

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680031264.7

[51] Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13357 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100568067C

[22] 申请日 2006.8.24

[21] 申请号 200680031264.7

[30] 优先权

[32] 2005.8.30 [33] JP [31] 249037/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/316573 2006.8.24

[87] 国际公布 WO2007/026593 日 2007.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.26

[73] 专利权人 柯尼卡美能达精密光学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 田坂公志

[56] 参考文献

JP8-240716A 1996.9.17

JP2003-12859A 2003.1.15

CN1388152A 2003.1.1

WO2004/079414A1 2004.9.16

JP2002-363420A 2002.12.18

US2004/0245499A1 2004.12.9

CN1646954A 2005.7.27

审查员 朱艳艳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元

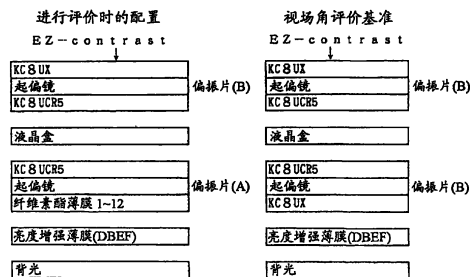
权利要求书 2 页 说明书 48 页 附图 2 页

[54] 发明名称

液晶显示装置

[57] 摘要

本发明的液晶显示装置，其是由以亮度增强薄膜、偏振片(A)、液晶盒、偏振片(B)的顺序叠层所成的液晶显示装置，其特征为偏振片(A)的亮度增强薄膜侧的偏振片保护薄膜为纤维素酯，以下述式(I)所示的面内延迟值 $R_o(550)$ 为 $0 \sim 5\text{nm}$ 的范围，以下述式(II)所示厚度方向的延迟值 $R_t(550)$ 为 $-15 \sim 15\text{nm}$ 的范围：式(I) $R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$ ；式(II) $R_t(550) = \{ (N_x + N_y)/2 - N_z \} \times d$ ，式中， N_x 、 N_y 是表示薄膜面内的折射率的最大值、最小值， N_z 是表示厚度方向的折射率， d 是表示薄膜的膜厚(nm)， $R_o(550)$ 及 $R_t(550)$ 是分别为波长 550nm 的延迟值。



1. 一种液晶显示装置, 其由以亮度增强薄膜、偏振片 A、液晶盒、偏振片 B 的顺序叠层所成, 其中, 偏振片 A 的位于亮度增强薄膜侧的偏振片保护薄膜为纤维素酯薄膜,

所述纤维素酯薄膜含有纤维素酯、聚合物 X 和聚合物 Y, 所述聚合物 X 是由分子内不具有芳香环和亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xa 与分子内不具有芳香环但具有亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xb 共聚合所得, 且重均分子量 2000 以上 30000 以下; 所述聚合物 Y 是由不具有芳香环的乙烯性不饱和单体 Ya 聚合所得, 且重均分子量 500 以上 3000 以下, 所述聚合物 X 的重均分子量大于聚合物 Y 的重均分子量,

所述纤维素酯薄膜的以下述式(I)所示的面内延迟值 $Ro(550)$ 为 0~5nm 的范围, 以下述式(II)所示厚度方向的延迟值 $Rt(550)$ 为 -15~15nm 的范围:

$$\text{式(I)} \quad Ro(550) = (N_x - N_y) \times d$$

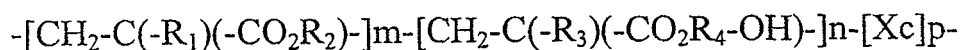
$$\text{式(II)} \quad Rt(550) = \{(N_x + N_y)/2 - N_z\} \times d$$

式中, N_x 、 N_y 表示薄膜面内的折射率的最大值、最小值, N_z 表示厚度方向的折射率, d 表示薄膜的膜厚, 膜厚的单位为 nm, $Ro(550)$ 及 $Rt(550)$ 分别为在波长 550nm 下的延迟值。

2. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, $Ro(400)$ 、 $Ro(700)$ 是分别在波长 400nm、700nm 下测定的面内的延迟值, $Rt(400)$ 、 $Rt(700)$ 是分别在波长 400nm、700nm 下测定的厚度方向的延迟值, 亮度增强薄膜侧的所述纤维素酯薄膜的 $Ro(400)$ 、 $Ro(700)$ 分别为 0~5nm 的范围, $Rt(400)$ 、 $Rt(700)$ 分别为 -15~15nm 的范围。

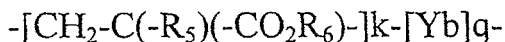
3. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 该聚合物 X 以下述通式(1-1)表示, 该聚合物 Y 以下述通式(2-1)表示:

通式(1-1)



式中, R_1 、 R_3 表示 H、 CH_3 , R_2 表示碳原子数 1~12 的烷基、环烷基, R_4 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 或 C_3H_6- , Xc 表示可聚合于 Xa、Xb 的单体单元, m 、 n 及 p 表示摩尔组成比, 其中, $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$;

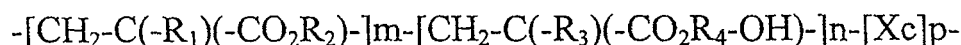
通式(2-1)



式中, R_5 表示 H 或 CH_3 , R_6 是表示碳原子数 1~12 的烷基或环烷基, Yb 表示可与 Ya 共聚合的单体单元, k 及 q 表示摩尔组成比, 其中, $k \neq 0$, $k+q=100$ 。

4. 权利要求 2 所述的液晶显示装置, 其中, 该聚合物 X 以下述通式(1-1)表示, 该聚合物 Y 以下述通式(2-1)表示:

通式(1-1)



式中, R_1 、 R_3 表示 H、 CH_3 , R_2 表示碳原子数 1~12 的烷基、环烷基, R_4 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 或 C_3H_6- , Xc 表示可聚合于 Xa 、 Xb 的单体单元, m 、 n 及 p 表示摩尔组成比, 其中, $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$;

通式(2-1)



式中, R_5 表示 H 或 CH_3 , R_6 是表示碳原子数 1~12 的烷基或环烷基, Yb 表示可与 Ya 共聚合的单体单元, k 及 q 表示摩尔组成比, 其中, $k \neq 0$, $k+q=100$ 。

5. 权利要求 1~4 中任一项所述的液晶显示装置, 其中, 上述偏振片 A 的位于亮度增强薄膜侧的所述纤维素酯薄膜具有膜厚 1~20 μm 的硬涂层, 所述硬涂层位于所述纤维素酯膜的面向亮度增强薄膜的一侧。

6. 权利要求 1~4 中任一项所述的液晶显示装置, 其中, 所述纤维素酯薄膜的膜厚为 20~60 μm 。

7. 权利要求 5 所述的液晶显示装置, 其中, 所述纤维素酯薄膜的膜厚为 20~60 μm 。

液晶显示装置

技术领域

本发明涉及一种液晶显示装置，更详言之，涉及可降低倾斜方向的亮度损失而增强亮度的液晶显示装置。

背景技术

目前液晶显示装置要求更为低消耗电力化、亮度增强化、视场角扩大化。透过型液晶显示装置的高亮度化，虽可通过提高背光的光量予以达成，但同时会引起消耗电力的增加、热的产生、液晶显示装置大型化的问题。达成高亮度化的其他方法，是在背光与偏振片之间设置亮度增强薄膜作为有效的方法，目前被广泛使用。亮度增强薄膜是通过于来自背光侧的光中，使透过偏振片的偏振光通过选择性透过以降低被吸收的光，达成增强亮度。使透过或被偏振片吸收的偏振光通过被选择性反射、再利用，以降低通过偏振片吸收的光达成增强亮度。

目前液晶显示装置中主要所使用的偏振片，是为使具有起偏镜的聚乙烯醇薄膜使用二张三乙酰基纤维素薄膜(以下称为 TAC 薄膜)贴合的构造。TAC 薄膜的特征是为高的透明性、小的延迟性(retardation)、与起偏镜的粘合性的容易性等。然而，TAC 薄膜特别是在厚度方向具有延迟作用。使用亮度增强薄膜时，倾斜方向的直线偏振光通过 TAC 薄膜的厚度方向的延迟作用变换成椭圆偏振光。因此，吸收了通过起偏镜的光，引起倾斜方向的亮度降低。专利文献 1 中，通过以相同的构成使偏振片保护用薄膜的相位差变小，以解决色彩偏移(カラーシフト)的问题。然而，该技术是使用非纤维素类的热可塑性树脂，与起偏镜的粘合性不充分，因热而导致与起偏镜的粘合容易产生剥离的缺点。

而且，背光侧的偏振片保护用薄膜，由于暴露于高温下会有容易引起相位差变动或斑点，且亮度的均一性容易产生变化的问题。

(专利文献 1)日本特开 2004-271846 号公报

发明内容

本发明的目的是提供一种液晶显示装置，防止在倾斜方向上的光利用效率降低，特别是将倾斜方向的亮度增强、视场角扩大的液晶显示装置。

为达成上述目的，本发明方式之一的液晶显示装置，其是由亮度增强薄膜、偏振片(A)、液晶盒、偏振片(B)顺序叠层所成液晶显示装置，其中，偏振片(A)的亮度增强薄膜侧的偏振片保护用薄膜为纤维素酯，以下述式(I)所示的面内延迟值 $Ro(550)$ 为 0~5nm 的范围，以下述式(II)所示厚度方向的延迟值 $Rt(550)$ 为 -15~15nm 的范围。

本发明的上述课题，是通过下述构成予以达成。

(1) 一种液晶显示装置，其由以亮度增强薄膜、偏振片(A)、液晶盒、偏振片(B)的顺序叠层所成，其中，位于亮度增强薄膜侧的偏振片(A)的偏振片保护薄膜为纤维素酯，以下述式(I)所示的面内延迟值 $Ro(550)$ 为 0~5nm 的范围，以下述式(II)所示厚度方向的延迟值 $Rt(550)$ 为 -15~15nm 的范围。

$$\text{式(I)} \quad Ro(550) = (N_x - N_y) \times d$$

$$\text{式(II)} \quad Rt(550) = \{(N_x + N_y)/2 - N_z\} \times d$$

(式中， N_x 、 N_y 是表示薄膜面内的折射率的最大值、最小值， N_z 是表示厚度方向的折射率， d 是表示薄膜的膜厚(nm)， $Ro(550)$ 及 $Rt(550)$ 是分别为波长 550nm 的延迟值)

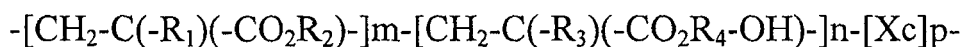
(2) 如上述(1)所述的液晶显示装置，其中 $Ro(400)$ 、 $Ro(700)$ 是分别在波长 400nm、700nm 下测定时面内的延迟值， $Rt(400)$ 、 $Rt(700)$ 是分别在波长 400nm、700nm 下测定时厚度方向的延迟值时，亮度增强薄膜侧的纤维素酯薄膜的 $Ro(400)$ 、 $Ro(700)$ 分别为 0~5nm 的范围， $Rt(400)$ 、 $Rt(700)$ 分别为 -15~15nm 的范围。

