



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1920645 B

(45) 授权公告日 2010.09.08

(21) 申请号 200610121346.2

(22) 申请日 2006.08.22

(30) 优先权数据

240261/2005 2005.08.22 JP

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本 东京都

(72) 发明人 伊藤洋士

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2005070320 A, 2005.03.17, 全文.

WO 03076985 A1, 2003.09.18, 全文.

CN 1509416 A, 2004.06.30, 说明书第4页第8行到第17页第16行.

审查员 刘燕梅

权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 3 页

(54) 发明名称

光学补偿薄膜的制造方法、光学补偿薄膜、偏振片和液晶显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种能够稳定且连续地制造相对于 OCB 方式的液晶显示装置具有优异的光学补偿功能、且光学不均小的光学补偿薄膜的方法。提供由该方法得到的光学补偿薄膜、使用该光学补偿薄膜的偏振片、液晶显示装置。所述光学补偿薄膜的制造方法具有以下工序：在支撑体上涂布含有聚合性液晶化合物的涂布液，形成液晶化合物层的工序；将上述液晶化合物层干燥后，使上述液晶化合物取向并将该取向固定，从而形成光学各向异性层的工序；固定上述液晶化合物的取向后，进一步在加热温度为 40℃～150℃、加热时间为 5 秒～3000 秒的条件下加热上述光学各向异性层的工序。

1. 一种光学补偿薄膜的制造方法,该方法包括:在支撑体的表面或支撑体上涂布含有聚合性液晶化合物的涂布液,形成液晶化合物层的工序;在将所述液晶化合物层干燥的同时或干燥后,在大于等于液晶转化温度的温度下使所述液晶化合物取向并将该取向固定,从而形成光学各向异性层的工序;以及在固定所述液晶化合物的取向后,进一步加热所述光学各向异性层的工序,其特征在于,在加热所述光学各向异性层的工序中的加热温度为 $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、且加热时间为5秒 $\sim$ 3000秒。

2. 一种光学补偿薄膜,其具有支撑体和在该支撑体上使用聚合性液晶化合物形成的光学各向异性层,其特征在于,其是通过权利要求1所述的制造方法制造的。

3. 如权利要求2所述的光学补偿薄膜,其特征在于,所述聚合性液晶化合物是具有聚合性基团的圆盘型液晶化合物。

4. 一种偏振片,其特征在于,其具有权利要求2或3所述的光学补偿薄膜和偏振膜。

5. 一种液晶显示装置,其特征在于,其具备权利要求2或3所述的光学补偿薄膜。

6. 如权利要求5所述的液晶显示装置,其特征在于,其显示方式为OCB方式、ECB方式或IPC方式。

光学补偿薄膜的制造方法、光学补偿薄膜、偏振片和液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及具有取向固定了聚合性液晶化合物的光学各向异性层的光学补偿薄膜及其制造方法、以及使用了该光学补偿薄膜的偏振片和液晶显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,具有高度取向固定了液晶化合物的层的光学薄膜逐渐被用在液晶显示装置的光学补偿薄膜、亮度提高薄膜、投射型显示装置的光学补偿薄膜等各种用途中,特别是作为液晶显示装置的光学补偿薄膜的发展令人注目。通常,液晶显示装置具备偏振片和液晶单元。在目前为主流的 TN 方式的 TFT 液晶显示装置中,将光学补偿薄膜插入在偏振片和液晶单元之间,从而实现了显示品质高的液晶显示装置。但是,该构成中,液晶显示装置本身变厚,不能充分顺应薄型化的要求。

[0003] 与此相对,提出了通过使用在偏振膜的一面上具有相位差薄膜(光学补偿薄膜)、另一面上具有保护膜的椭圆偏振片,能够不加厚液晶显示装置而提高正面对比度的发明(例如参照专利文献 1)。然而,上述构成的相位差薄膜存在无法得到充分的视野角改善效果、液晶显示装置的显示品质降低的问题。

[0004] 目前,通过将在透明支撑体上涂布设有由圆盘型(圆盘状)化合物形成的光学各向异性层的光学补偿薄膜直接作为偏振片的保护膜使用,不加厚液晶显示装置即可解决视野角的相关问题(例如参照专利文献 2 和 3)。

[0005] 近年来,随着液晶电视的需求增加,液晶电视的大型化、高亮度化有所发展,但出现微妙的光学不均的问题。特别是,作为电视的重要因素的动画适应性优异的 OCB 方式的液晶显示装置由于其显示原理是双折射方式,因此预测光学不均会成为很大的问题。例如,在专利文献 4 和 5 中,通过在 OCB 方式的液晶显示装置中使用具有由液晶化合物构成的层的光学补偿薄膜,能够与动画相对应,并且也将视野角等问题解决。

[0006] 专利文献 1:日本特开平 2-247602 号公报

[0007] 专利文献 2:日本特开平 7-191217 号公报

[0008] 专利文献 3:欧洲专利第 0911656A2 号说明书

[0009] 专利文献 4:日本特开平 9-211444 号公报

[0010] 专利文献 5:日本特开平 11-316378 号公报

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种能够稳定且连续地制造相对于液晶显示装置、特别是响应速度快且具有动画适应性的 OCB 方式的液晶显示装置具有优异的光学补偿功能、并且光学不均小的光学补偿薄膜的方法,还提供一种具有优异的光学补偿功能且光学不均小的光学补偿薄膜。

[0012] 另外,本发明的目的在于提供一种偏振片,其在具有偏振功能的同时,相对于液晶

显示装置、特别是响应速度快且具有动画适应性的 OCB 方式的液晶显示装置具有优异的光学补偿功能,光学不均小,且对液晶显示装置的薄型化也有用。

[0013] 本发明的目的还在于提供一种可显示显示品质高的图像的液晶显示装置,特别是响应速度快且具有动画适应性的 OCB 方式的液晶显示装置。

[0014] 上述目的可通过以下手段达成。

[0015] (1) 一种光学补偿薄膜的制造方法,该方法包括:在支撑体的表面或支撑体上涂布含有聚合性液晶化合物的涂布液,形成液晶化合物层的工序;在干燥上述液晶化合物层的同时或干燥之后,在大于等于液晶转化温度的温度下使上述液晶化合物取向并固定该取向,从而形成光学各向异性层的工序;以及在固定上述液晶化合物的取向后,进一步加热上述光学各向异性层的工序,该制造方法的特征在于,加热上述光学各向异性层的工序中的加热温度为 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、且加热时间为 5 秒 $\sim$ 3000 秒。

[0016] (2) 一种光学补偿薄膜,该薄膜具有支撑体和在上述支撑体上使用聚合性液晶化合物形成的光学各向异性层,其特征在于,其是通过上述 (1) 所述的制造方法制造的。

[0017] (3) 如上述 (2) 所述的光学补偿薄膜,其特征在于,上述聚合性液晶化合物是具有聚合性基团的圆盘型液晶化合物。

[0018] (4) 一种偏振片,其特征在于,其具有上述 (2) 或 (3) 所述的光学补偿薄膜和偏振膜。

[0019] (5) 一种液晶显示装置,其特征在于,其具备上述 (2) 或 (3) 所述的光学补偿薄膜或上述 (4) 所述的偏振片。

[0020] (6) 如上述 (5) 所述的液晶显示装置,其特征在于,其显示方式为 OCB 方式。

[0021] 另外,本发明还优选下述方式。

[0022] (7) 一种辊状光学补偿薄膜,其是将上述 (2) 或 (3) 所述的光学补偿薄膜制成长条形,并将其卷成辊状而得到的,其特征在于,上述光学各向异性层中的上述聚合性液晶化合物的分子对称轴的平均方向相对于长度方向为 $43^{\circ} \sim 47^{\circ}$ 。

[0023] (8) 如上述 7 所述的辊状光学补偿薄膜,其特征在于,在支撑体和光学各向异性层之间具有取向膜。

[0024] (9) 如上述 8 所述的辊状光学补偿薄膜,其特征在于,上述取向膜由通过与交联剂反应而交联的聚乙烯醇或者改性聚乙烯醇构成。

[0025] (10) 如上述 7 $\sim$ 9 中任一项所述的辊状光学补偿薄膜,其特征在于,上述聚合性液晶化合物是具有聚合性基团的圆盘型液晶化合物。

[0026] 根据本发明,能够稳定且连续地制造相对于液晶显示装置、特别是响应速度快且具有动画适应性的 OCB 方式的液晶显示装置具有优异的光学补偿功能、并且光学不均小的光学补偿薄膜,还能够容易地将上述光学补偿薄膜制造成辊状形态。

[0027] 另外,根据本发明,能够提供在具有偏振功能的同时,相对于液晶显示装置、特别是 OCB 方式的液晶显示装置具有优异的光学补偿功能、光学不均小的偏振片,通过本发明的偏振片,能够将液晶显示装置薄型和轻量化。

[0028] 并且,根据本发明,能够提供可显示显示品质高的图像的液晶显示装置、特别是响应速度快且具有动画适应性的 OCB 方式的液晶显示装置。

附图说明

[0029] 图 1 是显示本发明液晶显示装置的像素区域的例子的概略图。

[0030] 图 2 是显示本发明液晶显示装置的一个例子的概略图。

[0031] 图 3 是显示本发明液晶显示装置的其它例子的概略图。

[0032] 符号说明

[0033]	1 液晶元件像素区域	2 像素电极
[0034]	3 显示电极	4 摩擦方向
[0035]	5a、5b 黑显示时的液晶性化合物的指向	
[0036]	6a、6b 白显示时的液晶性化合物的指向	
[0037]	7a、7b、19a、19b 偏振膜用保护膜	8、20 偏振膜
[0038]	9、21 偏振膜的偏振光透射轴	10 第 1 相位差区域
[0039]	11 第 1 相位差区域的滞相轴	12 第 2 相位差区域
[0040]	13、17 单元基板	14、18 单元基板摩擦方向
[0041]	15 液晶层	16 液晶层的滞相轴方向

具体实施方式

[0042] 以下,详细说明本发明。

[0043] [光学补偿薄膜]

[0044] 本发明的光学补偿薄膜是具有支撑体和在该支撑体上由聚合性液晶化合物(以下有时仅称为液晶化合物)形成的光学各向异性层的光学补偿薄膜。为了使光学各向异性层的液晶化合物取向,优选对支撑体或在支撑体上形成取向膜并对其表面进行摩擦处理。

[0045] 通过本发明人的深入研究发现,光学不均的原因是由于光学各向异性层的微小的厚度不均、该液晶化合物在取向方向上的局部且微妙的偏移而导致的。并且查明,虽然机理还不是很清楚,但通过使该液晶化合物的厚度变薄,该光学不均可显著降低。

[0046] 作为在维持该光学各向异性层的光学补偿性能的同时降低厚度的方法之一,有在极低温下使液晶化合物固化的方法。具体地说,可以使用日本特开平 10-293210 号公报和日本特开 2000-9936 号公报中记载的方法。但是,采用该方法,由于液晶化合物的取向固定成为低温,因此产生该液晶化合物层本身的强度降低、与取向膜(或支撑体)的密合力降低等问题。

[0047] 通过本发明人的深入研究发现,通过在聚合性液晶化合物的固定化后加热薄膜的非常简单的方法,解决了上述问题。推测其原因为,在固定化时由外场产生的自由基在固定化后也残存,在该自由基失活之前,通过加热进行聚合。

[0048] 上述液晶化合物的取向方向是指光学各向异性层中液晶化合物的分子对称轴的平均方向,通常与对液晶化合物分子对称轴的支撑体面的正投影的平均方向一致。

[0049] 本发明的光学补偿薄膜优选以辊状制造,剪切为所需形状后,可以作为光学补偿薄膜组装到液晶显示装置中,还可以作为偏振片的保护膜使用等,也可以在与液晶显示装置其它构成部件一体化后组装到液晶显示装置中。优选用于水平取向模式(特别是反射型液晶显示装置)或者弯曲取向模式的液晶显示装置中。在这些模式的液晶显示装置中使用本发明的光学补偿薄膜时,光学各向异性层、支撑体和偏振膜的配置是非常重要的,对于使

用圆盘型化合物作为液晶化合物时的详细内容记载在日本特开平 11-316378 号公报中,也可适用于本发明的实施方式中。

[0050] 以下,对本发明的光学补偿薄膜的各构成部件进行详细说明。

[0051] 《支撑体》

[0052] 本发明中使用的支撑体优选为透明,具体地说优选为光透射率大于等于 80% 的支撑体。考虑到制造辊状光学补偿薄膜时可卷绕成圆筒状的必要性,优选为透明的聚合物薄膜。可作为支撑体使用的聚合物薄膜可以举出由纤维素酯(例如纤维素乙酸酯、纤维素二乙酸酯)、降冰片烯类聚合物和聚甲基丙烯酸甲酯等构成的聚合物薄膜。也可使用市售的聚合物(降冰片烯类聚合物,ARTON(日本合成橡胶(株)生产)和 ZEONEX(日本 ZEON(株)生产)(均为商品名)。特别优选由纤维素酯构成的薄膜,更加优选由纤维素的低级脂肪酸酯构成的薄膜。低级脂肪酸是指碳原子数小于等于 6 的脂肪酸。特别是,优选碳原子数为 2(纤维素乙酸酯)、3(纤维素丙酸酯)或 4(纤维素丁酯)。特别优选由纤维素乙酸酯构成的薄膜。还可以使用纤维素乙酸酯丙酸酯或纤维素乙酸酯丁酸酯之类的混合脂肪酸酯。

[0053] 另外,即便是以往已知的聚碳酸酯、聚砜之类的易表现双折射的聚合物,如国际公开 W000/26705 号说明书中记载的那样,如果通过修饰分子来控制双折射的表现性,则在本发明中也可以作为支撑体使用。

[0054] 将本发明的光学补偿薄膜作为偏振片的保护膜或相位差薄膜使用时,优选使用乙酰化度为 55.0 ~ 62.5% 的纤维素乙酸酯作为聚合物薄膜。更优选乙酰化度为 57.0 ~ 62.0%。这里,所谓的乙酰化度是指每单位质量纤维素的结合乙酸量。乙酰化度根据 ASTM: D-817-91(纤维素乙酸酯等的试验法)中的乙酰化度的测定和计算求得。

[0055] 纤维素乙酸酯的粘度平均聚合度(DP)优选大于等于 250,更优选大于等于 290。另外,纤维素乙酸酯优选利用凝胶渗透色谱得到的 M_w/M_n (M_w 为重均分子量、 M_n 为数均分子量)的分子量分布狭窄。作为具体的 M_w/M_n 的值,优选为 1.0 ~ 4.0,更优选为 1.0 ~ 1.65,最优选为 1.0 ~ 1.6。

