (2)

[0029] 其中 $\Delta Rth_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的厚度方向延迟 (Rth) 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第一延迟层的 Rth 而得到的值 ; 和 $\Delta Rth_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Rth 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的所述第二延迟层的 Rth 而得到的值。

[0030] 作为本发明的一个实施方案, 提供的液晶显示装置中所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式 (3) :

[0031] $Re_1(548) < Re_2(548)$ (3)

[0032] 其中 $Re_1(\lambda)$ 和 $Re_2(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测量的所述第一延迟层的 Re 和所述第二延迟层的 Re。

[0033] 作为本发明的一个实施方案, 提供的液晶显示装置中所述第一延迟层满足下式 (4) 和 (5) :

[0034] $5nm \leq Re_1(548) \leq 300nm$ (4)

[0035] $50nm \leq Rth_1(548) \leq 400nm$ (5)

[0036] 其中 $Re_1(\lambda)$ 和 $Rth_1(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测

量的所述第一延迟层的 R_e 和 R_{th} 。

[0037] 作为本发明的一个实施方案,提供的液晶显示装置中所述第二延迟层满足下式(6)和(7):

$$[0038] \quad 40\text{nm} \leq R_{e_2}(548) \leq 300\text{nm} \quad (6)$$

$$[0039] \quad 60\text{nm} \leq R_{th_2}(548) \leq 400\text{nm} \quad (7)$$

[0040] 其中 $R_{e_2}(\lambda)$ 和 $R_{th_2}(\lambda)$ 分别是在波长 λ nm 在 25℃ 和相对湿度 60% 的环境中测量的所述第二延迟层的 R_e 和 R_{th} 。

[0041] 作为本发明的一个实施方案,提供的液晶显示装置中所述第一延迟层是所述第一偏振元件的保护膜,和 / 或所述第二延迟层是所述第一偏振元件或所述第二偏振元件的保护膜。

[0042] 作为本发明的一个实施方案,提供的液晶显示装置中所述第一延迟层满足下式(8):

$$[0043] \quad 1.12 \leq \text{慢轴方向的声速} / \text{垂直于慢轴的方向的声速} \leq 1.25 \quad (8)。$$

[0044] 作为本发明的一个实施方案,提供的液晶显示装置中所述第一延迟层和所述第二延迟层中的至少一个是纤维素酰化物膜。

[0045] 作为本发明的一个实施方案,提供的液晶显示装置中所述液晶单元使用 VA- 模式单元。

附图说明

[0046] 图 1 是本发明的液晶显示装置一个例子的示意图。

[0047] 图 2 是本发明的液晶显示装置另一个例子的示意图。

[0048] 图 3A 和图 3B 示出 Poincare 球,分别与图 3C 和图 3D 所示的比较例相比,解释本发明第一实施方案的功能。

[0049] 图 4A 和图 4B 示出 Poincare 球,分别与图 4C 和图 4D 所示的比较例相比,解释本发明第二实施方案的功能。

[0050] 在附图中,附图标记和符号具有如下含义:

[0051] 1 上偏振元件

[0052] 2 上偏振元件的透射轴方向

[0053] 3 下偏振元件

[0054] 4 下偏振元件的透射轴方向

[0055] 5 液晶单元的上电极基板

[0056] 6 上基板的取向控制方向

[0057] 7 液晶层

[0058] 8 液晶单元的下电极基板

[0059] 9 下基板的取向控制方向

[0060] 10, 10' 第一延迟层

[0061] 11, 11' 第一延迟层的慢轴

[0062] 12, 12' 第二延迟层

[0063] 13, 13' 第二延迟层的慢轴

- [0064] LC 液晶单元
 [0065] PL1, PL1' 上偏振片
 [0066] PL2, PL2' 下偏振片

具体实施方式

[0067] 下面, 详细说明本发明的内容。在本说明书中, 用“一个数值~另一个数值”表示的数值范围指落入前一数值表示该范围下限和后一数值表示范围上限之间的范围。

[0068] [膜的延迟]

[0069] 在本说明书中, $Re(\lambda)$ 和 $Rth(\lambda)$ 分别指波长 λ 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), 通过在诸如膜等样品的法线方向入射波长 λ nm 的光测量 $Re(\lambda)$ 。

[0070] 当通过单轴或双轴折射率椭圆体表示待测量的样品时, 其 $Rth(\lambda)$ 可以根据以下方法计算。

[0071] 使用面内慢轴 (通过 KOBRA21ADH 或 WR 判断) 作为样品的倾斜轴 (旋转轴) (在样品没有慢轴的情况下, 样品的旋转轴可以在样品的任意面内方向上), 相对于样品的法线方向从法线方向到 $+50^\circ$ 方向以间隔 10° 对从样品的倾斜方向入射波长 λ nm 的光测量总共 6 个点的样品 $Re(\lambda)$ 。

[0072] 使用从法线方向的面内慢轴作为旋转轴, 当样品在一定倾斜角的延迟值为 0 时, 在比该倾斜角更大的倾斜角下样品的延迟值符号变为负值, 然后通过 KOBRA 21ADH 或 WR 计算。

[0073] 使用慢轴作为倾斜轴 (旋转轴) (在样品没有慢轴的情况下, 样品的旋转轴可以在样品的任意面内方向上), 在任意倾斜的 2 个方向测量样品的延迟值; 并基于该数据、平均折射率和样品的输入厚度, 可以根据下式 (21) 和 (22) 计算 Rth :

(21):

$$[0074] \quad R_c(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\left\{ ny \sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2 + \left\{ nz \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right\}}$$

[0075] (22) : $Rth = \{(nx+ny)/2-nz\} \times d$

[0076] 其中 $Re(\theta)$ 指从法线方向倾斜角度 θ 的方向的样品延迟值; nx 指样品在慢轴方向的面内折射率; ny 指样品在与 nx 垂直方向的面内折射率; nz 指样品在与 nx 和 ny 垂直方向的折射率; d 指样品的厚度。

[0077] 当不能通过单轴或双轴折射率椭圆体表示待测量的样品的情况下, 即当样品没有光学轴时, 其 $Rth(\lambda)$ 可以根据以下方法计算。

[0078] 使用面内慢轴 (通过 KOBRA21ADH 或 WR 判断) 作为样品的倾斜轴 (旋转轴), 相对于样品的法线方向从 -50° 到 $+50^\circ$ 方向以间隔 10° 对从样品的倾斜方向入射波长 λ nm 的光测量总共 11 个点的样品 $Re(\lambda)$ 。基于这样测定的延迟数据 $Re(\lambda)$ 、平均折射率和样品的输入厚度, 使用 KOBRA 21ADH 或 WR 计算样品的 $Rth(\lambda)$ 。

[0079] 平均折射率可以使用记载在各种光学膜目录中的值。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)。

[0080] 将平均折射率和膜厚输入 KOBRA 21ADH 或 WR 中,计算出 n_x 、 n_y 和 n_z 。从这样算出的 n_x 、 n_y 和 n_z 数据,进一步算出 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

[0081] 在本说明书中,当关于测量波长没有注明时,对于 R_e 或 R_{th} 的测量波长为 550nm。

[0082] 在本说明书中,当没有具体指明测量时的湿度和温度时,在相对湿度为 60% 和温度为 25℃ 的条件下测量 $R_e(\lambda)$ 和 $R_{th}(\lambda)$ 。

[0083] 在本说明书中, $\Delta R_e(\lambda)$ 和 $\Delta R_{th}(\lambda)$ 分别是 在相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的 $R_e(\lambda)$ 和 $R_{th}(\lambda)$ 减去在相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的 $R_e(\lambda)$ 和 $R_{th}(\lambda)$ 而得到的值;并且当在这些条件下测量 $R_e(\lambda)$ 和 $R_{th}(\lambda)$ 时,待分析样品在该条件下放置至少 2 小时,然后开始测量。

[0084] 在本说明书中,写在“ R_e ”或“ R_{th} ”右侧的下标“1”或“2”指第一或第二延迟层具有的 R_e 或 R_{th} 。

[0085] 在本说明书中,关于轴之间的角度,如“平行”和“垂直”,只要可以获得本发明的效果,在制造时容许存在一定的误差。通常,误差可以为 $\pm 10^\circ$ 以内。

[0086] 在本说明书中,“偏振元件”不同于“偏振片”。术语“偏振片”指叠层体,包括“偏振元件”和在其至少一个表面上形成的用于保护偏振元件的透明保护膜。

[0087] 下面结合附图说明本发明的液晶显示装置的实施方案。

[0088] 图 1 是本发明液晶显示装置的第一实施方案的示意性截面图。图 1 所示的液晶显示装置包括配置在液晶单元 LC 上下的第一偏振元件 1 和第二偏振元件 3,包括在液晶单元 LC 和第一偏振元件 1 之间的第一延迟层 10 和在液晶单元 LC 和第二偏振元件 3 之间的第二延迟层 12。第一偏振元件 1 和第二偏振元件 3 配置成它们的透射轴 2 和 4 彼此垂直。第一延迟层 10 配置成它的慢轴 11 垂直于第一偏振元件 1 的透射轴 2;第二延迟层 12 配置成它的慢轴 13 平行于第二偏振元件 3 的透射轴 4。尽管图 1 中未示出,但是液晶显示装置带有背光。背光可以配置在上和下偏振元件的任一个的外部,但通常,优选配置在偏振元件 3 的外部。

[0089] 图 2 是本发明液晶显示装置的第二实施方案的示意性截面图。图 2 所示的液晶显示装置包括配置在液晶单元 LC 上下的第一偏振元件 1 和第二偏振元件 3,包括在液晶单元 LC 和第一偏振元件 1 之间的第二延迟层 12' 和第一延迟层 10'。第一偏振元件 1 和第二偏振元件 3 配置成它们的透射轴 2 和 4 彼此垂直。第一延迟层 10' 和第二延迟层 12' 配置成它们的慢轴 11' 和 13' 彼此垂直。尽管图 2 中未示出,但是液晶显示装置带有背光。背光可以配置在上和下偏振元件的任一个的外部,但通常,优选配置在偏振元件 3 的外部。

[0090] 第一延迟层 10(10') 和第二延迟层 12(12') 分别可以是第一偏振元件 1 和第二偏振元件 3 的保护膜。例如,在图 1 所示的实施方案中,在液晶显示装置中它们可以分别作为上偏振片 PL1 和下偏振片 PL2 的构件。在图 2 所示的实施方案中,在液晶显示装置中它们可以作为上偏振片 PL1' 的构件。尽管图 1 中未示出,但是由聚合物膜构成的保护膜配置在第一偏振元件 1 和第二偏振元件 3 的外部以保护它们,并分别构成上偏振片 PL1(或 PL1') 和下偏振片 PL2(或 PL2') 的一部分。

[0091] 在图 1 和图 2 所示的第一和第二实施方案中,第一延迟层 10 和第二延迟层 12、第一延迟层 10' 和第二延迟层 12' 满足下式 (1):

$$[0092] \quad 0\text{nm} < \Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548) \leq 50\text{nm} \quad (1)$$

[0093] 其中, $\Delta \text{Re}_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的第一延迟层 (10 或 10') 的面内延迟 (Re) 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的其 Re 而得到的值; 和 $\Delta \text{Re}_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的第二延迟层 (12 或 12') 的 Re 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的其 Re 而得到的值。

[0094] 在本发明的第一和第二实施方案中,这两个延迟层,即,湿度依赖的 Re 变动相对较大的第一延迟层 (10 或 10') 和湿度依赖的 Re 变动相对较小的第二延迟层 (12 或 12') 以图 1 和图 2 所示的关系配置,因此,可以抵消这两层的湿度依赖的 Re 变动和减小整体的湿度依赖的 Re 变动,从而,本发明提供一种显示性能的湿度依赖性很小的液晶显示装置。

[0095] 下面采用包括 VA 模式液晶单元的实施方案,详细说明本发明的效果和功能。根据未施加驱动电压的非驱动状态的 VA 模式液晶单元,液晶层中的液晶分子 (图 1 中的“7”) 相对于基板面基本上垂直取向。在这种状态下,当在法线方向上观察时,VA 模式液晶单元实现了高对比度;另一方面,当在倾斜方向观察时,遭受到低对比度。这可能由两个原因造成,一个原因是,当在倾斜方向观察时,垂直取向的液晶层产生双折射,另一个原因是,当在倾斜方向观察时,上和下偏振片的两个透射轴之间的关系偏离了垂直位置。根据本发明,第一延迟层 (图 1 中的“10”或图 2 中的“10'”) 和第二延迟层 (图 1 中的“12”或图 2 中的“12'”) 有助于降低在黑状态时由这两个因素造成的漏光。

[0096] 图 3A-3D 和图 4A-4D 表示在 Poincare 球上倾斜方向的漏光现象。在 Poincare 球上表示的偏振态记载在例如“Crystal Optics (Kessyo Kougaku)”, Hiroshi Takasaki 著, Morikita Publishing Co., Ltd 出版, 1975, p. 146-163 中。在各图中,点“P”表示偏振器在倾斜方向的偏振态;点“E”表示偏振器可以在倾斜方向最有效地吸收的偏振态。

[0097] 图 3A 表示根据本发明第一实施方案的第一和第二延迟层的功能。延迟层的功能在 Poincare 球上通过点相对于球上的慢轴以被测定为 $\{(2\pi) \times (\text{延迟})/(\lambda)\}$ (单位: rad) 的角度转动到另一个点的旋转转移来表示,表明刚进入延迟层的光的偏振态。如图 3A 所示,光通过第一延迟层,光的偏振态从偏振态点 P 变为偏振态点 P'; 并且光通过液晶单元,偏振态变为偏振态点 P"。光通过第二延迟层,光的偏振态从偏振态点 P" 变为偏振态点 P"', 相当于偏振态点 E; 因此,倾斜方向的漏光减小,显示质量提高。图 3B 表示延迟值随湿度变化减小的第一和第二延迟层的功能。通过第一延迟层从点 P 转变为点 P' 的旋转角比图 3A 所示的小; 并且如同第一延迟层的旋转角那样,通过第二延迟层从点 P" 转变为点 P"' 的旋转角比图 3A 所示的小。因此,偏振态点 P"' 几乎相当于偏振态点 E, 并且即使当湿度变化时,倾斜方向的漏光也减小,显示质量提高。

[0098] 另一方面,图 3C 和图 3D 表示慢轴配置成分别平行于第一和第二偏振元件的透射轴的第一和第二延迟层的功能。如图 3D 所示,当湿度变化并且第一和第二延迟层的延迟值减小时,两个延迟层的影响彼此叠加,而不是相互抵消。因此,偏振态点 P"' 远离偏振态点 E; 并且与图 3A 和图 3B 相比,倾斜方向的漏光增大。

[0099] 图 4A 表示根据本发明第二实施方案的第一和第二延迟层的功能。如图 4A 所示,

光通过第一延迟层,光的偏振态从偏振态点 P 变为偏振态点 P';并且光通过第二延迟层,偏振态变为偏振态点 P"。光通过液晶单元,光的偏振态从偏振态点 P"变为偏振态点 P"',相当于偏振态点 E;因此,倾斜方向的漏光减小,显示质量提高。图 4B 表示延迟值随湿度变化减小的第一和第二延迟层的功能。通过第一延迟层从点 P 转变为点 P'的旋转角比图 4A 所示的小;并且如同第一延迟层的旋转角那样,通过第二延迟层从点 P'转变为点 P"的旋转角比图 4B 所示的小。因此,最终,偏振态点 P"'几乎相当于偏振态点 E,并且即使当湿度变化时,倾斜方向的漏光也减小,显示质量提高。

[0100] 另一方面,图 4C 和图 4D 表示配置成第一延迟层的慢轴平行于第一偏振元件的透射轴并平行于第二延迟层的慢轴的第一和第二延迟层的功能。如图 4D 所示,当湿度变化并且第一和第二延迟层的延迟值减小时,两个延迟层的影响彼此叠加,而不是相互抵消。因此,偏振态点 P"'远离偏振态点 E;并且与图 4A 和图 4B 相比,倾斜方向的漏光增大。

[0101] 根据上述功能,为了获得更好的效果,优选地,延迟层满足下式;

[0102] $5\text{nm} \leq \Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548) \leq 40\text{nm}$;

[0103] 再更优选地,延迟层满足下式:

[0104] $5\text{nm} \leq \Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548) \leq 30\text{nm}$ 。

[0105] 优选地,在波长 548nm 第一延迟层(图中的 10 或 10')和第二延迟层(图中的 12 或 12')的 Re 满足下式(3):

[0106] $\text{Re}_1(548) < \text{Re}_2(548)$ (3)。

[0107] 具体而言,在本发明的第一和第二实施方案中,优选的是,具有相对较大 Re 的第二延迟层的 Re 的湿度依赖性与具有相对较小 Re 的第一延迟层的 Re 相比湿度依赖性相比相对较小。更优选地, $\text{Re}_1(548) + 20 \leq \text{Re}_2(548)$;再更优选地, $\text{Re}_1(548) + 40 \leq \text{Re}_2(548)$ 。

[0108] 如图 3A-3D 和图 4A-4D 所示,随湿度变化的 Rth 变化在 Poincare 球上由旋转轴的位置变化(相对于 S1 轴的角度)表示。因此,为充分利用本发明的效果,即抵消两个延迟层之间随湿度变化的 Re 变化,优选的是,随湿度变化的 Rth 变化落入相对于随湿度变化的 Re 变化的一定范围内。根据本发明,从进一步降低装置的显示性能的湿度依赖性的观点来看,优选的是,第一延迟层 10 和第二延迟层 12,以及第一延迟层 10' 和第二延迟层 12' 满足下式(2):

[0109] $0.5 \leq |\Delta \text{Rth}_1(548) + \Delta \text{Rth}_2(548)| / |\Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548)| \leq 10$ (2)

[0110] 其中, $\Delta \text{Rth}_1(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的第一延迟层(10 或 10')的厚度方向延迟(Rth)减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的其 Rth 而得到的值;和 $\Delta \text{Rth}_2(548)$ 是通过从在波长为 548nm、相对湿度为 10% 和温度为 25℃ 的条件下测量的第二延迟层(12 或 12')的 Rth 减去在波长为 548nm、相对湿度为 80% 和温度为 25℃ 的条件下测量的其 Rth 而得到的值。

[0111] 更优选地,式(2)为

[0112] $0.5 \leq |\Delta \text{Rth}_1(548) + \Delta \text{Rth}_2(548)| / |\Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548)| \leq 5$,

[0113] 再更优选地,

[0114] $1 \leq |\Delta \text{Rth}_1(548) + \Delta \text{Rth}_2(548)| / |\Delta \text{Re}_1(548) - \Delta \text{Re}_2(548)| \leq 3$ 。

[0115] 下面说明通过图 1 和图 2 的液晶显示装置的光的偏振态。

[0116] 液晶单元 LC 包括液晶层 7 和配置在其上下的液晶单元上基板 5 和液晶单元下基

板 8。尽管图 1 中未示出,但是液晶单元 LC 内部包括取向膜和用于向液晶层 7 提供电场的一对电极层。液晶单元 LC 是 VA- 模式液晶单元,其被设计成,表示液晶分子在液晶层 7 中的取向方向的倾斜角被控制成在没有向液晶单元施加驱动电压时以约 90° 垂直于基板 5 和 8。在向其施加驱动电压时,液晶层 7 中的液晶分子沿着基板表面的方向倾斜。取决于液晶层 7 的厚度 d 和折射率各向异性 Δn 的乘积 $\Delta n d$ 的水平,白状态的亮度变化,因此,为获得最大亮度,液晶层 7 的厚度被设定为 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。液晶层 7 的一个例子是具有负介电各向异性 Δn 为 0.0813、 $\Delta \varepsilon$ 为 -4.6 左右的液晶且厚度 d 为约 $3.5 \mu\text{m}$ 左右的液晶层。

[0117] 在未向液晶层 7 施加驱动电压的非驱动条件下,液晶层 7 中的液晶分子相对于基板表面接近垂直取向,结果,通过下偏振片 PL2 (或 PL2') 进入液晶单元的光的偏振态在液晶层 7 中几乎没有变化。与此相反,在驱动条件下,液晶分子沿着基板表面的方向倾斜,因此从下偏振片 PL2 (或 PL2') 通过液晶层 7 的光的偏振态变化。换句话说,在非驱动条件下,装置提供黑状态;在驱动条件下,提供白状态。当在显示面的法线方向观察时,由于这种原理,装置提供高对比度;但是在倾斜方向上,对比度降低。这可能由两个原因造成,一个原因是,当在倾斜方向观察时,垂直取向的液晶层产生双折射,另一个原因是,当在倾斜方向观察时,上和下偏振片的两个透射轴之间的关系偏离垂直位置。根据本发明,第一延迟层 (图 1 中的“10”或图 2 中的“10'”) 和第二延迟层 (图 1 中的“12”或图 2 中的“12'”) 有助于降低在黑状态时由这两个因素造成的漏光。因此,优选的是,第一延迟层 (10 或 10') 和第二延迟层 (12 或 12') 满足上述式 (1) (更优选满足式 (2)), 并且从有助于防止视角依赖的对比度下降和颜色迁移的观点来看,第一延迟层 (10 或 10') 优选满足下式 (4) 和 (5), 第二延迟层 (12 或 12') 优选满足下式 (6) 和 (7):

$$[0118] \quad 5\text{nm} \leq \text{Re}_1(548) \leq 300\text{nm} \quad (4)$$

$$[0119] \quad 50\text{nm} \leq \text{Rth}_1(548) \leq 400\text{nm} \quad (5)$$

$$[0120] \quad 40\text{nm} \leq \text{Re}_2(548) \leq 300\text{nm} \quad (6)$$

$$[0121] \quad 60\text{nm} \leq \text{Rth}_2(548) \leq 400\text{nm} \quad (7)$$

[0122] 上式 (4) 优选为 $10\text{nm} \leq \text{Re}_1(548) \leq 80\text{nm}$, 更优选 $15\text{nm} \leq \text{Re}_1(548) \leq 60\text{nm}$ 。

[0123] 上式 (5) 优选为 $65\text{nm} \leq \text{Rth}_1(548) \leq 300\text{nm}$, 更优选 $80\text{nm} \leq \text{Rth}_1(548) \leq 250\text{nm}$ 。

[0124] 上式 (6) 优选为 $50\text{nm} \leq \text{Re}_2(548) \leq 250\text{nm}$, 更优选 $60\text{nm} \leq \text{Re}_2(548) \leq 200\text{nm}$ 。

[0125] 上式 (7) 优选为 $80\text{nm} \leq \text{Rth}_2(548) \leq 300\text{nm}$, 更优选 $90\text{nm} \leq \text{Rth}_2(548) \leq 200\text{nm}$ 。

[0126] 在图 1 和图 2 中, 示出使用具有负介电各向异性的液晶材料的实施方案, 其中在上和下基板之间施加电场, 液晶分子垂直响应于电场方向。在当电极配置在一个基板上并且在平行于基板表面的水平方向上施加电场的不同情况下, 可以使用具有正介电各向异性的液晶材料。

[0127] 在 VA- 模式的液晶显示装置中, 很少加入常用在 TN- 模式的液晶显示装置中的手性剂, 因为会恶化装置的动态应答特性, 但是可以加入以减少取向不良。具体而言, 液晶分子在取向区的区域边界几乎不应答, 并且可能会发生由于在正常黑显示水平时保持黑显示亮度下降的问题; 但在这种情况下, 手性剂可以加到液晶材料中, 从而减小边界区域。

[0128] 尽管图中未示出详细结构, 但是滤色器可以配置在液晶单元内部。尽管图中未示出, 但是在透射型液晶显示装置中, 冷阴极或热阴极荧光管、或带有发光二极管光源的背光、场发射元件或电致发光元件可以配置在装置的背面。

[0129] 本发明的液晶显示装置包括图像直视型装置、图像投影型装置和光变调型装置。本发明对于包括 3- 端子或 2- 端子半导体元件如 TFT 或 MIM 的有源矩阵液晶显示装置是有效的。更不必说,本发明对于无源矩阵液晶显示装置也是有效的,如典型的 STN 模式装置,其被称作时分割 (time-shearing) 驱动装置。

[0130] 在 VA- 模式的液晶显示装置中,液晶分子在白显示时向基板面倾斜和取向;但在与倾斜方向相反的方向,当倾斜观察时,液晶分子的双折射水平变化,因此亮度和色调有差异。为解决该问题,已经提出了多畴结构形成技术,其中液晶显示装置的一个像素分成多个区域。本发明的液晶显示装置也可以具有其中一个像素分成多个区域的多区域结构。具体而言,一个像素分成多个区域,并且在施加电场时,各区域中的液晶分子彼此在不同方向上倾斜,从而平均化装置的视角特性。为了在一个像素中分割取向,电极可以被设计成具有狭缝或突起,或者电场方向可以变化,或者电场密度可以偏移。为在各方向获得均匀图像表达的视角,可以提高区域的数量。例如,对于具有 4 个区域或 8 个区域的装置可以获得几乎均匀的视角。特别地,具有 8 个区域的装置是有利的,因为其中的偏振片的吸收轴可以在任何所需角度。