(3) 如上述(1)或(2)所述的液晶显示装置，其中，位于亮度增强薄膜侧的纤维素酯薄膜，含有纤维素酯、及使分子内不具有芳香环与亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xa 与分子内不具有芳香环但具有亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xb 共聚合所得的重均分子量 2000 以上 30000 以下的聚合物 X 、及使不具有芳香环的乙烯性不饱和单体 Ya 聚合所得的重均分子量 500 以上 3000 以下的聚合物 Y ，且聚合物 X 的重均分子量较聚合物 Y 的重均分子量更大。

(4) 如上述(3)所述的液晶显示装置，其中该聚合物 X 以下述通式(1-1)

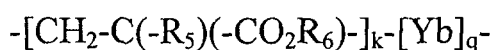
表示, 该聚合物 Y 以下述通式(2-1)表示,

通式(1-1)



(式中, R_1 、 R_3 是表示 H、 CH_3 , R_2 是表示碳原子数 1~12 的烷基、环烷基, R_4 是表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 或 C_3H_6- , Xc 是表示可与 Xa 、 Xb 聚合的单体单元, m 、 n 及 p 是表示摩尔组成比, 其中, $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$)

通式(2-1)



(式中, R_5 是表示 H 或 CH_3 , R_6 是表示碳原子数 1~12 的烷基或环烷基, Yb 是表示可与 Ya 共聚合的单体单元, k 及 q 是表示摩尔组成比, 其中, $k \neq 0$ 、 $k+q=100$)。

(5) 如上述(1)~(4)中任一项所述的液晶显示装置, 其中, 位于亮度增强薄膜侧的该偏振片(A)的纤维素酯薄膜, 在面向亮度增强薄膜的一侧上具有膜厚 1~20 μm 的硬涂层。

(6) 如上述(1)~(5)中任一项所述的液晶显示装置, 其中纤维素酯薄膜的膜厚为 20~60 μm 。

通过本发明提供一种液晶显示装置, 可防止液晶显示装置在倾斜方向的光利用效率的降低, 特别是增强倾斜方向的亮度且扩大了视场角。

换言之, 本发明是通过使背光侧的纤维素酯薄膜的延迟变得极小, 即使于倾斜方向仍可通过偏振片降低光的吸收损失, 以达成增强亮度。另外, 于本发明中通过在背光侧的纤维素酯薄膜上设置硬涂层, 可解决亮度的均一性。

附图说明

图 1 是为实施例所使用的本发明的液晶显示装置与基准的液晶显示装置的构成。

图 2 是为实施例所使用的比较例的视场角图。

图 3 是为实施例所使用的本发明的视场角图。

图 4 是为实施例所使用的本发明及比较例的视场角进行比较的图。

具体实施方式

于下述中, 详细说明本发明的具体实施方式, 但本发明不限于此。

本发明的液晶显示装置，其是由亮度增强薄膜、偏振片(A)、液晶盒、偏振片(B)的顺序叠层所成的液晶显示装置，其特征为偏振片(A)的亮度增强薄膜侧的偏振片保护用薄膜为纤维素酯，以下述式(I)所示的面内延迟值 $R_o(550)$ 为 0~5nm 的范围，以下述式(II)所示厚度方向的延迟值 $R_t(550)$ 为 -15~15nm 的范围。

$$\text{式(I)} \quad R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$$

$$\text{式(II)} \quad R_t(550) = \{(N_x + N_y)/2 - N_z\} \times d$$

(式中， N_x 、 N_y 是表示薄膜面内的折射率的最大值、最小值， N_z 是表示厚度方向的折射率， d 是表示薄膜的膜厚(nm)， $R_o(550)$ 及 $R_t(550)$ 是分别为波长 550nm 的延迟值)

如上所述，使用亮度增强薄膜时，倾斜方向的直线偏振光通过 TAC 薄膜厚度方向的延迟作用变换成椭圆偏振光，因此引起因起偏镜的光吸收而导致倾斜方向的亮度降低情形。本发明发现通过使背光侧的纤维素酯薄膜的延迟作用变得极小，即使在倾斜方向仍不会因起偏镜产生光的吸收损失，而可增强亮度。

上述纤维素酯薄膜，优选可通过使用如下聚合物制得，其特征为含有纤维素酯、及使分子内不具有芳香环与亲水性基团的乙烯性不饱和单体 X_a 与分子内不具有芳香环但具有亲水性基团的乙烯性不饱和单体 X_b 共聚合所得的重均分子量 2000 以上 30000 以下的聚合物 X、及将不具有芳香环的乙烯性不饱和单体 Y_a 聚合所得的重均分子量 500 以上 3000 以下的聚合物 Y，且聚合物 X 的重均分子量较聚合物 Y 的重均分子量更大。

另外，背光侧的偏振片保护用薄膜，由于暴露于高温下会有容易引起相位差变动或斑点，且亮度的均一性容易产生变化的问题。于本发明中，通过如(5)所述，在背光侧的纤维素酯薄膜上设置硬涂层，可解决该问题。

于下述中，详细说明本发明。

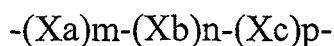
(聚合物 X、聚合物 Y)

说明有关位于亮度增强薄膜侧的纤维素酯薄膜所使用的聚合物 X、聚合物 Y。

一般而言，单体中、特别是主链上具有芳香环的物质，与纤维素酯的双折射性相同地具有正双折射性，是为已知，为了不抵消纤维素酯薄膜的延迟值 R_t ，优选在薄膜中添加具有负双折射性的材料。

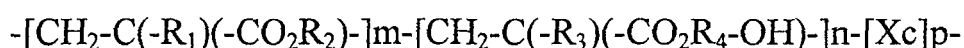
本发明的聚合物 X 是由在分子内不具有芳香环与亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xa 与在分子内不具有芳香环但具有亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xb 共聚合所得，且重均分子量 2000 以上 30000 以下的聚合物，优选是下述通式(1)所示的聚合物。

通式(1)



更优选为以下述通式(1-1)所示的聚合物。

通式(1-1)



(式中， R_1 、 R_3 是表示 H 或 CH_3 ， R_2 是表示碳原子数 1~12 的烷基、环烷基， R_4 是表示 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 或 C_3H_6- ，Xc 是表示可与 Xa、Xb 聚合的单体单元，m、n 及 p 是表示摩尔组成比，其中， $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$)

构成本发明的聚合物 X 的单体单元的单体例如下所述，但不限于此。

在分子内不具有芳香环与亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xa，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸(异-、正-)丙酯、丙烯酸(正-、异-、仲-、叔-)丁酯、丙烯酸(正-、异-、仲-)戊酯、丙烯酸(正-、异-)己酯、丙烯酸(正-、异-)庚酯、丙烯酸(正-、异-)辛酯、丙烯酸(正-、异-)壬酯、丙烯酸(正-、异-)肉豆蔻酯、丙烯酸(2-乙基己酯)、丙烯酸(ϵ -己内酯)、丙烯酸(2-乙氧基乙酯)等、以及使上述丙烯酸酯改成甲基丙烯酸酯的物质。其中，优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸(异-、正-)丙酯。

在分子内不具有芳香环但具有亲水性基团的乙烯性不饱和单体 Xb，优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯作为具有羟基的单体单元，例如丙烯酸(2-羟基乙酯)、丙烯酸(2-羟基丙酯)、丙烯酸(3-羟基丙酯)、丙烯酸(4-羟基丁酯)、丙烯酸(2-羟基丁酯)、以及使这些丙烯酸改成甲基丙烯酸的物质，优选为丙烯酸(2-羟基乙酯)、及甲基丙烯酸(2-羟基乙酯)、丙烯酸(2-羟基丙酯)、丙烯酸(3-羟基丙酯)。

本发明是使用上述疏水性单体 Xa 与亲水性单体 Xb，通过共聚合以合成聚合物 X。

在合成时疏水性单体 Xa 与亲水性单体 Xb 的使用比例，优选在 99:1~65:35 的范围，更优选在 95:5~75:25 的范围。疏水性单体 Xa 的比例越

多时,与纤维素酯的相容性越佳,薄膜厚度方向的延迟值 R_t 越大。亲水性单体 Xb 的比例越多时,上述相容性劣化,降低延迟值 R_t 的效果高。另外,亲水性单体 Xb 的比例在上述范围内时,纤维素酯薄膜的雾度变低,故优选。

Xc 只要是除 Xa、Xb 以外的可共聚合的乙烯性不饱和单体即可,没有特别的限制,但优选不具有芳香环的物质。Xc 的 p 为 0~10。Xc 也可多个单体单元。

聚合物 X 的羟值优选为 30~150(mgKOH/g)。

(羟值的测定方法)

该测定是以 JIS K 0070(1992)为基准。该羟值是定义将 1g 试样予以乙酰基化时,使与羟基结合的醋酸中和时所需的氢氧化钾的 mg 数。具体而言,在烧瓶内精量 Xg 试样(约 1g),于其中精密加入 20ml 的乙酰基化试剂(在 20ml 醋酸酐中加入吡啶并制成 400ml)。在烧瓶口上装设空气冷凝管,在 95~100℃的甘油浴中加热。加热 1 小时 30 分钟后冷却,且从空气冷凝管加入 1ml 纯水,将醋酸酐分解成醋酸。然后,使用电位差滴定装置以 0.5 摩尔/L 氢氧化钾乙醇溶液进行滴定,以所得的滴定曲线的拐点作为终点。另外,在没有加入试样下滴定作为空白试验,计算滴定曲线的拐点。羟值是通过下述式进行计算。

$$\text{羟值} = \{(B-C) \times f \times 28.05/X\} + D$$

(式中,B是在空白试验中所使用的 0.5 摩尔/L 的氢氧化钾乙醇溶液的量(ml),C是在滴定时所使用的 0.5 摩尔/L 的氢氧化钾乙醇溶液的量(ml),f是为 0.5 摩尔/L 氢氧化钾乙醇溶液的因素,D是为酸值,及 28.05 是氢氧化钾的 1 摩尔量 56.11 的 1/2)

关于聚合物 X 的分子量,其重均分子量为 2000 以上 30000 以下,更优选为 3000 以上 25000 以下。

通过分子量越大,偏振片在高温高湿下的尺寸变化越小等优点而优选。重均分子量为 30000 以下时,与纤维素酯的相容性良好,可降低高温高湿下渗出的情形,制造雾度低的薄膜。

本发明聚合物 X 的重均分子量,可通过目前公知的分子量调节方法调整。该分子量调节方法,例如添加四氯化碳、月桂基硫醇、巯基乙酸辛酯等链转移剂的方法等。另外,聚合温度通常为室温~130℃、优选 50℃~100℃下进行,重均分子量可通过调整该温度或聚合反应时间来实现。

重均分子量的测定方法可通过下述方法。

(分子量测定方法)

重均分子量的测定, 使用凝胶渗透色谱法测定。

测定条件如下所述。

溶剂: 二氯甲烷

柱: Shodex K806, K805, K803G(连接 3 根昭和电工(株)制使用)