[0056] 纤维素乙酸酯中,纤维素的 2 位、3 位和 6 位的羟基不被均等取代,6 位的取代度有变小的倾向。作为支撑体使用的聚合物薄膜,优选纤维素的 6 位取代度与 2 位、3 位相比为同等程度、或者多于 2 位、3 位取代度。6 位取代度占 2 位、3 位和 6 位的取代度总量的比例优选为 30 ~ 40%,更优选为 31 ~ 40%,最优选为 32 ~ 40%。优选 6 位的取代度大于等于 0.88。另外,各位置的取代度可以通过 NMR 测定。

[0057] 6 位取代度高的纤维素乙酸酯可以参照日本特开平 11-5851 号公报的段落号 0043 ~ 0044 中记载的合成例 1、段落号 0048 ~ 0049 中记载的合成例 2、段落号 0051 ~ 0052 中记载的合成例 3 的方法合成。

[0058] 支撑体的 R_e 延迟值和 R_{th} 延迟值分别用下述式 (I) 和 (II) 定义。

[0059] 式 (I) $R_e = (n_x - n_y) \times d$

[0060] 式 (II) $R_{th} = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$

[0061] 在式 (I) 和 (II) 中, n_x 为支撑体的面内滞相轴方向(折射率成为最大的方向)的折射率、 n_y 是支撑体的面内进相轴方向(折射率成为最小的方向)的折射率、 n_z 为支撑体厚度方向的折射率、 d 是单位设为 nm 的薄膜厚度。

[0062] 本发明中所用支撑体的 R_{th} 延迟值(测定波长 $\lambda = 590\text{nm}$) 优选为 40nm ~ 400nm,

Re 延迟值 (测定波长 $\lambda = 590\text{nm}$) 优选为 $0 \sim 70\text{nm}$ 。

[0063] 将 2 张使用纤维素乙酸酯薄膜作为支撑体的本发明的光学补偿薄膜组装在液晶显示装置中时,上述纤维素乙酸酯薄膜的 Rth 延迟值优选为 $40 \sim 250\text{nm}$ 。另一方面,将 1 张使用纤维素乙酸酯薄膜作为支撑体的本发明的光学补偿薄膜组装在液晶显示装置中时,上述纤维素乙酸酯薄膜的 Rth 延迟值为 $150 \sim 400\text{nm}$ 。

[0064] 另外,纤维素乙酸酯薄膜的双折射率 (Re 延迟值除以厚度的值) 优选为 $0.00025 \sim 0.00088$ 。另外,纤维素乙酸酯薄膜厚度方向的双折射率 (Rth 延迟值除以厚度的值) 优选为 $0.00088 \sim 0.005$ 。

[0065] 在支撑体中使用纤维素乙酸酯薄膜时,优选在薄膜中含有延迟提高剂,关于优选化合物例及其制造方法,记载在日本特开 2000-154261 号公报和日本特开 2000-111914 号公报中。

[0066] 《光学各向异性层》

[0067] 本发明的光学补偿薄膜具有至少一层由聚合性液晶化合物形成的光学各向异性层。上述光学各向异性层可以直接形成在支撑体的表面上,但更优选在支撑体上形成取向膜、在该取向膜上形成上述光学各向异性层。

[0068] 作为在光学各向异性层的形成中使用的液晶化合物,可以举出棒状液晶化合物和圆盘型液晶化合物。棒状液晶化合物和圆盘型液晶化合物可以是高分子液晶也可以是低分子液晶,而且还包括低分子液晶交联而不显示液晶性的化合物。

[0069] 《棒状液晶化合物》

[0070] 作为可以在本发明中使用的棒状液晶化合物,优选使用甲亚胺类、氧化偶氮类、氰基联苯类、氰基苯酯类、安息香酸酯类、环己羧酸苯酯类、氰基苯基环己烷类、氰基取代苯基嘧啶类、烷氧基取代苯基嘧啶类、苯基二噁烷类、二苯乙炔类和链烯基环己基苯并硝基类。另外,在棒状液晶化合物中还含有金属络合物。另外,还可以使用在重复单元中含有棒状液晶化合物的液晶聚合物。换言之,棒状液晶化合物可以与 (液晶) 聚合物结合。

[0071] 对于棒状液晶化合物,在季刊化学总说第 22 卷液晶化学 (1994) 日本化学会编的第 4 章、第 7 章和第 11 章以及液晶装置手册日本学术振兴会第 142 委员会编的第 3 章中有所记载。

[0072] 本发明中使用的棒状液晶化合物的双折射率优选在 $0.001 \sim 0.7$ 范围内。

[0073] 棒状液晶化合物为了固定其取向状态,具有聚合性基团。聚合性基团优选为不饱和和聚合性基团或环氧基,更优选为不饱和聚合性基团,最优选为烯属不饱和聚合性基团。

[0074] 《圆盘型液晶化合物》

[0075] 在圆盘型液晶化合物中含有在 C. Destrade 等的研究报告、Mol. Cryst. 71 卷、111 页 (1981 年) 中记载的苯衍生物,在 C. Destrade 等的研究报告、Mol. Cryst. 122 卷、141 页 (1985 年)、Physics Lett, A, 78 卷、82 页 (1990) 中记载的三聚茚 (truxene) 衍生物, B. Kohne 等的研究报告、Angew. Chem. 96 卷、70 页 (1984 年) 中记载的环己烷衍生物及 J. M. Lehn 等的研究报告、J. Chem. Commun., 1794 页 (1985 年)、J. Zhang 等的研究报告、J. Am. Chem. Soc. 116 卷、2655 页 (1994 年) 中记载的氮杂冠 (aza-crown) 类、苯基乙炔类大环。

[0076] 在上述圆盘型液晶化合物中还可以含有相对于分子中心的母核,直链的烷基、烷

氧基或取代苯酰氧基作为母核侧链取代为放射线状的结构并显示液晶性的化合物。分子或分子的集合体优选为具有旋转对称性、可以赋予一定取向的化合物。

[0077] 由圆盘型液晶化合物形成光学各向异性层时,最终含有在光学各向异性层中的化合物已经没有显示液晶性的必要。例如,当低分子的圆盘型液晶化合物具有通过热或光发生反应的基团,通过热或光该基团发生反应,聚合或交联、从而高分子量化,由此形成光学各向异性层时等,含有在光学各向异性层中的化合物可以已经失去液晶性。圆盘型液晶化合物的优选例记载在日本特开平 8-50206 号公报中。另外,对于圆盘型液晶化合物的聚合,记载在日本特开平 8-27284 号公报中。

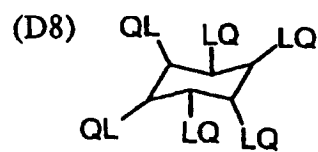
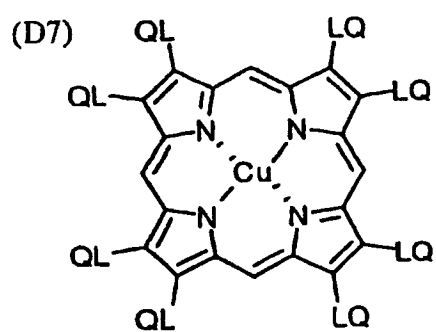
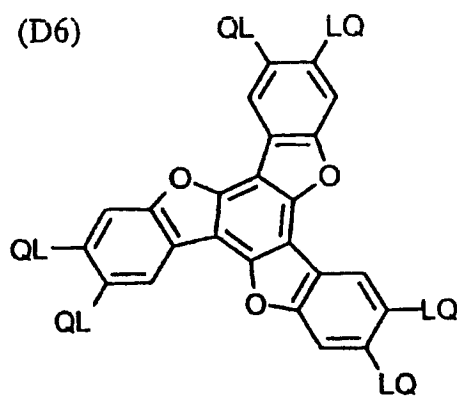
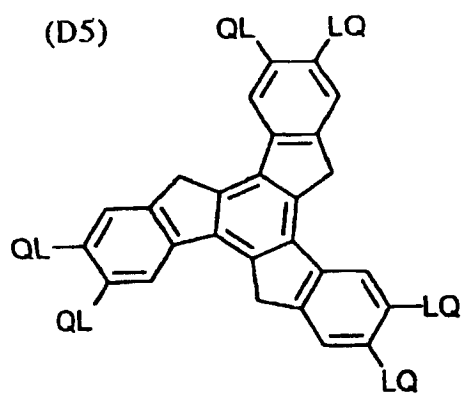
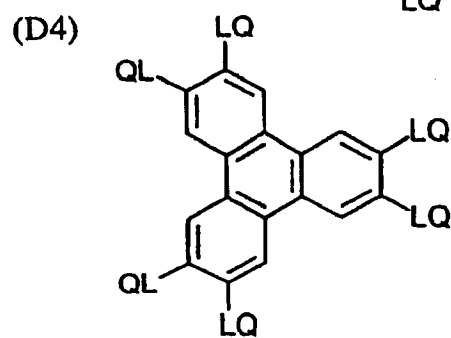
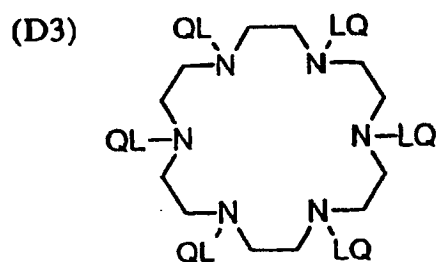
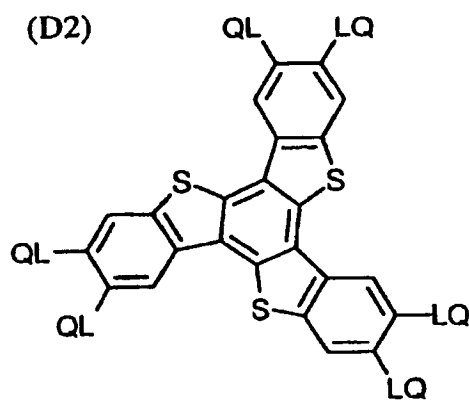
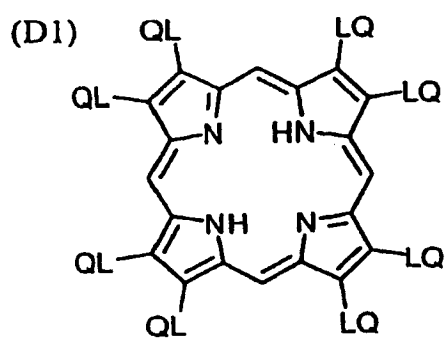
[0078] 为了通过聚合圆盘型液晶化合物进行固定,需要在圆盘型液晶化合物的圆盘状中心上结合聚合性基团作为取代基。但是,如果使聚合性基团直接结合于圆盘状中心,很难在聚合反应中保持取向状态。所以,在圆盘状中心和聚合性基团之间导入连接基团。因此,具有聚合性基团的圆盘型液晶化合物优选为以下述式 (III) 所示的化合物。

[0079] 式 (III)
$$D(-L-Q)_n$$

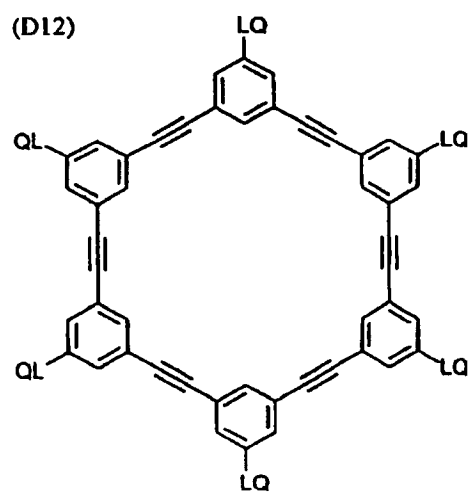
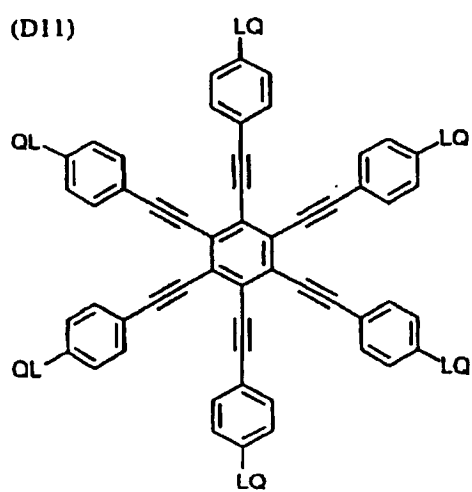
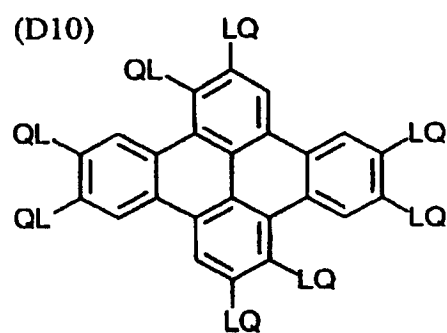
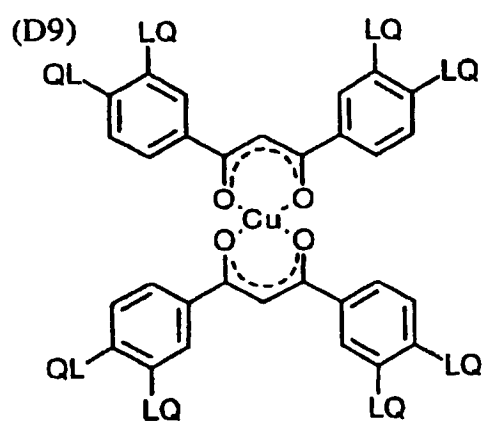
[0080] 式 (III) 中,D 为圆盘状中心,L 为二价的连接基团、Q 为聚合性基团、n 为 4 ~ 12 的整数。

[0081] 圆盘状中心 (D) 的例子如下所示。以下各例中,LQ(或 QL) 表示二价连接基团 (L) 和聚合性基团 (Q) 的组合。

[0082]

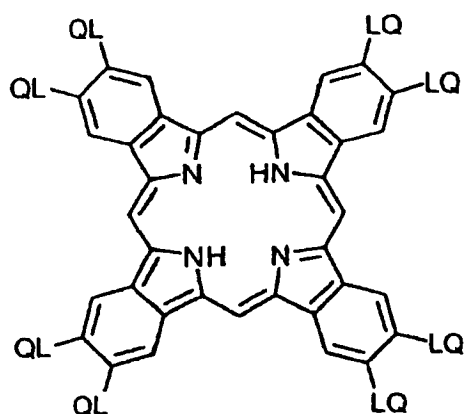


[0083]

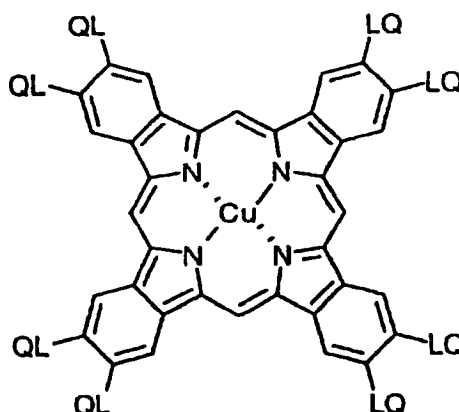


[0084]