[0131] 下面,更详细地描述本发明中使用的第一和第二延迟层。

[0132] [第一延迟层]

[0133] 在本发明中,优选的是,从减小液晶显示装置的厚度的观点来看,第一延迟层兼用作的偏振元件的保护膜。特别优选地,第一延迟层由纤维素酰化物膜形成,因为这种膜具有偏振元件的保护膜的特性,如可加工成偏振片,并且其原料便宜。

[0134] 在本说明书中,“纤维素酰化物膜”用于指原料组合物中含有至少 50 质量%的纤维素酰化物的膜。

[0135] (纤维素酰化物)

[0136] 首先,详细说明可以用来用作第一延迟层的纤维素酰化物膜的原料的纤维素酰化物。

[0137] 纤维素酰化物的取代度指纤维素的构成单元 ((β) 1,4- 糖苷结合的葡萄糖) 中存在的三个羟基的酰化度。可以通过测量纤维素构成单元的单位质量中结合的脂肪酸量来计算出取代度 (酰化度)。可以根据 “ASTM D817-91” 实施测定。

[0138] 优选地,纤维素酰化物选自乙酰基取代度为 2.50 ~ 2.97 的纤维素乙酸酯。更优选地,乙酰基取代度为 2.70 ~ 2.97。相对于总酰基取代度,6- 位的酰基取代度优选等于或大于 0.25,更优选等于或大于 3.0。

[0139] 优选地,纤维素酰化物的质量平均聚合度为 300 ~ 800,更优选 370 ~ 600。优选地,本发明中使用的纤维素酰化物的数均分子量为 70,000 ~ 230,000,更优选 75,000 ~ 230,000,再更优选 78,000 ~ 120,000。

[0140] 可以使用酸酐或酰氯作为酰化剂制备纤维素酰化物。工业上制备纤维素酰化物的最一般合成方法包括使用含有相应于乙酰基和其他酰基的有机酸 (乙酸、丙酸、丁酸) 或其酸酐 (乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐) 的混合有机酸成分酸化从棉绒或木浆等得到的纤维素。根据该方法,在酸化之前,通常,用有机酸如乙酸对从棉绒和木浆得到的纤维素进行活化处理。相对于纤维素中的羟基量,酸酐可以过量使用。根据酯化,可以在进行酯化的同时,进行纤维素主链中的 β 1 $\rightarrow$ 4 糖苷键的水解,即解聚反应。当进行主链的水解时,纤维素酰化

物的聚合度降低,因此从其制得的纤维素酰化物膜的性能下降。反应条件如反应温度可以反映纤维素酰化物的优选聚合度和 / 或分子量。

[0141] 为了获得高聚合度(高分子量)的纤维素酰化物,酯化步骤中的最高温度可以设置到等于或小于 50℃ 的温度。最高温度优选为 35 ~ 50℃,更优选 37 ~ 47℃。通过将反应温度设置到等于或高于 35℃ 的温度,可以更快速地进行酯化。通过将反应温度设置到等于或小于 50℃ 的温度,可以更有效地防止聚合度降低。由于可以控制温度以避免温度上升,因而可以终止反应,这样可以防止聚合度降低,并可以制备具有高聚合度的纤维素酰化物。更具体而言,当在反应终止后将反应终止剂如水或乙酸加到反应体系中时,未参与酯化的过量的酸酐可能会水解,而形成相应的有机酸副产物。由于水解剧烈放热,因此反应器内部的温度上升。当反应终止剂的加入速率很高时,温度上升不能通过反应器的冷却能力抵消,因此反应器内部的温度快速上升。结果,纤维素主链的水解剧烈进行,得到的纤维素酰化物的聚合度下降。在酯化中催化剂可以与纤维素部分地结合,并且在加入反应终止剂期间,几乎全部结合的催化剂可以与纤维素解离。然而,当反应终止剂的加入速率很高时,加入时间很短,使得催化剂部分地不能与纤维素解离,并且残留在与纤维素结合的状态。与强酸催化剂结合的纤维素酰化物部分地具有低稳定性;并且,在加热干燥时,纤维素酰化物可能易于分解,从而聚合度可能下降。因此,优选地,通过将反应终止剂加到反应体系中需要 4 分钟或更长时间,更优选 4 ~ 30 分钟,来终止反应。从制造的观点来看,终止反应的加入时间优选不超过 30 分钟。反应终止剂的例子包括常用于分解酸酐的水和醇。然而,为避免析出难于在各种有机溶剂中溶解的三酯类,水和醇的混合物优选用作反应终止剂。在上述条件下进行酯化,容易制得等于或大于 500 的高重均分子量的纤维素酰化物。

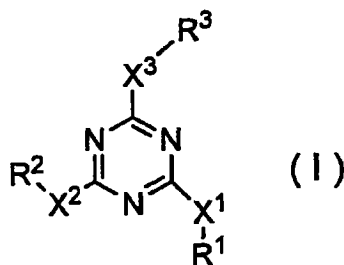
[0142] (延迟增强剂)

[0143] 为制备用作第一延迟层的纤维素酰化物膜,可以将延迟增强剂加到纤维素酰化物膜中。应该注意到,术语“延迟增强剂”指能够在面内方向和 / 或厚度方向表现出或增强双折射的任何化合物。

[0144] 优选地,在波长 250nm ~ 380nm 具有吸收峰的化合物,以及除了这种性质之外,在 400 ~ 700nm 的任何波长摩尔吸光系数等于或小于 1000 的化合物被用作延迟增强剂。具有上述吸收特性的化合物可以实现所需的延迟波长依赖性,而不会引起任何着色。

[0145] 式 (I) 所代表的化合物特别优选作为 Rth 增强剂。

[0146]



[0147] 在式中, X^1 代表单键、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$; X^2 代表单键、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$; X^3 代表单键、 $-\text{NR}^6-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 。 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地代表烷基、烯基、芳环基团或杂环基团; R^4 、 R^5 和 R^6 独立地代表氢原子、烷基、烯基、芳基或杂环基团。

[0148] 在式中, R^1 、 R^2 和 R^3 每一个代表烷基、烯基、芳环基团或杂环基团,优选代表芳环基

团或杂环基团,再更优选代表芳环基团。 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的芳环基团的优选例子包括苯基和萘基,苯基是更特别优选的。

[0149] R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的芳环基团或杂环基团可以具有至少一个取代基。取代基的例子包括卤原子如氟和氯原子;羟基、氰基、硝基、羧基、烷基、烯基、芳基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、酰氧基、烷氧基羰基、烯氧基羰基、芳氧基羰基、氨磺酰基、烷基-取代的氨磺酰基、烯基-取代的氨磺酰基、芳基-取代的氨磺酰基、磺酰氨基、氨基甲酰基、烷基-取代的氨基甲酰基、烯基-取代的氨基甲酰基、芳基-取代的氨基甲酰基、酰氨基、烷硫基、烯硫基、芳硫基和酰基。其例子也包括具有至少一个选自那些取代基的那些。

[0150] R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的杂环基团优选选自芳香杂环基团。通常,芳香杂环是不饱和的杂环,优选具有最大数目的双键的不饱和的杂环。杂环优选是 5-、6- 或 7- 元环,更优选 5- 或 6- 元环,再更优选 6- 元环。杂环中的杂原子优选选自氮原子、硫原子和氧原子,更优选氮原子。芳香杂环的优选例子包括吡啶环(作为杂环基团,2-吡啶基基团或 4-吡啶基基团)。杂环基团可以具有至少一个取代基。

[0151] 在式中,优选地, X^1 代表单键、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$,更优选 $-NR^4-$; X^2 代表单键、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$,更优选 $-NR^5-$; X^3 代表单键、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$,更优选 $-NR^6-$ 。 R^4 、 R^5 和 R^6 每一个代表氢原子、烷基、烯基、芳基或杂环基团;更优选都是氢原子。

[0152] R^4 、 R^5 或 R^6 所代表的烷基可以具有环或链结构,优选是具有链结构的烷基。直链烷基比支链烷基优选。烷基中的碳原子数量的例子包括 1 ~ 30、1 ~ 20、1 ~ 10、1 ~ 8 和 1 ~ 6。烷基可以具有至少一个取代基。取代基的例子包括卤原子、烷氧基如甲氧基和乙氧基;和酰氧基,如丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基。

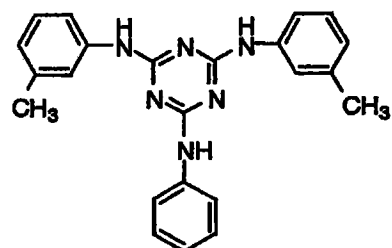
[0153] R^4 、 R^5 或 R^6 所代表的烯基可以具有环或链结构,优选是具有链结构的烯基。直链烯基比支链烯基优选。烯基中的碳原子数量的例子包括 2 ~ 30、2 ~ 20、2 ~ 10、2 ~ 8 和 2 ~ 6。烯基可以具有至少一个取代基。取代基的例子与对于烷基的取代基所列举的相同。

[0154] R^4 、 R^5 或 R^6 所代表的芳环基团或杂环基团分别与 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的相同;其优选范围也与 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的那些相同。芳环基团或杂环基团可以具有至少一个取代基,取代基的例子与对于 R^1 、 R^2 或 R^3 所代表的芳环基团或杂环基团的取代基所列举的相同。

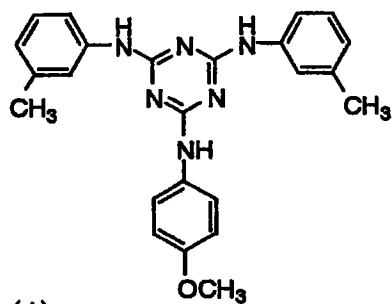
[0155] 式 (I) 所代表的化合物的优选例子如下 I-(1) ~ IV-(10) 所示,但不限于此。

[0156]

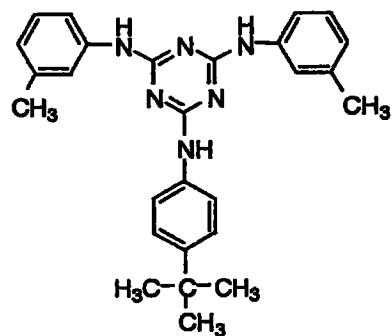
I-(1)



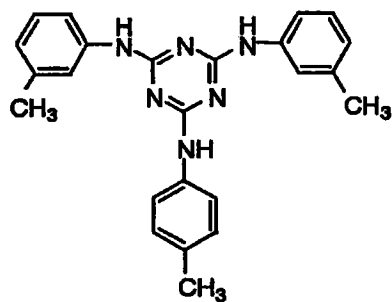
I-(2)



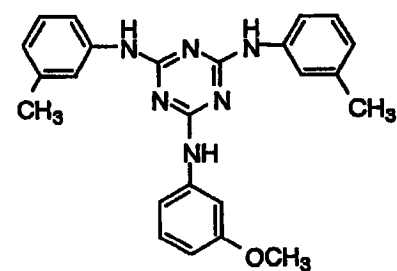
I-(3)



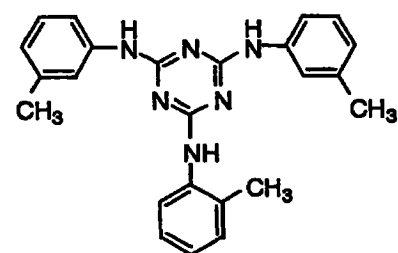
I-(4)



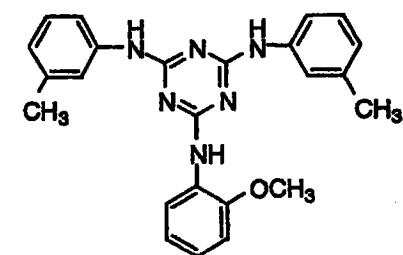
I-(5)



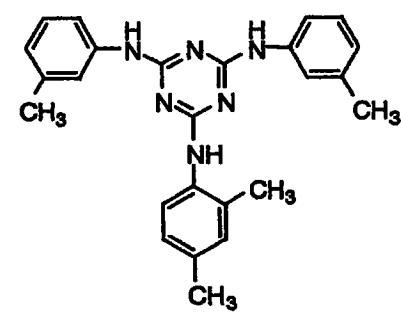
I-(6)



I-(7)

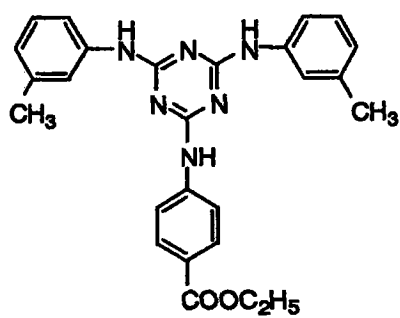


I-(8)

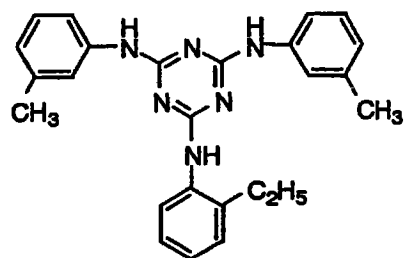


[0157]

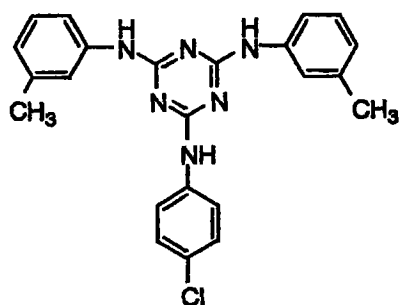
I-(9)



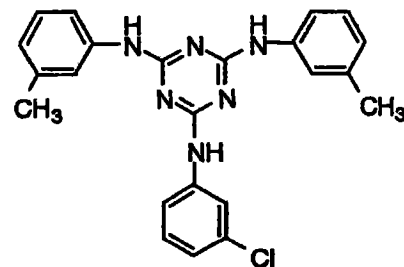
I-(10)



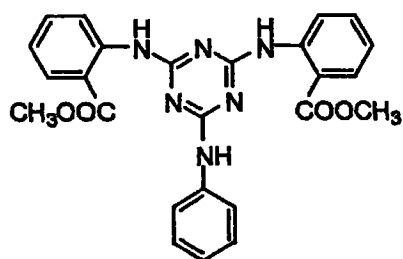
I-(11)



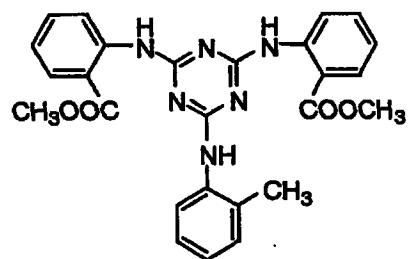
I-(12)



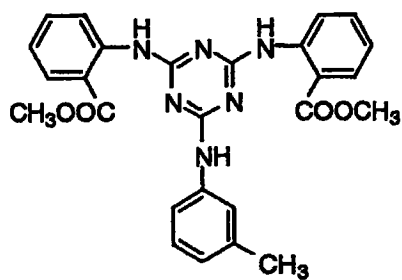
I-(13)



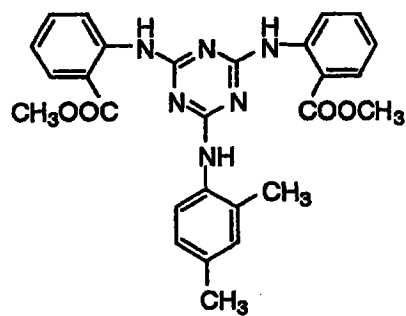
I-(14)



I-(15)

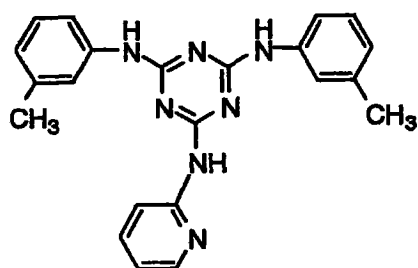


I-(16)

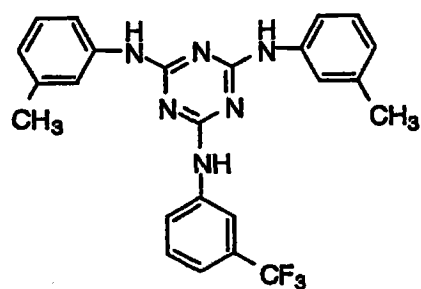


[0158]

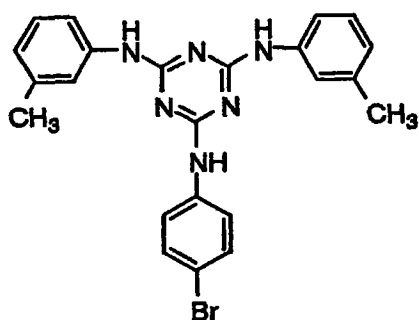
I-(17)



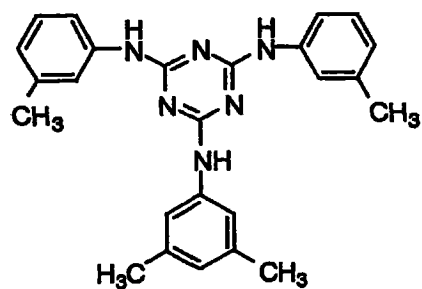
I-(18)



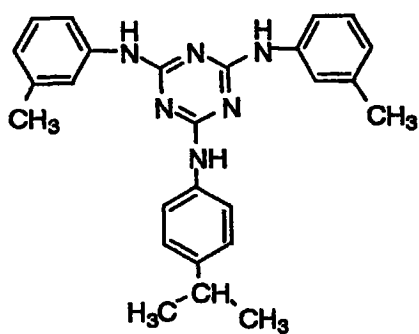
I-(19)



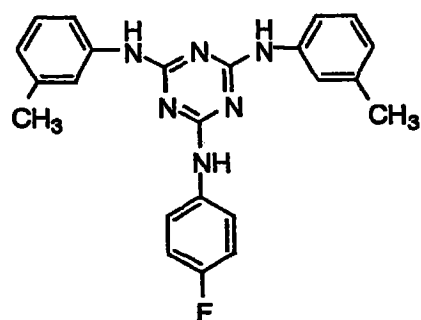
I-(20)



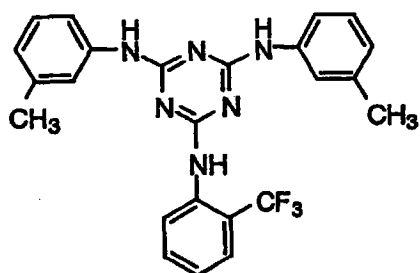
I-(21)



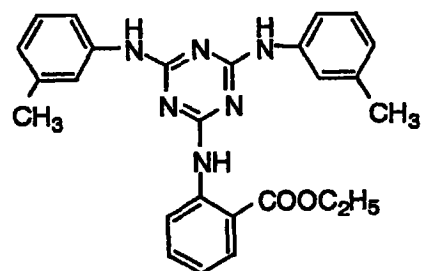
I-(22)



I-(23)

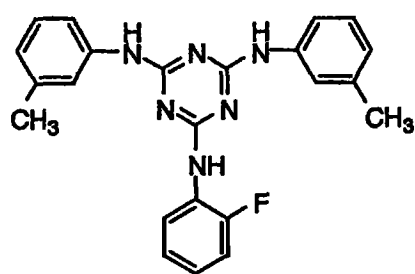


I-(24)

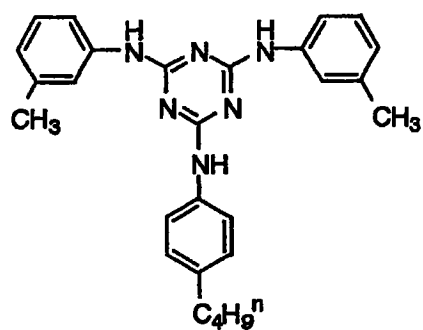


[0159]

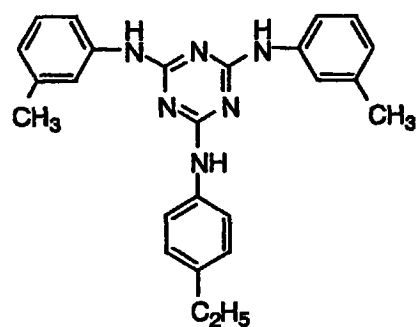
I-(25)



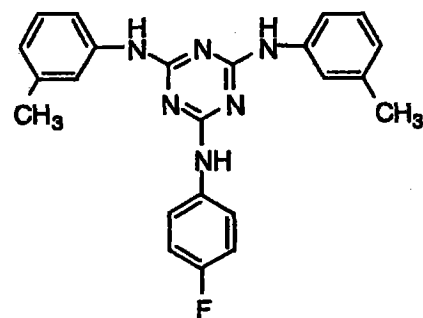
I-(26)



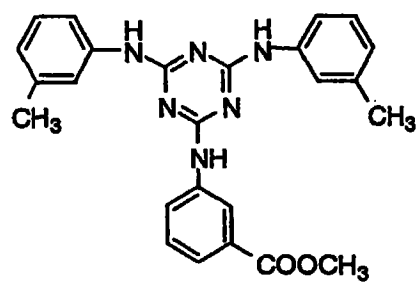
I-(27)



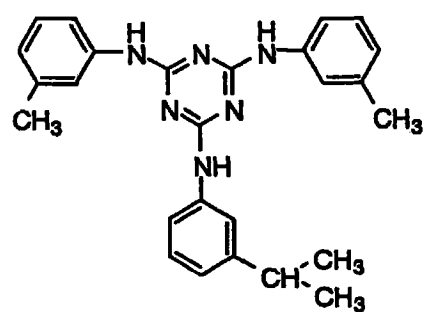
I-(28)



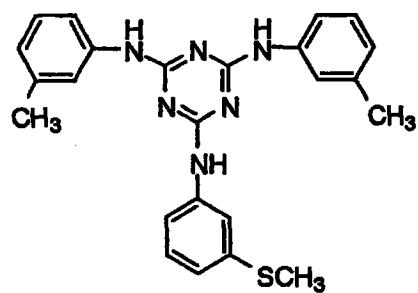
I-(29)



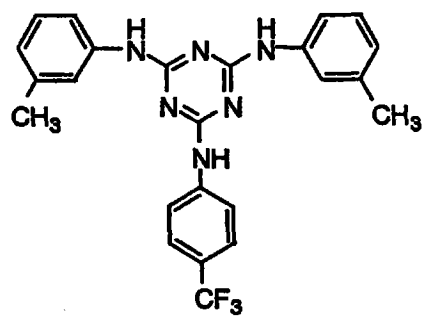
I-(30)



I-(31)

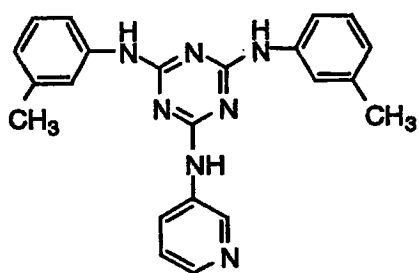


I-(32)

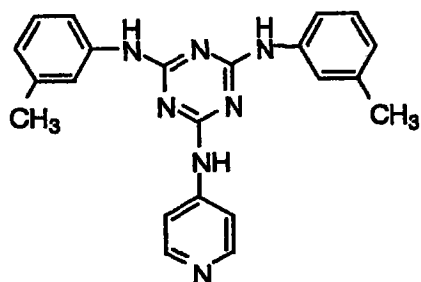


[0160]

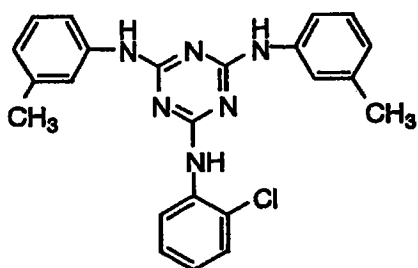
I-(33)



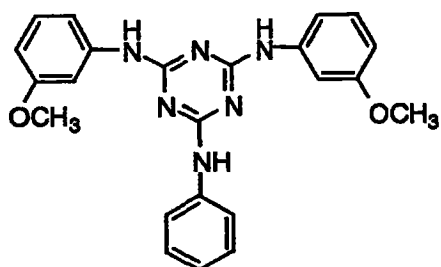
I-(34)