柱温度: 25℃

试样浓度: 0.1 质量%

检测器: RI Model 504(GL 科学公司制)

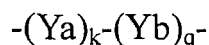
泵: L6000(日立制作所(株)制)

流量: 1.0ml/min

校正曲线: 使用通过 13 种的标准聚苯乙烯 STK standard 聚苯乙烯(东槽(株)制) $M_w=1000000\sim500$ 范围的试样的校正曲线。13 种试样以大约等间隔使用。

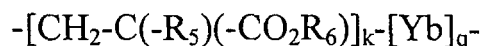
此外, 本发明的聚合物 Y 是为使不具有芳香环的乙烯性不饱和单体 Ya 聚合所得的重均分子量 500 以上 3000 以下的聚合物, 优选下述通式(2)所示的聚合物。重均分子量不足 500 的聚合物, 残留的单体增多、不易制作, 通过含有 500 以上 3000 以下的聚合物, 降低延迟值 R_t 且可容易得到本发明的效果而优选。

通式(2)



更优选为以下述通式(2-1)所示的聚合物。

通式(2-1)



(式中, R_5 是表示 H 或 CH_3 , R_6 是表示碳原子数 1~12 的烷基或环烷基, Yb 是表示可与 Ya 共聚合的单体单元, k 及 q 是表示摩尔组成比, 其中, $k \neq 0$, $k+q=100$)。

Yb 只要是可与 Ya 共聚合的乙烯性不饱和单体即可, 没有特别的限制。Yb 也可有多种。q 优选为 0~30。

构成不具有芳香环的乙烯性不饱和单体聚合所得的聚合物 Y 的乙烯性不饱和单体 Ya 为丙烯酸酯时, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸(异-

正-)丙酯、丙烯酸(正-、异-、仲-、叔-)丁酯、丙烯酸(正-、异-、仲-)戊酯、丙烯酸(正-、异-)己酯、丙烯酸(正-、异-)庚酯、丙烯酸(正-、异-)辛酯、丙烯酸(正-、异-)壬酯、丙烯酸(正-、异-)肉豆蔻酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸(2-乙基己酯)、丙烯酸(ϵ -己内酯)、丙烯酸(2-羟基乙酯)、丙烯酸(2-羟基丙酯)、丙烯酸(3-羟基丙酯)、丙烯酸(4-羟基丁酯)、丙烯酸(2-羟基丁酯)、丙烯酸(2-甲氧基乙酯)、丙烯酸(2-乙氧基乙酯),作为甲基丙烯酸酯,例如是将上述丙烯酸酯改成甲基丙烯酸酯的物质;作为不饱和羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、巴豆酸、衣康酸等。

Yb 只要是可与 Ya 共聚合的乙烯性不饱和单体即可,没有特别的限制,乙烯酯例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等较佳。Yb 也可多个。

丙烯酸类聚合物可以为上述单体的均聚物或共聚物,优选具有 30 质量%以上丙烯酸甲酯单体单元,或优选具有 40 质量%以上甲基丙烯酸甲酯单体单元。特别是优选丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯的均聚物。

在合成聚合物 X、Y 时,优选采用如下方法,即采用分子量不过大且尽可能使分子量分布均匀的方法。该聚合方法可使用如过氧化枯烯或叔丁基过氧化氢的过氧化物聚合引发剂的方法、使用比常规聚合中的使用量更大的聚合引发剂的方法、除聚合引发剂外使用巯基化合物或四氯化碳等链转移剂的方法、除聚合引发剂外,如苯醌或二硝基苯的阻聚剂的方法、以及特开 2000-128911 号或特开 2000-344823 号公报中具有一个硫醇基与仲羟基的化合物、或组合使用该化合物与有机金属化合物的聚合催化基进行本体聚合的方法等,于本发明中均可作为优选的使用方法,特别优选该公报所述的方法。

使用上述乙烯性不饱和单体聚合所得的聚合物、丙烯酸类聚合物,与纤维素酯的相容性均优异,既没有蒸发与挥发、因而生产性优异,作为用于偏振片的保护薄膜的固定性优异、透湿度小、尺寸稳定性优异。

聚合物 X 与聚合物 Y 在纤维素酯薄膜中的含量,优选满足下述式(i)、式(ii)的范围。聚合物 X 的含量为 Xg(质量%)、聚合物 Y 的含量为 Yg(质量

%)时,

式(i) $5 \leq X_g + Y_g \leq 35$ (质量%)

式(ii) $0.05 \leq Y_g / (X_g + Y_g) \leq 0.4$

式(i)的优选范围为 10~25 质量%。

当聚合物 X 与聚合物 Y 的总量不为 5 质量%以上时,延迟值 R_t 的降低不充分。而且,当总量为 35 质量%以下时,与起偏镜 PVA 的粘合性优异。

在加大聚合物 X 量时,虽可显著改善起偏镜的劣化情形,由于延迟值 R_t 有增加的倾向,满足上述(ii)的范围时,可得本发明的效果而优选。

聚合物 X 与聚合物 Y 可作为构成下述胶浆液的原料直接添加、溶解,或预先将纤维素酯溶解于有机溶剂后再添加到胶浆液中。

(纤维素酯)

本发明所使用的纤维素酯,优选纤维素的低级脂肪酸酯。纤维素的低级脂肪酸酯中的低级脂肪酸,是指碳原子数为 6 以下的脂肪酸,例如可使用纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯等,或特开平 10-45804 号、特开平 8-231761 号、美国专利第 2,319,052 号所述的纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯等混合脂肪酸酯。于上述所述中,更优选使用的纤维素的低级脂肪酸酯,有纤维素酸三乙酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯。这些纤维素酯可单独或混合使用。

优选使用平均醋化度(结合醋酸量)为 54.0~62.5%纤维素三乙酸酯,更优选平均醋化度为 58.0~62.5%的纤维素三乙酸酯。

除纤维素三乙酸酯外的优选的纤维素酯,为具有碳原子数 2~4 的酰基作为取代基,且乙酰基的取代度 X 与丙酰基的取代度 Y 同时满足下述式(1)及(2)的纤维素酯。

(1) $2.8 \leq X + Y \leq 3.0$

(2) $1.0 \leq X \leq 2.95$

(式中, X 为乙酰基的取代度、Y 为丙酰基的取代度)

其中,优选 $1.0 \leq X \leq 2.95$ 、 $0.1 \leq Y \leq 2.0$ 的纤维素乙酸酯丙酸酯。没有被酰基取代的部分,通常以羟基的形式存在。这些可以通过常规的方法合成。

纤维素酯可单独或混合使用以棉毛纤维、木材纸浆、洋麻等作为原料所合成的纤维素酯。特别是优选单独或混合使用由棉毛纤维(以下简称为棉短绒纤维)所合成的纤维素酯。

纤维素酯的分子量越大,因热导致弹性模量的变化率变小,但分子量过大时,纤维素酯的溶解液的粘度变得过高,生产性降低。纤维素酯的数均分子量(Mn)优选为 60000~200000,更优选为 80000~170000。

分子量分布 M_w/M_n 优选在 1.0~5.0 的范围,更优选在 1.0~3.0 的范围。

(增塑剂)

用于制膜本发明的纤维素酯薄膜时所使用的胶浆中,含有通常使用的低分子增塑剂、低分子紫外线吸收剂或低分子抗氧化剂,根据需要,也可在没有使若干量的低分子增塑剂或低分子的紫外线吸收剂析出的程度下添加助剂,以不会使延迟值 R_t 上升的材料作为增塑剂添加,例如优选不具有芳香环的材料。

本发明的纤维素酯薄膜,可使用下述的增塑剂。磷酸酯类增塑剂:具体例如三乙酰基磷酸酯、三丁基磷酸酯等磷酸烷酯、三环戊基磷酸酯、环己基磷酸酯等磷酸环烷酯,三苯基磷酸酯、三甲酚磷酸酯、甲酚苯基磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯、二苯基联苯磷酸酯、三辛基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三萘基磷酸酯、三甲苄基磷酸酯(トリキシリルホスフェート)、三邻联苯磷酸酯(トリスオルトービフェニルホスフェート)等磷酸芳酯。这些取代基可相同或不同,也可进一步被取代。另外,这些取代基可以为烷基、环烷基、芳基的混合型,此外,取代基间也可以共价键结合。

而且,例如亚乙基双(二甲基磷酸酯)、亚丁基双(二乙基磷酸酯)等亚烷基双(二烷基磷酸酯),亚乙基双(二苯基磷酸酯)、亚丙基双(二萘基磷酸酯)等亚烷基双(二芳基磷酸酯),亚苯基双(二丁基磷酸酯)、亚苯基双(二辛基磷酸酯)等亚芳基双(二烷基磷酸酯),亚苯基双(二苯基磷酸酯)、亚萘基双(二甲苯基磷酸酯)等亚芳基双(二芳基磷酸酯)等磷酸酯。这些的取代基可以相同或不同,另外,该取代基也可进一步被取代。此外,也可为烷基、环烷基、芳基的混合型,且取代基之间也可以共价键结合。

而且,磷酸酯的部分结构可以为部分聚合物、或规则性侧链化,且可部分导入抗氧化剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等添加剂的分子结构。于上

述化合物中,优选是磷酸芳酯、亚芳基双(二芳基磷酸酯),具体而言,优选三苯基磷酸酯、亚苯基双(二苯基磷酸酯)。

乙二醇酯类增塑剂:具体而言,例如乙二醇二乙酸酯、乙二醇二丁酸酯等乙二醇烷酯类增塑剂,乙二醇二环丙基羧酸酯、乙二醇二环己基羧酸酯等乙二醇环烷酯类增塑剂,乙二醇二苯甲酸酯、乙二醇二-4-甲基苯甲酸酯等乙二醇芳酯类增塑剂。这些烷基化物基、环烷基化物基、芳基化物基可以相同或不相同,也可进一步被取代。另外,也可为烷基化物基、环烷基化物基、芳基化物基的混合型,且这些取代基间也可以共价键结合。此外,部分乙二醇也可被取代,或有规则地形成侧链,且可部分导入抗氧化剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等添加剂的分子结构。

丙三醇酯类增塑剂:具体而言,例如三乙酸甘油酯、三丁酸甘油酯、丙三醇二乙酸酯己酸酯、丙三醇油酸酯丙酸酯等丙三醇烷酯,丙三醇三环丙基羧酸酯、丙三醇三环己基羧酸酯等丙三醇环烷酯,丙三醇三苯甲酸酯、丙三醇 4-甲基苯甲酸酯等丙三醇芳酯,二丙三醇四乙酸酯、二丙三醇四丙酸酯、二丙三醇乙酸酯三己酸酯、二丙三醇四月桂酸酯等二丙三醇烷酯,二丙三醇四环丁基羧酸酯、二丙三醇四环戊基羧酸酯等二丙三醇环烷酯,二丙三醇四苯甲酸酯、二丙三醇 3-甲基苯甲酸酯等二丙三醇芳酯等。这些的烷基化物基、环烷基羧酸酯基、芳基化物基,可以相同或不同,更可被取代。另外,也可为烷基化物基、环烷基羧酸酯基、芳基化物基的混合型,也可以这些取代基以共价键结合。此外,丙三醇、二丙三醇部分也可被取代,丙三醇酯、二丙三醇酯的部分结构可构成聚合物的一部分、或有规则地在聚合物上构成侧链,而且,也可导入部分抗氧化剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等添加剂的分子结构。