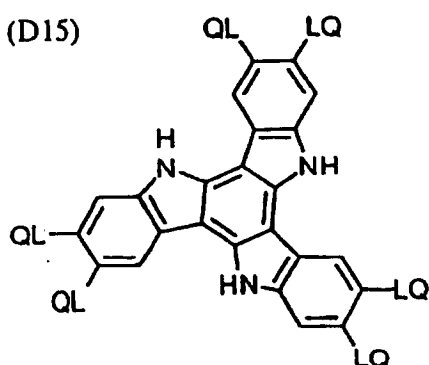
(D13)



(D14)



(D15)



[0085] 式(III)中,二价的连接基团(L)优选为选自亚烷基、亚链烯基、亚芳基、-CO-、-NH-、-O-、-S-以及它们的组合中的二价连接基团。二价的连接基团(L)更优选为组合至少2个选自亚烷基、亚芳基、-CO-、-NH-、-O-和-S-中的二价基团而成的二价连接基团。二价连接基团(L)最优选为组合至少2个选自亚烷基、亚芳基、-CO-和-O-中的二价基团而成的二价连接基团。上述亚烷基的碳原子数优选为1~12。上述亚链烯基的碳原子数优选为2~12。上述亚芳基的碳原子数优选为6~10。

[0086] 二价的连接基团(L)的例子如下所示。左侧结合于圆盘状中心(D)、右侧结合于聚合性基团(Q)。AL表示亚烷基或亚链烯基、AR表示亚芳基。另外,亚烷基、亚链烯基和亚芳基可有取代基(例如烷基)。

[0087] L1 : -AL-CO-O-AL-

[0088] L2 : -AL-CO-O-AL-O-

[0089] L3 : -AL-CO-O-AL-O-AL-

[0090] L4 : -AL-CO-O-AL-O-CO-

[0091] L5 : -CO-AR-O-AL-

[0092] L6 : -CO-AR-O-AL-O-

[0093] L7 : -CO-AR-O-AL-O-CO-

[0094] L8 : -CO-NH-AL-

[0095] L9 : -NH-AL-O-

[0096] L10 : -NH-AL-O-CO-

[0097] L11 : -O-AL-

- [0098] L12 : -O-AL-O-
[0099] L13 : -O-AL-O-CO-
[0100] L14 : -O-AL-O-CO-NH-AL-
[0101] L15 : -O-AL-S-AL-
[0102] L16 : -O-CO-AR-O-AL-CO-
[0103] L17 : -O-CO-AR-O-AL-O-CO-
[0104] L18 : -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-
[0105] L19 : -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-
[0106] L20 : -S-AL-
[0107] L21 : -S-AL-O-
[0108] L22 : -S-AL-O-CO-
[0109] L23 : -S-AL-S-AL-
[0110] L24 : -S-AR-AL-

[0111] 式 (III) 的聚合性基团 (Q) 根据聚合反应的种类而决定。聚合性基团 (Q) 优选为不饱和聚合性基团或环氧基,更优选为不饱和聚合性基团,最优选为烯属不饱和聚合性基团。

[0112] 式 (III) 中, n 为 4 ~ 12 的整数。具体的数字根据圆盘状中心 (D) 的种类而决定。另外,多个 L 和 Q 的组合虽可不同,但优选相同。

[0113] 关于光学各向异性层中的液晶化合物的取向,按照光学各向异性层的液晶化合物分子对称轴相对于例如长度方向的平均方向成为 $43^\circ \sim 47^\circ$ 的方式进行取向。

[0114] 混合取向中,液晶化合物的分子对称轴和支撑体面的角度在光学各向异性层的深度方向上且随着距离支撑体面距离的增加而增加或减少。优选角度随着距离的增加而减少。而且,作为角度的变化,可以是连续增加、连续减少、间歇增加、间歇减少、含有连续增加和连续减少的变化、或者含有增加和减少的间歇变化。间歇变化包括在厚度方向的途中倾斜角不变化的区域。

[0115] 角度即便含有角度不变化的区域,只要作为整体增加或减少即可。优选角度连续地变化。

[0116] 液晶化合物的分子对称轴的平均方向一般可以通过选择液晶化合物或取向膜的材料、或者通过选择摩擦处理方法来进行调整。另外,表面侧(空气侧)的液晶化合物的分子对称轴方向通常可以通过选择液晶化合物或与液晶化合物一起使用的添加剂的种类进行调整。作为与液晶化合物一起使用的添加剂的例子,可以举出增塑剂、表面活性剂、聚合性单体和聚合物等。分子对称轴的取向方向的变化程度也与上述相同,可以通过选择液晶化合物和添加剂进行调整。特别是关于表面活性剂,优选兼具后述的涂布液的表面张力控制。

[0117] 与液晶化合物一起使用的增塑剂、表面活性剂和聚合性单体优选具有与液晶化合物的相容性、赋予液晶化合物的倾斜角变化或者不阻碍取向。优选为聚合性单体(例如具有乙烯基、乙烯氧基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基的化合物)。上述化合物的添加量相对于液晶化合物通常在 1 ~ 50 质量%的范围内、优选在 5 ~ 30 质量%的范围内。另外,通过混合聚合性的反应性官能团数大于等于 4 的单体进行使用,能够提高取向膜和光学各向异性层

之间的密合性。

[0118] 使用圆盘型液晶化合物作为液晶化合物时,优选使用与圆盘型液晶化合物具有某种程度的相容性、并对圆盘型液晶化合物赋予倾斜角变化的聚合物。

[0119] 作为聚合物的例子,可以举出纤维素酯。作为纤维素酯的优选例子,可以举出纤维素乙酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯、羟丙基纤维素和纤维素乙酸酯丁酸酯。为了不阻碍圆盘型液晶化合物的取向,上述聚合物的添加量相对于圆盘型液晶化合物优选在 0.1 ~ 10 质量% 的范围内、更优选为 0.1 ~ 8 质量% 的范围内、进一步优选为 0.1 ~ 5 质量% 的范围内。

[0120] 圆盘型液晶化合物的圆盘型向列液晶相 - 固相转化温度优选为 70 ~ 300℃、进一步优选为 70 ~ 170℃。

[0121] 优选在取向固定时的温度小于等于圆盘型向列液晶相 - 固相转化温度的温度下进行。

[0122] 对于取向固定后的后加热在下面进行说明。

[0123] 本发明中,光学各向异性层的厚度优选为 0.1 ~ 20 μm 、更优选为 0.5 ~ 15 μm 、最优选为 1 ~ 10 μm 。

[0124] 《取向膜》

[0125] 本发明的光学补偿薄膜优选在支撑体和光学各向异性层之间具有取向膜。

[0126] 本发明中,上述取向膜优选是由交联的聚合物构成的层。在取向膜中使用的聚合物可以使用本身能够交联的聚合物或者通过交联剂交联的聚合物的任一种。上述取向膜可如下形成,即通过光、热或 pH 值变化等使具有官能团的聚合物或在聚合物中导入有官能团的物质在聚合物之间发生反应而形成,或者使用作为反应活性高的化合物的交联剂在聚合物之间导入来自于交联剂的结合基团,并将聚合物之间交联而形成。

[0127] 由交联的聚合物构成的取向膜通常可以通过将含有上述聚合物或者聚合物与交联剂的混合物的涂布液涂布在支撑体上后进行加热等而形成。

[0128] 在后述的摩擦工序中,为了抑制取向膜的发生,优选预先提高交联度。将从 1 中减去交联后残存的交联剂量 (M_a) 相对于添加到上述涂布液中的交联剂量 (M_b) 的比例 (M_a/M_b) 后得到的值 ($1 - (M_a/M_b)$) 定义为交联度时,交联度优选为 50% ~ 100%、更优选为 65% ~ 100%、最优选为 75% ~ 100%。

[0129] 本发明中,用于上述取向膜中的聚合物可以使用本身能够交联的聚合物或者通过交联剂交联的聚合物的任一种。当然还可以使用具有两种功能的聚合物。作为上述聚合物的例子,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、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、醋酸乙烯 / 氯乙烯共聚物、乙烯 / 醋酸乙烯共聚物、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯等聚合物和硅烷偶联剂等化合物。作为优选的聚合物例子,可以举出聚 (N- 羟甲基丙烯酰胺)、羧甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇和改性聚乙烯醇等水溶性聚合物,更优选为明胶、聚乙烯醇和改性聚乙烯醇,特别优选聚乙烯醇和改性聚乙烯醇。

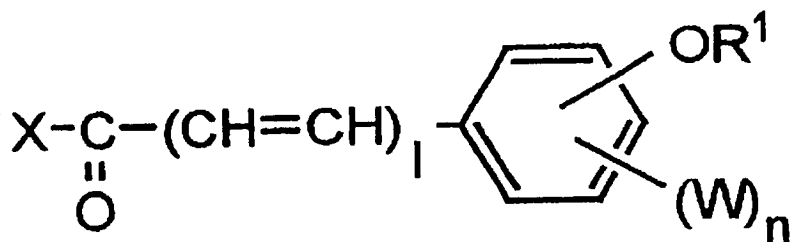
[0130] 在上述聚合物中,优选聚乙烯醇或改性聚乙烯醇。作为聚乙烯醇,例如皂化度为 70 ~ 100%、通常为 80 ~ 100%、更优选为 85 ~ 95%。作为聚合度,优选为 100 ~ 3000 的范围。作为改性聚乙烯醇,可以举出共聚改性的聚乙烯醇 (导入例如 COONa 、 $\text{Si}(\text{OX})_3$ 、

N(CH₃)₃·Cl、C₉H₉COO、SO₃、Na、C₁₂H₂₅ 等作为改性基团)、通过链转移改性了的聚乙烯醇(导入例如 COONa、SH、C₁₂H₂₅ 等作为改性基团)、通过嵌段聚合改性了的聚乙烯醇(导入例如 COOH、CONH₂、COOR、C₆H₅ 等作为改性基团)等聚乙烯醇的改性物。作为聚合度,优选为 100 ~ 3000 的范围。其中,优选皂化度为 80 ~ 100% 的未改性或改性聚乙烯醇,更优选皂化度为 85 ~ 95% 的未改性或烷基硫代改性聚乙烯醇。

[0131] 作为在取向膜中使用的改性聚乙烯醇,优选为以下述通式(1)所示的化合物和聚乙烯醇的反应物。

[0132] 通式(1)

[0133]

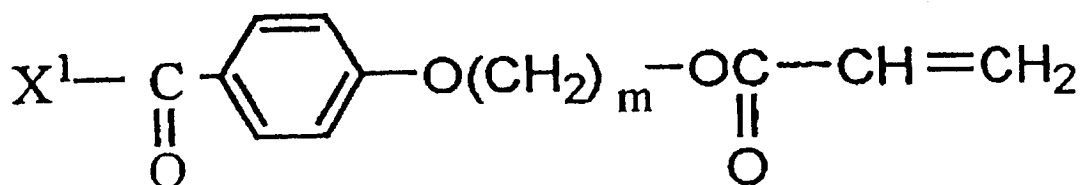


[0134] R¹ 表示无取代的烷基、或者被丙烯酰基、甲基丙烯酰基或环氧基取代的烷基, W 表示卤原子、烷基或烷氧基, X 表示用于形成活性酯、酸酐或酸卤化物所必要的原子组, 1 表示 0 或 1, n 表示 0 ~ 4 的整数。

[0135] 另外,作为在取向膜中使用的改性聚乙烯醇,也优选以下述通式(2)所示的化合物和聚乙烯醇的反应物。

[0136] 通式(2)

[0137]



[0138] X¹ 表示用于形成活性酯、酸酐或酸卤化物所必要的原子组, m 表示 2 ~ 24 的整数。

[0139] 作为用于与由上述通式(1)和通式(2)所示的化合物发生反应的聚乙烯醇,可以举出上述未改性的聚乙烯醇和上述共聚改性了的聚合物、即通过链转移改性了的聚合物,利用嵌段聚合而改性了的聚合物等聚乙烯醇的改性物。作为上述特定的改性聚乙烯醇的优选例子,在日本特开平 8-338913 号公报中有详细记载。

[0140] 在取向膜中使用聚乙烯醇等亲水性聚合物时,从硬膜度的观点出发,优选控制含水率,优选为 0.4% ~ 2.5%,更优选为 0.6% ~ 1.6%。含水率可以使用市售的卡尔-费希尔法的水分率测定器进行测定。

[0141] 另外,取向膜优选为小于等于 10 μm 的厚度。

[0142] 接着,说明本发明的光学补偿薄膜的制造方法。

[0143] [光学补偿薄膜的制造方法]

[0144] 本发明的光学补偿薄膜制造方法由例如下述(1) ~ (4)的工序构成:

[0145] (1) 对支撑体的表面或形成在支撑体上的取向膜的表面实施摩擦处理的工序;

[0146] (2) 在经上述摩擦处理的支撑体或取向膜表面上涂布含有聚合性液晶化合物的涂

布液,形成液晶化合物层的工序;

[0147] (3) 在干燥上述液晶化合物层的同时或干燥后,在大于等于液晶转化温度的温度下使液晶化合物取向并固定其取向,从而形成光学各向异性层的工序;

[0148] (4) 固定上述液晶化合物的取向后,进一步加热上述光学各向异性层的工序。上述工序可连续进行。

[0149] 本发明的制造方法中,在上述(3)工序中的取向之间,吹向上述摩擦处理的摩擦方向以外方向的上述液晶化合物层表面的膜面风速优选满足下述数学式(1)。

[0150] 数学式(1) $0.1 < V < 5.0 \times 10^{-3} \times \eta$

[0151] 式中,V表示液晶化合物层表面的膜面风速(m/sec)、 η 表示在液晶化合物取向温度下的液晶化合物层的粘度(cp)。

[0152] 另外,膜面速度V优选为 $0.1 \sim 2.5 \times 10^{-3} \times \eta$ 。

[0153] 根据本发明的制造方法,由于控制了吹向上述液晶化合物层表面的风的风速和方向,因此能够连续且稳定地制造光学各向异性层中液晶化合物分子对称轴的平均方向相对于所需方向基本上为 0° ,即优选为 $-2^\circ \sim 2^\circ$ 、更优选为 $-1^\circ \sim 1^\circ$ 的光学补偿薄膜,适于大量生产。