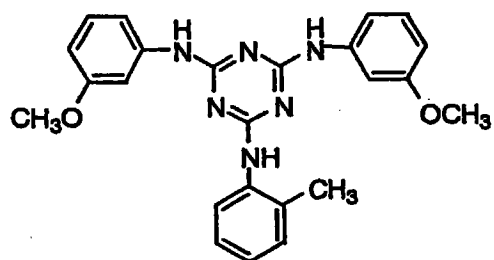
I-(35)



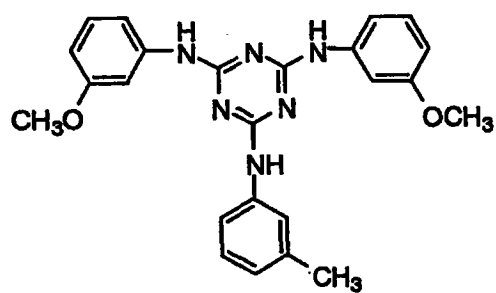
I-(36)



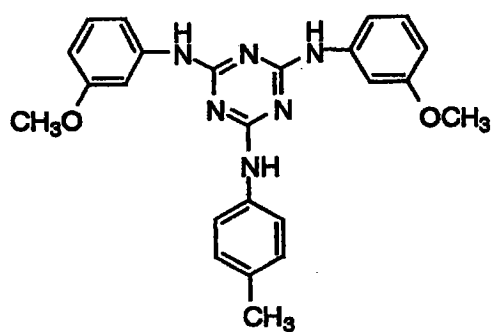
I-(37)



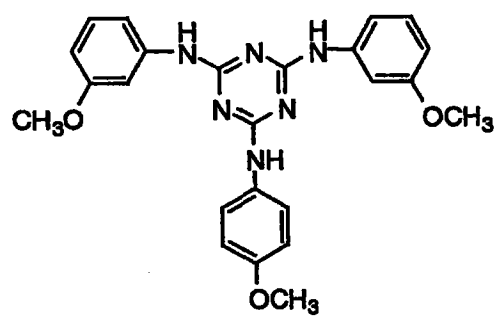
I-(38)



I-(39)

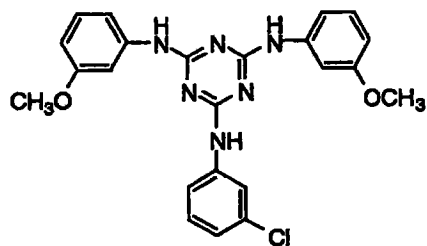


I-(40)

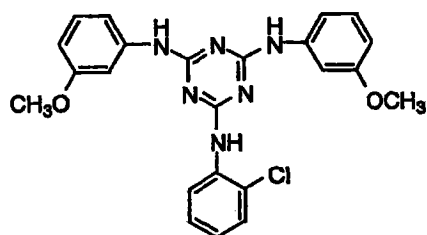


[0161]

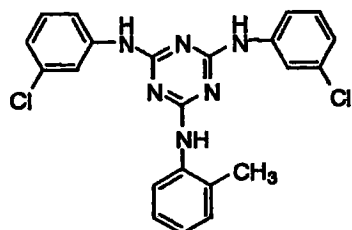
I-(41)



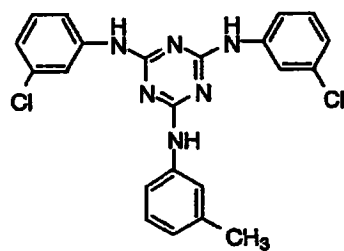
I-(42)



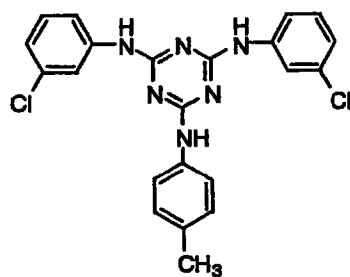
I-(43)



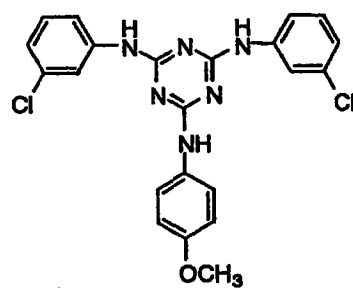
I-(44)



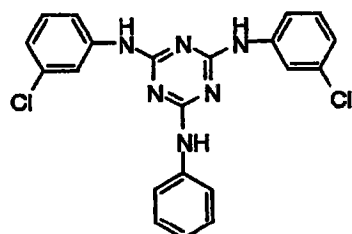
I-(45)



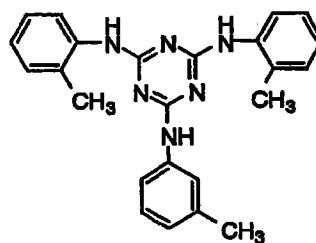
I-(46)



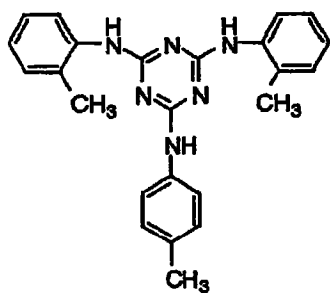
I-(47)



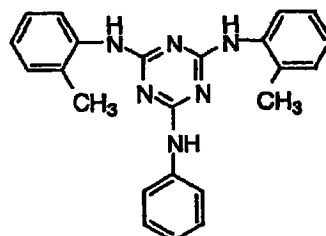
I-(48)



I-(49)

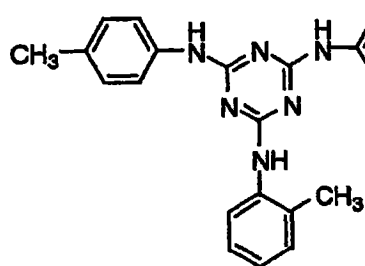


I-(50)

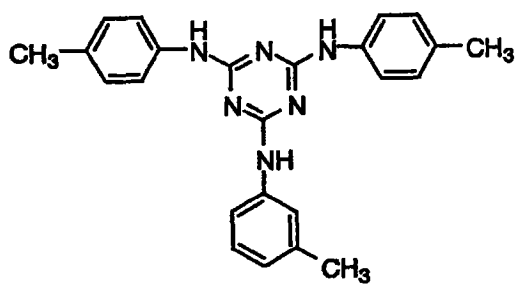


[0162]

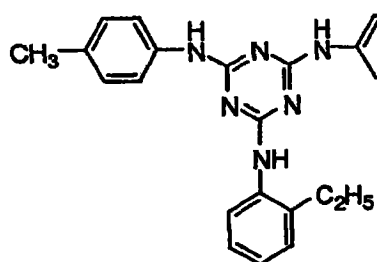
II-(1)



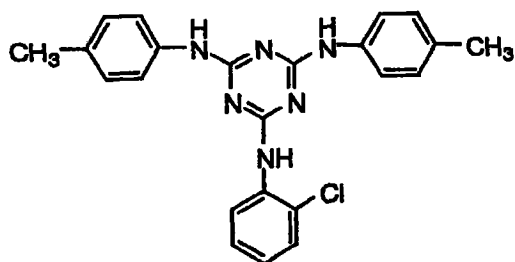
II-(2)



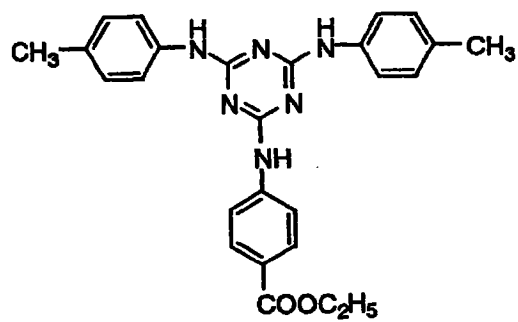
II-(3)



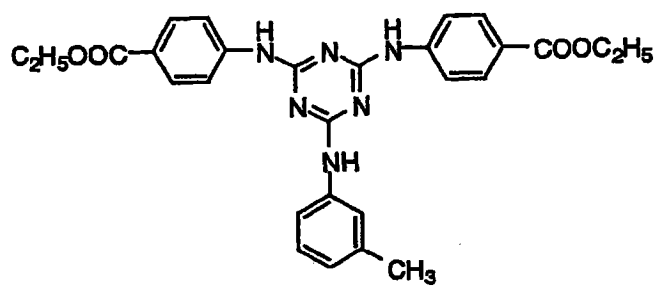
II-(4)



II-(5)

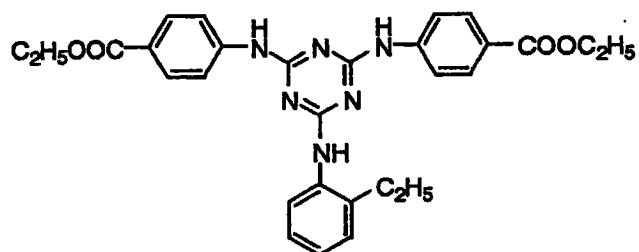


II-(6)

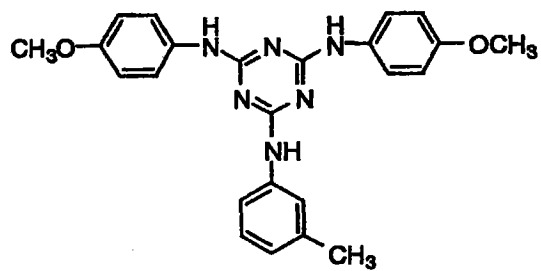


[0163]

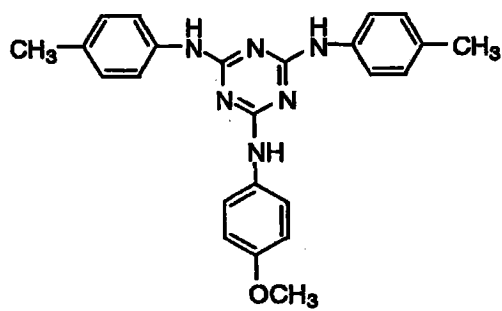
II-(7)



II-(8)

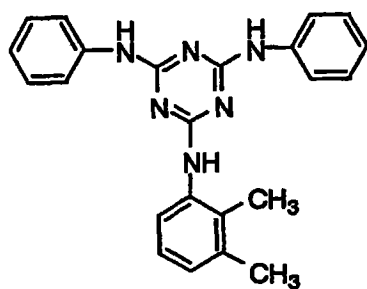


II-(9)

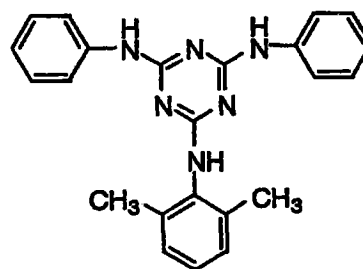


[0164]

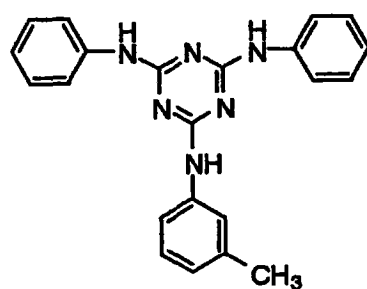
III-(1)



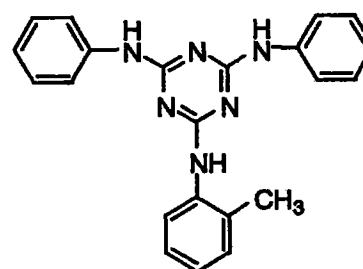
III-(2)



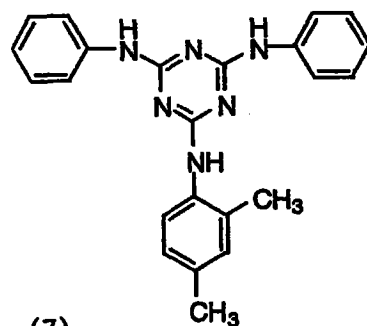
III-(3)



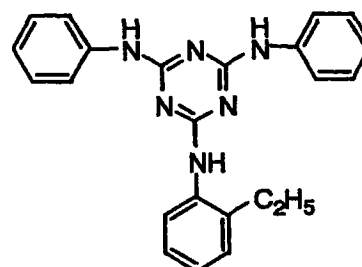
III-(4)



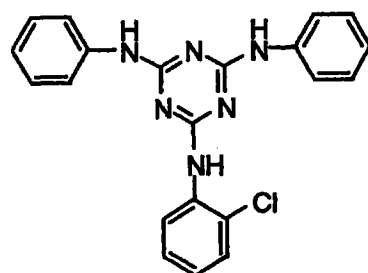
III-(5)



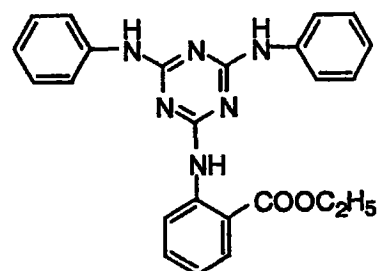
III-(6)



III-(7)

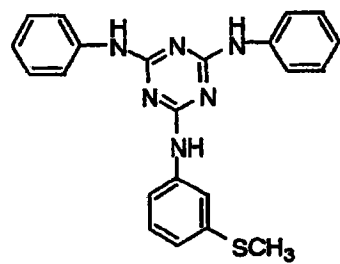


III-(8)

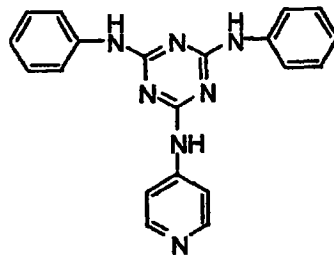


[0165]

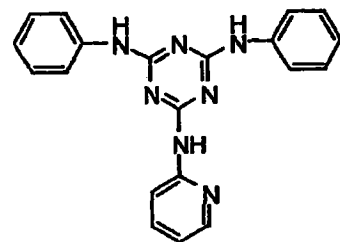
III-(9)



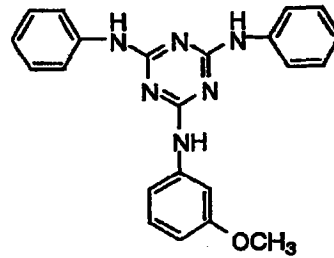
III-(10)



III-(11)

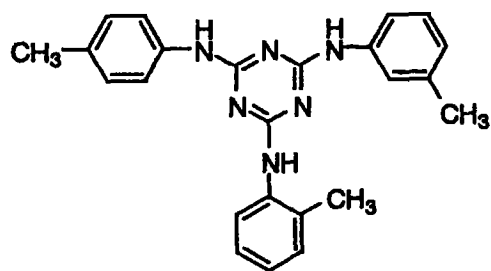


III-(12)

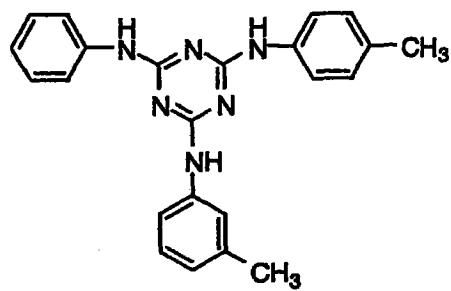


[0166]

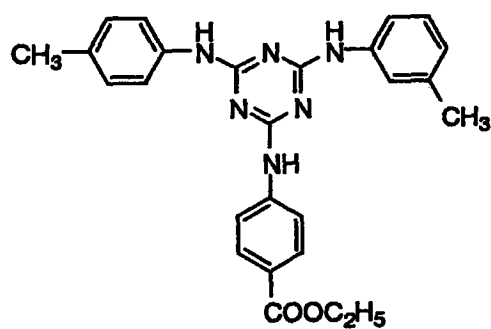
IV-(1)



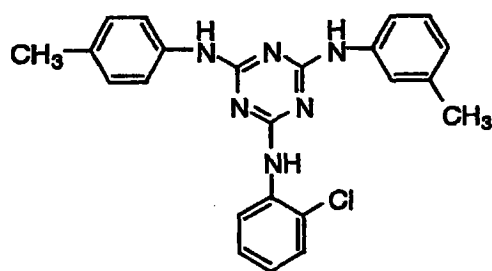
IV-(2)



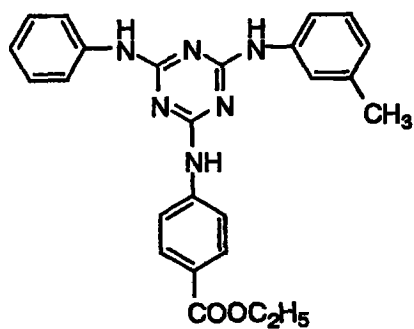
IV-(3)



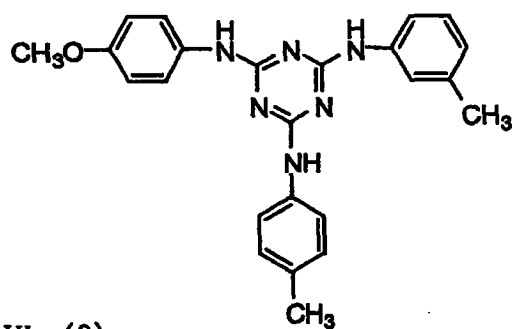
IV-(4)



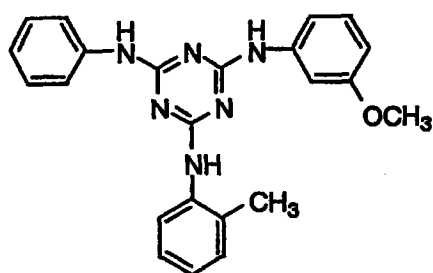
IV-(5)



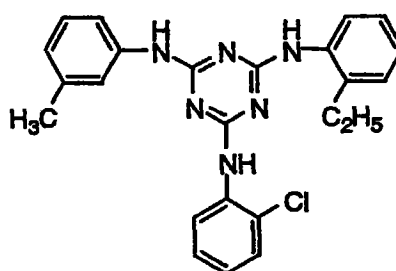
IV-(6)



IV-(7)

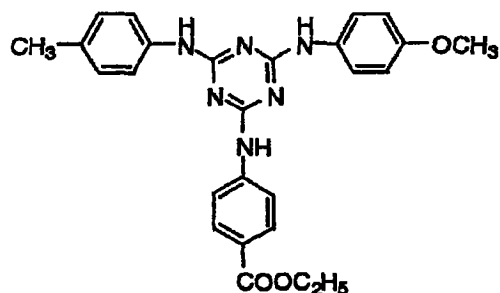


IV-(8)

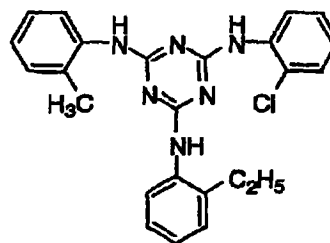


[0167]

IV-(9)



IV-(10)



[0168] 根据本发明,式(I)所代表的化合物一种或者多种的组合可以用作延迟增强剂。相对于纤维素酰化物的总质量,延迟增强剂的量优选为0.1~30质量%,更优选1~25质量%,再更优选3~15质量%。当使用多种化合物的任何组合时,化合物的总量优选落入上述范围内。

[0169] 当根据溶剂流延法制备纤维素酰化物膜时,延迟增强剂可以加到浓液中。延迟增强剂可以在任何阶段加到浓液中,例如,通过在诸如醇、二氯甲烷或二氧戊环等有机溶剂中溶解延迟增强剂,然后加到浓液中,可以制备Re增强的溶液;或者延迟增强剂可以直接加到浓液中。

[0170] (紫外线吸收剂)

[0171] 用作第一延迟层的纤维素酰化物膜可以含有紫外线吸收剂。一些紫外线吸收剂可以用作延迟增强剂,并且在本发明中,紫外线吸收剂单独或与其他添加剂组合用作延迟增强剂。紫外线吸收剂的例子包括氧代二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、氰基丙烯酸酯化合物、镍配合物和氨基亚苄基化合物;优选的是氰基丙烯酸酯化合物,因为其有助于将延迟的波长依赖性调节到更宽范围。此外,还优选使用JPA No. hei 10-182621和hei 8-337574中记载的紫外线吸收剂和JPA No. hei 6-148430中记载的紫外线吸收剂聚合物。对于纤维素酰化物膜的紫外线吸收剂,从防止偏振元件和液晶劣化的观点来看,优选的是对于具有波长至多370nm的紫外线具有优异吸收能力的那些,从图像显示性的观点来看,优选的是几乎不吸收波长至少400nm的可见光的那些。

[0172] (制备纤维素酰化物膜的方法)

[0173] 用作第一延迟层的纤维素酰化物膜可以根据溶剂流延法制备。根据溶剂流延法,使用通过在有机溶剂中溶解聚合物材料制备的溶液(浓液)。

[0174] 有机溶剂优选包括具有3~12个碳原子的醚、具有3~12个碳原子的酮、具有3~12个碳原子的酯或具有1~6个碳原子的卤代烃。

[0175] 这些醚、酮和酯可以具有环状结构。可以使用具有醚、酮和酯中的两种或更多种官能团(即,-O-、-CO-和-COO-)的任何化合物作为有机溶剂。有机溶剂也可以具有其他官能团,如醇羟基。关于具有两种或更多种官能团的任何有机溶剂,其中的碳原子数落入具有上述任一种官能团的化合物的规定范围内就满足要求。

[0176] 具有3~12个碳原子的醚的例子包括二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、苯甲醚和苯乙醚。

[0177] 具有3~12个碳原子的酮的例子包括丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丁基酮、环己酮和甲基环己酮。

[0178] 具有 3 ~ 12 个碳原子的酯的例子包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯。

[0179] 具有两种或更多种官能团的有机溶剂的例子包括乙酸 2- 乙氧基乙酯、2- 甲氧基乙醇和 2- 丁氧基乙醇。

[0180] 卤代 C_{1-6} 烃中的碳原子数优选为 1 或 2, 最优选 1。卤代烃中的卤素优选是氯。在卤代烃中的氢原子被卤素取代的情况下, 卤素的取代比优选为 25 ~ 75mol%, 更优选 30 ~ 70mol%, 再更优选 35 ~ 65mol%, 最优选 40 ~ 60mol%。

[0181] 二氯甲烷是卤代烃的代表性例子。

[0182] 可以混合使用两种或更多种有机溶剂。

[0183] 可以使用一般方法制备纤维素乙酸酯溶液。一般方法指在 0℃ 以上的温度 (常温或高温) 下进行处理。可以使用在常用溶剂流延法中制备浓液用的方法和装置制备溶液。在一般方法中, 优选使用卤代烃 (特别是二氯甲烷) 作为有机溶剂。

[0184] 优选调节纤维素乙酸酯的含量, 使纤维素乙酸酯在得到的纤维素乙酸酯溶液中占 10 ~ 40 质量%, 更优选 10 ~ 30 质量%。有机溶剂 (主溶剂) 可以加入有后面所述的任意添加剂。

[0185] 通过在常温 (0 ~ 40℃) 下搅拌纤维素乙酸酯和有机溶剂可以制备溶液。在加热或加压条件下可以搅拌高浓度溶液。更具体而言, 将纤维素乙酸酯和有机溶剂加到加压容器中, 然后密封容器, 在加压下搅拌混合物并加热, 加热的温度范围为不低于常压下溶剂沸点的温度至保持溶剂不沸腾的温度。加热温度通常为 40℃ 以上, 优选 60 ~ 200℃, 更优选 80 ~ 110℃。

[0186] 可以预先混合各成分, 放入容器中。可选择地, 这些成分可以顺次加到容器中。容器优选被构造成可以进行搅拌。将惰性气体如氮气注入容器中加压容器。可选择地, 可以利用通过加热升高溶剂的蒸气压。可选择地, 可以在密封容器后, 在加压下加入各成分。

[0187] 优选从容器的外部加热。例如, 可以使用夹套型加热装置。可选择地, 可以通过在容器外部设置板式加热器, 将管道与其连接, 通过管道循环液体介质来加热整个容器。

[0188] 优选通过使用设置在容器内部的搅拌叶片搅拌混合物。搅拌叶片优选具有可以接近容器壁的长度。搅拌叶片优选设置刮取叶片, 用于更新容器壁上形成的液膜。

[0189] 还可以通过冷却溶解法制备溶液。在冷却溶解法中, 纤维素乙酸酯可以溶解在难于通过普通溶解法溶解的有机溶剂中。冷却溶解法也优选用于通过普通溶解法能够溶解纤维素乙酸酯的溶剂, 因为能够快速得到均匀溶液。

[0190] 在冷却溶解法中, 首先, 在室温搅拌下, 将纤维素乙酸酯逐渐加到有机溶剂中。优选调节纤维素乙酸酯的含量, 使其在混合物中占 10 ~ 40 质量%。更优选调节纤维素乙酸酯的含量, 使其占 10 ~ 30 质量%。可选择地, 混合物还可以加入有后面所述的任意添加剂。