多元醇酯类增塑剂:具体而言,例如特开 2003-12823 号公报中段落 30~33 所述的多元醇酯类增塑剂。

这些的烷基化物基、环烷基羧酸酯基、芳基化物基,可以相同或不同,更可被取代。而且,也可为烷基化物基、环烷基羧酸酯基、芳基化物基的混合型,也可使取代基以共价键结合。此外,多元醇部分也可被取代,多元醇的部分结构可构成聚合物的一部分、或有规则地在聚合物上构成侧链,而且,也可导入部分抗氧化剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等添加剂的分子结构。

二羧酸酯类增塑剂：具体而言，二-十二烷基丙二酸酯(C1)、二辛基己二酸酯(C4)、二丁基癸二酸酯(C8)等烷基二羧酸烷酯类增塑剂，二环戊基琥珀酸酯、二环己基己二酸酯等烷基二羧酸环烷酯类增塑剂，二苯基琥珀酸酯、二-4-甲基苯基戊二酸酯等烷基二羧酸芳酯类增塑剂，二己基-1,4-环己烷二羧酸酯、二癸基二环(2.2.1)庚烷-2,3-二羧酸酯等环烷基二羧酸烷酯类增塑剂，二环己基-1,2-环丁烷-二羧酸酯、二环丙基-1,2-环己基二羧酸酯等环烷基二羧酸环烷酯类增塑剂，二苯基-1,1-环丙基二羧酸酯、二-2-萘基-1,4-环己烷二羧酸酯等环烷基二羧酸芳酯类增塑剂，二乙基酞酸酯、二甲基酞酸酯、二辛基酞酸酯、二丁基酞酸酯、二-2-乙基己基酞酸酯等芳基二羧酸烷酯类增塑剂，二环丙基酞酸酯、二环己基酞酸酯等芳基二羧酸环烷酯类增塑剂，二苯基酞酸酯、二-4-甲基苯基酞酸酯等芳基二羧酸芳酯类增塑剂。这些的烷氧基、环烷氧基可以相同或不相同，更可被取代，这些的取代基也可另外被取代。烷基、环烷基也可为混合，或这些取代基也可以共价键结合。另外，酞酸的芳香环也可被取代，可以为二聚物、三聚物、四聚物等多聚物。另外，酞酸酯的部分构造可以为部分聚合物、或被聚合物规则性侧链化，也可导入部分抗氧化剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等添加剂的分子结构。

多元羧酸酯类增塑剂：具体而言例如三-十二烷基三碳酸酯、三丁基-meso-丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯等烷基多元羧酸烷酯类增塑剂，三环己基三碳酸酯、三环丙基-2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸酯等烷基多元羧酸环烷酯类增塑剂，三苯基-2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸酯、四-3-甲基苯基四氢呋喃-2,3,4,5-四羧酸酯等烷基多元羧酸芳酯类增塑剂，四己基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸酯、四丁基-1,2,3,4-环戊烷四羧酸酯等环烷基多元羧酸烷酯类增塑剂，四环丙基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸酯、三环己基-1,3,5-环己基三羧酸酯等环烷基多元羧酸环烷酯类增塑剂，三苯基-1,3,5-环己基三羧酸酯、六-4-甲基苯基-1,2,3,4,5,6-环己基六羧酸酯等环烷基多元羧酸芳酯类增塑剂，三-十二烷基-1,2,4-三羧酸酯、四辛基苯-1,2,4,5-四羧酸酯等芳基多元羧酸烷酯类增塑剂，三环戊基苯-1,3,5-三羧酸酯、四环己基苯-1,2,3,5-四羧酸酯等芳基多元羧酸环烷酯类增塑剂，三苯基苯-1,3,5-四羧酸酯、六-4-甲基苯基苯-1,2,3,4,5,6-六羧酸酯等芳基多元羧酸芳酯类增塑剂。这些烷氧基、环烷氧基可以相同或不相同。也可被取代，这些的取代基更可被取代。烷基、环烷基也可为

混合,此外,这些取代基也可以共价键结合。另外,酞酸的芳香环也可被取代,也可为二聚物、三聚物、四聚物等聚合物。而且,酞酸酯的部分结构可构成聚合物的一部分、或有规则地在聚合物上构成侧链,也可导入部分抗氧化剂、酸捕捉剂、紫外线吸收剂等添加剂的分子结构。

(紫外线吸收剂)

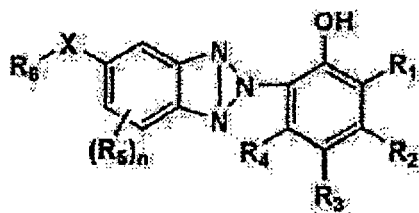
在液晶图像显示装置所用的偏振片保护用薄膜或其他薄膜上,含有紫外线吸收剂,紫外线吸收剂可起防止液晶或偏振光膜在屋外使用时的劣化的作用。于本发明的纤维素酯薄膜中,优选使用紫外线吸收剂。紫外线吸收剂吸收波长 370nm 以下的紫外线的性能优异,且尽可能降低吸收波长 400nm 以上的可见光,优选透过率为 50%以上。特别是优选波长 370nm 的透过率为 10%以下,更优选为 5%以下。于本发明中,使用的紫外线吸收剂例如羟基二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸酯类化合物、二苯甲酮类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物、三嗪类化合物、镍配位类化合物等,但优选着色少的苯并三唑类化合物。苯并三唑类紫外线吸收剂或二苯甲酮类紫外线吸收剂因对光具有稳定性而优选,苯并三唑类紫外线吸收剂因降低非必要的着色而更优选。例如优选使用千叶·特殊·化学(株)制的 TINUVIN109(称为 UV-1)、TINUVIN171、TINUVIN326、TINUVIN327、TINUVIN328 等,由于低分子紫外线吸收剂的使用量,与增塑剂的情况相同,在制膜过程中会在丝网上析出、或会发生挥发,因此其添加量为 1~10 质量%。

于本发明中,在本发明中的聚合物与纤维素酯薄膜中优选含有高分子紫外线吸收剂,该高分子紫外线吸收剂不会引起上述低分子紫外线吸收剂的析出,在不会损害尺寸稳定性、固定性、透湿性等的情况下、且于薄膜中不会有相分离的稳定状态下,可充分地切断紫外线。本发明中有效的高分子紫外线吸收剂,可使用特开平 6-148430 号公报所述的高分子紫外线吸收剂、或含有紫外线吸收剂单体的聚合物,没有特别的限制。

特别是在本发明优选含有下述通式(3)所示的紫外线吸收性单体所合成的紫外线吸收性共聚物(称为高分子紫外线吸收剂、或聚合物 UV 剂)。

(化 1)

通式(3)



(式中, n 是表示 0~3 的整数, $R_1 \sim R_5$ 是表示氢原子、卤素原子、或取代基, X 是表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_7-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NR}_7\text{CO}-$, R_6 、 R_7 是表示氢原子、烷基、或芳基。但以 R_6 所示的基团具有聚合性基作为部分构造)

于上述通式(3)中, n 是表示 0~3 的整数, n 为 2 以上时, 多个 R_5 可以相同或不相同, 另外, 也可互相结合形成 5~7 员环。

$R_1 \sim R_5$ 分别表示氢原子、卤素原子或取代基。卤素原子例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等, 优选为氟原子、氯原子。另外, 取代基例如烷基(例如甲基、乙基、异丙基、羟基乙基、甲氧基甲基、三氟化甲基、叔丁基等)、链烯基(例如乙烯基、烯丙基、3-丁烯-1-基等)、芳基(例如苯基、萘基、对甲基苯基、对-氯化苯基等)、杂环基(例如吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基等)、芳氧基(例如苯氧基等)、杂环氧基(例如 1-苯基四唑-5-氧基、2-四氢吡喃氧基等)、酰氧基(例如乙酰氧基、三甲基乙酰基、苯甲酰氧基等)、酰基(例如乙酰基、丙酰基、丁酰基等)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、乙氧羰基等)、芳氧羰基(例如苯氧羰基等)、胺甲酰基(例如甲基胺甲酰基、乙基胺甲酰基、二甲基胺甲酰基等)、胺基、烷胺基(例如甲胺基、乙胺基、二乙胺基等)、苯胺基(例如苯胺基、N-甲基苯胺基等)、酰胺基(例如乙酰胺基、丙酰胺基等)、羟基、氰基、硝基、磺酰胺基(例如甲磺酰胺基、苯磺酰胺基等)、氨磺酰基胺基(スルファモイルアミノ)(例如二甲基氨磺酰基胺基等)、磺酰基(例如甲磺酰基、丁磺酰基、苯磺酰基等)、胺磺酰基(例如乙基胺磺酰基、二甲基胺磺酰基等)、磺酰基胺基(例如甲磺酰基胺基、苯磺酰基胺基等)、酰脲基(例如 3-甲基酰脲基、3,3-二甲基酰脲基、1,3-二甲基酰脲基等)、酰亚胺基(例如酞酰亚胺基等)、甲硅烷基(例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等)、烷硫基(例如甲硫基、乙硫基、正丁硫基等)、芳硫基(例如苯硫基等), 优选为烷基、芳基。

于通式(3)中, 由 $R_1 \sim R_5$ 所示的各个基团为可进一步被取代的基团时,

也可进一步具有取代基,或相邻的 $R_1 \sim R_4$ 可互相结合形成 5~7 员环。

R_6 是表示氢原子、烷基、环烷基、烯基、炔基,烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等。此外,上述烷基更可具有卤素原子、取代基,卤素原子例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,取代基例如酰基(例如乙酰基、丙酰基、丁酰基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基等)、胺基、烷胺基(例如甲胺基、乙胺基、二乙胺基等)、酰胺基(例如乙酰胺基、丙酰胺基等)、羧基、氰基、胺甲酰基(例如甲基胺甲酰基、乙基胺甲酰基、二甲基胺甲酰基等)、酰氧基(例如乙酰氧基、三甲基乙酰基等)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、乙氧羰基等)。

环烷基例如环戊基、环己基、原菠烷基、金刚烷基等饱和环式烃,这些可未被取代,也可被取代。

烯基例如乙烯基、烯丙基、1-甲基-2-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、油烯基等,优选为乙烯基、1-甲基-2-丙烯基。

炔基例如乙炔基、丁二炔基、炔丙基、1-甲基-2-丙炔基、2-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基等,优选为乙炔基、炔丙基。

于通式(3)中, X 是表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_7-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{NR}_7\text{CO}-$ 。