[0154] 将光学补偿薄膜使用在液晶显示装置、特别是OCB模式的液晶显示装置中时,光学各向异性层中的液晶化合物分子对称轴的平均方向与支撑体的面内滞相轴基本为 45° ,即优选为 $43^\circ \sim 47^\circ$ 、更优选为 $44^\circ \sim 46^\circ$,这在发挥优异的光学补偿性能方面是优选的。如上所述,根据本发明的制造方法,由于能够按照使上述分子对称轴的平均方向与所需方向一致的方式制造,因此能够容易地使上述分子对称轴的平均方向与支撑体的面内滞相轴所成的角在上述范围内。

[0155] 另外,在支撑体为长条形的聚合物薄膜时,通常支撑体的面内滞相轴与长度方向一致。

[0156] 本发明的制造方法也适用于制造辊状光学补偿薄膜。即,通过连续进行下述工序,能够连续且稳定地制造辊状的光学补偿薄膜:

[0157] (1) 对在长度方向上搬送的长条形支撑体的表面或形成在支撑体上的取向膜的表面实施摩擦处理的工序;

[0158] (2) 在经上述摩擦处理的支撑体或取向膜表面上涂布含有聚合性液晶化合物的涂布液,形成液晶化合物层的工序;

[0159] (3) 在干燥上述液晶化合物层的同时或干燥后,在大于等于液晶转化温度的温度下使液晶化合物取向并固定其取向,从而形成光学各向异性层的工序;

[0160] (4) 固定上述液晶化合物的取向后,进一步加热上述光学各向异性层的工序;

[0161] (5) 将形成了上述光学各向异性层的长条形层叠体进行卷绕的工序。

[0162] 另外,本发明的制造方法还可以含有下述工序:

[0163] 1) 可在上述(3)的工序中,通过连续地光照射涂布层来聚合聚合性液晶化合物,使其固化并固定在取向状态后,连续进行上述(4)的工序;和/或

[0164] 2) 在上述(1)的工序中,在将上述支撑体或取向膜的表面除尘时,同时使用摩擦辊进行摩擦处理,和/或可在上述(2)的工序前,实施将经摩擦处理的上述支撑体或上述取向膜的表面进行除尘的工序;和/或

[0165] 3) 在上述 (5) 工序之前,通过连续测定形成的光学各向异性层的光学特性来进行检查的检查工序。

[0166] 这些各工序的详细内容记载在日本特开平 9-73081 号公报中。

[0167] 以下,说明各工序。

[0168] 《(1) 的工序》

[0169] 上述 (1) 工序中,对支撑体的表面或形成在支撑体上的取向膜的表面实施摩擦处理。

[0170] 摩擦处理优选通过摩擦辊进行。从处理适应性和寿命的观点出发,所用摩擦辊的直径优选为 100mm ~ 500mm,更优选为 200mm ~ 400mm。摩擦辊的宽度必须宽于支撑体的宽度,优选为大于等于薄膜宽度 $\times \sqrt{2}$ 。从发尘的观点出发,摩擦辊的转速优选设定在较低,也取决于液晶化合物的取向性,优选为 100rpm ~ 1000rpm、更优选为 250rpm ~ 850rpm。

[0171] 即便摩擦辊的转速低,为了维持液晶化合物的取向性,优选加热摩擦时的支撑体或取向膜。加热温度为支撑体或取向膜表面的膜面温度,优选为 (材料的 $T_g - 50^\circ\text{C}$) ~ (材料的 $T_g + 50^\circ\text{C}$)。使用由聚乙烯醇构成的取向膜时,优选控制摩擦的环境湿度,作为 25°C 的相对湿度,优选为 25% RH ~ 70% RH、更优选为 30% RH ~ 60% RH、最优选为 35% RH ~ 55% RH。

[0172] 制造的光学补偿薄膜不是辊状时,从生产率方面出发,也优选一边搬送支撑体一边进行摩擦处理。

[0173] 支撑体的搬送速度,从生产率的观点和液晶取向性的观点出发,优选为 10m/分 ~ 100m/分,更优选为 15m/分 ~ 80m/分。搬送可以使用以往用于薄膜搬送的各种装置进行,搬送方式没有特别限制。

[0174] 另外,取向膜可如下制作,即将在水和 / 或有机溶剂等中溶解有上述聚乙烯醇等材料的涂布液涂布在支撑体的表面上并进行干燥而制得。取向膜的制作可以在上述一系列工序前进行,也可在搬送的支撑体的表面上连续地制作取向膜。

[0175] 《(2) 的工序》

[0176] 在上述 (2) 的工序中,将含有液晶化合物的涂布液 (以下也称为光学各向异性层形成用的涂布液) 涂布在上述摩擦处理面上。作为在光学各向异性层形成用的涂布液制备中使用的溶剂,优选使用有机溶剂。有机溶剂的例子包括酰胺 (例如 N,N-二甲基甲酰胺)、亚砷 (例如二甲基亚砷)、杂环化合物 (例如吡啶)、烃 (例如苯、己烷)、烷基卤化物 (例如氯仿、二氯甲烷、四氯乙烷)、酯 (例如乙酸甲酯、乙酸丁酯)、酮 (例如丙酮、甲乙酮)、醚 (例如四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷)。优选烷基卤化物和酮。也可以并用两种或更多种有机溶剂。

[0177] 为了制作均匀性高的光学各向异性层,光学各向异性层形成用的涂布液的表面张力优选小于等于 25mN/m、更优选小于等于 22mN/m。

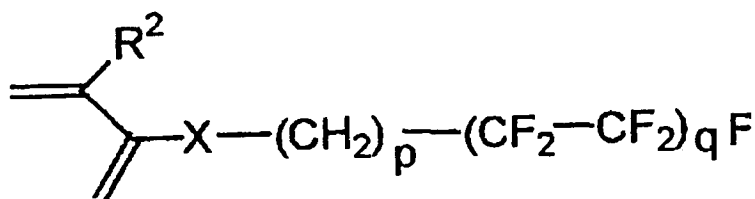
[0178] 为了实现该低表面张力,优选在光学各向异性层形成用涂布液中含有表面活性剂或氟化合物、特别是具有与下述 (1) 的单体相当的重复单元和与下述 (2) 的单体相当的重复单元的含氟代脂肪族基团共聚物等氟类聚合物。

[0179] (1) 以下述通式 (3) 所示的含氟代脂肪族基团单体

[0180] (2) 聚 (氧化烯) 丙烯酸酯和 / 或聚 (氧化烯) 甲基丙烯酸酯

[0181] 通式 (3)

[0182]



[0183] 上述通式 (3) 中, R^2 表示氢原子或甲基、X 表示氧原子、硫原子或 $-\text{N}(\text{R}^3)-$, p 表示 1 ~ 6 的整数、q 表示 2 或 3 的整数。 R^3 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。

[0184] 在光学各向异性层形成用的涂布液中添加的上述氟类聚合物的重均分子量优选为 3000 ~ 100,000, 更优选为 6,000 ~ 80,000。另外, 上述氟类聚合物的添加量相对于以液晶化合物为主的涂布液组合物 (除了溶剂以外的涂布成分) 优选为 0.005 ~ 8 质量%、更优选为 0.01 ~ 1 质量%、进一步优选为 0.05 ~ 0.5 质量%。上述氟类聚合物的添加量小于 0.005 质量%, 则效果不充分, 多于 8 质量%, 则涂膜的干燥变得不能充分进行, 对作为光学补偿薄膜的性能 (例如延迟的均匀性等) 产生不良影响。

[0185] 上述光学各向异性层形成用的涂布液对摩擦处理面的涂布可以通过公知方法 (例如钢丝刮棒式涂布法、挤出涂布法、直接凹版涂布法、逆向凹版涂布法、干式涂布法) 实施。涂布量可以根据光学各向异性层的所需厚度进行适当决定。

[0186] 《(3) 的工序》

[0187] 上述 (3) 的工序中, 通过从由涂布的上述涂布液构成的液晶化合物层固定液晶化合物的取向而形成光学各向异性层。即, 在干燥涂布的上述涂布液的同时或干燥之后, 在大于等于液晶转化温度的温度下使上述涂布液的液晶化合物取向, 固定其取向制作光学各向异性层。液晶化合物通过聚合反应成为所需取向。干燥温度可以考虑涂布液中所用溶剂的沸点以及支撑体和取向膜的材料而决定。液晶化合物的取向温度可以根据所用液晶化合物的液晶相 - 固相转化温度而决定。使用圆盘型液晶化合物作为液晶化合物时, 取向温度优选为 70 ~ 300°C, 更优选为 70 ~ 170°C。

[0188] 另外, 液晶化合物为液晶状态时, 液晶化合物层的粘度优选为 10cp ~ 10000cp, 更优选为 100cp ~ 1000cp。粘度过低, 则易受到取向时风的影响, 为了连续生产必需非常高精度的风速 / 风向控制。另一方面, 粘度过高, 则难以受到风的影响, 液晶的取向变慢, 生产率变得非常差。

[0189] 液晶化合物层的粘度可以根据液晶化合物的分子结构进行适当控制。另外, 优选使用通过适量使用上述添加剂 (特别是纤维素类聚合物等) 和凝胶化剂等来调整到所需粘度的方法。

[0190] 加热可以通过送入规定温度的暖风或者通过搬送到维持在规定温度的加热室内进行实施。

[0191] 控制此时的暖风的风速和方向, 以使吹到液晶化合物层上的摩擦方向以外的风速符合上述数学式 (1)。

[0192] 维持取向的液晶化合物的取向状态并进行固定, 从而形成光学各向异性层时的液晶化合物的固定通过聚合反应实施。在聚合反应中包括使用热聚合引发剂的热聚合反应和使用光聚合引发剂的光聚合反应。优选光聚合反应。

[0193] 在光聚合引发剂的例子中包括 α -巯基化合物（美国专利 2367661 号、美国专利 2367670 号的各说明书记载）、偶姻醚（美国专利 24478828 号说明书记载）、 α -烃取代芳香族偶姻化合物（美国专利 2722512 号说明书记载）、多核醌化合物（美国专利 3046127 号、美国专利 2951758 号的各说明书记载）、三芳基咪唑二聚物和对-氨基苯基酮的组合（美国专利 3549367 号说明书记载）、吡啶和吩噻化合物（日本特开昭 60-105667 号公报、美国专利 4239850 号说明书记载）和噁二唑化合物（美国专利 4212970 号说明书记载）。

[0194] 光聚合引发剂的用量优选在涂布液的固体成分的 0.01 ~ 20 质量% 的范围内，更优选在 0.5 ~ 5 质量% 的范围内。

[0195] 用于使液晶化合物的聚合进行并固定的光照射优选使用紫外线。照射能量优选在 $20\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围内、更优选在 $20 \sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围、进一步优选在 $100 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围。另外，为了促进光聚合反应，还可以在加热条件下实施光照射。光照射可以通过使涂布了光学各向异性层形成用涂布液的支撑体通过在上下和左右任一位置上配置有大于等于 1 个光源的搬送通路而实施。

[0196] 《(4) 的工序》

[0197] 上述 (4) 的工序是在固定液晶化合物的取向后，进一步加热上述光学各向异性层的工序。

[0198] 在 (4) 的工序中，加热温度为 $40^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、进一步优选为 $50^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 。上限温度优选小于等于所用支撑体的玻璃转化温度。

[0199] 另外，加热时间优选在 5 秒 ~ 3000 秒之间进行，更优选 10 秒 ~ 2800 秒。并且，从取向固定至后加热的时间越短越有效，优选在 0.1 秒 ~ 6000 秒之间进行。但是，由于即便加热经过大于等于上述时间的薄膜，也能看到某种程度的效果，因此没有特别限制。

[0200] 本发明人发现，通过固定化后的后加热，显著提高了聚合性液晶层的强度、或者该液晶层和取向膜之间的密合力。主要因素还未正确地分析出来，但推测在取向固定化时产生的自由基在后加热时活化，即便在该液晶层的取向被固定后也进行聚合反应。对于这些主要因素，本发明人在不久的将来应该可以了解。

[0201] 加热温度小于 40°C 时，则该液晶层的强度和与取向膜的密合力提高不充分，超过 150°C ，则使用 T_g 比较低的支撑体时，有时诱发该支撑体的特性变化等，故不优选。另外，如果加热时间小于 5 秒，则该液晶层的强度和与取向膜的密合力提高不充分，超过 3000 秒，则从生产率的观点出发不优选。

[0202] 制造辊状的光学补偿薄膜时，接着上述 (4) 的工序进行上述 (5) 的工序。在移至上述 (5) 工序之前，也可以在上述 (4) 工序中制作的光学各向异性层上设置保护层。例如，可以将事先制作的保护层用薄膜连续地层叠在制作为长条形的光学各向异性层表面上。

[0203] 上述 (5) 的工序中，将形成了上述光学各向异性层的长条形层叠体卷绕。卷绕可以通过例如将连续搬送的具有光学各向异性层的支撑体卷入到圆筒状内芯而进行。

[0204] 由于通过上述 (5) 工序得到的光学补偿薄膜是辊形态的，因此即便在大量制造时其处理也简单。能够以原样状态进行保管和搬送。

[0205] 关于本发明制造方法的各工序的各条件、能够使用的装置等的详细内容，可以适用日本特开平 9-73081 号公报中记载的各条件、装置。

[0206] [偏振片]

[0207] 本发明的偏振片具有本发明的光学补偿薄膜和偏振膜。使用辊状光学补偿薄膜时,可以将辊状光学补偿薄膜剪切成例如矩形状等所需形状后与偏振膜粘贴,也可以与长条形偏振膜粘贴后剪切为所需形状。为辊状的光学补偿薄膜时,也可以以卷对卷方式与长条形的偏振膜粘贴,在生产率方面有利。

[0208] 本发明的偏振片不仅有偏振功能,还具有优异的光学补偿功能,而且能够容易地组装到液晶显示装置中。另外,将上述光学补偿薄膜制成偏振膜的保护膜的状态对液晶显示装置的薄型化也是有用的。

[0209] 以下,对各部件中所用材料、制作方法等的具体例进行说明。

[0210] 《偏振膜》

[0211] 本发明的偏振片中使用的偏振膜优选为以 Optiva Inc. 为代表的涂布型偏振膜、或者由粘合剂和碘或和二色性染料构成的偏振膜。上述碘和二色性染料通过在粘合剂中取向而表现偏振性能。优选碘和二色性染料沿着粘合剂分子取向或者二色性染料通过液晶那样的自我组织化而取向于一个方向。目前市售的偏振膜通常如下制作,即将拉伸的聚合物浸渍在浴槽中的碘或二色性染料的溶液中,使碘或二色性染料浸透到粘合剂中,从而制作。另外,对于市售的偏振膜,碘或二色性染料分布在距离聚合物表面 $4\mu\text{m}$ 左右处(两侧合计为 $8\mu\text{m}$ 左右),为了得到充分的偏振性能,需要至少 $10\mu\text{m}$ 的厚度。浸透度可以根据碘或二色性染料的溶液浓度、同浴槽的温度、同浸渍时间而控制。