[0191] 接下来, 将混合物冷却至 -100℃ ~ -10℃ (优选 -80℃ ~ -10℃, 更优选 -50℃ ~ -20℃, 最优选 -50℃ ~ -30℃)。冷却通常可以在干冰 - 甲醇浴 (-75℃) 中冷却的二甘醇溶液 (-30 ~ -20℃) 中进行。在冷却下, 纤维素乙酸酯和有机溶剂的混合物固化。

[0192] 冷却速率优选是 4℃ /min 或更大, 更优选 8℃ /min 或更大, 最优选 12℃ /min 或更大。较快的冷却速率是更优选的, 其理论上限是 10000℃ /sec。技术上限是 1000℃ /sec,

实际上限是 100℃ /sec。通过用冷却开始时的温度和最终冷却到达温度之差除以冷却开始时至到达最终冷却温度时之间的时间得到冷却速率。

[0193] 优选地,将冷却的混合物加热到温度 0℃~200℃(更优选 0℃~150℃,再更优选 0℃~120℃,最优选 0℃~50℃),然后将纤维素乙酸酯溶解在有机溶剂中。通过使混合物在室温气氛中静置进行加热,加热速率优选是 4℃/min 或更大,更优选 8℃/min 或更大,最优选 12℃/min 或更大。较快的加热速率是更优选的,其理论上限是 10000℃/sec。技术上限是 1000℃/sec,实际上限是 100℃/sec。通过用加热开始时的温度和最终加热到达温度之差除以加热开始时至到达最终加热温度时之间的时间得到加热速率。

[0194] 按此方式,得到均匀溶液。在溶解不充分的情况下,可以反复进行冷却和加热操作。可以仅通过目测溶液的外观来判断是否溶解已充分。

[0195] 在冷却溶解法中,优选使用可密封的容器,以避免因在冷却时结露而混入水份。在冷却和加热过程中,冷却时加压和加热时减压可以缩短溶解时间。优选使用耐压容器,以允许加压和减压。

[0196] 例如,通过冷却溶解法在乙酸甲酯中溶解纤维素乙酸酯(乙酰化度:60.9%;粘均聚合度:299)得到 20 质量%的溶液,当通过差示扫描量热法(DSC)测量时,在约 33℃下表现出溶胶态和凝胶态间的准相转变点,并在不高于该温度下变成均匀凝胶态。因此,该溶液需要贮存在不低于准相转变点的温度下,优选在比凝胶相转变温度高约 10℃的温度下。然而,应注意到,准相转变温度可以随纤维素乙酸酯的乙酰化度、粘均聚合度和溶液浓度或所用的有机溶剂变化。

[0197] 如前所述,用作第一延迟层的纤维素乙酸酯膜优选根据溶剂流延法从纤维素乙酸酯溶液(浓液)制备。为制备用作第一延迟层的纤维素乙酸酯膜,浓液优选加入有上述延迟增强剂。将浓液流延在滚筒或带上,蒸发溶剂形成膜。流延前的浓液浓度优选被调节到固体含量为 18~35%。滚筒和带的表面优选预先被镜面抛光。浓液优选流延在表面温度为 10℃或更低的滚筒或带上。

[0198] 溶剂流延法中的流延和干燥方法记载在美国专利 No. 2336310、2367603、2492078、2492977、2492978、2607704、2739069 和 2739070、英国专利 No. 640731 和 736892、经审查的日本专利公开 No. S45-4554 和 S49-5614、日本未审查专利公开 No. S60-176834、S60-203430 和 S62-115035 中。可以通过吹入非活性气体如氮气来干燥滚筒或带上的浓液。

[0199] 可选择地,从滚筒或带剥离得到的薄膜,然后可以用温度从 100℃连续变化到 160℃的热风干燥,以蒸发掉残余溶剂。该方法记载在经审查的日本专利公开 No. H5-17844 中,由此可以缩短流延至剥离的时间。为进行此方法,需要在流延过程中,在滚筒和带的表面温度下使浓液发生凝胶化。

[0200] 使用制备的纤维素乙酸酯溶液(浓液)可以流延成两层来形成膜。在这种情况下,优选使用溶剂流延法制备纤维素乙酸酯膜。将浓液流延在滚筒或带上,然后蒸发溶剂形成膜。流延前的浓液浓度优选被调节至固体含量为 10~40%。滚筒或带的表面优选被镜面抛光。

[0201] 对于流延两层或更多层纤维素乙酸酯溶液的情况,可以流延多种纤维素乙酸酯溶液,其中通过从沿支持体运行方向间隔设置的能够流延含有纤维素乙酸酯的溶液的多个流延口流延,从而叠置它们形成膜。可以使用一般记载在 JPA No. syo 61-158414、hei

1-122419 和 hei 11-198285 中的方法。可选择地,可以通过从两个流延口流延纤维素乙酸酯溶液形成膜。可以使用一般记载在经审查的 JPA No. syo 60-27562、JPA No. syo 61-94724、syo61-947245、syo 61-104813、syo 61-158413 和 hei 6-134933 中的方法。此外,还可以使用记载在 JPA No. syo 56-162617 中的纤维素酰化物膜流延方法,其中使用低粘度纤维素乙酸酯溶液包住高粘度纤维素乙酸酯溶液流,并且同时挤出高粘度和低粘度纤维素乙酸酯溶液。

[0202] 可选择地,可以使用两个流延口来制备膜,其中剥离从第一流延口流延的并形成在支持体上的膜,在与支持体表面接触的膜表面上进行第二流延。例如,可以例举的有记载在经审查的日本专利公开 No. syo 44-20235 中的方法。

[0203] 流延的纤维素乙酸酯溶液可以相同或不同。为使多个纤维素乙酸酯层功能化,可以从各流延口流延出相应于各功能的纤维素乙酸酯溶液。纤维素乙酸酯溶液还可以与其他功能层(例如,粘合层、染料层、抗静电层、抗晕光层、UV 吸收层和偏振层)一起流延。

[0204] 在常规的单层溶液方法中,必须挤出具有高浓度和高粘度的纤维素乙酸酯溶液从而形成具有所需厚度的膜。然而,这种方法的问题在于,因为纤维素乙酸酯溶液稳定性较差,会产生固体物,造成颗粒故障或平面性差。为解决这些问题,可以从各流延口流延多种纤维素乙酸酯溶液,这样不仅高粘度溶液可以同时挤出在支持体上,同时可以改善平面性,从而生成具有良好表面态的膜,而且使用高度浓缩的纤维素乙酸酯溶液可以降低干燥负载,使膜的生产速度提高。

[0205] 用作第一延迟层的纤维素酰化物膜可以包括劣化抑制剂(例如,氧化抑制剂、过氧化物分解剂、自由基抑制剂、金属钝化剂、酸捕集剂和胺)。劣化抑制剂的例子包括记载在 JPA No. hei 3-199201、hei 5-1907073、hei5-194789、hei 5-271471 和 hei 6-107854 中的那些。相对于浓液总量,劣化抑制剂的量优选为 0.01 ~ 1 质量%,更优选 0.01 ~ 0.2 质量%。当劣化抑制剂的量等于或小于 1 质量%时,劣化抑制剂通过膜表面的渗出极为罕见,因此是优选的。劣化抑制剂的优选例子包括丁基化羟基甲苯(BHT)和三苄基胺(TBA)。

[0206] 从流延至后干燥的步骤可以在空气气氛或惰性气氛如氮气中进行。

[0207] 在制备用作第一延迟层的纤维素酰化物膜的过程中,可以使用卷取机。该过程中使用的卷取机的例子包括常用的任何卷取机,如定张张卷取机、定扭矩卷取机、锥形张力卷取机和内部应力恒定的可编程的张力控制卷取机。

[0208] (拉伸处理)

[0209] 特别优选地,用作第一延迟层的纤维素酰化物膜是经过拉伸处理的纤维素酰化物膜(拉伸的纤维素酰化物膜)。拉伸处理可以赋予拉伸的纤维素酰化物膜以所需的延迟。优选地,用作第一延迟层的纤维素酰化物膜在机器方向上拉伸。当在机器方向上拉伸时,纤维素酰化物膜可以具有在机器方向上表现出来的延迟;因此,第一延迟层可以辊对辊操作方式贴合到偏振元件上,使得偏振元件的吸收轴(或透射轴)可以平行于(或垂直于)第一延迟层的慢轴。这对于增强偏振片制造的生产性和降低成本是有利的。例如,通过控制膜的输送辊的速度,使得膜卷取速度高于膜打开速度,可以实现机器方向拉伸。通常,拉伸方向与面内慢轴方向相同。

[0210] 膜的机器方向拉伸可以在常温或加热下进行,但优选在 60℃ ~ 100℃ 的气氛中进行。膜可以在其干燥过程中拉伸,优选的是,经拉伸的膜的残余溶剂量为 60 ~ 120 质量%。

当残余溶剂量在上述范围内的膜在上述范围温度内的温度下拉伸时,可以防止拉伸期间的纤维素酰化物膜的结晶化,并且膜的非晶部分的取向度可以很高,因此,可以容易地控制膜,以满足上式 (1) 和 (2)。

[0211] 残余溶剂量可由以下关系代表:

[0212] 残余溶剂量 = $\{(\text{膜质量}) - (\text{在 } 120^{\circ}\text{C 下干燥 2 小时后的膜质量}) / (\text{在 } 120^{\circ}\text{C 下干燥 2 小时后的膜质量})\} \times 100$ 。

[0213] 优选地,膜的拉伸比(相对于未拉伸膜的伸长率)为 1% ~ 50%,更优选 2% ~ 30%。

[0214] 用作第一延迟层的纤维素酰化物膜还可以在膜的横向上拉伸,只要延迟最大的方向是膜的机器方向。机器方向拉伸之外的交叉方向拉伸可以控制聚合物链在机器方向(膜输送方向)的取向度,结果,可以控制 ΔR_{e1} 和 ΔR_{th1} 。可以通过膜的声速比来确定聚合物链的取向度。用作第一延迟层的纤维素酰化物膜的声速比优选满足下式 (8):

[0215] $1.12 \leq \text{慢轴方向的声速} / \text{垂直于慢轴的方向的声速} \leq 1.25$ (8)。

[0216] 更优选地,

[0217] $1.14 \leq \text{慢轴方向的声速} / \text{垂直于慢轴的方向的声速} \leq 1.22$ 。

[0218] 使用声速计 NOMURA 的 SST-110 可以在 25°C 和 60% RH 的环境下测定膜的声速。

[0219] (纤维素酰化物膜的厚度)

[0220] 第一延迟层的厚度没有特别限制。在纤维素酰化物膜用作第一延迟层的一个实施方案中,其厚度优选为 10 μm ~ 200 μm ,更优选 20 μm ~ 150 μm ,再更优选 30 μm ~ 100 μm 。

[0221] [第二延迟层]

[0222] 下面详细说明本发明中的第二延迟层。

[0223] 在本发明中,优选的是,从减小液晶显示装置的厚度的观点来看,第二延迟层兼用作偏振元件的保护膜。

[0224] 优选地,第二延迟层由聚合物膜形成。其材料没有特别限制。从进一步减小视角依赖的颜色迁移的观点来看,特别优选的是含有正的固有双折射成分和负的固有双折射成分的聚合物膜。具体而言,优选的是改性的聚碳酸酯膜,如 Teijin's "Pure Ace"; JPA No. 2003-292639 和 2003-321535 中的降冰片烯膜; JPA No. 2006-220726 中的改性的聚缩醛膜; 和纤维素酰化物膜。其中,从可加工成偏振片的观点来看,更优选的是纤维素酰化物膜。下面详细地说明优选用作第二延迟层的纤维素酰化物膜(后面也称作"第二延迟纤维素酰化物膜")。

[0225] (纤维素酰化物)

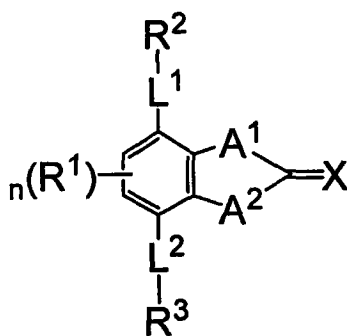
[0226] 用来制备用作第二延迟层的纤维素酰化物膜的纤维素酰化物的优选例子与用来制备用作第一延迟层的纤维素酰化物膜的那些相同。

[0227] (延迟增强剂)

[0228] 用作第二延迟层的纤维素酰化物膜可以含有延迟增强剂。优选地,用作第二延迟层的纤维素酰化物膜包括至少一种式 (II) 所代表的化合物,更优选至少一种式 (III) 所代表的化合物。

[0229] 式 (II)

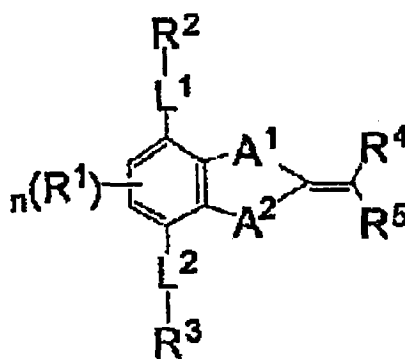
[0230]



[0231] 在式中, L^1 和 L^2 独立地代表单键或二价连接基团; A^1 和 A^2 独立地代表选自 $-O-$ 、 $-NR-$ (其中 R 代表氢原子或取代基)、 $-S-$ 和 $-CO-$ 的基团; R^1 、 R^2 和 R^3 独立地代表取代基; X 代表选自第 14 ~ 16 族的非金属原子, 前提是 X 可以与至少一个氢原子或取代基结合; 和 n 代表 0 ~ 2 的整数。

[0232]

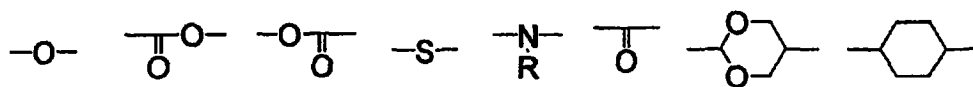
式(III)



[0233] 在式中, L^1 和 L^2 独立地代表单键或二价连接基团; A^1 和 A^2 独立地代表选自 $-O-$ 、 $-NR-$ (其中 R 代表氢原子或取代基)、 $-S-$ 和 $-CO-$ 的基团; R^1 、 R^2 和 R^3 独立地代表取代基; 和 n 代表 0 ~ 2 的整数。

[0234] 在式 (II) 或 (III) 中, L^1 或 L^2 所代表的二价连接基团的优选例子包括以下所示那些。

[0235]



[0236] 更优选的是 $-O-$ 、 $-COO-$ 和 $-OCO-$ 。

[0237] 在式 (II) 和 (III) 中, R^1 代表取代基, 当有两个或更多个 R^1 时, 它们可以彼此相同或不同, 或可以形成环。取代基的例子包括以下所示那些。

[0238] 卤原子 (如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子); 烷基 (优选 C_{1-30} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基和 2-乙基己基); 环烷基 (优选 C_{3-30} 取代或未取代的环烷基, 如环己基、环戊基和 4-正十二烷基环己基); 二环烷基 (优选 C_{5-30} 取代或未取代的二环烷基, 即通过从 C_{5-30} 二环烷烃除去一个氢原子而得到的单价基团, 如二环 [1,2,2] 庚烷-2-基和二环 [2,2,2] 辛烷-3-基); 烯基 (优选 C_{2-30} 烯基, 如乙烯基和烯丙基); 环烯基 (优选 C_{3-30} 取代或未取代的环烯基, 即通过从 C_{3-30} 环烯烃除去一个氢原子而得到的单价基团, 如 2-环戊烯-1-基和 2-环己烯-1-基); 二环烯基 (优选 C_{5-30} 取代或未取代

的二环烯基,即通过从 C_{5-30} 二环烯烃除去一个氢原子而得到的单价基团,如二环 [2,2,1] 庚-2-烯-1-基和二环 [2,2,2] 辛-2-烯-4-基);炔基(优选 C_{2-30} 取代或未取代的炔基,如乙炔基和炔丙基);芳基(优选 C_{6-30} 取代或未取代的芳基,如苯基、p-甲基苯基、萘基);杂环基(优选(更优选 C_{3-30}) 取代或未取代的 5-或 6-元的芳香或非芳香杂环单价基团,如 2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基和 2-苯并噻唑基);氰基;羟基;硝基;羧基;烷氧基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的烷氧基,如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、正辛氧基和 2-甲氧基乙氧基);芳氧基(优选 C_{6-30} 取代或未取代的芳氧基,如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、3-硝基苯氧基和 2-十四酰基氨基苯氧基);甲硅烷氧基(优选 C_{3-20} 甲硅烷氧基,如三甲基甲硅烷氧基和叔丁基二甲基甲硅烷氧基);杂环氧基(优选 C_{2-30} 取代或未取代的杂环氧基,如 1-苯基四唑-5-氧基和 2-四氢吡喃基氧基);酰氧基(优选 C_{2-30} 取代或未取代的烷基羰基氧基、 C_{6-30} 取代或未取代的芳基羰基氧基,如甲酰氧基、乙酰氧基、新戊酰氧基、硬脂酰氧基、苯甲酰氧基和 p-甲氧基苯基羰基氧基);氨基甲酰氧基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的氨基甲酰氧基,如 N,N-二甲基氨基甲酰氧基、N,N-二乙基氨基甲酰氧基、吗啉基羰基氧基、N,N-二-正辛基氨基羰基氧基和 N-正辛基氨基甲酰氧基);烷氧基羰基氧基(优选 C_{2-30} 取代或未取代的烷氧基羰基氧基,如甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、叔丁氧基羰基氧基和正辛氧基羰基氧基);芳氧基羰基氧基(优选 C_{7-30} 取代或未取代的芳氧基羰基氧基,如苯氧基羰基氧基、p-甲氧基苯氧基羰基氧基和 p-正十六烷氧基苯氧基羰基氧基);氨基(优选 C_{0-30} 取代或未取代的烷基氨基和 C_{6-30} 取代或未取代的芳基氨基,如氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苯氨基、N-甲基-苯氨基和二苯基氨基);酰基氨基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的烷基羰基氨基和 C_{6-30} 取代或未取代的芳基羰基氨基,如甲酰基氨基、乙酰基氨基、新戊酰基氨基、月桂酰基氨基和苯甲酰基氨基);氨基羰基氨基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的氨基羰基氨基,如氨基甲酰基氨基、N,N-二甲基氨基羰基氨基、N,N-二乙基氨基羰基氨基和吗啉基羰基氨基);烷氧基羰基氨基(优选 C_{2-30} 取代或未取代的烷氧基羰基氨基,如甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、正十八烷氧基羰基氨基和 N-甲基-甲氧基羰基氨基);芳氧基羰基氨基(优选 C_{7-30} 取代或未取代的芳氧基羰基氨基,如苯氧基羰基氨基、p-氯苯氧基羰基氨基和 m-正辛氧基苯氧基羰基氨基);氨磺酰基氨基(优选 C_{0-30} 取代或未取代的氨磺酰基氨基,如氨磺酰基氨基、N,N-二甲基氨基磺酰基氨基、N-正辛基氨基磺酰基氨基);烷基和芳基磺酰基氨基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的烷基磺酰基氨基和 C_{6-30} 取代或未取代的芳基磺酰基氨基,如甲基磺酰基氨基、丁基磺酰基氨基、苯基磺酰基氨基、2,3,5-三氯苯基磺酰基氨基和 p-甲基苯基磺酰基氨基);巯基;烷硫基(优选取代或未取代的 C_{1-30} 烷硫基,如甲硫基、乙硫基和正十六烷硫基);芳硫基(优选 C_{6-30} 取代或未取代的芳硫基,如苯硫基、p-氯苯硫基和 m-甲氧基苯硫基);杂环硫基(优选 C_{2-30} 取代或未取代的杂环硫基,如 2-苯并噻唑基硫基和 1-苯基四唑-5-基硫基);氨磺酰基(优选 C_{0-30} 取代或未取代的氨磺酰基,如 N-乙基氨磺酰基、N-(3-十二烷氧基丙基)氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基、N-乙酰基氨磺酰基、N-苯甲酰基氨磺酰基、N-(N'-苯基氨基甲酰基)氨磺酰基);磺基;烷基和芳基亚磺酰基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的烷基亚磺酰基和 C_{6-30} 取代或未取代的芳基亚磺酰基,如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、苯基亚磺酰基和 p-甲基苯基亚磺酰基);烷基和芳基磺酰基(优选 C_{1-30} 取代或未取代的烷基磺酰基和 C_{6-30} 取代或未取代的芳基磺酰基,如甲基磺酰基、乙基磺酰基、苯基磺酰基和 p-甲基苯基磺酰基);酰基(优

选 C_{2-30} 取代或未取代的烷基羰基和 C_{7-30} 取代或未取代的芳基羰基, 如甲酰基、乙酰基、新戊酰基、苄基); 芳氧基羰基 (优选 C_{7-30} 取代或未取代的芳氧基羰基, 如苯氧基羰基、*o*-氯苯氧基羰基、*m*-硝基苯氧基羰基和 *p*-叔丁基苯氧基羰基); 烷氧基羰基 (优选 C_{2-30} 取代或未取代的烷氧基羰基, 如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、正十八烷氧基羰基); 氨基甲酰基 (优选 C_{1-30} 取代或未取代的氨基甲酰基, 如氨基甲酰基、*N*-甲基氨基甲酰基、*N,N*-二甲基氨基甲酰基、*N,N*-二-正辛基氨基甲酰基和 *N*-(甲基磺酰基)氨基甲酰基); 芳基和杂环偶氮基 (优选 C_{6-30} 取代或未取代的芳基偶氮基和 C_{3-30} 取代或未取代的杂环偶氮基, 如苯基偶氮基和 *p*-氯苯基偶氮基、5-乙硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基); 酰亚氨基 (优选 *N*-琥珀酰亚氨基和 *N*-邻苯二甲酰亚氨基); 亚膦酰基 (phosphinos) (优选 C_{2-30} 取代或未取代的亚膦酰基, 如二甲基亚膦酰基、二苯基亚膦酰基和甲基苯氧基亚膦酰基); 氧膦基 (优选 C_{2-30} 取代或未取代的氧膦基, 如氧膦基、二辛氧基氧膦基和二乙氧基氧膦基); 氧膦基氧基 (优选 C_{2-30} 取代或未取代的氧膦基氧基, 如二苯氧基氧膦基氧基和二辛氧基氧膦基氧基); 氧膦基氨基 (优选 C_{2-30} 取代或未取代的氧膦基氨基, 如二甲氧基氧膦基氨基和二甲基氨基氧膦基氨基); 和甲硅烷基 (优选 C_{3-30} 取代或未取代的甲硅烷基, 如三甲基甲硅烷基、叔丁基甲基甲硅烷基和苯基二甲基甲硅烷基)。

[0239] 具有至少一个氢原子的那些取代基可以被选自上述基团的至少一个取代基取代。这种取代基的例子包括烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、氨基羰基和芳基羰基。更具体而言, 其例子包括甲氧基羰基、*p*-甲基苯基羰基、乙氧基羰基、乙酰基、氨基羰基和苯甲酰基。

[0240] R^1 优选是卤原子、烷基、烯基、芳基、杂环基团、羟基、羧基、烷氧基、酰氧基、氰基或氨基; 更优选卤原子、烷基、氰基或烷氧基。

[0241] R^2 和 R^3 独立地代表取代基。取代基的例子包括上面作为 R^1 的例子例举的那些。优选地, R^2 和 R^3 独立地代表取代或未取代的苯基或取代或未取代的环己基; 更优选地, 取代的苯基或取代的环己基; 和再更优选地, 在 4-位具有取代基的苯基或在 4-位具有取代基的环己基。

[0242] R^4 和 R^5 独立地代表取代基。取代基的例子包括上面作为 R^1 的例子例举的那些。优选地, R^4 和 R^5 独立地代表 Hammett 值 σ_p 超过 0 的吸电子基团, 更优选 Hammett 值 σ_p 为 0 ~ 1.5 的吸电子基团。这种吸电子基团的例子包括三氟甲基、氰基、羰基和硝基。 R^4 和 R^5 可以彼此结合形成环。

[0243] 应该注意, 关于取代基的 Hammett 常数 σ_p 和 σ_m , 详细记载在以下文献中: “Hammett Rule-Structure and Reactivity-(Hammett soku-Kozo to Hanohsei)”, Maruzen 出版, Naoki Inamoto 著; “New Experimental Chemistry 14 Synthesis and Reaction of Organic Compound V (Shin Jikken Kagaku Kozai 14 Yuuki Kagoubutsu no Gousei to Hannou)”, 页 2605, Chemical Society of Japan 编, Maruzen 出版; “Theory Organic Chemistry Review (Riron Yuuki Kagaku Gaisetsu)”, 页 217, TOKYO KAGAKU DOZIN CO. LTD. 出版, Tadao Nakatani 著; 和 Chemical Reviews, Vol. 91, No. 2, 页 165-195 (1991)。