R_7 是表示氢原子、烷基、环烷基,烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等。该烷基也可另具有卤素原子、取代基,卤素原子例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,取代基例如酰基(例如乙酰基、丙酰基、丁酰基等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基等)、胺基、烷胺基(例如甲胺基、乙胺基、二乙胺基等)、苯胺基(例如苯胺基、N-甲基苯胺基等)、酰胺基(例如乙酰胺基、丙酰胺基等)、羧基、氰基、胺甲酰基(例如甲基胺甲酰基、乙基胺甲酰基、二甲基胺甲酰基等)、酰氧基(例如乙酰氧基、三甲基乙酰基等)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、乙氧羰基等)。

环烷基例如环戊基、环己基、原菠烷基、金刚烷基等饱和环烃,这些可未被取代,也可被取代。

本发明所指的聚合性基,是不饱和乙烯类聚合性基或二官能类缩聚性基,优选为不饱和乙烯类聚合性基。不饱和乙烯类聚合性基的具体例,如乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯酰胺基、甲

基丙烯酰胺基、氰化乙烯基、2-氰基丙烯氧基、1,2-环氧基、乙烯醚基等，优选为乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基。另外，其部分构造包括聚合性基时，上述聚合性基是指直接或通过 2 价以上的连接基团结合，2 价以上的连接基团例如亚烷基(例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、环己烷-1,4-二基等)、烯基(例如乙烯-1,2-二基、丁烯-1,4-二基等)、炔基(例如乙炔-1,2-二基、1,3-丁二烯-1,4-二基等(ブタン-1,3-ジイン-1,4-ジイル))、杂原子连接基团(例如氧、硫、氮、硅、磷原子等)，优选为亚烷基、及以杂原子结合的基团。这些的连接基团也可进一步组合形成复合基。由紫外线吸收性单体衍生的聚合物的重均分子量，优选 2000 以上 30000 以下、更优选 5000 以上 20000 以下。

本发明所使用的紫外线吸收性共聚物的重均分子量，可以使用常规的分子量调节方法调整。该分子量调节方法例如添加四氯化碳、月桂基硫醇、巯基乙酸辛酯等链转移剂的方法等。聚合温度通常在室温~130℃下进行，优选在 50~100℃下进行。

本发明所使用的紫外线吸收性共聚物，可以仅为紫外线吸收性单体的均聚物，也可以为与其他聚合性单体的共聚物，可共聚合的其他聚合性单体例如苯乙烯衍生物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基萘等)、丙烯酸酯衍生物(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸环己酯等)、甲基丙烯酸酯衍生物(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸环己酯等)、烷基乙烯醚(例如甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚等)、烷基乙烯酯(例如甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等)、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等不饱和化合物。优选为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯。

由紫外线吸收性单体所衍生的聚合物中除紫外线吸收性单体外的共聚合成分，优选至少含有 1 种亲水性的乙烯性不饱和单体。

亲水性的乙烯性不饱和单体，只要是具有亲水性、在分子中具有可聚合的不饱和双键即可，没有特别的限制，例如丙烯酸或甲基丙烯酸等不饱

和羧酸、或具有羟基或醚键的丙烯酸或甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、2,3-二羟基-2-甲基丙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸二乙二醇羟乙基酯、丙烯酸 3-甲氧基丁酯等)、丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等(N-取代)(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基噁唑酮等。

亲水性的乙烯性不饱和单体,优选在分子内具有羟基或羧基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯。

这些的聚合性单体可以单独使用或组合使用其中 2 种以上,与紫外线吸收性单体共聚合。

本发明所使用的紫外线吸收性共聚物的聚合方法,没有特别的限制,可广泛采用常规的方法,例如自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等。自由基聚合法的引发剂例如偶氮化合物、过氧化物等,例如偶氮双异丁腈(AIBN)、偶氮双异丁酸二酯衍生物、过氧化苯甲酰、过氧化氢等。聚合溶剂没有特别的限制,例如甲苯、氯苯等芳香族烃类溶剂,二氯乙烷、氯仿等卤化烃类溶剂,四氢呋喃、二噁烷等醚类溶剂,二甲基甲酰胺等酰胺类溶剂,甲醇等醇类溶剂,醋酸甲酯、醋酸乙酯等酯类溶剂,丙酮、环己酮、甲基乙酮等酮类溶剂,水溶剂等。可通过选择溶剂,在均匀体系中聚合的溶液聚合、使生成的聚合物沉淀的沉淀聚合、在胶束状态下聚合的乳液聚合、以悬浮状态聚合的悬浮聚合进行。但通过乳液聚合所得的紫外线吸收性乳胶,不适合作为光学薄膜而使用。

上述紫外线吸收性单体、可与该单体共聚合的聚合性单体及亲水性的乙烯性不饱和单体的使用比例,考虑所得的紫外线吸收性共聚物与其他透明聚合物的相容性、对光学薄膜的透明性或机械强度的影响适当选择。

由紫外线吸收性单体所衍生的聚合物中紫外线吸收性单体的含量,优选 1~70 质量%,更优选 5~60 质量%。紫外线吸收性聚合物中紫外线单体的含量小于 1 质量%时,为满足要求的紫外线吸收性能时必须使用多量的紫外线吸收性聚合物,成为雾度上升或因析出等导致透明性降低、且薄膜强度降低的要因。另外,紫外线吸收性聚合物中紫外线单体的含量小于 70 质量%时,与纤维素酯的相容性变好,容易制得透明的光学薄膜,故优选。而且,

就对溶剂的溶解度增高，从制作薄膜时的作业性、生产性方面考虑为优选。

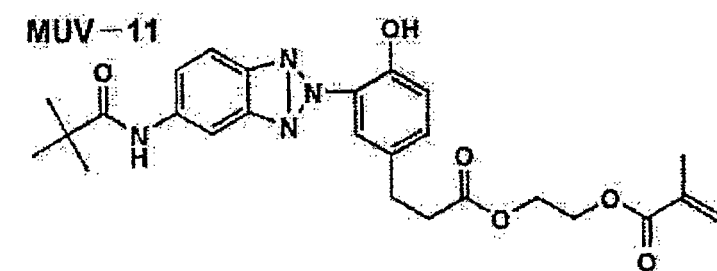
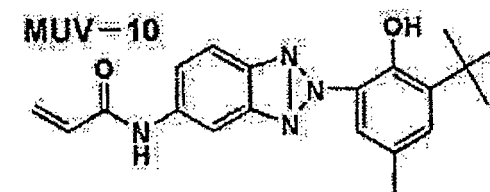
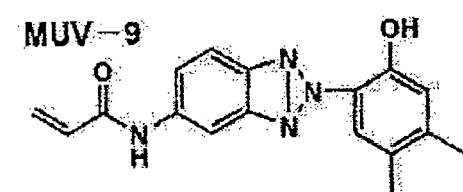
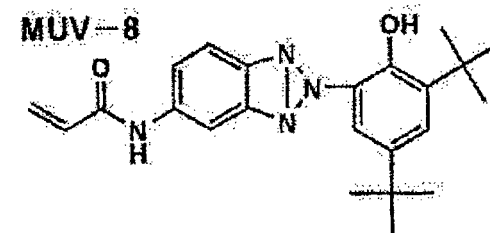
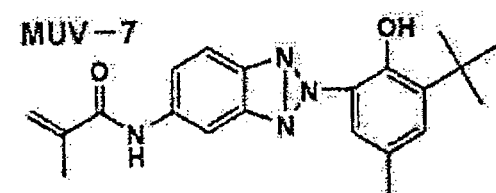
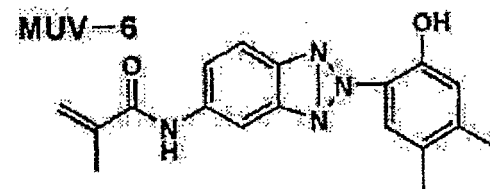
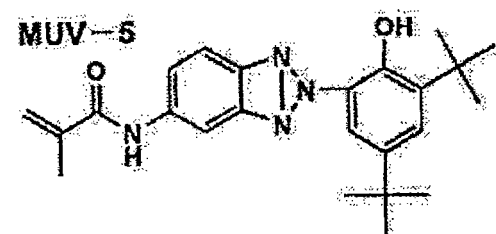
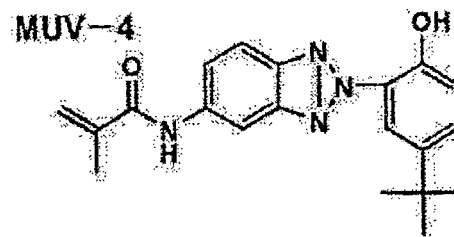
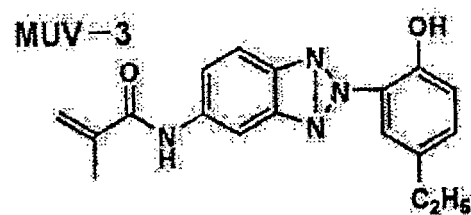
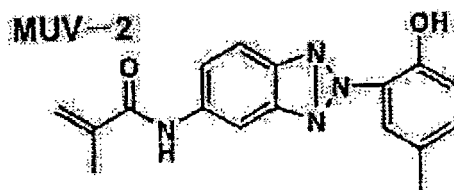
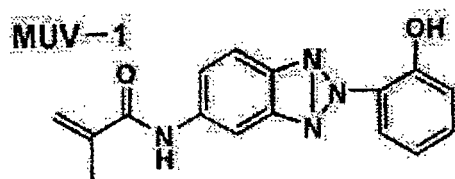
在上述紫外线吸收性共聚物中优选含有 0.1~50 质量%亲水性乙烯性不饱和单体。当含量为 0.1 质量%以下时，未发现亲水性乙烯性不饱和单体对相容性的改善效果，当含量大于 50 质量%时，不易使共聚物离析纯化。亲水性乙烯性不饱和单体的更优选含量为 0.5~20 质量%。紫外线吸收性单体本身被亲水性基团取代时，亲水性的紫外线吸收性单体与亲水性乙烯性不饱和单体的总含量优选在上述范围内。

为满足紫外线吸收性单体及亲水性单体的优选含量，除两者外，优选使分子中共聚合不具有亲水性基团的乙烯性不饱和单体。

紫外线吸收性单体及(非)亲水性乙烯性不饱和单体，也可分别将 2 种以上混合、共聚。

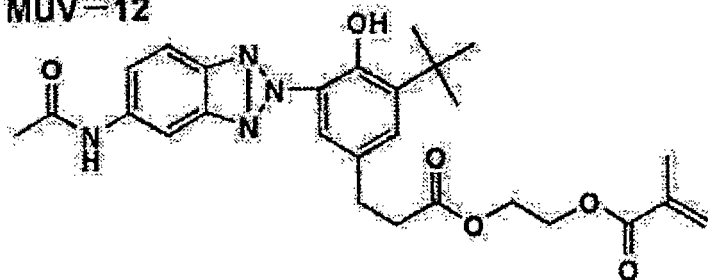
于下述中，例示本发明所使用的优选的紫外线吸收性单体的典型例，但不限于此。

(化 2)

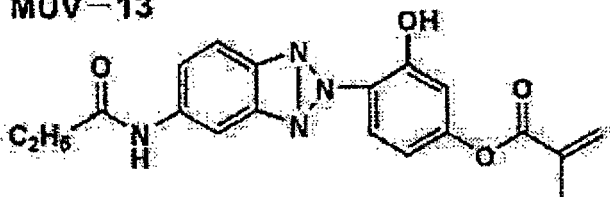


(化 3)