[0212] 如上所述,粘合剂厚度的下限优选为 $10\mu\text{m}$ 。厚度的上限,从将偏振片用于液晶显示装置时产生的漏光现象的观点出发,越薄越好。目前市售的偏振片优选小于等于约 $30\mu\text{m}$ 、更优选小于等于 $25\mu\text{m}$ 、进一步优选小于等于 $20\mu\text{m}$ 。如果小于等于 $20\mu\text{m}$,则在 17 英寸的液晶显示装置中观察不到漏光现象。

[0213] 偏振膜的粘合剂可以交联。作为偏振膜的粘合剂,可以使用自身可交联的聚合物。对于具有官能团的聚合物、或者在聚合物中导入官能团而得到的聚合物,给与光、热或 pH 变化,使官能团反应,使聚合物间交联,从而能够形成偏振膜。另外,还可以通过交联剂在聚合物中导入交联结构。还可以使用作为反应活性高的化合物的交联剂在粘合剂之间导入来自于交联剂的结合基团,交联粘合剂之间,从而形成。

[0214] 交联一般如下实施,即将含有可交联聚合物或聚合物与交联剂的混合物的涂布液涂布在透明支撑体上后进行加热而实施。由于只要在最终商品阶段能够确保持久性即可,因此交联处理可以在得到最终偏振片之前的任何阶段进行。

[0215] 如上所述,作为偏振膜的粘合剂,可以使用本身可交联的聚合物或者通过交联剂交联的聚合物中的任一种。聚合物的例子中包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚苯乙烯、聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、聚乙烯基甲苯、氯磺化聚乙烯、硝基纤维素、氯化聚烯烃(例如聚氯乙烯)、聚酯、聚酰亚胺、聚醋酸乙烯、聚乙烯、羧甲基纤维素、聚丙烯、聚碳酸酯和它们的共聚物(例如丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/马来酰亚胺共聚物、苯乙烯/乙烯基甲苯共聚物、醋酸乙烯/氯化乙烯共聚物、乙烯/醋酸乙烯共聚物)。还可以将硅烷偶联剂作为聚合物使用。优选水溶性聚合物(例如聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、羧甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇和改性聚乙烯醇),更优选明胶、聚乙烯醇和改性聚乙烯醇,最优选聚乙烯醇和改性聚乙烯醇。

[0216] 聚乙烯醇和改性聚乙烯醇的皂化度优选为 $70\sim 100\%$,更优选为 $80\sim 100\%$,最

优选为 95 ~ 100%。聚乙烯醇的聚合度优选为 100 ~ 5000。

[0217] 改性聚乙烯醇是通过共聚改性、链转移改性或嵌段聚合改性将改性基团导入至聚乙烯醇中而得到。在共聚改性中,可以导入 COONa 、 Si(OH)_3 、 $\text{N(CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_9\text{COO}$ 、 SO_3Na 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 作为改性基团。在链转移改性中,可以导入 COONa 、 SH 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 作为改性基团。改性聚乙烯醇的聚合度优选为 100 ~ 3000。关于改性聚乙烯醇,在日本特开平 8-338913 号、日本特开平 9-152509 号和日本特开平 9-316127 号的各公报中有所记载。

[0218] 特别优选皂化度为 85 ~ 95% 的未改性聚乙烯醇和烷基硫代改性聚乙烯醇。

[0219] 聚乙烯醇和改性聚乙烯醇可以并用两种或更多种。

[0220] 关于交联剂,在美国再发行专利 23297 号说明书中有所记载,可以用于本发明。另外,还可以使用硼化合物(例如硼酸、硼砂)作为交联剂。

[0221] 粘合剂的交联剂如果多量添加则能够提高偏振膜的耐湿热性。但是,如果相对于粘合剂添加大于等于 50 质量%的交联剂,则碘或二色性染料的取向性降低。交联剂的添加量相对于粘合剂优选为 0.1 ~ 20 质量%,更优选为 0.5 ~ 15 质量%。粘合剂中即便在交联反应结束后也可以含有某种程度的未反应的交联剂。但是,残存交联剂的量在粘合剂中优选小于等于 1.0 质量%、更优选小于等于 0.5 质量%。粘合剂中含有超过 1.0 质量%的量的交联剂时,有时在持久性上会发生问题。即,将交联剂的残留量多的偏振膜组装在液晶显示装置中并长期使用、或者在高温高湿的环境下长期放置时,有时偏振度会降低。

[0222] 作为上述二色性染料,可以使用偶氮类染料、二苯乙烯类染料、吡唑啉-5-酮类染料、三苯基甲烷类染料、喹啉类染料、噁嗪类染料、噻嗪类染料或蒽醌类染料。二色性染料优选为水溶性。二色性染料优选具有亲水性取代基(例如磺基、氨基、羟基)。二色性染料的例子包括 C. I. 直接黄 12、C. I. 直接橙 39、C. I. 直接橙 72、C. I. 直接红 39、C. I. 直接红 79、C. I. 直接红 81、C. I. 直接红 83、C. I. 直接红 89、C. I. 直接紫 48、C. I. 直接蓝 67、C. I. 直接蓝 90、C. I. 直接绿 59、C. I. 酸性红 37。关于二色性染料,在日本特开平 1-161202 号、日本特开平 1-172906 号、日本特开平 1-172907 号、日本特开平 1-183602 号、日本特开平 1-248105 号、日本特开平 1-265205 号、日本特开平 7-261024 号的各公报中有所记载。

[0223] 二色性染料可以作为游离酸、或者碱金属盐、铵盐或胺盐等盐使用。通过配合两种或更多种二色性染料,能够制造具有各种色调的偏振膜。使用了在垂直相交偏振轴时呈现黑色的化合物(染料)的偏振膜、或者配合了各种二色性分子以使呈现黑色的偏振膜或偏振片的单板透射率和偏振率都优异,故优选。

[0224] 《偏振膜的制造》

[0225] 从生产率的观点出发,偏振膜优选在使粘合剂相对于偏振膜长度方向(MD 方向)倾斜 10 ~ 80 度而拉伸(拉伸法)或者摩擦(摩擦法)之后,用碘、二色性染料染色。优选按照倾斜角度与粘贴于构成 LCD 的液晶单元两侧的 2 个偏振片的透射轴与液晶单元的纵或横方向所成的角度对应的方式拉伸。通常的倾斜角度为 45°。但是,最近对于透射型、反射型和半透射型 LCD 而言,开发了未必为 45° 的装置,拉伸方向可以对应 LCD 的设计而任意调整。

[0226] 为拉伸法时,拉伸倍率优选为 2.5 ~ 30.0 倍,更优选为 3.0 ~ 10.0 倍。拉伸可以通过在空气中的干式拉伸而实施。另外,还可以以浸渍在水中的状态实施湿式拉伸。干式拉伸的拉伸倍率优选为 2.5 ~ 5.0 倍,湿式拉伸的拉伸倍率优选为 3.0 ~ 10.0 倍。拉伸工

序可以包括斜向拉伸分为数次进行。通过分为数次,即便是高倍率拉伸也能进行更加均匀的拉伸。斜向拉伸之前,可以进行横向或纵向上的若干拉伸(防止宽度方向收缩的程度)。拉伸可以通过以左右不同的工序进行双轴拉伸中的拉幅机拉伸而实施。上述双轴拉伸与在通常的薄膜制造中所进行的拉伸方法相同。在双轴拉伸中,由于通过左右不同的速度而拉伸,因此有必要使拉伸前的粘合剂薄膜的厚度左右不同。流延制膜中,通过使模具带有锥形,能够使粘合剂溶液的流量具有左右差别。

[0227] 如上所述,制造相对于偏振膜搬送方向倾斜 $10 \sim 80$ 度拉伸的粘合剂薄膜。

[0228] 摩擦法中,可以应用作为 LCD 液晶取向处理工序而广泛采用的摩擦处理方法。即,通过使用纸、金属丝网、毛毡、橡胶或尼龙、聚酯纤维在一定方向上摩擦膜的表面而得到取向。一般来说,通过使用平均植绒有长度和粗度均匀的纤维的布进行数次左右的摩擦而实施。优选使用辊本身的圆度、圆柱度、振摆(偏芯)均小于等于 $30 \mu\text{m}$ 的摩擦辊进行实施。向摩擦辊的薄膜研磨角度优选为 $0.1 \sim 90^\circ$ 。但是,如日本特开平 8-160430 号公报所记载那样,通过卷绕大于等于 360° ,也能够得到稳定的摩擦处理。

[0229] 在摩擦处理长条形薄膜时,优选利用搬送装置在一定张力的状态下以 $1 \sim 100\text{m}/\text{min}$ 的速度搬送薄膜。摩擦辊为了进行任意的摩擦角度设定,优选能够相对于薄膜行进方向在水平方向上自由旋转。优选在 $0 \sim 60^\circ$ 的范围内选择适当的摩擦角度。在液晶显示装置中使用,优选 $40 \sim 50^\circ$ 。特别优选 45° 。

[0230] 优选在偏振膜的两面上设置保护膜,优选使用本发明的光学补偿薄膜作为一面的保护膜。例如,优选按照保护膜/偏振膜/支撑体/光学各向异性层、保护膜/偏振膜/支撑体/取向膜/光学各向异性层的顺序层叠的层叠体。然而,并不限于此构成,也可以将偏振膜和光学各向异性层的表面侧粘贴。粘贴可以使用粘着剂,例如可以使用聚乙烯醇类树脂(含有用乙酰乙酰基、磺酸基、羧基、氧化烯基改性的改性聚乙烯醇)、硼化合物水溶液作为粘着剂。特别优选聚乙烯醇类树脂。

[0231] 粘着剂层的厚度优选在干燥后在 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围内,特别优选在 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0232] 另外,将本发明的偏振片用在液晶显示装置中时,优选在可视侧表面上设置防反射层,可以将该防反射层兼作偏振膜的可视侧保护层使用。从抑制液晶显示装置的视角导致的色度变化的方面出发,优选防反射层的内部雾度值(haze)大于等于 50%。作为这些优选的具体例,在日本特开 2001-33783 号公报、日本特开 2001-343646 号公报和日本特开 2002-328228 号公报中有所记载。

[0233] 为了提高液晶显示装置的对比率,优选偏振片的透射率高,还优选偏振度也高。本发明的偏振片的透射率就波长为 550nm 的光而言,优选在 30 ~ 50% 范围内,更优选在 35 ~ 50% 范围内,最优选在 40 ~ 50% 范围内。偏振度就波长为 550nm 的光而言,优选在 90 ~ 100% 范围内,更优选在 95 ~ 100% 范围内,最优选在 99 ~ 100% 范围内。

[0234] [液晶显示装置]

[0235] 本发明的光学补偿薄膜或者使用了该光学补偿薄膜的偏振片被有效利用于液晶显示装置、特别是 OCB 方式的液晶显示装置和 ECB 方式的反射型液晶显示装置。

[0236] 透射型液晶显示装置由液晶单元和配置在其两侧的两个偏振片构成。液晶单元是在两个电极基板之间载有液晶。

[0237] 光学补偿薄膜或者在液晶单元与一个偏振片之间配置一张,或者在液晶单元和两个偏振片之间配置两张。使用光学补偿薄膜作为偏振片的保护膜时,由于偏振片也兼具光学补偿薄膜的功能,因此在液晶显示装置的薄型和轻量化方面是优选的。

[0238] 液晶单元可以是 VA(垂直配向,Vertically Aligned) 模式、OCB 模式、IPS(板内切换,In-plane Switching) 模式或 TN(扭曲向列,TwistNematic) 模式。

[0239] 在 VA 模式的液晶单元中,无电压施加时,棒状液晶性分子基本垂直取向。

[0240] 在 VA 模式的液晶单元中包括:(1) 使棒状液晶性分子在无电压施加时基本垂直取向、在电压施加时基本水平取向的狭义 VA 模式的液晶单元(日本特开平 2-176625 号公报记载),(2) 为了扩大视野角,将 VA 模式多域化(MVA 模式)而得到的液晶单元(SID97、Digest of tech. Papers(预稿集)28(1997)845 记载)、(3) 使棒状液晶性分子在无电压施加时基本垂直取向、在电压施加时扭转多域取向的模式(n-ASM 模式)的液晶单元(日本液晶讨论会的预稿集 58~59(1998) 记载)和(4)SURVAIVAL 模式的液晶单元(LCD 国际 98 中发表)。

[0241] OCB 模式的液晶单元是使棒状液晶性分子在液晶单元的上部和下部基本取向于相反方向(对称地)的弯曲取向模式的液晶单元。使用了弯曲取向模式的液晶单元的液晶显示装置在美国专利 4583825 号、美国专利 5410422 号的各说明书中有所公开。为了使棒状液晶性分子在液晶单元的上部和下部对称取向,弯曲取向模式的液晶单元具有自我光学补偿功能。

[0242] 因此,该液晶模式也被称为 OCB(光学补偿弯曲,OpticallyCompensatory Bend)液晶模式。弯曲取向模式的液晶显示装置具有响应速度快的优点。

[0243] TN 模式的液晶单元在无电压施加时棒状液晶性分子基本水平取向,进而扭转至 $60 \sim 120^\circ$ 进行取向。

[0244] TN 模式的液晶单元作为彩色 TFT 液晶显示装置被最多地利用,在多数文献中均有记载。

[0245] 显示方式为 ECB(电控双折射,Electrically Controlled Birefringence)方式的液晶显示装置使用使棒状液晶分子在液晶单元上部和下部基本取向于同一方向的水平取向模式的液晶单元,是构成最早知道的液晶显示装置。

[0246] [实施例]

[0247] 以下,举出实施例更加具体地说明本发明。以下实施例中所示的材料、试剂、比例、操作等只要不脱离本发明精神即可适当变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。

[0248] [实施例 1]

[0249] OCB 用光学补偿薄膜

[0250] (光学补偿薄膜的制作)

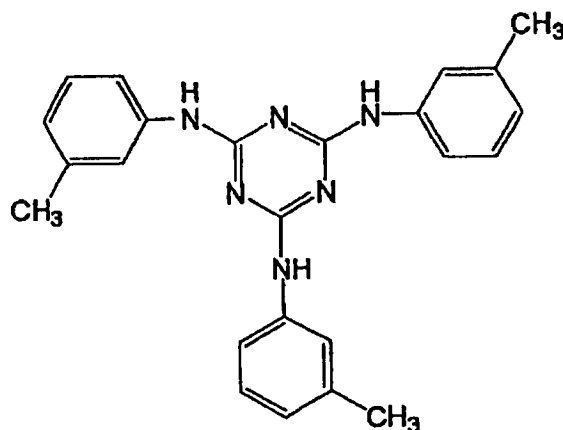
[0251] (支撑体的制作)

[0252] 将下述组合物投入到混合罐中,一边加热一边搅拌,溶解各成分,制备纤维素乙酸酯溶液。

[0253] (纤维素乙酸酯溶液组成)