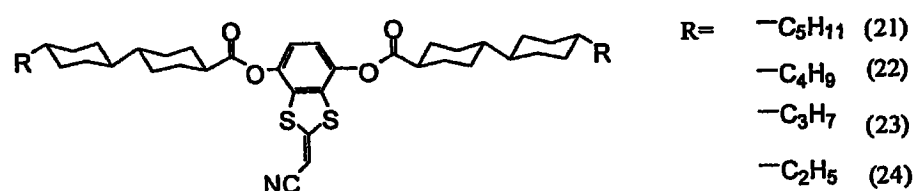
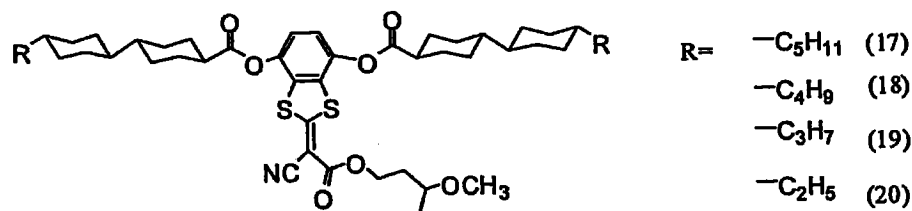
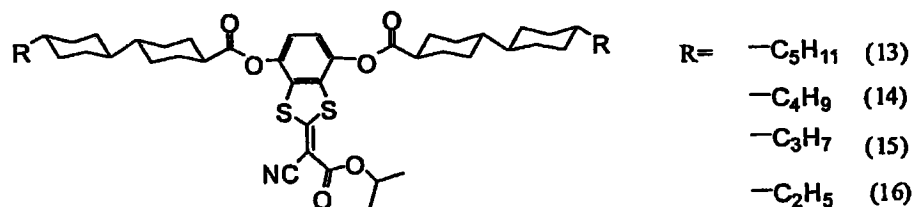
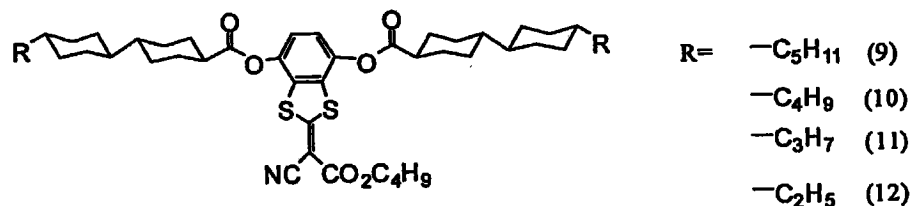
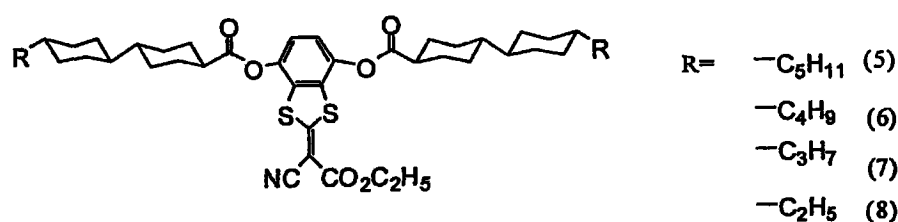
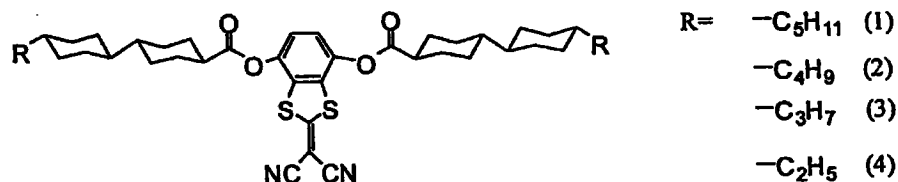
[0244] 在式中, A^1 和 A^2 独立地代表选自 -O-、-NR- (其中 R 是氢原子或取代基)、-S-、和 -CO- 的基团; 优选地, 它们是 -O-、-NR- (其中 R 代表选自上面作为 R^1 的例子例举的那些取代基) 或 -S- 的基团。

[0245] 在式中, X 代表选自第 14 ~ 16 族的非金属原子, 前提是 X 可以与至少一个氢原子或取代基结合。优选地, X 代表 = O、= S、= NR 或 = C(R)R (其中 R 代表选自上面作为 R¹ 的例子列举的那些取代基)。

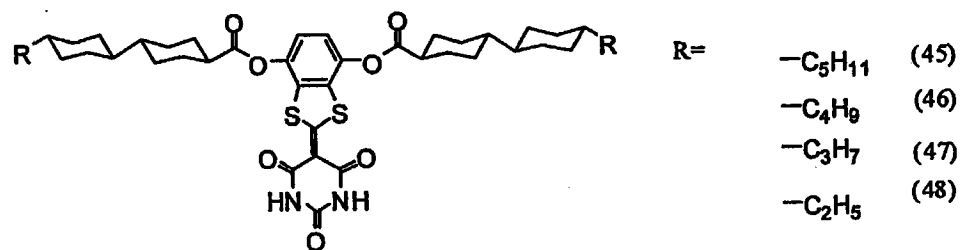
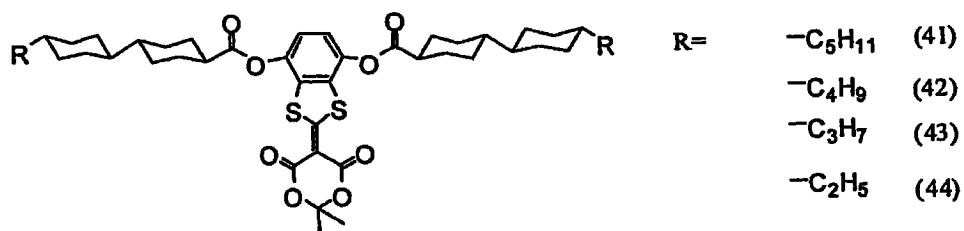
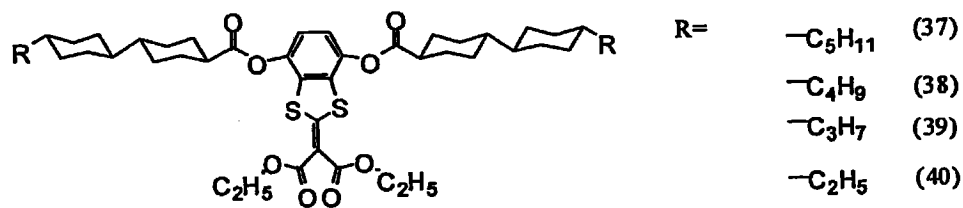
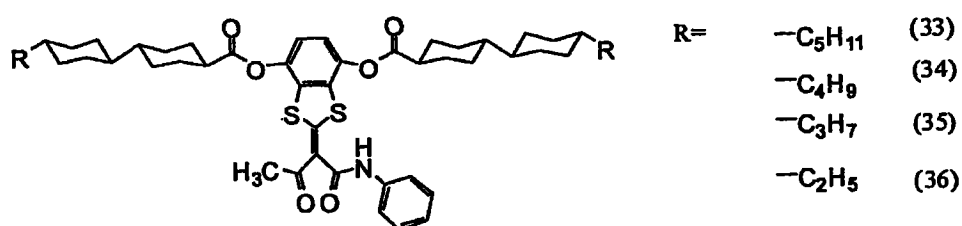
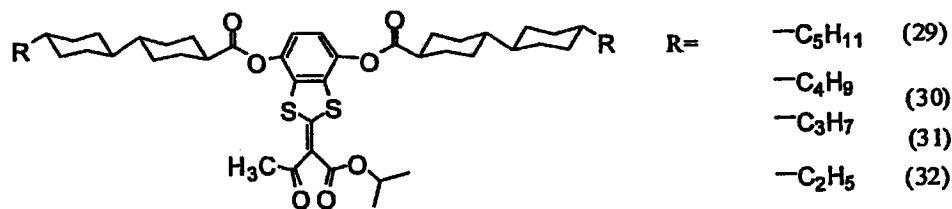
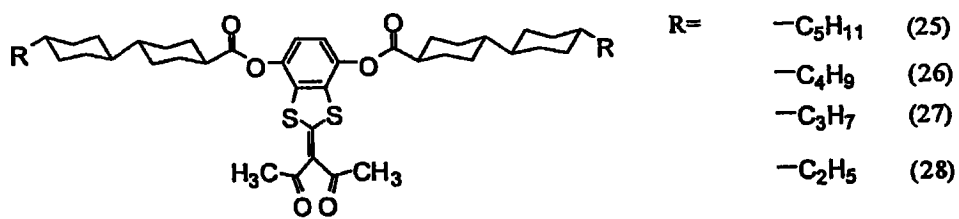
[0246] 在式中, n 代表 0 ~ 2 的整数, 优选 0 或 1。

[0247] 下面示出式 (II) 或 (III) 所代表的化合物的例子, 但 Re 增强剂的例子不限于此。关于下示化合物, 缀有 (X) 用于指化合物表示为“例示化合物 (X)”, 除非另有说明。

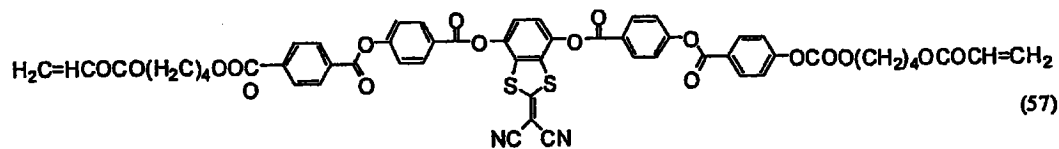
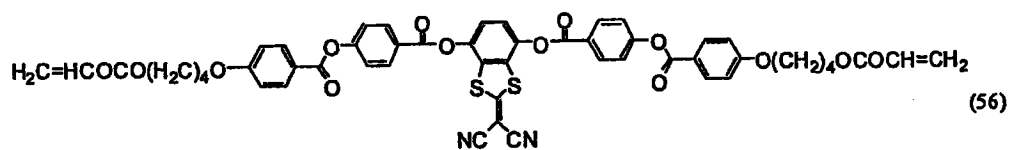
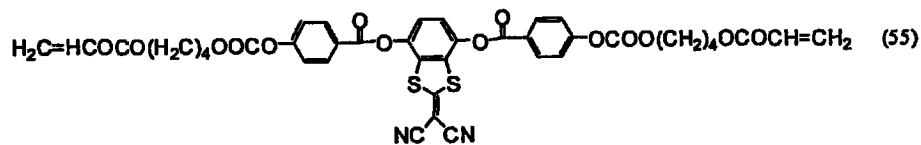
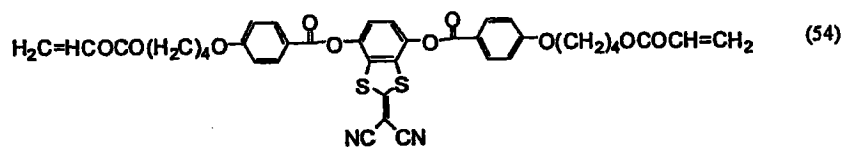
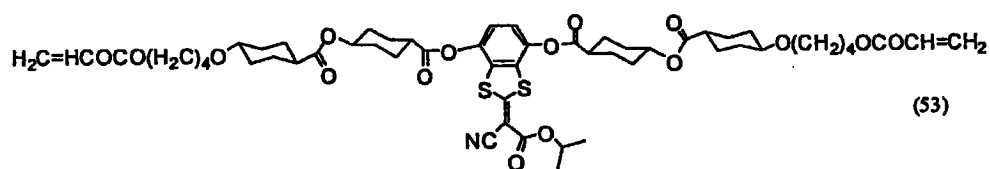
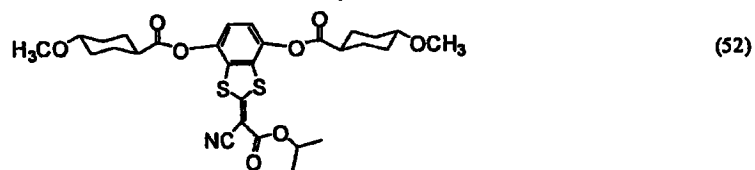
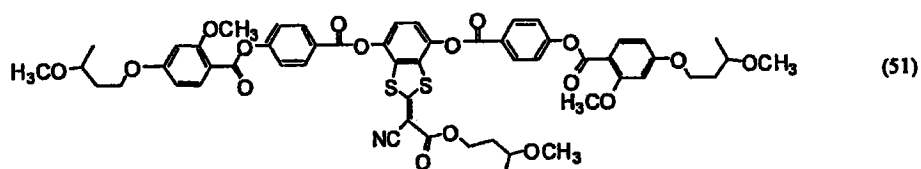
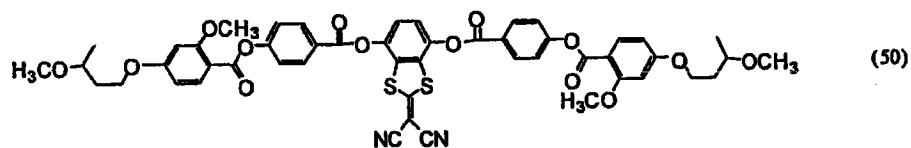
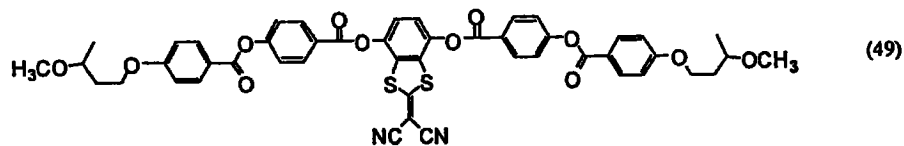
[0248]



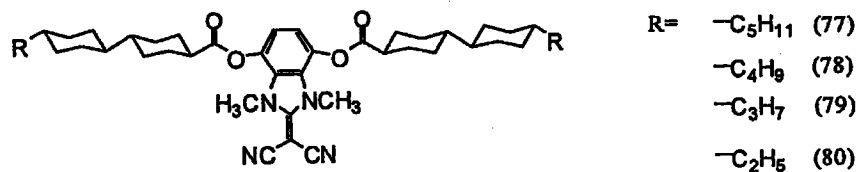
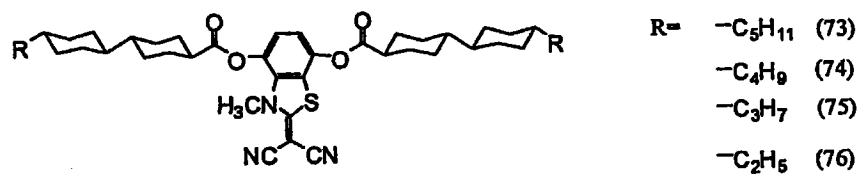
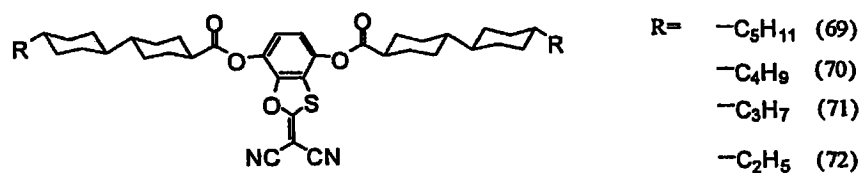
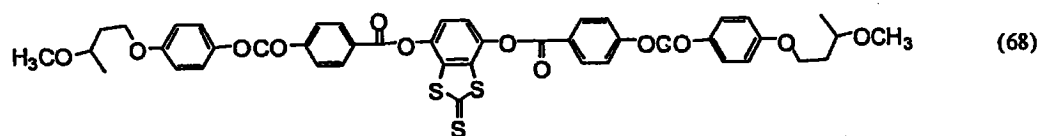
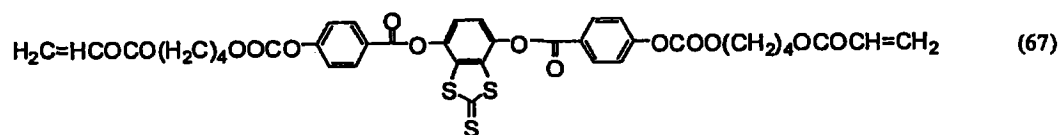
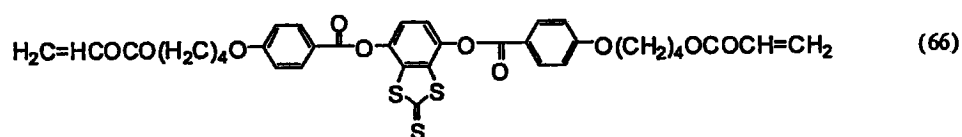
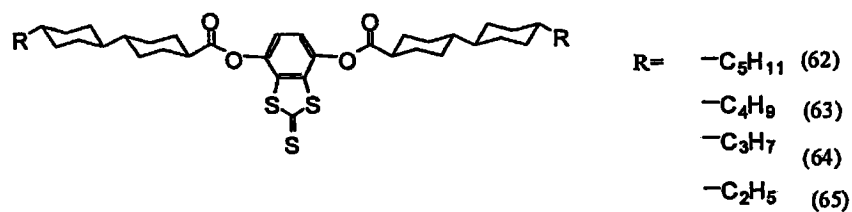
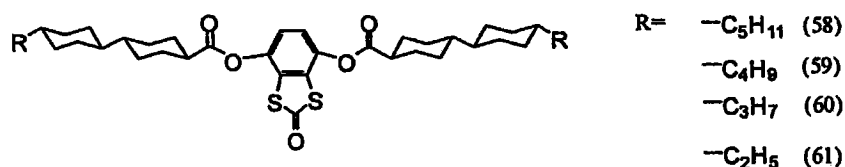
[0249]



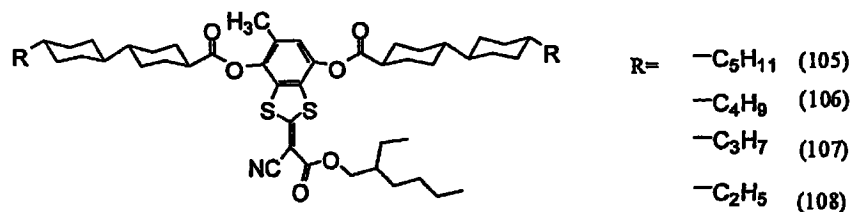
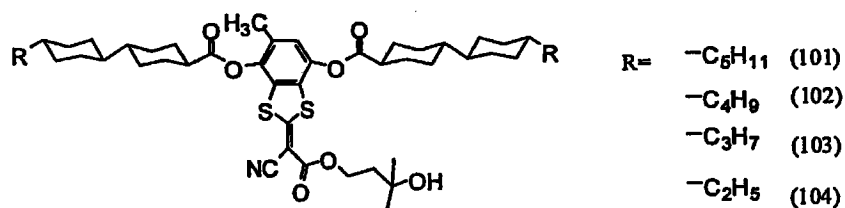
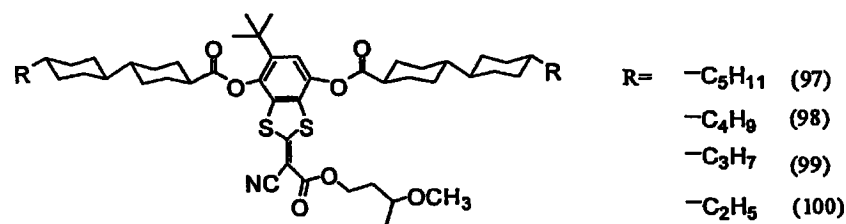
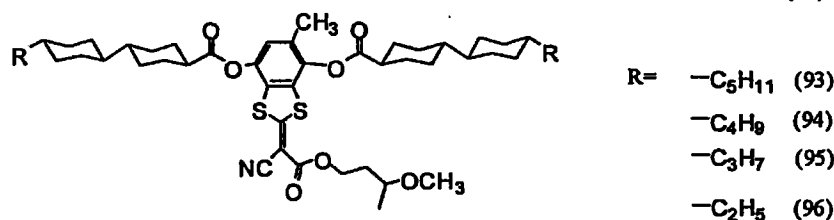
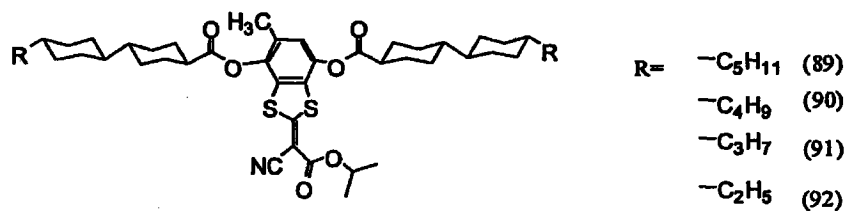
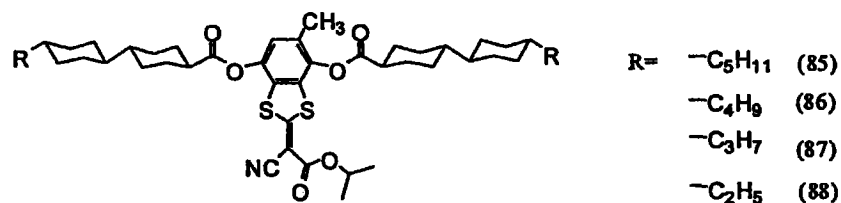
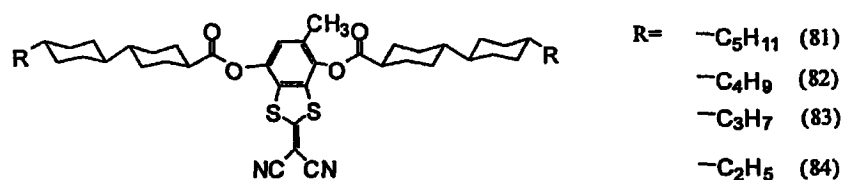
[0250]



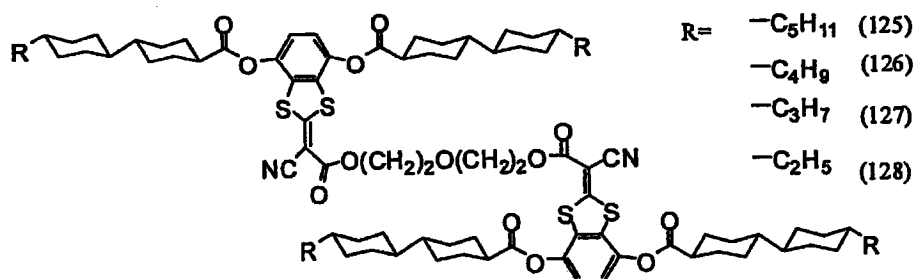
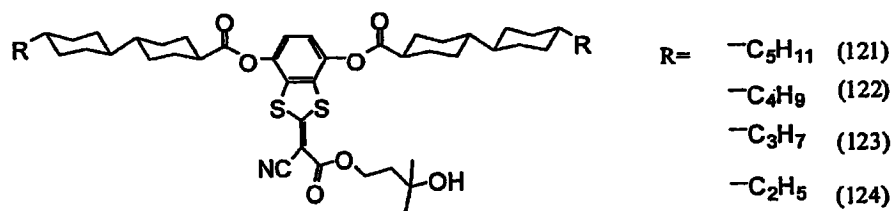
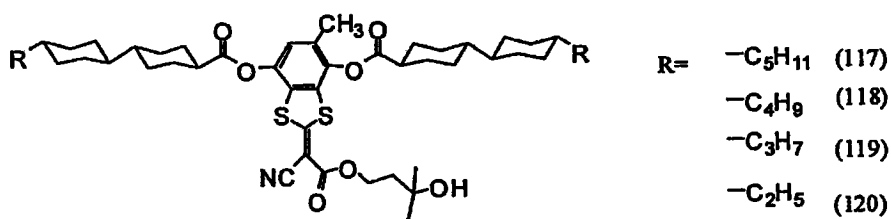
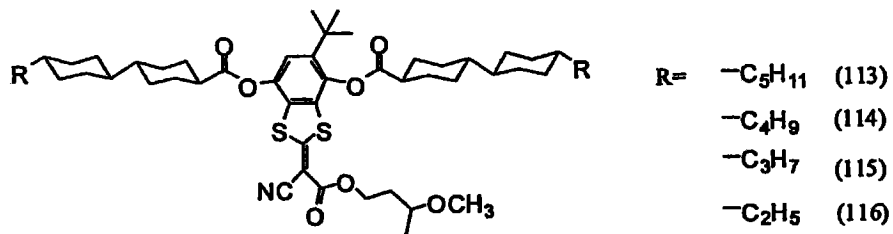
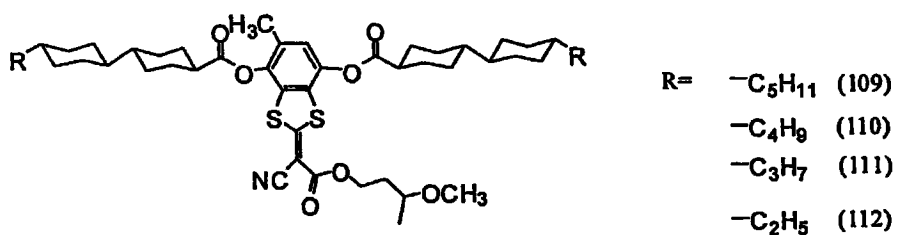
[0251]