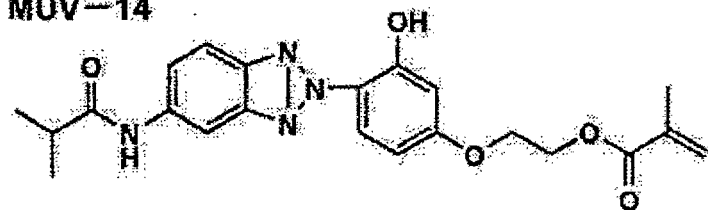
MUV-12



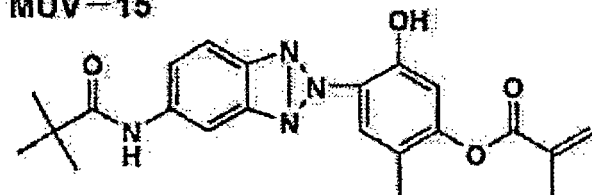
MUV-13



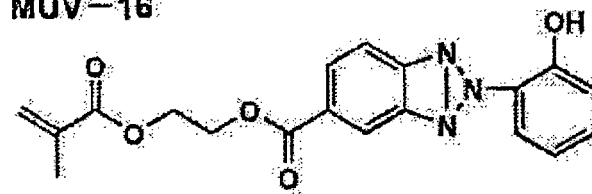
MUV-14



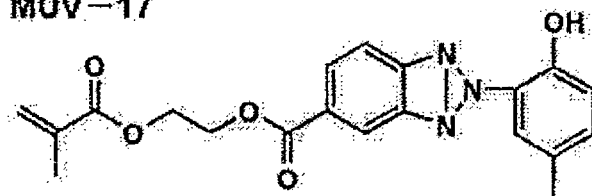
MUV-15



MUV-16

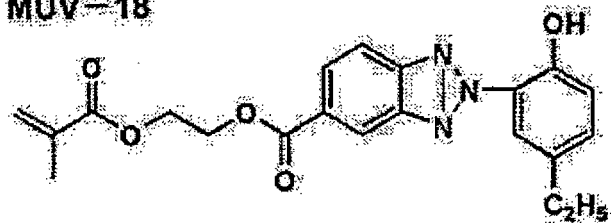


MUV-17

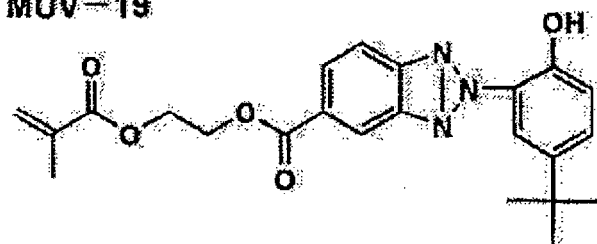


(化 4)

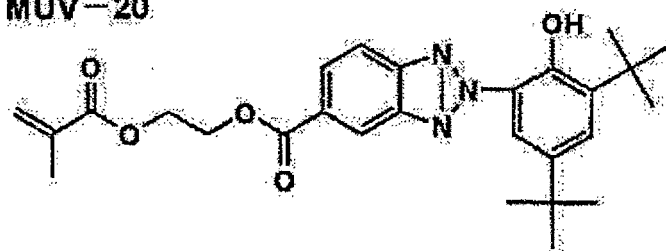
MUV-18



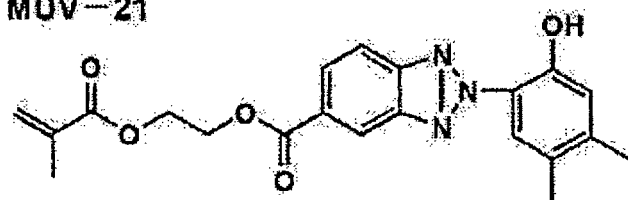
MUV-19



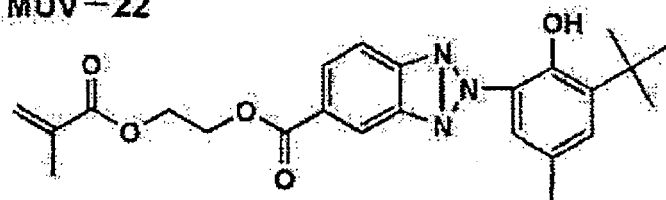
MUV-20



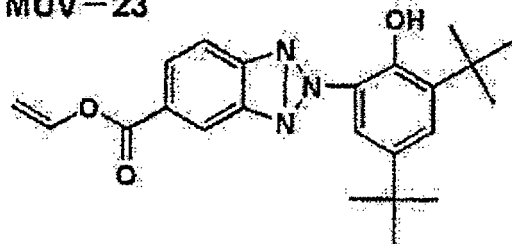
MUV-21



MUV-22

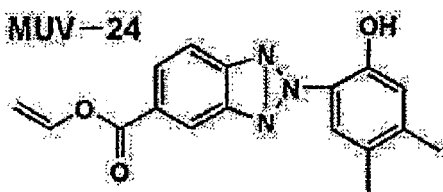


MUV-23

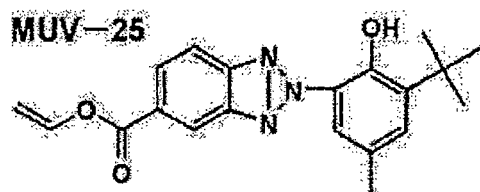


(化 5)

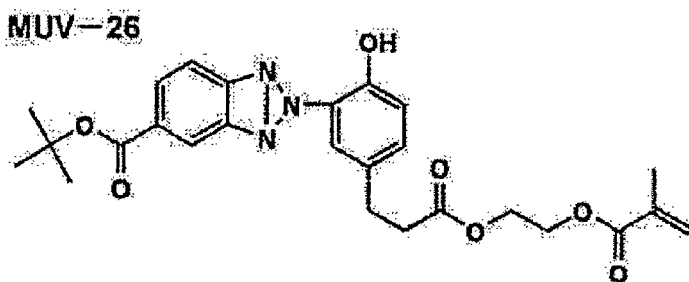
MUV-24



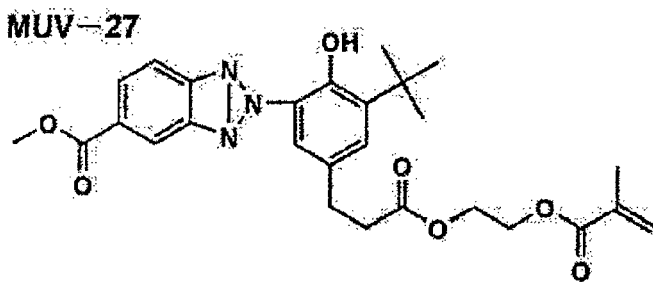
MUV-25



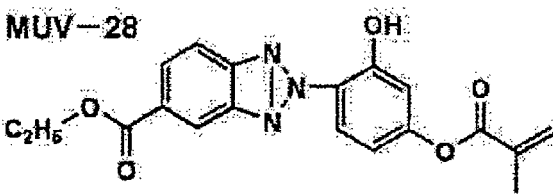
MUV-26



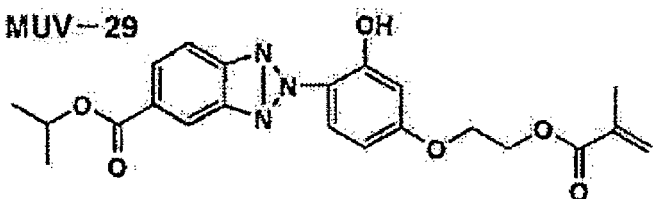
MUV-27



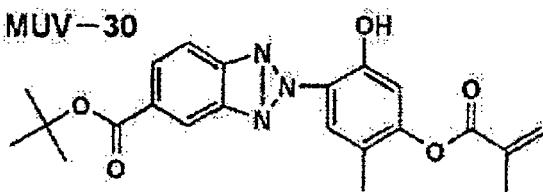
MUV-28



MUV-29

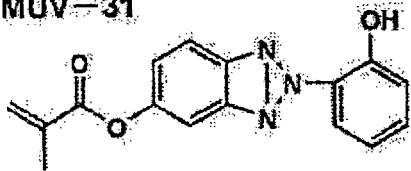


MUV-30

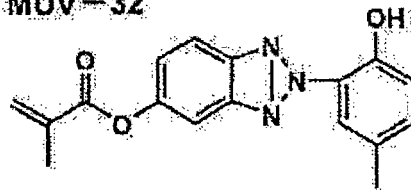


(化 6)