[0254] 乙酰化度为 60.9%的纤维素乙酸酯 100 质量份

- [0255] 三苯基磷酸盐（增塑剂） 7.8 质量份
- [0256] 联苯二苯基磷酸盐（增塑剂） 3.9 质量份
- [0257] 二氯甲烷（第 1 溶剂） 300 质量份
- [0258] 甲醇（第 2 溶剂） 45 质量份
- [0259] 染料（住化 Finechem（株）生产 360FP） 0.0009 质量份
- [0260] 在另一混合罐中投入 16 质量份的下述延迟提高剂、80 质量份的二氯甲烷和 20 质量份的甲醇，一边加热一边搅拌，制备延迟提高剂溶液。
- [0261] 在 464 质量份的上述组成的纤维素乙酸酯溶液中混合 36 质量份的延迟提高剂溶液和 1.1 质量份的二氧化硅微粒（アイロジル生产 R972），充分搅拌制备涂料（dope）。延迟提高剂的添加量相对于 100 质量份的纤维素乙酸酯为 5.0 质量份。另外，二氧化硅微粒的添加量相对于 100 质量份的纤维素乙酸酯为 0.15 质量份。
- [0262] 延迟提高剂
- [0263]



[0264] 使用具有宽度为 2m、长度为 65m 的传送带的流延机流延所得涂料。在传送带上的膜面温度达到 40℃开始干燥 1 分钟，剥离后，以 140℃的干燥风使用拉幅机在宽度方向上拉伸 28%。之后，使用 135℃的干燥风干燥 20 分钟，制造残留溶剂量为 0.3 质量%的支撑体（PK-1）。

[0265] 所得支撑体（PK-1）的宽度为 1340mm，厚度为 92 μm。使用椭圆偏振计（M-150、日本分光（株）生产），测定波长为 590nm 的延迟值（Re）为 38nm。测定波长为 590nm 的延迟值（Rth）为 175nm。

[0266] 在制作的支撑体（PK-1）的传送带面侧上以 10cc/m² 涂布 1.0N 的氢氧化钾溶液（溶剂：水 / 异丙醇 / 丙二醇 = 69.2 质量份 / 15 质量份 / 15.8 质量份），在约 40℃的状态下保持 30 秒后，刮下碱液，用纯水水洗，用气刀将水滴削除。其后，在 100℃下干燥 15 秒。求出该 PK-1 对纯水的接触角为 42°。

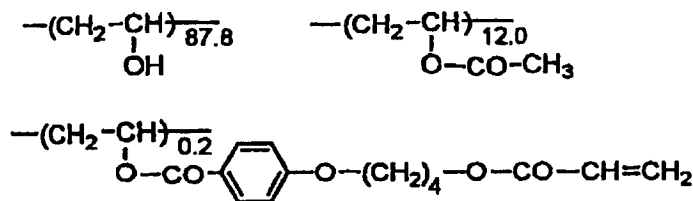
[0267] （取向膜的制作）

[0268] 在该 PK-1 上（碱处理面）使用 #16 的钢丝刮棒式涂布机以 28ml/m² 涂布下述组成的取向膜涂布液。用 60℃的暖风干燥 60 秒、再用 90℃的暖风干燥 150 秒，制作取向膜。

[0269] （取向膜涂布液组成）

- [0270] 下述改性聚乙烯醇 10 质量份
- [0271] 水 371 质量份

[0272]	甲醇	119 质量份
[0273]	戊二醛（交联剂）	0.5 质量份
[0274]	柠檬酸酯（三协化学生产 AS3）	0.35 质量份
[0275]	改性聚乙烯醇	
[0276]		



[0277] （摩擦处理）

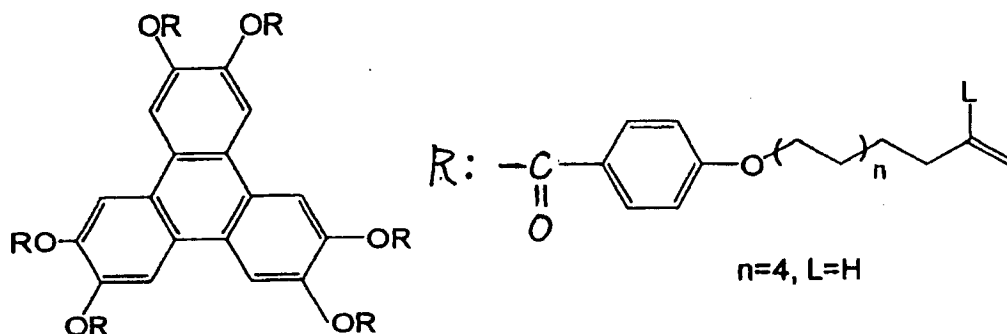
[0278] 以 20m/ 分的速度搬送 PK-1, 按照在相对于长度方向的 45° 方向上进行摩擦处理的方式来设定摩擦辊（直径为 300mm）, 以 650rpm 旋转, 对 PK-1 的取向膜设置表面实施摩擦处理。设定摩擦辊和 PK-1 的接触长度为 18mm。

[0279] （光学各向异性层的形成）

[0280] 在取向膜上, 在 102Kg 的甲乙酮中溶解了 41.01Kg 的下述圆盘型液晶化合物、4.06Kg 的环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（V#360、大阪有机化学（株）生产）、0.35Kg 的纤维素乙酸酯丁酸酯（CAB531-1、Eastman chemical 公司生产）、1.35Kg 的光聚合引发剂（イルガキユア—907、Ciba-geigy 公司生产）、0.45Kg 的敏化剂（カヤキユア—DETX、日本化药（株）生产）、0.45Kg 的柠檬酸酯（三协化学生产 AS3）的涂布液中加入 0.1Kg 的含氟代脂肪族基团共聚物（メガファック F780 大日本油墨（株）生产）, 以 391 转使 #3.0 的钢丝刮棒在与薄膜搬送方向相同的方向上旋转, 连续涂布于以 20m/ 分搬送的 PK-1 取向膜面上。

[0281] 圆盘型液晶化合物

[0282]



[0283] 以从室温开始连续加热到 100℃ 的工序使溶剂干燥, 之后在 130℃ 的干燥区域中, 按照圆盘型液晶化合物层的膜面风速与薄膜搬送方向平行且成为 2.5m/sec 的方式加热约 90 秒钟, 使圆盘型液晶化合物取向。接着, 搬送到 40℃ 的干燥区域中, 在薄膜表面温度约为 60℃ 的状态下, 通过紫外线照射装置（紫外灯: 输出功率 160W/cm、发光长 1.6m）, 照射照度为 600mW 的紫外线 4 秒钟, 进行交联反应, 将圆盘型液晶化合物固定在其取向。其后, 通过 60℃ 的区域约 1 分钟, 放冷至室温, 卷绕成圆筒状, 成为辊状的形态。这样, 制作了辊状光学

补偿薄膜 (KH-1)。

[0284] 上述圆盘型液晶化合物的液晶转化温度为 115℃, 在上述 130℃ 的干燥区域中的圆盘型液晶化合物层的膜面温度为 127℃, 此温度下的该层粘度为 695cp。粘度是使用加热型 E 型粘度测量定与该层相同组成比的液晶层 (除去溶剂) 而得到的。

[0285] 切取制作的辊状光学补偿薄膜 (KH-1) 的一部分, 作为样品使用, 测定光学特性。在波长为 546nm 处测定的光学各向异性层的 Re 延迟值为 31nm。另外, 光学各向异性层中的圆盘型液晶化合物的圆盘面和支撑体面的角度 (倾斜角) 在层的深度方向上连续变化, 平均为 28°。进而, 仅将光学各向异性层从样品上剥离, 测定光学各向异性层的分子对称轴的平均方向, 相对于光学补偿薄膜 (KH-1) 的长度方向为 45°。

[0286] 另外, 将偏振片作为正交偏振镜配置, 观察所得光学补偿薄膜的不均时, 从正面以及从法线倾斜至 60° 的方向观察时, 未检测到不均。

[0287] 另外, 圆盘型液晶层的厚度使用 Omron 公司生产的膜厚传感器 Z5FM-200 测定, 为 1.28 μm。

[0288] [比较例 1]

[0289] 与实施例 1 同样操作, 在支撑体上制作摩擦过的取向膜。

[0290] (光学各向异性层的形成)

[0291] 在该取向膜上制作与实施例 1 同样的涂布液, 以 391 转使 #3.4 的钢丝刮棒在与薄膜搬送方向相同的方向上旋转, 连续涂布于以 20m/分搬送的 PK-1 的取向膜面上。

[0292] 以从室温开始连续加热到 100℃ 的工序使溶剂干燥, 之后在 130℃ 的干燥区域, 按照圆盘型液晶化合物层的膜面风速与薄膜搬送方向平行且成为 2.5m/sec 的方式加热约 90 秒钟, 使圆盘型液晶化合物取向。接着, 搬送到 80℃ 的干燥区域中, 在薄膜表面温度约为 120℃ 的状态下, 通过紫外线照射装置 (紫外灯: 输出功率 160W/cm、发光长 1.6m), 照射照度为 600mW 的紫外线 4 秒钟, 进行交联反应, 将圆盘型液晶化合物固定在其取向上。其后, 放冷至室温, 卷绕成圆筒状, 成为辊状的形态。这样, 制作了辊状光学补偿薄膜 (KH-H1)。

[0293] 在上述 130℃ 的干燥区域中的圆盘型液晶化合物层的膜面温度为 127℃。

[0294] 切取制作的辊状光学补偿薄膜 (KH-H1) 的一部分, 作为样品使用, 测定光学特性。即, 使用自动双折射率计 (KOBRA-21ADH、王子测量机器 (株) 公司生产), 测定所制薄膜的 Re 的光入射角度依赖性, 通过减去预先测定的支撑体的影响份额, 求出仅为光学各向异性层的光学特性, 在波长为 546nm 处测定的光学各向异性层的 Re 延迟值为 33nm。另外, 光学各向异性层中的圆盘型液晶化合物的圆盘面和支撑体面的角度 (倾斜角) 在层的深度方向上连续变化, 平均为 29°。进而, 仅将光学各向异性层从样品上剥离, 测定光学各向异性层的分子对称轴的平均方向, 相对于光学补偿薄膜 (KH-H1) 的长度方向为 45°。

[0295] 另外, 将偏振片作为正交偏振镜配置, 观察所得光学补偿薄膜的不均时, 虽然在正面上看不到不均, 但从法线倾斜至 70° 的方向观察时, 检测到非常薄的光学不均 (薄膜搬送方向)。

[0296] 另外, 圆盘型液晶层的厚度使用 Omron 公司生产的膜厚传感器 Z5FM-200 测定, 为 1.45 μm。

[0297] 另外, 本说明书中, $Re(\lambda)$ 、 $Rth(\lambda)$ 分别表示波长 λ 处的面内延迟和厚度方向的延迟。 $Re(\lambda)$ 是 KOBRA21ADH (王子测量机器 (株) 生产) 在使波长为 λ nm 的光入射到薄

膜法线方向来进行测定的。 $R_{th}(\lambda)$ 是 KOBRA21ADH 根据延迟值和平均折射率的假定值以及输入的膜厚值所算出的,上述延迟值是上述 $R_e(\lambda)$ 、将面内滞相轴(利用 KOBRA21ADH 判断)作为倾斜轴(旋转轴)而从相对于薄膜法线方向倾斜 $+40^\circ$ 的方向入射波长为 λ nm 的光测定得到的延迟值、以及将面内滞相轴作为倾斜轴(旋转轴)而从相对于薄膜法线方向倾斜 -40° 的方向入射波长为 λ nm 的光测定得到的延迟值的共计 3 个方向上测定得到的。这里,平均折射率的假定值可以使用聚合物手册 (JOHN WILEY&SONS, INC)、各种光学薄膜的目录值。对于平均折射率的值还未知的,可以使用阿贝折射计进行测定。

[0298] 主要的光学薄膜的平均折射率的值如下示例:酰化纤维素 (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)、聚苯乙烯 (1.59)。通过输入这些平均折射率的假定值和膜厚, KOBRA21ADH 求出 n_x 、 n_y 、 n_z 。通过该求出的 n_x 、 n_y 、 n_z 进一步求出 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

[0299] [比较例 2]

[0300] 与实施例 1 同样操作,在支撑体上制造摩擦过的取向膜。

[0301] (光学各向异性层的形成)

[0302] 在该取向膜上制作与实施例 1 同样的涂布液,以 391 转使 #3.0 的钢丝刮棒在与薄膜搬送方向相同的方向上旋转,连续涂布于以 20m/分搬送的 PK-1 的取向膜面上。

[0303] 以从室温开始连续加热到 100°C 的工序使溶剂干燥,之后在 130°C 的干燥区域,按照圆盘型液晶化合物层的膜面风速与薄膜搬送方向平行且成为 2.5m/sec 的方式加热约 90 秒钟,使圆盘型液晶化合物取向。接着,搬运到 40°C 的干燥区域中,在薄膜表面温度约为 60°C 的状态下,通过紫外线照射装置(紫外灯:输出功率 160W/cm、发光长 1.6m),照射照度为 600mW 的紫外线 4 秒钟,进行交联反应,将圆盘型液晶化合物固定在其取向上,放冷至室温,卷绕成圆筒状,成为辊状的形态。这样,制作了辊状光学补偿薄膜 (KH-H2)。

[0304] 切取制作的辊状光学补偿薄膜 (KH-H2) 的一部分,作为样品使用,测定光学特性。在波长为 546nm 处测定的光学各向异性层的 R_e 延迟值为 31nm。另外,光学各向异性层中的圆盘型液晶化合物的圆盘面和支撑体面的角度(倾斜角)在层的深度方向上连续变化,平均为 28° 。进而,仅将光学各向异性层从样品上剥离,测定光学各向异性层分子对称轴的平均方向,相对于光学补偿薄膜 (KH-H2) 的长度方向为 45° 。

[0305] 另外,将偏振片作为正交偏振镜配置,观察所得光学补偿薄膜的不均时,即便从正面和从法线倾斜至 60° 的方向观察时,也未检测到不均。另外,圆盘型液晶层的厚度使用 Omron 公司生产的膜厚传感器 Z5FM-200 测定,为 $1.28\ \mu\text{m}$ 。

[0306] [实施例 2]

[0307] IPS 用光学补偿薄膜

[0308] (酰化纤维素薄膜的制造)