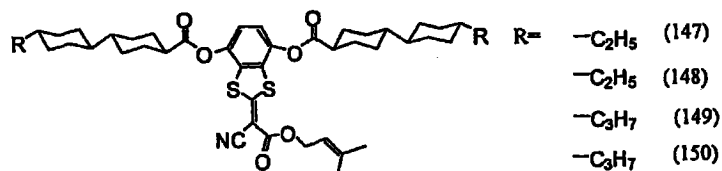
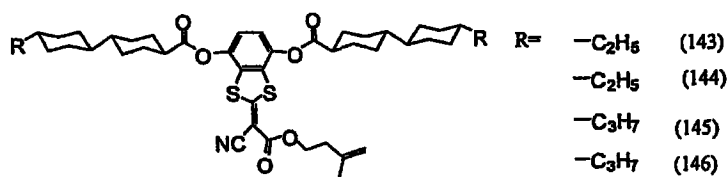
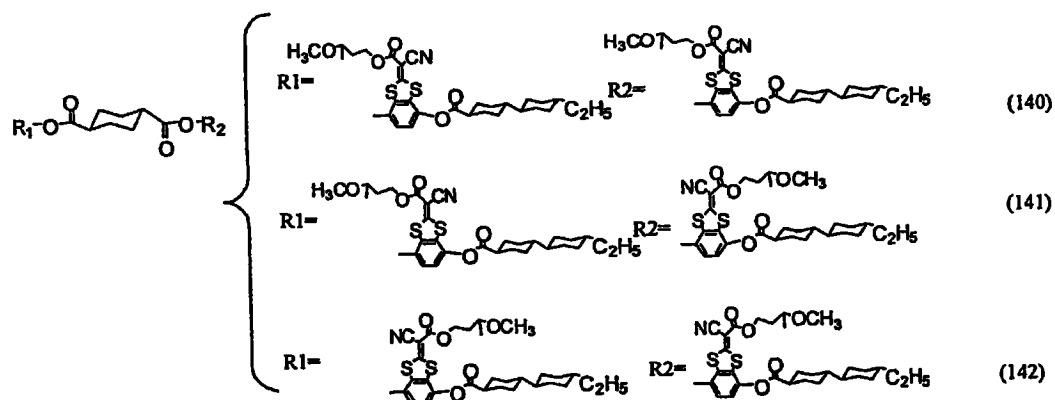
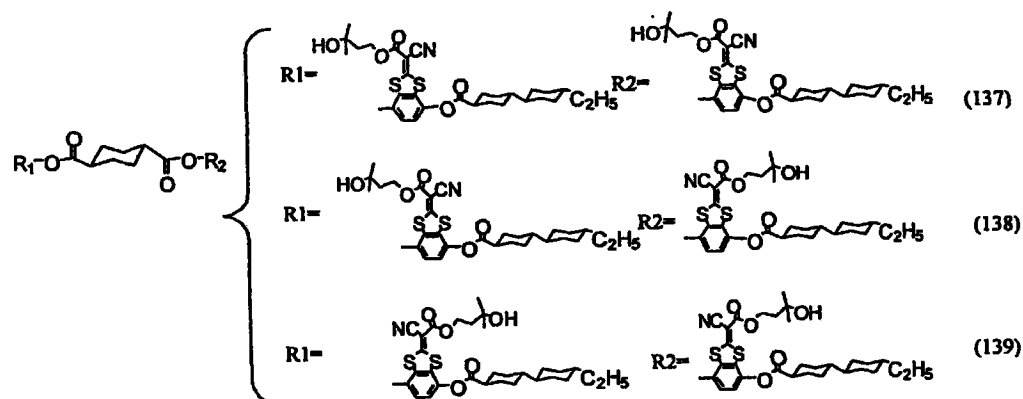
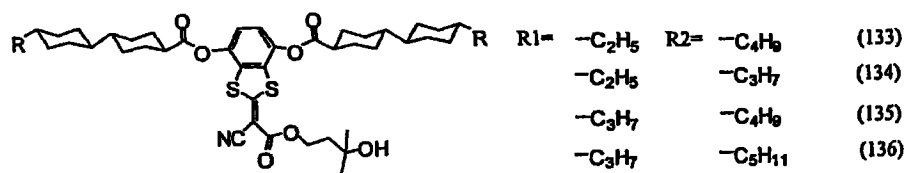
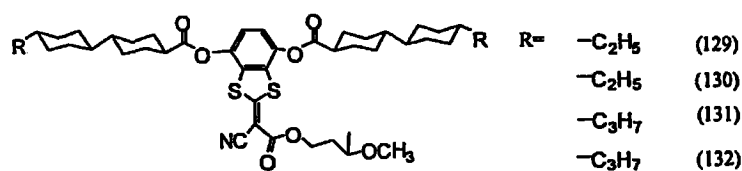
[0252]



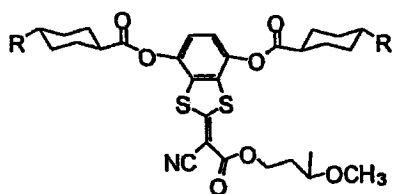
[0253]



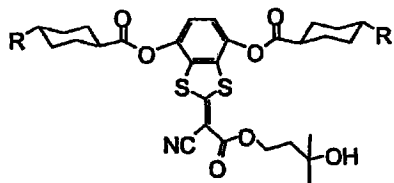
[0254]



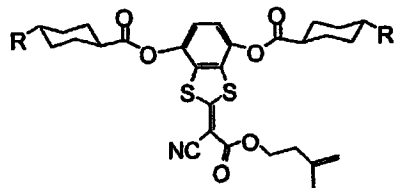
[0255]



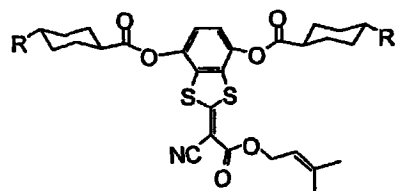
R= -H (151)

-C₄H₉ (152)-C₅H₁₁ (153)

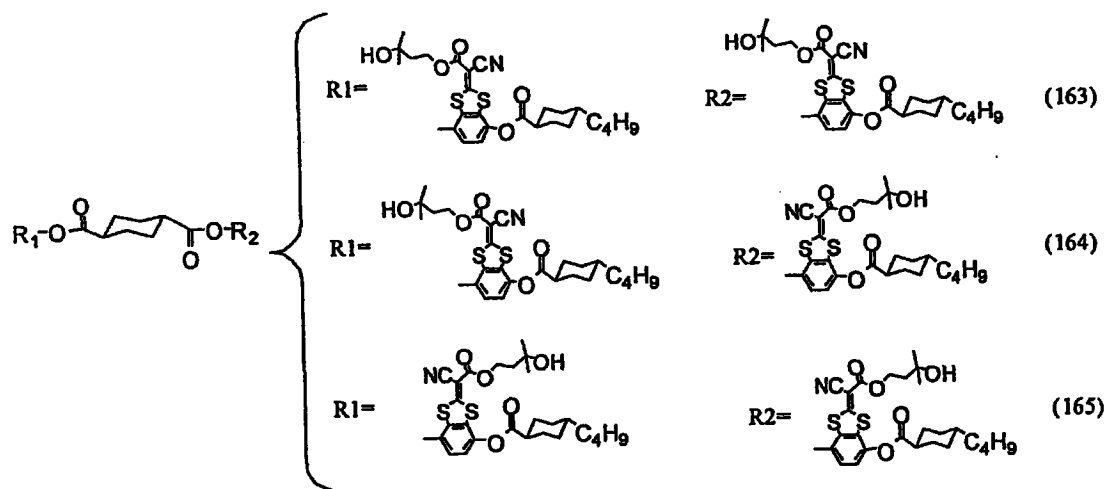
R= -H (154)

-C₄H₉ (155)-C₅H₁₁ (156)

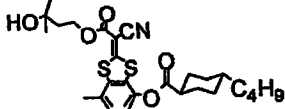
R= -H (157)

-C₄H₉ (158)-C₅H₁₁ (159)

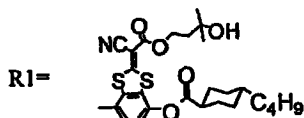
R= -H (160)

-C₄H₉ (161)-C₅H₁₁ (162)

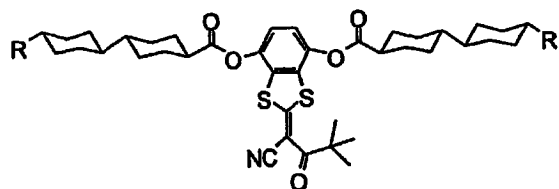
R2= (163)



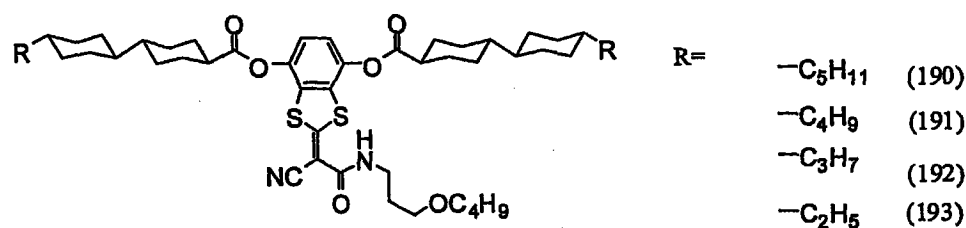
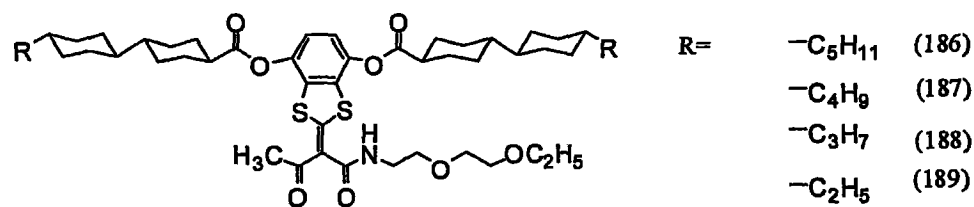
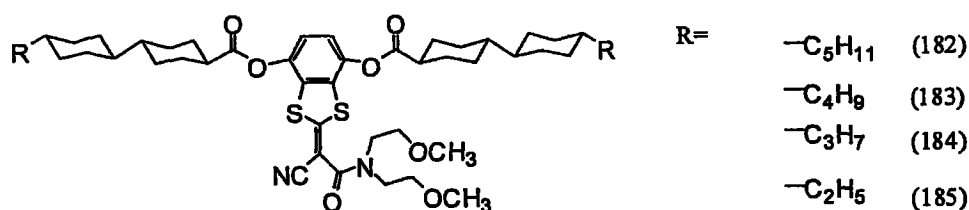
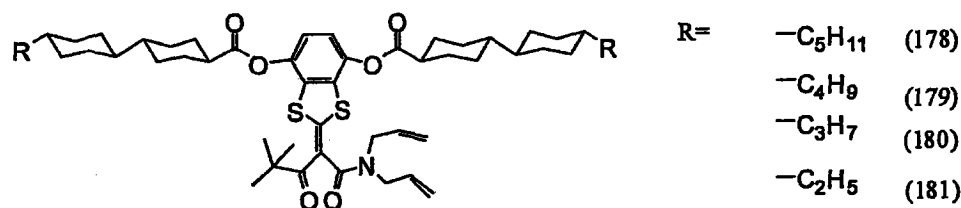
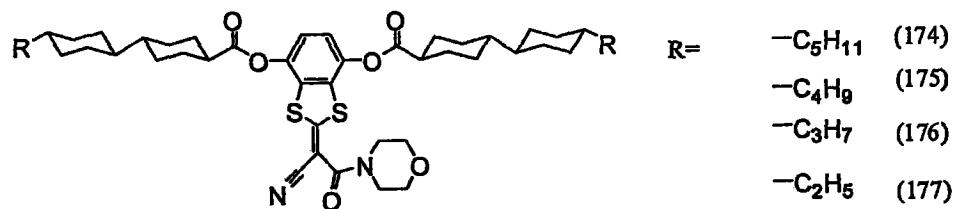
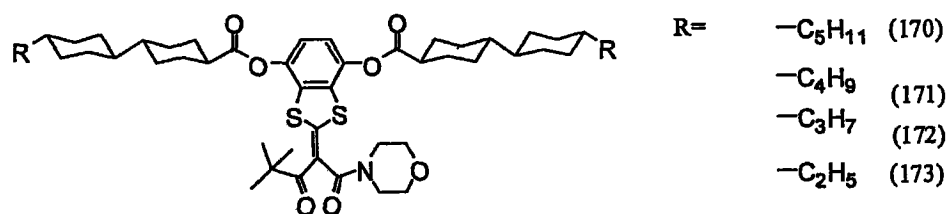
R2= (164)



R2= (165)

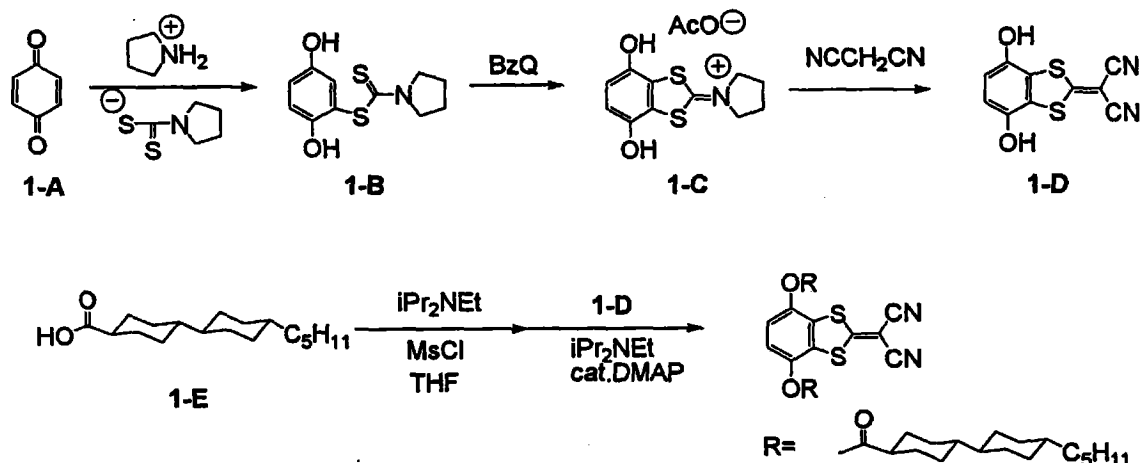
R= -C₅H₁₁ (166)-C₄H₉ (167)-C₃H₇ (168)-C₂H₅ (169)

[0256]



[0257] 式 (II) 或 (III) 所代表的化合物可以参照已知方法合成。例如, 例示化合物 (1) 可以根据以下方案合成。

[0258]



例示化合物(1)

[0259] 在以上方案中,从化合物(1-A)合成化合物(1-D)的步骤可以参照记载在“Journal of Chemical Crystallography”(1997);27(9);p.515-526中的方法进行。

[0260] 如以上方案所示,例示化合物(1)可以按上述步骤制备。将甲烷磺酰氯加到化合物(1-E)的四氢呋喃溶液中,然后滴入N,N-二异丙基乙胺,搅拌混合物。其后,向其中加入N,N-二异丙基乙胺,滴入化合物(1-D)的四氢呋喃溶液,然后滴入N,N-二甲基氨基吡啶(DMAP)的四氢呋喃溶液,从而得到例示化合物(1)。

[0261] 一种或两种以上的上述化合物可以用作延迟增强剂。相对于100份质量的纤维素酰化物,延迟增强剂的量优选为0.1~30质量%,更优选0.5~20质量%。

[0262] 当根据溶剂流延法制备纤维素酰化物膜时,延迟增强剂可以加到浓液中。延迟增强剂可以在任何阶段加到浓液中,例如,通过在诸如醇、二氯甲烷或二氧戊环等有机溶剂中溶解延迟增强剂,然后加到浓液中,可以制备它的溶液;或者延迟增强剂可以直接加到浓液中。

[0263] (能够改良湿度依赖性的化合物)

[0264] 第二延迟层的特征在于,其 ΔRe_2 小于第一延迟层的 ΔRe_1 。为满足该特性,需要将能够改良湿度依赖性的化合物加到第二延迟层中。在第二延迟层是纤维素酰化物膜的情况下,能够改良湿度依赖性的化合物的一个优选例子是具有环状结构基团和具有至少两个能够与环状结构基团中的水形成氢键的取代基的化合物,其中能够与水分子形成氢键的结构相对于环状结构的中心呈点对称。具有这种结构的化合物的特征在于,可以竞争性地防止水分子与其他分子(聚合物和添加剂如延迟增强剂的分子)结合,并且由在聚合物和/或添加剂如延迟增强剂与水之间形成氢键造成的固有双折射变化可被由化合物与水之间形成氢键造成的固有双折射变化抵消。具有这种特性并可以用作能够改良湿度依赖性的化合物的例子包括下式(A)所代表的那些。在式(A)的化合物中,优选的是亲水性/疏水性指数logP为3~10的那些。

[0265] (A) $R^1-L-X-L-R^1$

[0266] 其中,X代表芳香族或脂肪族环状基团;L代表能够与水形成氢键的连接基团,并且两个L相对于其间的环状基团X彼此对称;和 R^1 代表芳香族或脂肪族取代基。

[0267] X代表的芳香环优选是苯环、萘环或三联苯环,更优选苯环。脂肪族环优选是环丁烷环、环己烷环或环辛烷环,更优选环己烷环。脂肪族环优选具有反式位置的羰基。

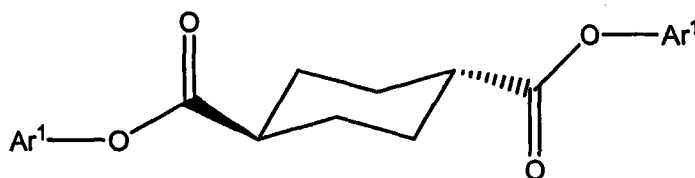
[0268] L 优选是选自 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 和其组合的二价连接基团,更优选 $-CO-O-$ 或 $-CO-NH-$ 。

[0269] R^1 优选是具有 1 ~ 30 个碳原子的烷基、烯基、甲硅烷氧基、氨基、氨磺酰基氨基、氨磺酰基、酰基、芳基或杂环偶氮基团。

[0270] 在式 (A) 的化合物中,更优选的能够改良湿度依赖性的化合物是具有下式 (B) 结构的化合物:

[0271]

(B)



[0272] 在式 (B) 中, Ar^1 每一个独立地代表芳香族基团。在本说明书中,术语“芳香族基团”用于指任何芳基(芳香烃基团)、任何取代的芳基、任何芳香杂环基团和任何取代的芳香杂环基团。

[0273] 芳基和取代的芳基优选是芳香杂环基团和取代的芳香杂环基团。芳香杂环基团的杂环通常是不饱和的。芳香杂环优选是 5-元环、6-元环或 7-元环,更优选 5-元环或 6-元环。芳香杂环通常具有最大的双键。杂原子优选是氮原子、氧原子和/或硫原子,更优选氮原子和/或硫原子。

[0274] 芳香环的优选例子包括苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环和吡嗪环;和苯环是特别优选的。

[0275] 取代的芳基或芳香杂环基团的取代基的例子包括卤原子(如 F、Cl、Br 和 I);羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基(如甲基氨基、乙基氨基、丁基氨基和二甲基氨基);硝基、磺基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基(如 N-甲基氨基甲酰基、N-乙基氨基甲酰基和 N,N-二甲基氨基甲酰基);氨磺酰基、烷基氨磺酰基(如 N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基和 N,N-二甲基氨磺酰基);脲基、烯丙基脲基(如 N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基和 N,N,N'-三甲基脲基);烷基(如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基、辛基、异丙基、仲丁基、叔戊基、环己基和环戊基);烯基(如乙烯基、烯丙基和己烯基);炔基(如乙炔基和丁炔基);酰基(如甲酰基、乙酰基、丁酰基、己酰基和月桂酰基);酰氧基(如乙酰氧基、丁酰氧基、己酰氧基和月桂酰氧基);烷氧基(如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、庚氧基和辛氧基);芳氧基(如苯氧基);烷氧基羰基(如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基和庚氧基羰基);芳氧基羰基(如苯氧基羰基);烷氧基羰基氨基(如丁氧基羰基氨基和己氧基羰基氨基);烷硫基(如甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、庚硫基和辛硫基);芳硫基(如苯硫基);烷基磺酰基(如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基磺酰基、戊基磺酰基、庚基磺酰基和辛基磺酰基);酰氨基(如乙酰氨基、丁基酰氨基、己基酰氨基和月桂基酰氨基);和非芳香杂环基团(如吗啉基和吡嗪基)。

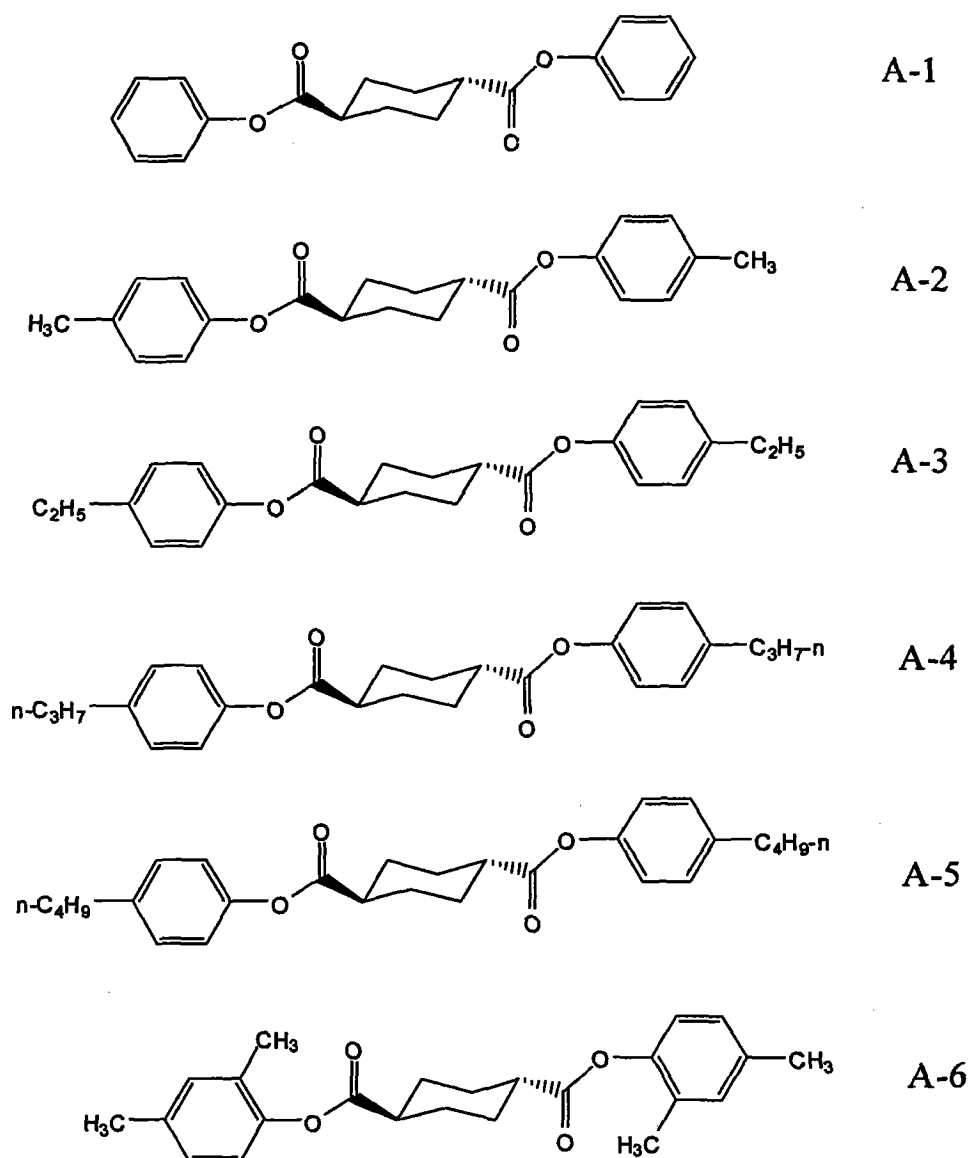
[0276] 取代的芳基或芳香杂环基团的取代基的例子包括卤原子、氰基、羧基、羟基、氨基、烷基取代的氨基、酰基、酰氧基、酰氨基、烷氧基羰基、烷氧基、烷硫基和烷基。