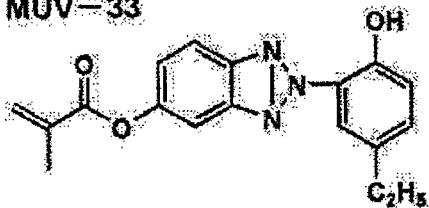
MUV-31



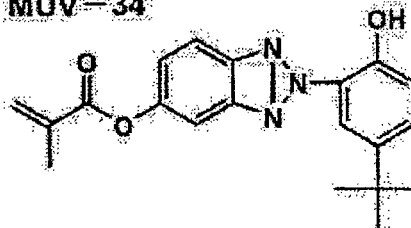
MUV-32



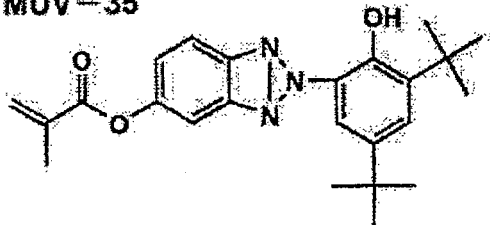
MUV-33



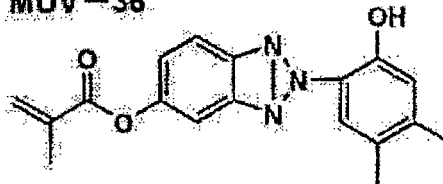
MUV-34



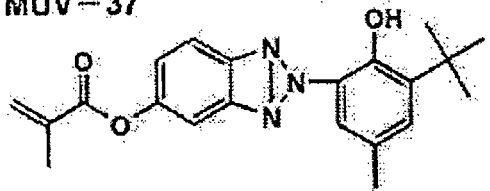
MUV-35



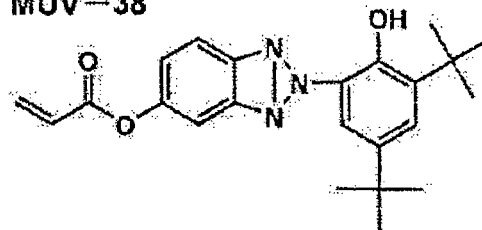
MUV-36



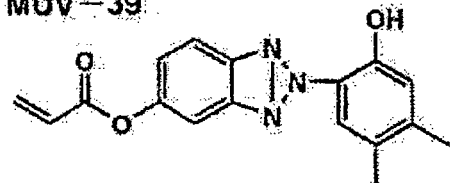
MUV-37



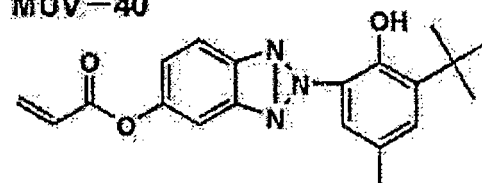
MUV-38



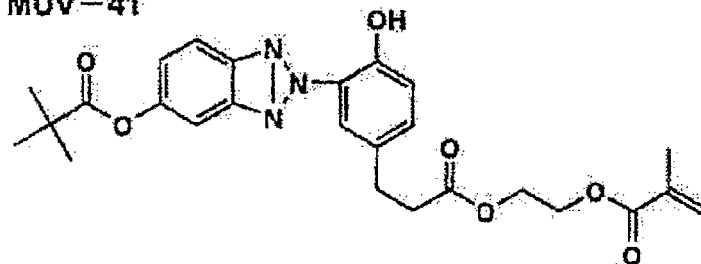
MUV-39



MUV-40

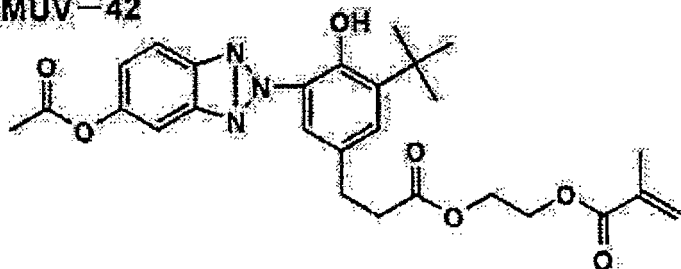


MUV-41

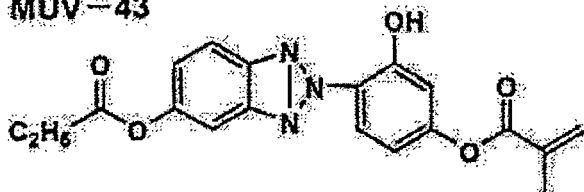


(化 7)

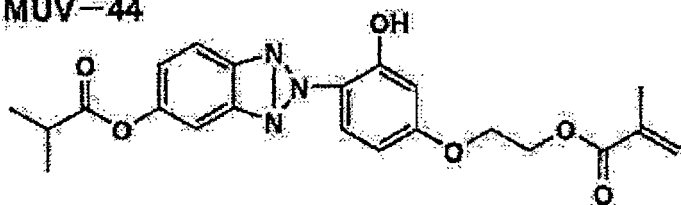
MUV-42



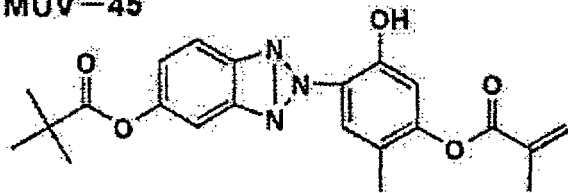
MUV-43



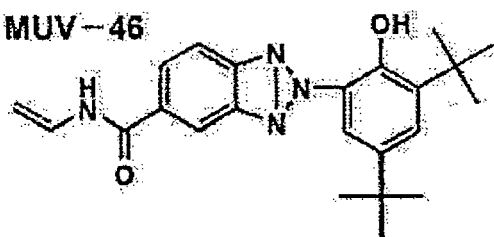
MUV-44



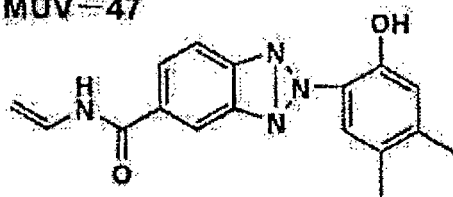
MUV-45



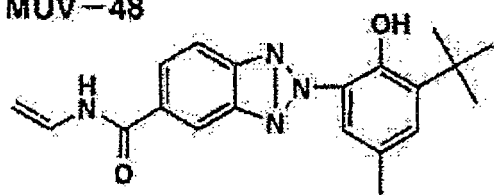
MUV-46



MUV-47

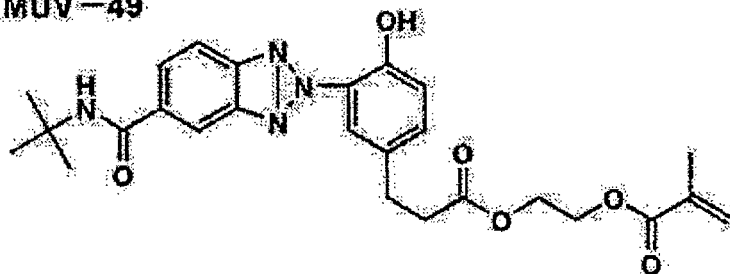


MUV-48

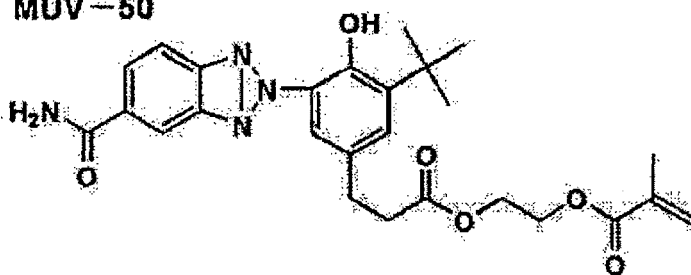


(化 8)

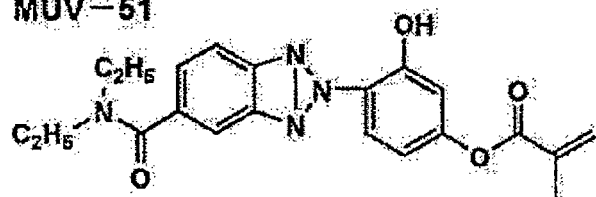
MUV-49



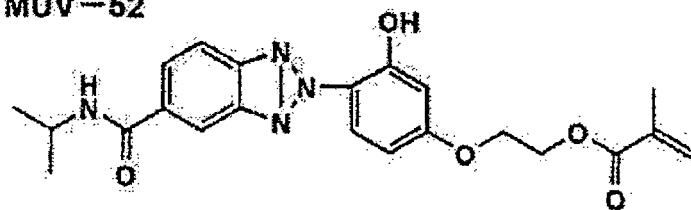
MUV-50



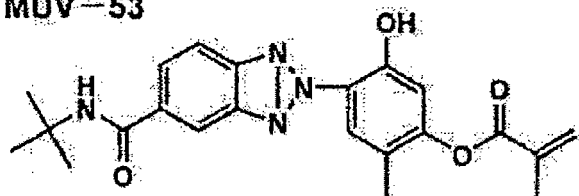
MUV-51



MUV-52



MUV-53



本发明所使用的紫外线吸收剂、紫外线吸收性单体及其中间体，可参照已知文献予以合成。例如可参照美国专利第 3,072,585 号公报、美国专利第 3,159,646 号公报、美国专利第 3,399,173 号公报、美国专利第 3,761,272 号公报、美国专利第 4,028,331 号公报、美国专利第 5,683,861 号公报、欧洲专利第 86,300,416 号、特开昭 63-227575 号、特开昭 63-185969 号、Polymer Bulletin V. 20(2)、169-176 及 Chemical Abstracts V. 109、No. 191389 等予以合成。

将本发明所使用的紫外线吸收剂及紫外线吸收性聚合物混合到其他的透明聚合物中时，根据需要，可一起使用低分子化合物或高分子化合物、无机化合物等。例如本发明所使用的紫外线吸收剂与其他的低分子紫外线吸收剂同时混合到其他的透明聚合物中，或者使本发明所使用的紫外线吸收性聚合物与其他的低分子紫外线吸收剂同时混合到其他的透明聚合物中皆为优选的方式之一。同样地，同时混合抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂等添加剂，也为优选的方式之一。

在纤维素酯薄膜中添加本发明所使用的紫外线吸收剂及紫外线吸收性聚合物的方法，可以含于纤维素酯薄膜中，也可以涂覆于纤维素酯薄膜上。含于纤维素酯薄膜中时，可直接添加，也可在线添加。在线添加是为事先溶解于有机溶剂(例如甲醇、乙醇、二氯甲烷等)后，通过在线混合机等添加到胶浆组成中的方法。

本发明所使用的紫外线吸收剂及紫外线吸收性聚合物的使用量，根据化合物的种类、使用条件等不同而有所不同，但在 1m^2 纤维素酯薄膜中，优选加入 0.2~3.0g 紫外线吸收剂、更优选 0.4~2.0g、最优选 0.5~1.5g。另外，为紫外线吸收性聚合物时，在 1m^2 纤维素酯薄膜中，优选加入 0.6~9.0g、更优选加入 1.2~6.0g、最优选加入 1.5~3.0g。

另外，从防止液晶劣化的方面考虑，优选是在波长 380nm 以下的紫外线吸收性能优异的紫外线吸收剂，且从良好的液晶显示性的方面考虑，优选对 400nm 以上的可见光吸收少的紫外线吸收剂。于本发明中，特别是对波长 380nm 的透过率为 8% 以下，更优选为 4% 以下，最优选为 1% 以下。

本发明可使用的市售品的紫外线吸收剂单体，是为 UVM-1 的 1-(2-苯并三唑)-2-羟基-5-(2-乙烯氧基羰基乙基)苯、大塚化学公司制的反应型紫外

线吸收剂 RUVA-93 的 1-(2-苯并三唑)-2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯或该类似的化合物。优选是将其均聚或共聚的聚合物或共聚物，但不限于此。例如优选使用市售品的大塚化学(株)制的 PUVA-30M 作为高分子紫外线吸收剂。紫外线吸收剂可以组合使用 2 种以上。将紫外线吸收剂添加于胶浆的方法，可以使紫外线吸收剂溶解于醇或二氯甲烷、二氧杂戊环、醋酸甲酯等有机溶剂后再添加，也可以直接添加于胶浆组成中。

另外，本发明的纤维素酯薄膜中也可含有抗氧化剂。例如特开平 5-197073 号公报中所述，也可含有过氧化物分解剂、自由基链抑制剂(ラジカル連鎖禁止剤)、金属钝化剂或酸捕捉剂。这些化合物的添加量，相对于纤维素酯，以质量比例计，优选为 1ppm~1.0%、更优选为 10~1000ppm。