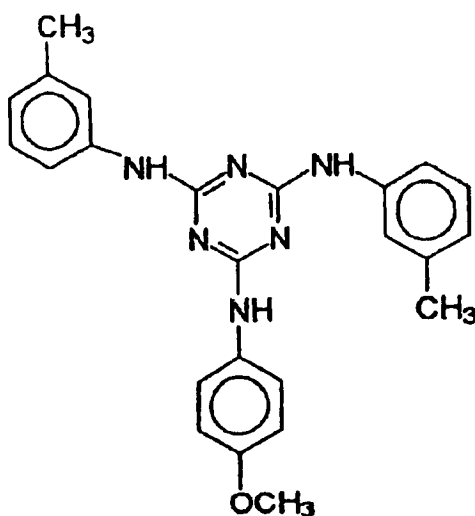
[0309] 制备乙酰基取代度为 2.785(6 位的乙酰基取代度为 0.910) 的酰化纤维素。该制备是添加硫酸(相对于 100 质量份纤维素为 7.8 质量份)作为催化剂,添加羧酸并在 40°C 下进行酰化反应。其后,通过调整硫酸催化剂量、水分量和熟成时间来调整总取代度和 6 位取代度。在熟成温度为 40°C 下进行。进而,使用丙酮洗涤除去该酰化纤维素的低分子量成分。

[0310] 涂料制备

[0311] 在上述酰化纤维素中,一边搅拌一边投入 11.7 质量份的增塑剂(三苯基磷酸酯和联苯二苯基磷酸酯为 2:1 的混合物)、6.5 质量份的下述结构的延迟表达剂,以使在以下混合溶剂、二氯甲烷/甲醇(87/13 质量份)中的固体成份质量浓度变为 19 质量%,加热搅拌使其溶解。此时,同时相对于 100 质量份的酰化纤维素分别投入 0.05 质量份的微粒[二氧化硅(一次粒径为 20nm、莫氏硬度约为 7)]、0.375 质量份的紫外线吸收剂 B(TINUVIN327, Ciba specialty chemicals 生产)、0.75 质量份的紫外线吸收剂 C(TINUVIN328, Ciba specialty chemicals 生产),一边加热一边搅拌。增塑剂和延迟表达剂的添加比例是酰化纤维素量为 100 质量份时的质量份。从这样得到的涂料利用下述方法制作 PK-2。

[0312] 延迟表达剂

[0313]



[0314] (流延)

[0315] 使用传送带式流延机将上述涂料流延。使用拉幅机将残留溶剂量为 25 ~ 35 质量%且从传送带上剥离的薄膜以 15%的拉伸率在宽度方向上拉伸,制造酰化纤维素薄膜。在拉幅机中一边对着热风进行干燥,一边在宽度方向上拉伸后,收缩约 5%,其后从拉幅机搬送移送至辊搬送,进一步干燥、滚花、卷绕。

[0316] 所得支撑体(PK-2)的宽度为 1340mm、厚度为 80 μ m。使用椭圆偏振计(M-150、日本分光(株)生产)测定波长为 590nm 处的延迟值(Re)为 63nm。测定波长为 590nm 处的延迟值(Rth)为 223nm。

[0317] 在上述酰化纤维素薄膜(PK-2)的传送带两侧面上以 10cc/m² 涂布 1.0N 氢氧化钾溶液(溶剂:水/异丙醇/丙二醇=69.2 质量份/15 质量份/15.8 质量份),在约 40℃的状态下保持 30 秒后,刮下碱液,用纯水洗涤,用气刀削除水滴。其后,在 100℃下干燥 15 秒。

[0318] 测定碱处理面相对于纯水的接触角为 42°。

[0319] (取向膜的形成)

[0320] 在该酰化纤维素薄膜(碱处理面)上,将市售垂直取向膜(JALS-204R、日本合成橡胶(株)生产)在甲乙酮中稀释到 1:1 后,用钢丝刮棒式涂布机以 2.41ml/m² 涂布。立即用 120℃的暖风干燥 120 秒。

[0321] 接着制备在 9.2g 甲乙酮中溶解了 3.8g 下述棒状液晶性化合物、0.06g 光聚合引发剂(イルガキユア—907、Ciba-geigy 公司生产)、0.02g 敏化剂(カヤキユア—DETX、日本

化药(株)生产)、0.002g下述空气表面侧垂直取向剂的溶液。使用#5.2钢丝刮棒分别将该溶液涂布在形成有上述取向膜的薄膜取向膜侧。将其粘到金属框上,在100℃的恒温槽中加热2分钟,使棒状液晶性化合物取向。另外,棒状液晶性化合物的液晶转化温度为80℃。接着,在30℃下通过120W/cm高压汞灯UV照射20秒,交联棒状液晶性化合物,之后在70℃下加热30秒后,放冷至室温,制作光学各向异性层。这样,制作了光学补偿薄膜(KH-2)。

[0322] 在90℃的膜面温度下测定光学各向异性层的粘度为495cp。粘度是使用加热型E型粘度测量定与光学各相异性层相同组成的液晶层(除去溶剂)的结果。

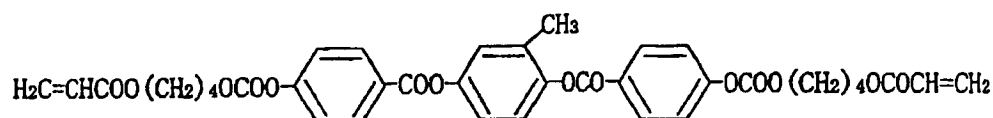
[0323] 使用自动双折射率计(KOBRA-21ADH、王子测量机器(株)公司生产)测定所制光学补偿薄膜(KH-2)的Re的光入射角度依赖性,通过减去事先测定的支撑体的作用份额,求出仅为光学各向异性层的光学特性时,波长为546nm下测定的光学各向异性层的Re延迟值为0nm、Rth为-260nm,确认了任何棒状液晶均取向于大致垂直的方向。

[0324] 进而,将偏振片作为正交偏振镜配置,观察所得光学补偿薄膜的不均时,从正面以及从法线倾斜至60°的方向观察时,均未检测到不均。

[0325] 另外,圆盘型液晶层的厚度使用Omron公司生产的膜厚传感器Z5FM-200测定,为2.07μm。

[0326] 棒状液晶化合物

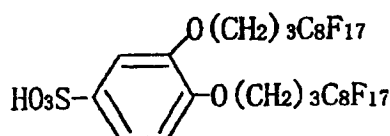
[0327]



[0328] 空气表面侧垂直取向剂

[0329] 日本专利申请2003-119959号记载的示例化合物(II-4)

[0330]



[0331] [比较例3]

[0332] 与实施例2同样,调整棒状液晶层形成用的涂布液,使用#5.2钢丝刮棒分别将该溶液涂布在形成有上述取向膜的薄膜取向膜侧。将其粘到金属框上,在100℃的恒温槽中加热2分钟,使棒状液晶性化合物取向。接着,在30℃下通过120W/cm高压汞灯UV照射20秒,交联棒状液晶性化合物,放冷至室温,制作光学各向异性层。

[0333] 进而,将偏振片作为正交偏振镜配置,观察所得光学补偿薄膜的不均时,从正面以及从法线倾斜至60°的方向观察时,未检测到不均。

[0334] 另外,圆盘型液晶层的厚度使用Omron公司生产的膜厚传感器Z5FM-200测定,为2.07μm。

[0335] [实施例3]

[0336] (偏振片的制作)

[0337] 在40℃的温水中,将平均聚合度为1700、皂化度为99.5mol%的PVA薄膜(厚度

为 80 μm 、宽为 2500mm) 纵轴拉伸至 8 倍,在 30℃下直接浸渍在碘为 0.2g/l、碘化钾为 60g/l 的水溶液中 5 分钟,接着,浸渍在硼酸为 100g/l、碘化钾为 30g/l 的水溶液中。此时,薄膜宽为 1300mm、厚为 17 μm 。

[0338] 进而,在 20℃下将该薄膜在水洗层中浸渍 10 秒钟后,在 30℃的碘为 0.1g/l、碘化钾为 20g/l 的水溶液中浸渍 15 秒,在室温下干燥该薄膜 24 小时,得到碘类偏振镜 (HF-1)。

[0339] 使用聚乙烯醇类粘着剂,在支撑体 (PK-1) 的面上将在实施例 1 中制作的 KH-1 (光学补偿薄膜) 粘贴在偏振镜 (HF-1) 的一侧。另外,对厚度为 80 μm 的三乙酰纤维素薄膜 (TD-80U;富士胶片 (株) 生产) 进行皂化处理,使用聚乙烯醇类粘着剂,粘贴到偏振镜的另一侧上。

[0340] 按照偏振镜的长度方向和支撑体 (PK-1) 的长度方向、市售的三乙酰纤维素薄膜的长度方向全部平行的方式进行配置。这样制作了偏振片 (HB-1BR)。

[0341] 另外,使用聚乙烯醇类粘着剂,在支撑体 (PK-1) 的面上将在实施例 1 中制作的 KH-1 (光学补偿薄膜) 粘贴在偏振镜 (HF-1) 的一侧。另外,对带有防反射功能的薄膜 (富士胶卷 CV クリアビュー UA;富士胶片 (株) 生产) 进行皂化处理,使用聚乙烯醇类粘着剂,粘贴到偏振镜的另一侧上。

[0342] 按照偏振镜的长度方向和支撑体 (PK-1) 的长度方向、市售的带有防反射功能的薄膜的长度方向全部平行的方式进行配置。这样制作了偏振片 (HB-1BF)。

[0343] [比较例 4、5]

[0344] 在实施例 3 中,使用比较例 1 中制作的 KH-H1 代替光学补偿薄膜 KH-1,制作偏振片 (HB-H1BR)、(HB-H1BF),使用比较例 2 中制作的 KH-H2 代替光学补偿薄膜 KH-1,制作偏振片 (HB-H2BR)、(HB-H2BF)。

[0345] [实施例 4]

[0346] < 偏振片保护膜 1 的制作 >

[0347] 将下述组合物投入到混合罐中,一边加热一边搅拌,溶解各成分,制备纤维素乙酸酯溶液 A。

[0348] (纤维素乙酸酯溶液 A 组成)

[0349] 取代度为 2.86 的纤维素乙酸酯 100 质量份

[0350] 三苯基磷酸盐 (增塑剂) 7.8 质量份

[0351] 联苯二苯基磷酸盐 (增塑剂) 3.9 质量份

[0352] 二氯甲烷 (第 1 溶剂) 300 质量份

[0353] 甲醇 (第 2 溶剂) 54 质量份

[0354] 1-丁醇 11 质量份

[0355] 在另一混合罐中投入下述组合物,一边加热一边搅拌,溶解各成分,制备添加剂溶液 B-1。

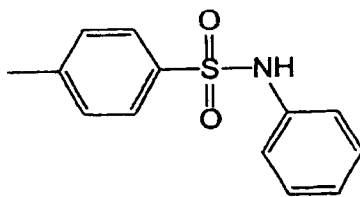
[0356] < 添加剂溶液 B-1 的组成 >

[0357] 二氯甲烷 80 质量份

[0358] 甲醇 20 质量份

[0359] 下述光学各向异性降低剂 40 质量份

[0360]



[0361] 在 477 质量份的纤维素乙酸酯溶液 A 中,添加 40 质量份的添加剂溶液 B-1,充分搅拌制备涂料。从流延口中将涂料流延至冷却到 0℃的滚筒上。在溶剂含有率为 70 质量%的场外剥离,使用针式拉幅机(在日本特开平 4-1009 号公报的图 3 中记载的针式拉幅机)固定薄膜横方向的两端,在溶剂含有率为 3~5 质量%的状态下,一边保持横方向(垂直于机械方向的方向)的拉伸率达到 3%的间隔,一边进行干燥。其后,搬送热处理装置的辊间,进一步干燥,制作厚度为 80 μm 的偏振片保护膜 1。

[0362] 使用自动双折射率计(KOBRA-21ADH、王子测量机器(株)公司生产)测定 Re 的光入射角度依赖性,求出光学特性,可以确认 Re 为 1nm、Rth 为 6nm($\lambda = 590\text{nm}$)。

[0363] (偏振片的制作)

[0364] 使用上述 HF-1 作为偏振镜。

[0365] 使用聚乙烯醇类粘着剂,按照透明支撑体面成为偏振镜侧的方式粘贴光学补偿薄膜(KH-2)。另外,对防反射薄膜(富士胶卷 CV クリアビュー UA:富士胶片(株)生产)进行皂化处理,使用聚乙烯醇类粘着剂,粘贴到偏振镜的另一侧上。

[0366] 按照偏振镜的长度方向、透明支撑体的长度方向、防反射薄膜的长度方向全部平行的方式进行配置。这样制作了偏振片(HB-2BF)。

[0367] 在对偏振片保护膜 1 实施皂化处理,使用聚乙烯醇类粘着剂粘贴在偏振镜 HF-1 的一侧上。另外,对厚度为 80 μm 的市售三乙酰纤维素薄膜(TD-80U:富士胶片(株)生产)进行皂化处理,使用聚乙烯醇类粘着剂粘贴到偏振镜的相反侧上(HB-2BR)。按照偏振镜的长度方向、偏振片保护膜 1 的长度方向、市售的三乙酰纤维素薄膜的长度方向全部平行的方式进行配置。

[0368] 使用分光光度计(UV3100PC),测定偏振片 HB-2BR 在 25℃、60% RH 下波长 380nm~780nm 的单板透射率 TT、平行透射率 PT、正交透射率 CT,求出 400~700nm 的平均值和偏振度 P,TT 为 40.8~44.7、PT 为 34~38.8、CT 小于等于 1.0、P 为 99.98~99.99。另外,波长 380nm、410nm、700nm 下的正交透射率 $CT_{(380)}$ 、 $CT_{(410)}$ 、 $CT_{(700)}$ 分别小于等于 1.0、小于等于 0.5、小于等于 0.3。另外,60℃、95% RH、500 小时的偏振片持久性试验中,均进入了 $-0.1 \leq \Delta CT \leq 0.2$ 、 $-2.0 \leq \Delta P \leq 0$ 的范围,60℃、95% RH 下为 $-0.05 \leq \Delta CT \leq 0.15$ 、 $-1.5 \leq \Delta P \leq 0$ 。

[0369] [比较例 6]

[0370] 在实施例 4 中,使用比较例 3 中制作的 KH-H3 代替光学补偿薄膜 KH-2,制作偏振片(HB-H3BR)、(HB-H3BF)。

[0371] (重做性(rework)的评价)

[0372] 在玻璃面上粘贴在实施例 3、4 和比较例 4、5、6 中得到的偏振片,评价重做性。具体地说,使光学补偿薄膜成为玻璃面侧,借由粘着剂粘贴在实施例 3、4 和比较例 4、5、6 中得

到的偏振片,在 50℃、5 个气压下进行 6 个小时的老化。

[0373] 老化结束后,在 25℃、60% RH 的条件下,将偏振片从玻璃面上剥离。调查在玻璃面上偏振片的一部分构件未被剥离而残留的张数。结果示于表 1。

[0374] 表 1

[0375]