[0277] 烷基氨基、烷氧基羰基或烷氧基和烷基的烷基部分可以具有至少一个取代基。取

代基的例子包括卤原子、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基、硝基、磺基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基、氨基磺酰基、烷基氨基磺酰基、脒基、烷基脒基、烯基、炔基、酰基、酰氧基、酰基氨基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷氧基羰基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、酰氨基和非芳香杂环基团。烷基部分或烷基的取代基的优选例子包括卤原子、羟基、氨基、烷基氨基、酰基、酰氧基、酰基氨基、烷氧基羰基和烷氧基。

[0278] 式 (A) 的能够改良湿度依赖性的化合物的具体例子如下所示, 然而, 本发明不限于此。

[0279]



[0280] 式 (A) 和 (B) 的能够改良湿度依赖性的化合物可以根据文献中记载的方法合成。文献包括 Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol., 53, p. 229 (1979); *ibid.*, Vol. 89, p. 93 (1982); *ibid.*, Vol. 145, p. 111 (1987); *ibid.*, Vol. 170, p. 43 (1989); J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, p. 1349 (1991); *ibid.*, Vol. 118, p. 5346 (1996); *ibid.*, Vol. 92, p. 1582 (1970); J. Org. Chem., Vol. 40, p. 420 (1975); Tetrahedron, Vol. 48, No. 16, p. 3437 (1992)。

[0281] 本发明中使用的能够改良湿度依赖性的化合物的 logP 优选为 3 ~ 10, 更优选 3 ~ 7。使用具有 logP 落入上述范围内的能够改良湿度依赖性的化合物可以减小 Re 的湿度依

赖性,而不会引起表面状况故障,如渗出等。

[0282] logP 值指辛醇-水分配系数,可以根据日本工业标准 (JIS) Z7260-107 (2000) 中记载的烧瓶振荡方法测量。可以代替实际测量的是,根据计算化学方法或实验方法估计辛醇-水分配系数 (logP 值)。作为计算方法,优选使用 Crippen 碎片方法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))、Viswanadhan 碎片方法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989)) 和 Broto 碎片方法 (Eur. J. Med. Chem.-Chim. Theor., 19, 71 (1984))。特别地,优选使用 Crippen 碎片方法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))。如果根据测量方法或计算方法某一化合物具有不同的 logP 值,那么优选根据 Crippen 碎片方法判断该化合物是否落入优选范围内。

[0283] 两种或更多种化合物可以组合使用作为能够改良湿度依赖性的化合物。相对于 100 质量份的纤维素酰化物,能够改良湿度依赖性的化合物的加入量优选为 0.1 ~ 30 质量份,更优选 0.5 ~ 20 质量份,再更优选 1 ~ 15 质量份。优选地,能够改良湿度依赖性的化合物相对于添加剂的质量比为 30 质量% ~ 100 质量%,更优选 40 质量% ~ 100 质量%。

[0284] 关于加入能够改良湿度依赖性的化合物的方法,通过在诸如醇、二氯甲烷或二氧戊环等有机溶剂中溶解延迟增强剂而制备的溶液可以加到纤维素酰化物溶液(浓液)中;或者延迟增强剂可以直接加到浓液组合中。

[0285] (制备纤维素酰化物膜的方法)

[0286] 用作第二延迟层的纤维素酰化物膜可以根据上面对第一延迟纤维素酰化物膜所述的相同方法制备。

[0287] (拉伸处理)

[0288] 优选地,用作第二延迟层的纤维素酰化物膜经过拉伸处理。拉伸可以赋予纤维素酰化物膜以所需的延迟。优选地,用作第二延迟层的纤维素酰化物膜在横向上拉伸(横向拉伸)。作为横向拉伸,第二延迟层可以辊对辊操作方式贴合到偏振元件上,使得偏振元件的透射轴平行于第二延迟层的慢轴。

[0289] 横向拉伸膜的方法的例子包括在 JPA No. syo 62-115035, hei 4-152125、hei 4-284211、hei 4-298310 和 hei 11-48271 中记载的那些。拉伸可以在常温或加热下进行。在成膜中干燥膜时,可以对膜进行拉伸处理,该过程对于含有残余溶剂的膜是有效的。横向拉伸可以按以下进行:在拉幅机横向保持膜两侧的同时,输送膜,然后逐渐加宽夹子间的距离。或者,在干燥后,使用拉伸机拉伸膜,优选使用长拉伸机单轴拉伸。

[0290] 优选地,膜的拉伸比(相对于未拉伸膜的伸长率)为 1% ~ 200%,更优选 5% ~ 150%。

[0291] 在包括在横向拉伸膜的拉伸步骤和在机器方向收缩膜的步骤的制备方法中,通过缩放型或直线电机型拉幅机保持膜,并且在横向拉伸的同时,通过逐渐缩窄夹子之间的距离可以使膜在机器方向收缩。

[0292] 具体而言,作为在膜的机器方向或横向中任一方向拉伸、同时在其他方向收缩并且同时增大膜厚度的拉伸装置,优选使用 Ichigane Industry 的机器 FITZ。该装置记载在 JPA No. 2001-38802 中。

[0293] 拉伸步骤中的拉伸比和收缩步骤中的收缩比可以根据膜的面内延迟 R_e 和厚度方向延迟 R_{th} 适宜地选择和确定。优选地,拉伸步骤中的拉伸比为至少 10%,收缩步骤中的收

缩比为至少 5%。

[0294] 本发明中的收缩比指收缩后膜的收缩方向的收缩长度与未收缩前膜的初始长度之比。

[0295] 收缩比优选为 5 ~ 40%，更优选 10 ~ 30%。

[0296] (纤维素酰化物膜的厚度)

[0297] 第二延迟层的厚度没有特别限制。在纤维素酰化物膜用作第二延迟层的一个例子中，层的厚度(拉伸后)优选为 10 μm ~ 200 μm ，更优选 20 μm ~ 150 μm ，再更优选 30 μm ~ 100 μm 。

[0298] (消光剂微粒子)

[0299] 优选地，用作第一延迟层和第二延迟层的聚合物膜中可以加入作为消光剂的微粒子。本发明中使用的微粒子包括二氧化硅(氧化硅)、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、滑石、粘土、煅烧高岭土、煅烧硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁和磷酸钙。微粒子优选是含有硅的那些，因为使用它的膜的雾度低，二氧化硅是更优选的。优选地，本发明中使用的二氧化硅微粒子其一次平均粒径为 1nm ~ 20nm 且表观比重至少为 70g/L。初级平均粒径为 5 ~ 25nm 的微粒子能够降低使用它的膜的雾度，因而是更优选的。表观比重优选是 90 ~ 200g/L 以上，更优选 100 ~ 200g/L 以上。较大的表观比重使得粒子可以制备具有高浓度的分散体，从而能够降低使用它们的膜的雾度并对聚集体更佳，因而这是优选的。

[0300] 微粒子通常可以形成平均粒径为 0.05 ~ 2.0 μm 的二次粒子；并且在膜中微粒子可以以一次粒子的聚集体存在，从而能够在膜表面上形成 0.05 ~ 2.0 μm 大小的凸凹。二次平均粒径优选为 0.05 μm ~ 1.0 μm ，更优选 0.1 μm ~ 0.7 μm ，再更优选 0.1 μm ~ 0.4 μm 。这里的一次粒径和二次粒径是指通过扫描电子显微镜观察膜中的粒子，求得粒子外切圆的直径确定的粒径。按此方式，分析和测量不同位置的 200 个不同粒子，它们的平均值是平均粒径。

[0301] 作为二氧化硅的微粒子，例如，可以使用以 AEROSIL R972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(Nippon Aerosil) 的市售产品。氧化锆微粒子是例如以 AEROSIL R976 和 R811(Nippon Aerosil) 市售的产品，并且也可用在本发明中。

[0302] 在这些微粒子中，AEROSIL 200V 和 AEROSIL R972V 是特别优选的，因为它们是一次平均粒径至多为 20nm 且表观比重至少为 70g/L 的二氧化硅微粒子，并且它们在保持使用它的光学膜的低雾度的同时可以高效地降低膜的摩擦系数。

[0303] 在本发明中，加入消光剂的方法没有限制。为混合消光剂的分散体和添加剂的溶液，以及为将它们与纤维素酰化物溶液混合，优选使用线型混合机。当将二氧化硅微粒子与溶剂混合以形成分散体时，二氧化硅的浓度优选为 5 ~ 30 质量%，更优选 10 ~ 25 质量%，再更优选 15 ~ 20 质量%。高浓度的分散体是优选的，因为能够降低使用它的膜的雾度并对聚集体更佳。具体而言，当将相同量的较高浓度的分散体加到膜中时，膜可能具有更低的雾度。在最终纤维素酰化物浓液中消光剂的量优选为 0.001 ~ 1.0 质量%，更优选 0.005 ~ 0.5 质量%，再更优选 0.01 ~ 0.1 质量%。

[0304] (皂化处理)

[0305] 用作第一延迟层和第二延迟层的聚合物膜可以用碱皂化。皂化可以增强膜与偏振元件的材料如聚乙烯醇的粘合性，并且光学膜优选用作偏振片的保护膜。

[0306] 碱皂化优选是以下过程：在碱溶液中浸渍膜表面，然后用酸溶液中和，用水洗涤和干燥。碱溶液包括氢氧化钾溶液和氢氧化钠溶液，其中氢氧根离子的浓度优选为 0.1 ~ 5.0mol/升，更优选 0.5 ~ 4.0mol/升。碱溶液温度优选为室温至 90℃，更优选 40 ~ 70℃。

[0307] [偏振片]

[0308] 在本发明的液晶显示装置中，可以使用包括第一延迟层和 / 或第二延迟层作为偏振元件的保护膜的偏振片。更具体而言，在本发明中，可以使用以下的偏振片：其包括偏振元件和在其两个表面上的保护膜并且其中一个保护膜是满足第一延迟层或第二延迟层的特性的聚合物膜。这种构成的偏振片可以用作图 1 中的上偏振片 PL1 或下偏振片 PL2。还可以使用以下的偏振片：其包括满足第一延迟层和第二延迟层所需特性的聚合物膜的叠层膜，作为偏振元件一个表面的保护膜。这种构成的偏振片可以用作图 2 的上偏振片 PL1'。

[0309] 对于偏振元件，例如，可以使用用碘使聚乙烯醇膜染色并拉伸而制备的偏振膜。

[0310] 本发明中使用的偏振片可以包括改善显示可见性的抗反射膜或亮度增强膜，以及功能层，如硬涂层、前散射层、防眩层等。

[0311] 实施例

[0312] 下面通过以下实施例更详细地说明本发明。以下实施例中的材料、试剂、用量、比例和过程可以在不脱离本发明的精神内适宜地变化。因此，应该理解，本发明不限于以下实施例。

[0313] [形成第一延迟层用的纤维素酰化物膜的实施例]

[0314] < 形成第一延迟膜 1>

[0315] 在混合槽中放入以下的纤维素酰化物溶液 A 的各成分，加热搅拌，溶解各成分，从而制备纤维素酰化物溶液 A。

[0316] (纤维素酰化物溶液 A 的组成)

[0317] 取代度 2.86 的纤维素乙酸酯 100 质量%

[0318] 磷酸三苯基酯 (增塑剂) 7.8 质量%

[0319] 磷酸联苯基二苯基酯 (增塑剂) 3.9 质量%

[0320] 二氯甲烷 (第一溶剂) 300 质量%

[0321] 甲醇 (第二溶剂) 54 质量%

[0322] 1- 丁醇 11 质量%

[0323] 在另一个混合槽中放入以下的添加剂溶液 B-1 的各成分，加热搅拌，溶解各成分，从而制备添加剂溶液 B-1。

[0324] (添加剂溶液 B-1 的组成)

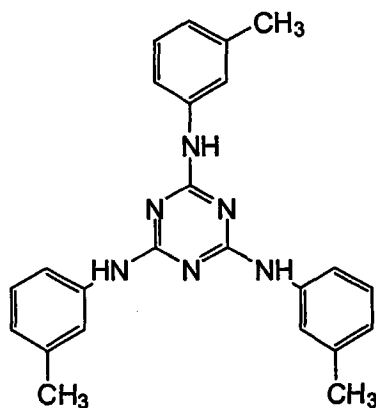
[0325] 二氯甲烷 68 质量%

[0326] 甲醇 17 质量%

[0327] 延迟增强剂 A 15 质量%

[0328] (延迟增强剂 A)

[0329]



[0330] (形成第一延迟膜 1)

[0331] 将 30 质量%的添加剂溶液 B-1 加到 477 质量%的纤维素酰化物溶液 A 中,并充分搅拌制备浓液。将浓液通过流延口流延到在 0℃冷却的滚筒上。当基于干量计溶剂量为 70 质量%时,从滚筒上剥离形成的膜,然后在 85℃的气氛中以不同输送速度通过两个辊,从而在机器方向(即纵向)拉伸 9%。接下来,在热处理装置的辊之间输送,从而进一步干燥,这样形成厚度 72 μm 的第一延迟膜 1。

[0332] <形成第一延迟膜 2 ~ 7>

[0333] 以与第一延迟膜 1 相同的方式形成第一延迟膜 2 ~ 7,然而,纤维素乙酸酯的取代度、延迟增强剂的种类和用量、拉伸温度、拉伸方向和拉伸比以及膜厚度按表 1 变化。

[0334]

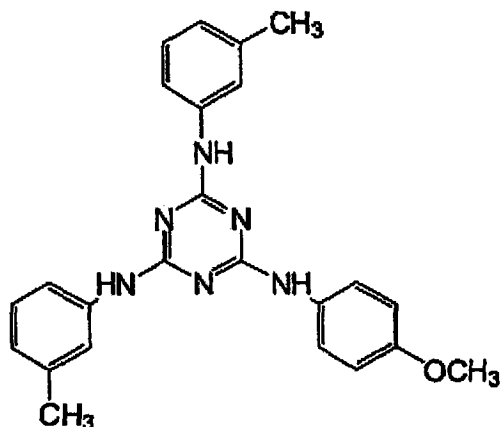
表 1

样品 No.	纤维素酰化物的 乙酰基取代度	延迟增强剂 1		延迟增强剂 2		拉伸方向*2	拉伸温度	拉伸比	膜的厚度 (μm)
		种类	用量*1	种类	用量*1				
第一延迟膜 1	2.86	A	4.5	-	-	MD	85°C	9%	72
第一延迟膜 2	2.87	A	4.5	-	-	MD	120°C	9%	71
第一延迟膜 3	2.95	B	5.0	C	2.0	MD	88°C	15%	55
第一延迟膜 4	2.95	B	5.0	C	2.0	MD	120°C	15%	54
第一延迟膜 5	2.86	B	5.0	C	3.0	MD	80°C	20%	62
第一延迟膜 6	2.84	B	2.3	-	-	MD	90°C	20%	80
第一延迟膜 7	2.77	D	2.1	-	-	TD	140°C	32%	75

*1 相对于纤维素酰化物总质量的质量%。

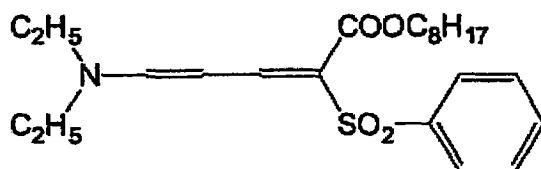
*2 MD 指机器方向(纵向); TD 指横向。

[0335] (延迟增强剂 B)



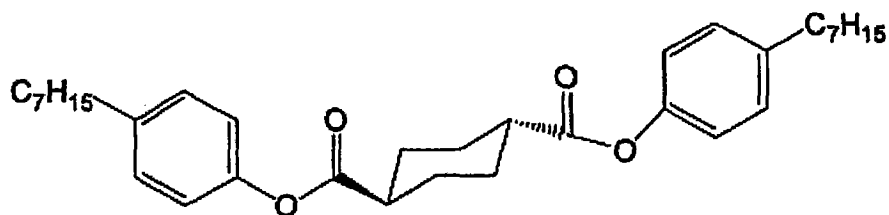
[0336] (延迟增强剂 C)

[0337]



[0338] (延迟增强剂 D)

[0339]



[0340] <形成第一延迟膜 8>

[0341] (制备纤维素酰化物溶液 08)

[0342] 在混合槽中放入以下各成分,搅拌溶解各成分,从而制备纤维素酰化物溶液。

[0343] (纤维素酰化物溶液 08 的组成)

[0344] 纤维素乙酸酯(乙酰化度 2.80) 100.0 质量份

[0345] 磷酸三苯基酯(增塑剂) 5.0 质量份

[0346] 磷酸联苯基酯(增塑剂) 3.0 质量份

[0347] 二氯甲烷(第一溶剂) 402.0 质量份

[0348] 甲醇(第二溶剂) 60.0 质量份

[0349] (制备消光剂溶液 08)

[0350] 在分散机中放入以下各成分,搅拌溶解各成分,从而制备消光剂溶液 08。

[0351] (消光剂溶液 08 的组成)

[0352] 平均粒径为 20nm 的二氧化硅粒子(AEROSIL R972, Nippon Aerosil)

[0353] 2.0 质量份

[0354] 二氯甲烷(第一溶剂) 75.0 质量份

[0355] 甲醇(第二溶剂) 12.7 质量份

[0356] 纤维素酰化物溶液 08 10.3 质量份

[0357] (制备延迟增强剂溶液 08)

[0358] 在混合槽中放入以下各成分,加热搅拌,溶解各成分,从而制备延迟增强剂溶液 08。

[0359] (延迟增强剂溶液 08 的组成)

[0360] 延迟增强剂 (B-121) 7.0 质量份

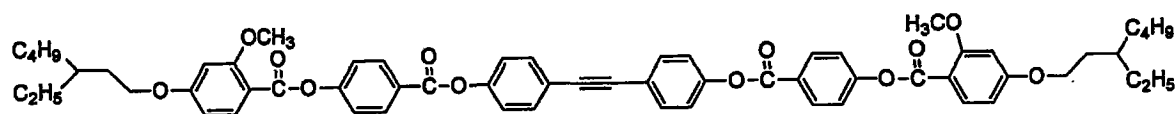
[0361] 延迟增强剂 (B-122) 13.0 质量份

[0362] 二氯甲烷 (第一溶剂) 58.4 质量份

[0363] 甲醇 (第二溶剂) 8.7 质量份

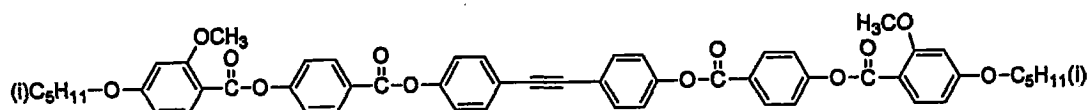
[0364] 纤维素酰化物溶液 08 12.8 质量份

[0365]



[0366] 延迟增强剂 (B-121)

[0367]



[0368] 延迟增强剂 (B-122)

[0369] 将纤维素酰化物溶液 08 (94.5 质量份)、消光剂溶液 08 (1.3 质量份) 和延迟增强剂溶液 08 (4.8 质量份) 分别过滤后进行混合,并使用带式流延机流延。从带上剥离残余溶剂量为 23% 的膜,并且使用拉幅机在 135℃ 下以拉伸比 5% 横向拉伸膜,然后,保持拉伸宽度,将膜在 135℃ 下保持 30 秒。接下来,取走夹子,在 130℃ 下干燥 40 分钟,从而制得本发明中使用的纤维素酰化物膜。该膜称作第一延迟膜 8。制得的膜的残余溶剂量为 0.2%,其厚度为 81 μm。

[0370] [形成第二延迟层用的纤维素酰化物膜]

[0371] <形成第二延迟膜 1>

[0372] (制备纤维素酰化物溶液 01)

[0373] 在混合槽中放入以下的纤维素酰化物溶液 01 的各成分,搅拌溶解各成分,从而制备纤维素酰化物溶液 01。

[0374] (纤维素酰化物溶液 01 的组成)

[0375] 纤维素乙酸酯 (乙酰化度 2.91) 100.0 质量%

[0376] 增塑剂,磷酸三苯基酯 (TPP) 3.0 质量%

[0377] 增塑剂,磷酸联苯基酯 (BPP) 2.0 质量%

[0378] 二氯甲烷 (第一溶剂) 347.0 质量%

[0379] 甲醇 (第二溶剂) 52.0 质量%

[0380] (制备消光剂溶液 01)

[0381] 在分散机中放入以下的消光剂溶液 01 的各成分,搅拌溶解各成分,从而制备消光剂溶液 01。

[0382] (消光剂溶液 01 的组成)

[0383] 平均粒径为 20nm 的二氧化硅粒子 (AEROSIL R972, Nippon Aerosil)

[0384] 2.0 质量%

[0385] 二氯甲烷 (第一溶剂) 75.0 质量%

[0386] 甲醇 (第二溶剂) 12.7 质量%

[0387] 纤维素酰化物溶液 01 10.3 质量%

[0388] (制备添加剂溶液 01)

[0389] 在混合槽中放入以下的添加剂溶液 01 的各成分,加热搅拌,溶解各成分,从而制备添加剂溶液 01。

[0390] (添加剂溶液 01 的组成)

[0391] 能够改良湿度依赖性的化合物 (A-1) 10.9 质量%

[0392] 延迟增强剂 (E) 9.1 质量%

[0393] 二氯甲烷 (第一溶剂) 58.3 质量%

[0394] 甲醇 (第二溶剂) 8.7 质量%

[0395] 纤维素酰化物溶液 01 12.8 质量%

[0396] 将纤维素酰化物溶液 01 (88.9 质量%)、消光剂溶液 01 (1.3 质量%) 和添加剂溶液 01 (9.8 质量%) 分别过滤后进行混合,并使用带式流延机流延。从带上剥离形成的网,并且使用拉幅机在 140℃ 下以拉伸比 22% 横向拉伸。接下来,取走夹子,在 130℃ 下干燥 30 分钟,从而制得拉伸的纤维素酰化物膜。该膜称作第二延迟膜 1。制得的拉伸的纤维素酰化物膜的残余溶剂量为 0.2%,其厚度为 50 μm。

[0397] <形成第二延迟膜 2 ~ 7>

[0398] 以与第二延迟膜 1 相同的方式形成第二延迟膜 2 ~ 7,然而,纤维素乙酸酯的取代度、延迟增强剂的种类和用量、能够改良湿度依赖性的化合物的种类和用量、拉伸方向、拉伸比以及膜厚度按表 2 变化。

[0399] 在表 2 中,各符号如下;

[0400] *1 纤维素酰化物的乙酰基取代度,

[0401] *2 相对于纤维素酰化物总质量的质量%,

[0402] *3 能够改良湿度依赖性的化合物的量与所有添加剂总量之比,

[0403] *4MD 指机器(输送)方向(纵向);TD 指横向。

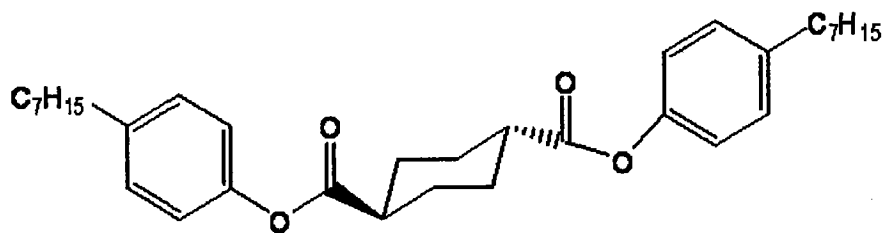
[0404]

表 2

样品 No.	乙酰基取代度*1	TPP 的用量	BDP 的用量	改良湿度依赖性的化合物				延迟增强剂 2		比例*3	拉伸		膜的厚度(μm)
				种类	logP	用量*2	种类	用量*2	方向*4		比例		
第二延迟膜 1	2.91	3.0	2.0	A-1	3.7	6.0	124	5.0	0.38		TD	22%	50
第二延迟膜 2	2.87	4.0	3.0	A-3	5.8	5.0	124	6.9	0.26		TD	24%	45
第二延迟膜 3	2.87	8.0	4.0	A-3	5.8	5.0	124	6.0	0.22		TD	27%	87
第二延迟膜 4	2.86	7.0	5.0	D	11.0	1.0	124	7.0	0.05		TD	30%	82
第二延迟膜 5	2.87	4.0	3.0	F	5.8	5.0	124	6.9	0.26		TD	24%	46
第二延迟膜 6	2.90	0.0	0.0	A-6	5.7	11.0	124	1.0	0.92		TD	30%	40
第二延迟膜 7	2.91	3.0	2.0	D	11.0	6.0	124	5.0	0.38		TD	2%	50