偏振片	试验张数	剥离残留的张数
实施例 3	100	0
实施例 4	100	0
比较例 4	100	0
比较例 5	100	20
比较例 6	100	50

[0376] 注)各例中,分别制作了多个偏振片,但任何一个偏振片都显示上述表 1 所示的结果。

[0377] [实施例 5]

[0378] (弯曲取向液晶单元的制作)

[0379] 在带有 ITO 电极的 2 张玻璃基板上,设置聚酰亚胺膜作为取向膜,对取向膜实施摩擦处理。将所得 2 张玻璃基板以摩擦方向变得平行的配置相向而对,单元间隙设为 4.5 μm 。在单元间隙中注入 Δn 为 0.1396 的液晶化合物 (ZLI1132、Merck 公司生产),制作弯曲取向液晶单元。液晶单元的大小为 20 英寸。

[0380] 分别将在实施例 3 中制作的偏振片 (HB-1BF) 粘在可视侧、将偏振片 (HB-1BR) 粘在背光侧,以便夹住制作的弯曲取向单元。椭圆偏振片的光学各向异性层在单元基板的对面,按照液晶单元的摩擦方向和与其相对的光学各向异性层的摩擦方向反向平行的方式进行配置。

[0381] 在液晶单元上施加 55Hz 的矩形波电压。成为白显示为 2V、黑显示为 5V 的正常白色模式。将透射率的比 (白显示 / 黑显示) 作为对比率,使用测定机 (EZ-Contrast160D、ELDIM 公司生产),在从黑显示 (L1) 至白显示 (L8) 的 8 个阶段中测定视野角。另外,求出正面对比度 (CR:白显示的亮度 / 黑显示的亮度)。结果示于表 2。

[0382] 表 2

[0383]

液晶单元中使用的偏振片	视野角°			正面 CR
	上	下	左右	
实施例 3	80°	80°	80°	400

[0384] *:对比率大于等于 10 即为没有黑侧的灰度颠倒 (L1 和 L2 之间的颠倒) 的范围

[0385] (面板上的不均评价)

[0386] 将实施例 5 的液晶显示装置调整至全面中间色调,评价不均。从任何方向观察,均未观察到不均。

[0387] [实施例 6]

[0388] <IPS 模式液晶单元的制作 >

[0389] 在一张玻璃基板上,如图 1 所示,按照邻接的电极间距离成为 $20\mu\text{m}$ 的方式设置电极(图 1 中 2 和 3),在其上设置聚酰亚胺膜作为取向膜,进行摩擦处理。在图 1 中所示方向 4 上实施摩擦处理。在另外准备的一张玻璃基板的一侧表面上设置聚酰亚胺膜,进行摩擦处理制成取向膜。将 2 张玻璃基板重叠粘贴,使得取向膜之间相对、基板间隔(间隙:d)为 $3.9\mu\text{m}$ 、且 2 张玻璃基板的摩擦方向平行,接着封入折射率各向异性(Δn)为 0.0769 和电容率各向异性($\Delta \epsilon$)为正的 4.5 的向列液晶组合物。液晶层的 $d \cdot \Delta n$ 值为 300nm。

[0390] (液晶显示装置的制作)

[0391] 粘贴偏振片(HB-2BR)和偏振片(HB-2BF),以便夹住所制单元。偏振片(HB-2BF)为可视侧。

[0392] 粘贴是按照酰化纤维素薄膜的滞相轴与液晶单元的摩擦方向平行(即,酰化纤维素薄膜的滞相轴与黑显示时的液晶单元的液晶分子的滞向轴平行)、且棒状化合物层成为液晶单元侧的方式,将偏振片粘贴在上述制作的 IPS 模式液晶单元的一侧上。

[0393] 接着,按照偏振片保护膜 1 侧成为液晶单元侧、且与偏振片 1 成为正交偏振镜的配置的方式,将偏振片粘贴在该 IPS 模式液晶单元 1 的另一侧上,制作液晶显示装置。测定如此制作的液晶显示装置的漏光。

[0394] 从左斜方向 60° 观察时的漏光小于等于 0.1%。

[0395] 附带说一下,不使用光学补偿薄膜时的漏光为 0.6%。

[0396] 进而,研究在 25°C 80% RH 下、 25°C 10% RH 下放置 1 周状态下的视角特性。

[0397] 结果示于表 3。

[0398] 表 3

[0399]

光学补偿薄膜	正面对比度	视野角(对比度>10)		25℃ 80%	25℃ 10%
		上/下	左/右		
KH-2	480	80°/80°	80°/80°	无异常	无异常
无	460	80°/80°	80°/80°	左右灰度颠倒	下灰度颠倒

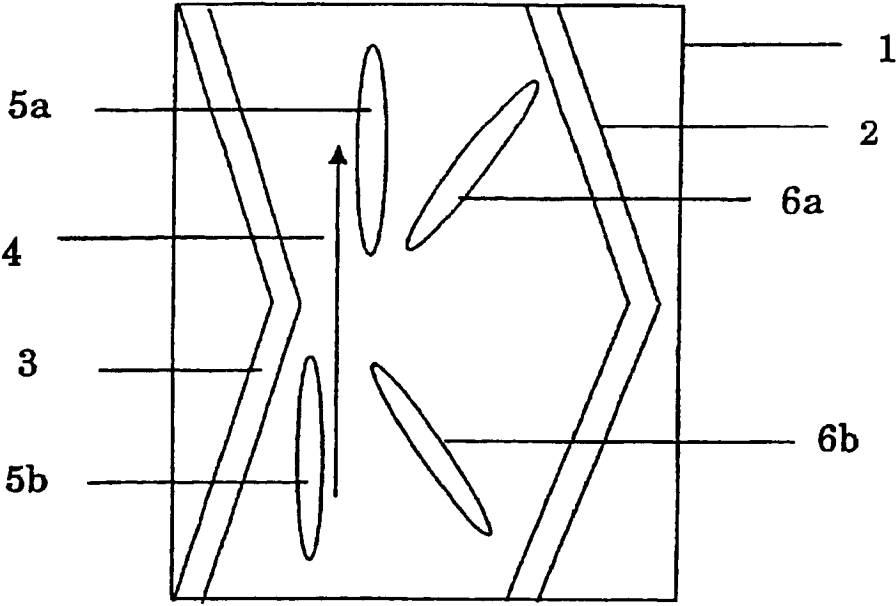


图 1

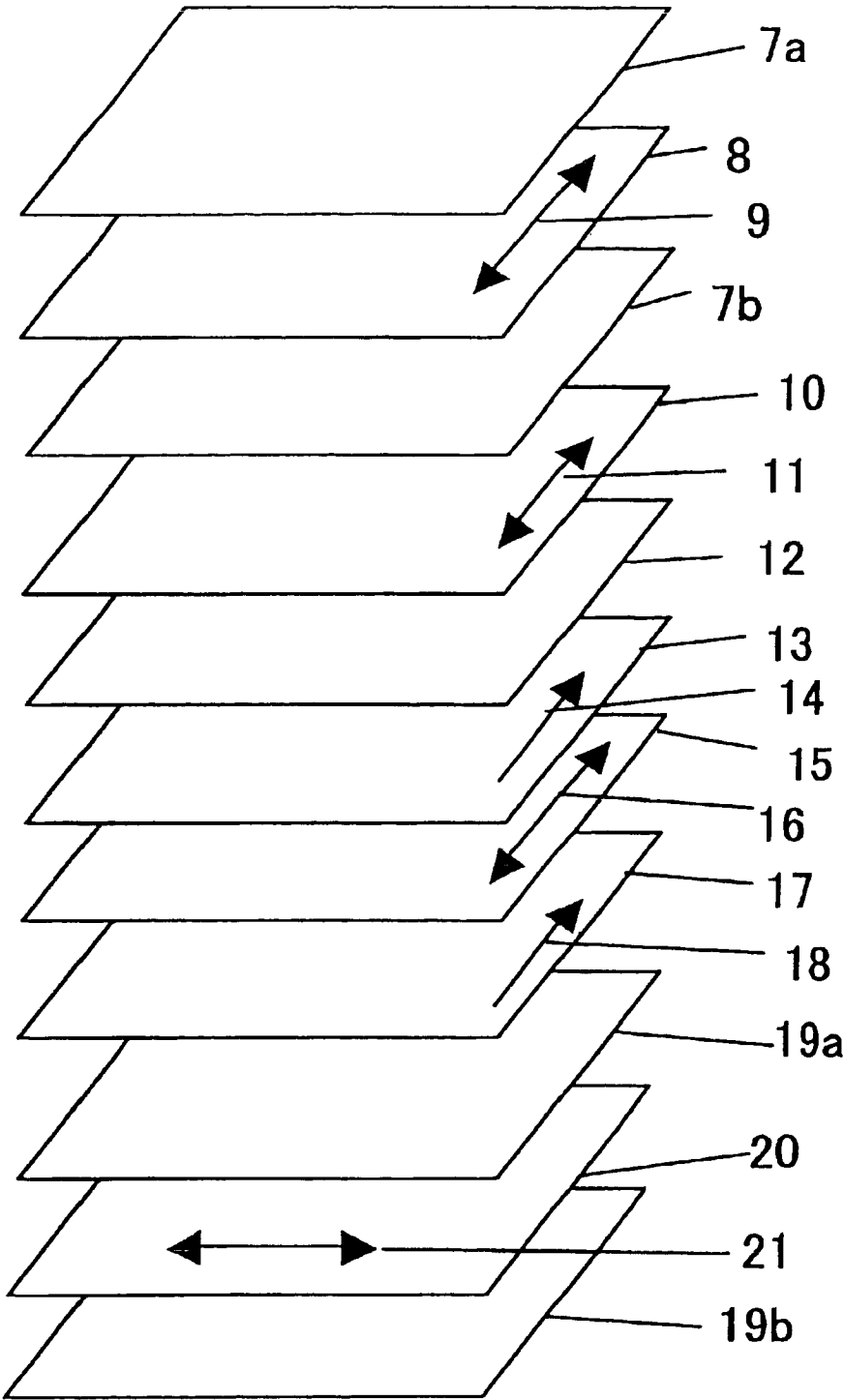


图 2

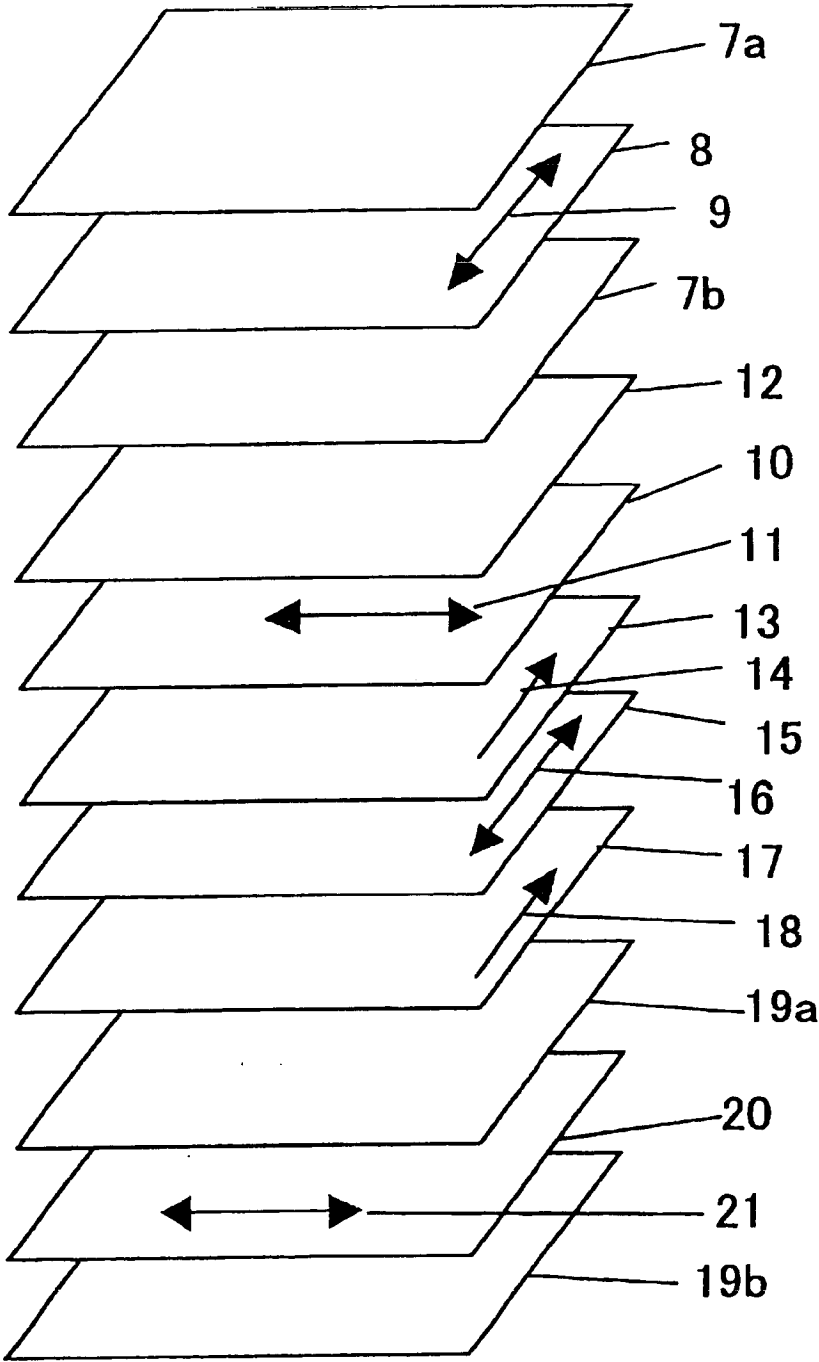


图 3

专利名称(译)	光学补偿薄膜的制造方法、光学补偿薄膜、偏振片和液晶显示装置		
公开(公告)号	CN1920645B	公开(公告)日	2010-09-08
申请号	CN200610121346.2	申请日	2006-08-22
[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 G02B5/30		
代理人(译)	陈建全		
审查员(译)	刘燕梅		
优先权	2005240261 2005-08-22 JP		
其他公开文献	CN1920645A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种能够稳定且连续地制造相对于OCB方式的液晶显示装置具有优异的光学补偿功能、且光学不均小的光学补偿薄膜的方法。提供由该方法得到的光学补偿薄膜、使用该光学补偿薄膜的偏振片、液晶显示装置。所述光学补偿薄膜的制造方法具有以下工序：在支撑体上涂布含有聚合性液晶化合物的涂布液，形成液晶化合物层的工序；将上述液晶化合物层干燥后，使上述液晶化合物取向并将该取向固定，从而形成光学各向异性层的工序；固定上述液晶化合物的取向后，进一步在加热温度为40℃～150℃、加热时间为5秒～3000秒的条件下加热上述光学各向异性层的工序。