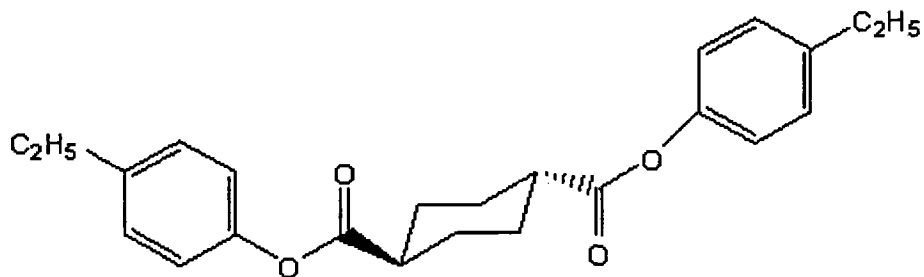
[0405] 能够改良湿度依赖性的化合物 D

[0406]



[0407] 能够改良湿度依赖性的化合物 F

[0408]



[0409] 使用自动双折射计 (KOBRA-WR, Oji Scientific Instruments), 在 25℃ 和 10%, 60% 和 80% 的相对湿度下, 分析按上述方式制得的第一延迟膜 1 ~ 8 和第二延迟膜 1 ~ 6 在波长 548nm 的 Re 和 Rth; 算出各样品的 $\Delta Re(548)$ 和 $\Delta Rth(548)$ 。结果示于下表 3。第二延迟膜 7 具有渗出的表面状态问题。

[0410]

表 3

样品 No.	慢轴的方向*1	Re(nm)		Rth(nm)		声速 1/声速 2*	偏振片
		Re(548)	Δ Re(548)	Rth(548)	Δ Rth(548)		
第一延迟膜 1	MD	26	20	98	27	1.18	A
第一延迟膜 2	MD	12	8	120	41	1.08	B
第一延迟膜 3	MD	33	24	81	16	1.21	C
第一延迟膜 4	MD	14	9	105	30	1.11	D
第一延迟膜 5	MD	42	36	102	35	1.24	E
第一延迟膜 6	MD	23	21	99	27	1.2	F
第一延迟膜 7	TD	55	12	109	22	0.78	G
第一延迟膜 8	MD	2	2	200	24	1.02	H
第二延迟膜 1	TD	122	4	133	21	-	I
第二延迟膜 2	TD	147	3	121	19	-	J
第二延迟膜 3	TD	145	13	110	32	-	K
第二延迟膜 4	TD	112	20	83	34	-	L
第二延迟膜 5	TD	64	16	72	31	-	M
第二延迟膜 6	TD	80	1	148	13	-	N

*1 MD 指机器方向(纵向); TD 指横向。

*2 声速 1 是慢轴方向的声速。声速 2 是垂直于慢轴的方向的声速。

[0411] [制备偏振片的实施例]

[0412] < 形成偏振片 A >

[0413] (第一延迟膜 1 的皂化)

[0414] 将制得的第一延迟膜 1 于 55℃ 下在氢氧化钠水溶液 (2.3mol/升) 中浸渍 3 分钟。在室温的水浴槽中洗涤,然后在 30℃ 下用硫酸 (0.05mol/升) 中和。再次在室温的水浴槽中洗涤,在 100℃ 下热风干燥。按此方式,皂化第一延迟膜 1 的表面。

[0415] (第一延迟膜 2 ~ 8、第二延迟膜 1 ~ 6 的皂化)

[0416] 按与第一延迟膜 1 相同方式皂化第一延迟膜 2 ~ 8 和第二延迟膜 1 ~ 6 的表面。

[0417] (偏振片保护膜的皂化)

[0418] 将市售纤维素酰化物膜 (TD80, Fujitac) 于 55℃ 下在氢氧化钠水溶液 (1.5mol/升) 中浸渍 1 分钟。在室温的水浴槽中洗涤, 然后在 30℃ 下用硫酸 (0.05mol/升) 中和。再次在室温的水浴槽中洗涤, 在 100℃ 下热风干燥。

[0419] (形成偏振元件)

[0420] 将碘吸附到拉伸的聚乙烯醇膜上, 形成偏振元件。使用聚乙烯醇粘合剂, 将上述皂化的第一延迟膜 1 的皂化表面和上述皂化的市售产品纤维素酰化物膜 (TD80, Fujitac) 的皂化表面贴合到偏振元件的两侧, 从而制成偏振片 (A)。在偏振片 (A) 中, 偏振元件的透射轴垂直于第一延迟膜 1 的慢轴。

[0421] < 形成偏振片 B ~ N >

[0422] 按与偏振片 A 的相同方式制备偏振片 B ~ N, 然而, 使用第一延迟膜 2 ~ 8 和第二延迟膜 1 ~ 6 代替第一延迟膜 1, 并且偏振元件的透射轴和延迟膜的慢轴之间的关系按下表 4 变化。

[0423] 表 4

[0424]

偏振片 No.	第一延迟膜	两个轴之间的关系 *1
偏振片 A	第一延迟膜 1	垂直
偏振片 B	第一延迟膜 2	垂直
偏振片 C	第一延迟膜 3	垂直
偏振片 D	第一延迟膜 4	垂直
偏振片 E	第一延迟膜 5	垂直
偏振片 F	第一延迟膜 6	平行
偏振片 G	第一延迟膜 7	平行
偏振片 H	第一延迟膜 8	垂直
偏振片 No.	第二延迟膜	两个轴之间的关系 *2
偏振片 I	第二延迟膜 1	平行
偏振片 J	第二延迟膜 2	平行
偏振片 K	第二延迟膜 3	平行
偏振片 L	第二延迟膜 4	平行

偏振片 M	第二延迟膜 5	平行
偏振片 N	第二延迟膜 6	平行

[0425] *1 偏振元件的透射轴和第一延迟膜的慢轴之间的关系。

[0426] *2 偏振元件的透射轴和第二延迟膜的慢轴之间的关系。

[0427] [实施例 1]

[0428] （液晶显示装置的构成）

[0429] 制备具有图 1 所示构成的 VA- 模式的液晶显示装置。在图 1 中，将偏振片 A ~ H 中的任一个配置作为上偏振片 PL1，使得第一延迟膜可以在液晶单元 LC 侧上，偏振片 I ~ N 中的任一个配置作为下偏振片 PL2，使得第二延迟膜可以在液晶单元 LC 侧上，使用粘合剂一个一个地贴合它们。其中，上偏振片 PL1 是显示面侧的偏振片，下偏振片 PL2 是背光侧的偏振片。这些偏振片配置成正交 -Nicol 构型，使得观察侧的偏振片的透射轴在垂直方向，背光侧的偏振片的透射轴在水平方向。按此方式制成 LCD No. 101 ~ 107 和 LCD No. 201 ~ 205。

[0430] 每个液晶显示装置中的上偏振片 PL1 和下偏振片 PL2 的组合示于下表 5 中。

[0431] （湿度依赖的对比度变化）

[0432] 使用 ELDIM 的 EZContrast，在 25℃和 10% RH 的环境以及 25℃和 80% RH 的环境中，分析上述构成的液晶显示装置 101 ~ 107 和 201 ~ 205 在极角 60 度和方位角 45 度下的对比度，从而评价湿度变化导致的对比度变化。结果示于下表 5。

[0433]

表 5

LCD No.	第一偏振片	两个轴之间的关系*1	第二偏振片	两个轴之间的关系*2	$\Delta Re_1(548)-\Delta Re_2(548)$	(2)的值*3	对比度变化*4	备注
LCD 101	偏振片 A	平行	偏振片 I	平行	16	3.0	3	本发明
LCD 102	偏振片 E	平行	偏振片 K	平行	23	2.9	3	本发明
LCD 103	偏振片 C	平行	偏振片 K	平行	12	4.0	5	本发明
LCD 104	偏振片 D	平行	偏振片 J	平行	6	8.2	13	本发明
LCD 105	偏振片 E	平行	偏振片 J	平行	33	1.6	7	本发明
LCD 106	偏振片 C	平行	偏振片 I	平行	20	1.8	8	本发明
LCD 107	偏振片 B	平行	偏振片 N	平行	7	7.7	13	本发明
LCD No.	第一偏振片	两个轴之间的关系*1	第二偏振片	两个轴之间的关系*2	$\Delta Re_1(548)-\Delta Re_2(548)$	(2)的值*3	对比度变化*4	备注
LCD 201	偏振片 F	垂直	偏振片 I	平行	17	2.8	20	比较例
LCD 202	偏振片 B	平行	偏振片 J	平行	5	12.0	16	比较例
LCD 203	偏振片 B	平行	偏振片 K	平行	-5	14.6	23	比较例
LCD 204	偏振片 G	垂直	偏振片 G	平行	0	∞	18	比较例
LCD 205	偏振片 H	平行	偏振片 L	平行	-18	3.2	17	比较例

*1 偏振元件的透射轴和第一延迟膜的慢轴之间的关系。

*2 偏振元件的透射轴和第二延迟膜的慢轴之间的关系。

*3 (2) $|\Delta Rth_1(548)+\Delta Rth_2(548)| / |\Delta Re_1(548)-\Delta Re_2(548)|$ 。

*4 在 25°C 和 10% RH 的环境中在极角 60 度和方位角 45 度下测得的对比度与在 25°C 和 80% RH 的环境中在相同极角和相同方位角下测得的对比度之间的差。

[0434] 从表 5 结果可以理解,本发明实施例的 LCD No. 101 ~ 107 中的湿度依赖的对比度变化比较例的 LCD No. 201 ~ 205 的小。

[0435] <形成偏振片 O>

[0436] 使用粘合剂将第一延迟膜 7 贴合到上述形成的偏振片 I 的第二延迟膜 1 上,从而制成偏振片 O。在偏振片 O 中,偏振元件的透射轴平行于第二延迟膜 1 的慢轴,第二延迟膜 1 的慢轴垂直于第一延迟膜 7 的慢轴。

[0437] <形成偏振片 P>

[0438] 按与偏振片 O 相同的方式制备偏振片 P,然而,第二延迟膜 1 的慢轴平行于第一延迟膜 7 的慢轴。

[0439] <形成偏振片 Q>

[0440] 将碘吸附到拉伸的聚乙烯醇膜上,形成偏振元件。使用聚乙烯醇粘合剂,将按上述相同方式皂化的纤维素酰化物膜 (Fujitac 的 TD80) 贴合到偏振元件的两侧,从而制成偏振片 Q。偏振元件的吸收轴平行于纤维素酰化物膜的慢轴。

[0441] [实施例 2]

[0442] (液晶显示装置的构成)

[0443] 制备具有图 2 所示构成的 VA- 模式的液晶显示装置。在图 2 中,将偏振片 O 和偏振片 P 中的任一个配置作为上偏振片 PL1',使得第一延迟膜 7 可以在液晶单元侧上,偏振片 Q 配置作为下偏振片 PL2',使用粘合剂一个一个地贴合它们。其中,上偏振片 PL1' 是显示面侧的偏振片,下偏振片 PL2' 是背光侧的偏振片。这些偏振片配置成正交 -Nicol 构型,使得观察侧的偏振片的透射轴在垂直方向,背光侧的偏振片的透射轴在水平方向。按此方式制成 LCD No. 301 和 302。

[0444] (湿度依赖的对比度变化)

[0445] 按与实施例 1 相同方式评价上述构成的 LCD No. 301 和 302。结果示于下表 6。

[0446] 表 6

[0447]

LCD No.	第一偏振片	两个轴之 间的关系*1	$\Delta Re_1(548) - \Delta Re_2(548)$	(2) 的值*2	对比度变 化*3	备注
LCD 301	偏振片 O	垂直	8	5.4	13	本发明
LCD 302	偏振片 P	平行	8	5.4	22	比较例

[0448] *1 第一延迟膜和第二延迟膜的慢轴之间的关系。

[0449] *2 $(2) \mid \Delta Rth_1(548) + \Delta Rth_2(548) \mid / \mid \Delta Re_1(548) - \Delta Re_2(548) \mid$ 。

[0450] *3 在 25℃和 10% RH 的环境中在极角 60 度和方位角 45 度下测得的对比度与在 25℃和 80% RH 的环境中在相同极角和相同方位角下测得的对比度之间的差。

[0451] 从表 6 结果可以理解,本发明实施例的 LCD No. 301 中的湿度依赖的对比度变化比较例的 LCD No. 302 的小。

[0452] 相交申请的交叉参考

[0453] 本申请根据 35 U.S.C. 119 要求 2007 年 6 月 25 日提交的日本专利申请 No. 2007-166481 的优先权,在此将其援引加入。

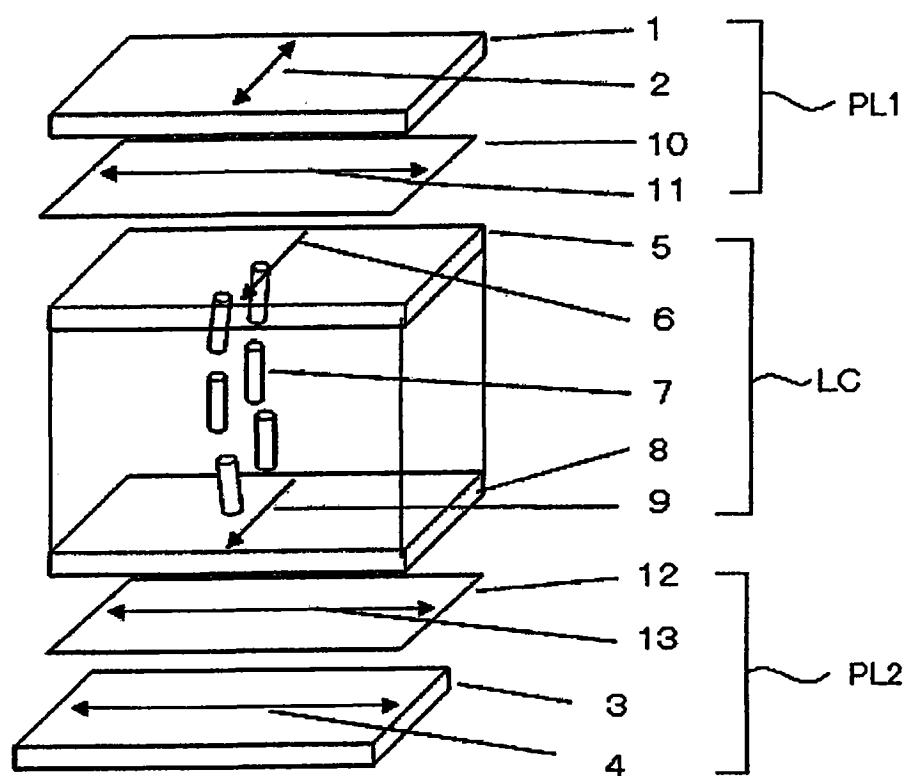


图 1

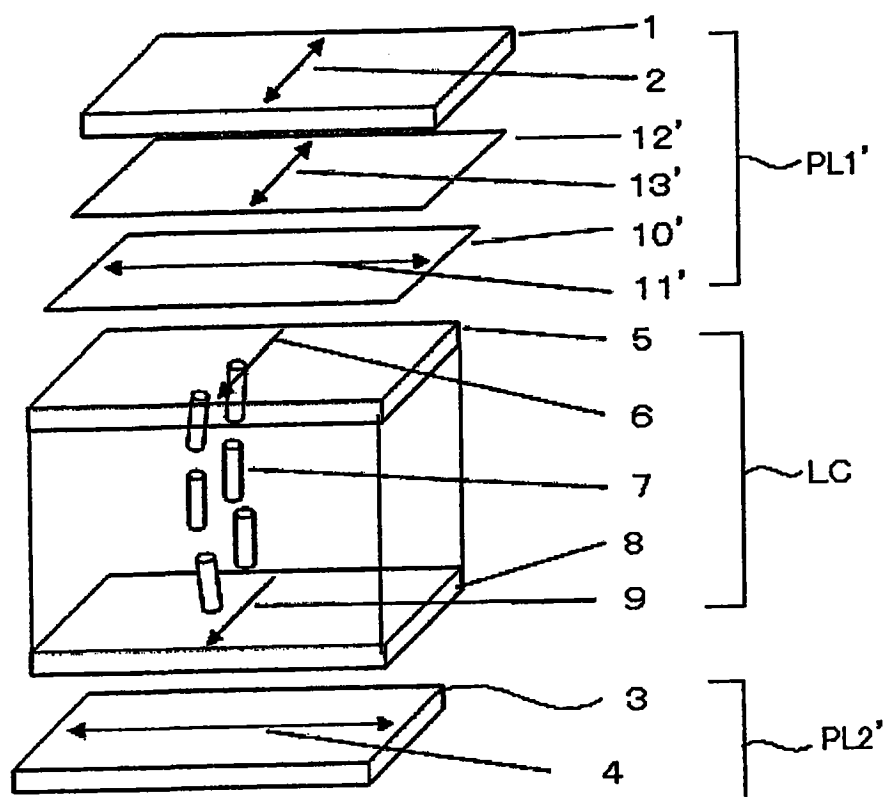


图 2

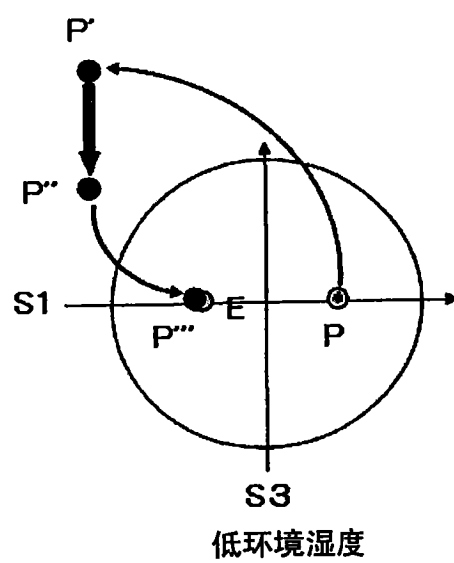


图 3A

(本发明)

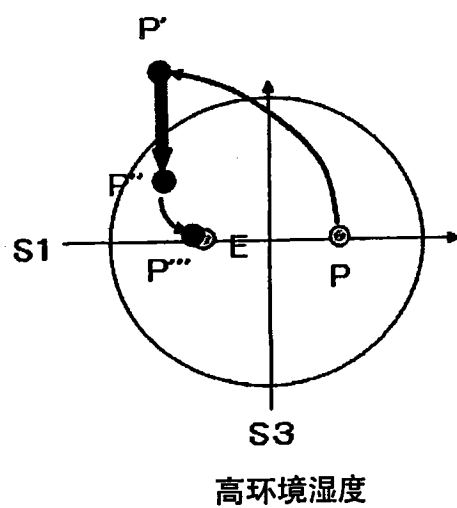


图 3B

(本发明)

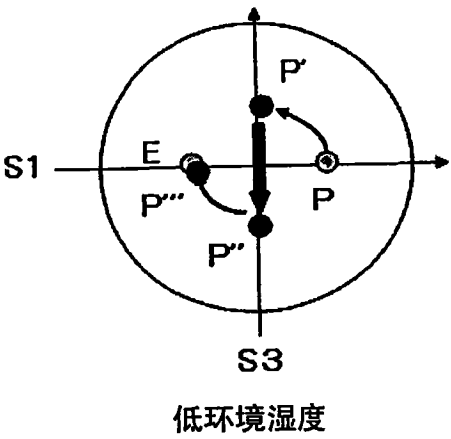


图 3C

(比较例)

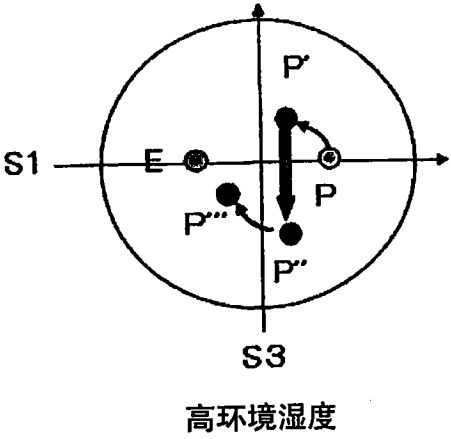


图 3D

(比较例)

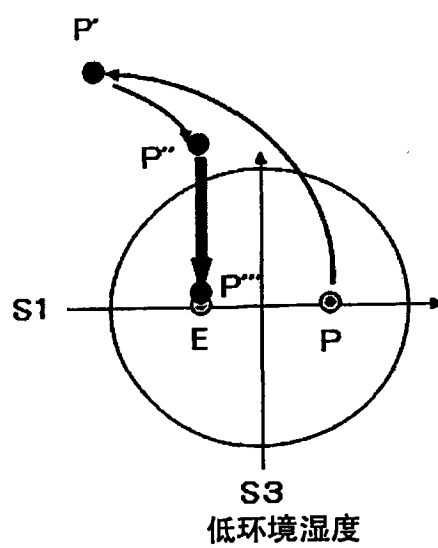


图 4A

(本发明)

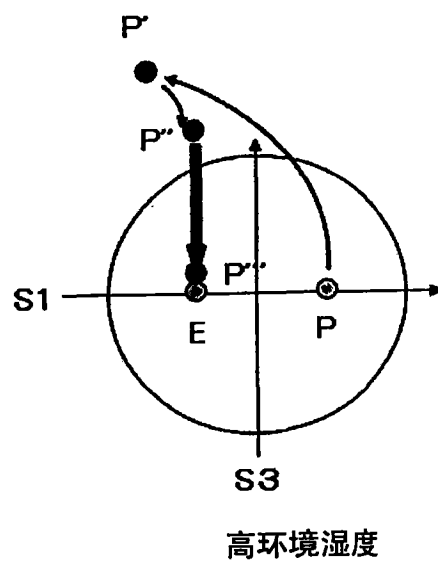


图 4B

(本发明)

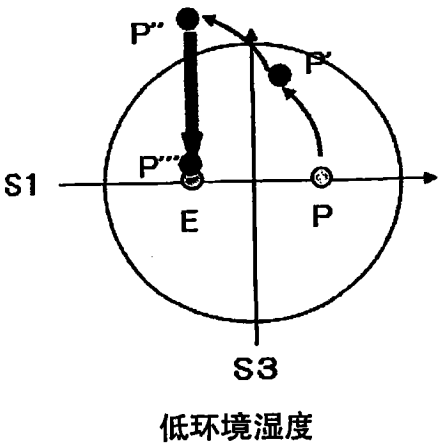


图 4C

(比较例)

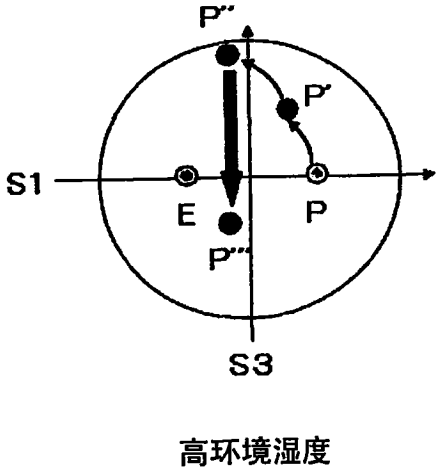


图 4D

(比较例)

专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	CN101784947B	公开(公告)日	2011-11-09
申请号	CN200880104407.1	申请日	2008-06-24
[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	深川伸隆 中山元 远山浩史		
发明人	深川伸隆 中山元 远山浩史		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 G02F1/13363		
CPC分类号	G02F1/1393 G02F1/133634		
代理人(译)	柴丽敏 于辉		
审查员(译)	杨熙		
优先权	2007166481 2007-06-25 JP		
其他公开文献	CN101784947A		
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：液晶单元，分别配置在所述液晶单元两侧上的第一偏振元件和第二偏振元件，在所述第一偏振元件和所述液晶单元之间的第一延迟层，和在所述第二偏振元件和所述液晶单元之间的第二延迟层，其中：所述第一偏振元件的透射轴垂直于所述第一延迟层的慢轴；和所述第二偏振元件的透射轴平行于所述第二延迟层的慢轴；和所述第一延迟层和所述第二延迟层满足下式(1)： $0\text{nm} < \Delta\text{Re}1(548) - \Delta\text{Re}2(548) \leq 50\text{nm}$ 。