此外，于本发明的纤维素酯薄膜中，优选含有微粒子消光剂(マツト剤)，微粒子消光剂例如含有二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、高岭土、滑石、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、磷酸钙等无机微粒子或交联高分子微粒子。其中，由于二氧化硅可使薄膜的雾度变小，故优选。微粒子的 2 次粒子的平均粒径为 0.01~1.0 μ m 的范围，相对于纤维素酯，其含量优选 0.005~0.3 质量%。在大部分情况下，如二氧化硅的微粒子是通过有机物进行表面处理的，由此可降低薄膜的雾度，故优选。在表面处理中使用的有机物，优选例如卤化硅烷类、烷氧基硅烷类(特别是具有甲基的烷氧基硅烷类)、硅氨烷、硅氧烷等。微粒子的平均粒径越大，则消光效果越好，相反，当平均粒径越小，因透明性优异，优选的一次粒子的平均粒径为 5~50nm，优选为 7~16nm。这些微粒子在纤维素薄膜中，通常是以凝聚物的状态存在，且在纤维素酯薄膜表面上生成 0.01~1.0 μ m 的凹凸。二氧化硅的微粒子例如 AEROSIL(株)制的 AEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600 等，优选为 AEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812。这些消光剂可以组合使用 2 种以上。在组合 2 种以上使用时，可以按照任意比例进行混合使用。此时，平均粒径或材质不同的消光剂例如 AEROSIL 200V 与 R972V 以质量比为 0.1:99.9~99.9:0.1 的范围使用。

其次，说明有关本发明的纤维素酯薄膜的制造方法。

说明有关本发明的纤维素酯胶浆的调制方法。对于纤维素酯为良溶剂为主的有机溶剂中，在溶解釜中使碎片状纤维素酯搅拌且溶解，形成胶浆。

溶解的方法包括在常压下进行的方法、在主溶剂的沸点以下进行的方法、在主溶剂的沸点以上加压进行的方法、如特开平 9-95544 号、特开平 9-95557 号或特开平 9-95538 号公报中所述的冷却溶解法进行的方法、如特开平 11-21379 号公报所述的在高压下进行的方法等各种溶解方法。溶解后使胶浆以滤材过滤且消泡、通过泵移送到下一步骤中。胶浆中纤维素酯的浓度约为 10~35 质量%。更优选为 15~25 质量%。为了在纤维素酯胶浆中含有本发明中有用的聚合物，可事先在有机溶剂中溶解该聚合物后添加的方法、在纤维素酯胶浆中直接添加的方法等，有关添加方法没有特别的限制。此时，聚合物在胶浆中不会产生白浊、相分离下添加。有关添加量如上所述。

对纤维素酯而言为良溶剂的有机溶剂，例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸戊酯、甲酸乙酯、丙酮、环己酮、乙酰基醋酸甲酯、四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、4-甲基-1,3-二氧杂戊环、1,4-二噁烷、2,2,2-三氟化乙醇、2,2,3,3-六氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、硝基乙烷、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二氯甲烷、溴化丙烷等，优选使用醋酸甲酯、丙酮、二氯甲烷。而且，在这些有机溶剂中并用甲醇、乙醇、丁醇等低级醇时，可提高纤维素酯在有机溶剂中的溶解性且降低胶浆粘度，故优选。本发明的胶浆中所使用的有机溶剂，从生产效率方面考虑优选混合使用纤维素酯的良溶剂与不良溶剂，良溶剂与不良溶剂的混合比例的优选范围是良溶剂为 70~98 质量%，不良溶剂为 2~30 质量%。本发明所使用的良溶剂、不良溶剂，可单独溶解所使用的纤维素酯的溶剂定义为良溶剂，无法单独溶解的溶剂定义为不良溶剂。本发明的胶浆中所使用的不良溶剂，没有特别的限制，例如优选使用甲醇、乙醇、正丁醇、环己烷、环己酮等。对本发明的聚合物，有机溶剂优选选择使用纤维素酯的良溶剂。如上所述，使用低分子增塑剂时，可以使用常规的添加方法进行，可直接添加于胶浆中，也可以事先溶解于有机溶剂后再注入胶浆中。

于本发明中，将上述各种添加剂添加到纤维素酯胶浆中时，通过在线添加，优选将纤维素酯胶浆与各种添加剂添加到溶解有少量纤维素酯的溶液中而进行混合。例如优选使用静力混合机 SWJ(东丽静止型管内混合器 Hi-Mixer)(东丽工程制)的在线混合器。使用在线混合器时，优选使用使纤维素酯在高压下浓缩溶解的胶浆，加压容器的种类，没有特别的限制，只要

耐规定压力、在加压下可加热、搅拌即可。

于本发明中，纤维素酯胶浆必须通过过滤除去异物、特别是于液晶图像显示装置中可与图像区别的异物。用于偏振片的保护薄膜的品质也可称为决定于上述过滤。过滤时所使用的滤材优选使用绝对过滤精度小的滤材，但绝对过滤精度过小时，过滤材容易产生阻塞，不得不频繁地更换滤材，导致生产性降低的问题。因此，本发明纤维素酯胶浆的滤材，优选绝对过滤精度 0.008mm 以下，更优选 0.001~0.008mm 的范围，最优选 0.003~0.006mm 的范围。滤材的材质，没有特别的限制，可使用一般的滤材，但聚丙烯、特氟隆(注册商标)等塑胶纤维制滤材或不锈钢纤维等金属制滤材，因不会发生纤维的脱落等而优选。本发明的纤维素酯胶浆的过滤，可以通过常规方法进行，但溶剂在常压下的沸点以上且溶剂没有沸腾的范围的温度下，加压下加热且过滤的方法，过滤前后的压差(以下称为滤压)上升小，故优选。优选的温度范围为 45~120℃，更优选为 45~70℃，最佳者为 45~55℃。优选滤压小者。滤压优选为 1.6×10^6 Pa 以下，更优选为 1.2×10^6 Pa 以下，最优选为 1.0×10^6 Pa 以下。原料的纤维素中含有未经取代酰基或酰基取代度低的纤维素酯时，会产生异物故障(以下称为亮点)情形。亮点是在正交状态(正交尼科尔棱镜)的 2 张偏振片间放置纤维素酯薄膜，自一侧照射光，由其相反侧以光学显微镜(50 倍)观察时，若为合格的纤维素薄膜，则光会被遮断，变黑而什么都看不见，但有异物时自该处漏光，会有点状光点的现象。亮点的直径越大时，作为液晶图像显示装置时的实际危害越大，优选 50 μ m 以下，更优选 10 μ m 以下，最优选 8 μ m 以下。而且，亮点的直径是指测定亮点接近圆形的直径。当上述直径范围的亮点只要为 400 个/cm² 以下时，在实用上没有问题，但优选为 300 个/cm² 以下，更优选为 200 个/cm² 以下。为了减少该亮点的发生数目及大小，必须使细的异物充分过滤。而且，于特开 2000-137115 号公报中所述，使一次制膜的纤维素酯薄膜的粉碎品以具有胶浆的比例再添加，纤维素酯及其添加剂作为原料的方法，由于可降低亮度，故优选。

其次，说明有关纤维素酯胶浆流延于金属支持体上的步骤、在金属支持体上的干燥步骤及使丝网自金属支持体剥离的剥离步骤。金属支持体是为连续运行的环形金属带或旋转的金属鼓，其表面为镜面。流延步骤是使如上述的胶浆通过加压型定量齿轮泵，送液至加压模头，于流延位置中在

金属支持体上自加压模头使胶浆流延的步骤。其他的流延方法有使流延的胶浆膜以叶片调节膜厚的刮刀叶片法、或通过以逆旋转的辊调节的可逆辊滚筒的方法，以可调整模具部分的缝隙形状、容易使膜厚均一的加压模头较佳。加压逆模有涂覆压延机或 T 模头等，使用任何一种皆较佳。为提高制膜速度时，也可在金属支持体上设置 2 个以上加压模头，分割胶浆量予以双层化。膜厚的调节，是可在企求的厚度下控制胶浆浓度、泵的送液量、模头的模具有隙缝间隙、模头的挤出压力、金属支持体的速度等。

在金属支持体上的干燥步骤，是为使丝网(在金属支持体上流延以后的胶浆膜称为丝网)在支持体上加热且使溶剂蒸发的步骤。使溶剂蒸发时，有自丝网侧及支持体内侧吹入加热风的方法、自支持体内侧通过加热液体传热的方法、通过辐射热从内外加热的方法等。另外，组合这些的方法也较佳。而且，丝网的膜厚越薄时越快干燥。金属支持体的温度可以全部相同，也可视位置不同而有所不同。

本发明使用的在金属支持体上的干燥方法，例如以金属支持体温度为 0~40℃(优选为 5~30℃)流延较佳。丝网上的干燥风以约 30~45℃较佳，但不限于此。

剥离步骤是以在金属支持体上使有机溶剂蒸发，在金属支持体旋转一周前将丝网剥离的步骤，再使丝网移送至干燥步骤。自金属支持体使丝网剥离的位置称为剥离点，且有助于剥离的辊称为剥离辊。视丝网的厚度而不同，在剥离点的丝网的残留溶剂量(下述式)过大时不易剥离，反之，在支持体充分干燥后剥离时，在中途会有部分丝网剥离的情形。通常，残留溶剂量以 20~180 质量%进行丝网的剥离。于本发明中，优选的剥离残留溶剂量为 20~40 质量%或 60~150 质量%，更优选为 80~140 质量%。作为提高制膜速度的方法(尽可能在残留溶剂量多时进行剥离，由此提高制膜速度)，可采用凝胶流延法(凝胶流延)，由此可在残留溶剂量多时也能够进行剥离。该方法有在胶浆中加入对纤维素酯而言的不良溶剂，胶浆流延后予以凝胶化的方法，降低支持体温度进行凝胶化的方法等。另外，有在胶浆中加入金属盐的方法。在支持体上通过使被凝胶化的膜加强，可快速剥离，提高制膜速度。残留溶剂量较多时进行剥离时，丝网过于柔软，于剥离时会损及平面性且因剥离张力而容易产生起皱(puckering)或纵条纹，通过兼估经济成本与品质以决定残留溶剂量。

本发明所使用的残留溶剂量是以下述式表示。

$$\text{残留溶剂量(质量\%)} = \{(M-N)/N\} \times 100$$

此外，M是为丝网在任意点的质量，N是为使M在110℃下干燥3小时的质量。

而且，于纤维素酯薄膜的干燥步骤中，再使自支持体剥离的薄膜干燥，且使残留溶剂量为2.0质量%以下较佳。更优选为1.0质量%以下，最佳者为0.5质量%以下。

丝网干燥步骤是采用辊以锯齿状配置的辊干燥装置、使丝网两端以夹子夹住且保持宽度或朝宽度方向稍许拉伸的拉幅器干燥装置，传送丝网的同时干燥的方式。于本发明中，在通过拉幅器干燥装置支持体对剥离后的任意过程中、或任意的残留溶剂量多时，由于通过保持宽度或拉伸可使光学性能的湿度稳定性良好，故更佳。使丝网干燥的方法没有特别的限制，一般而言可以热风、红外线、加热辊、微波炉等进行。就简便性而言，以热风进行较佳。干燥温度优选在40~180℃的范围内分阶段的增高，更优选在50~160℃的范围进行。另外，优选具有在140~180℃下进行热处理的步骤，由此得到降低延迟值Rt、Ro效果。

为了确保平面性，本发明的纤维素酯薄膜优选朝MD(薄膜的传送方向)及TD(与传送方向垂直的方向)同时拉伸1%以上。制作在面内不具有相位差的薄膜时，优选使MD拉伸率与TD拉伸率接近，但MD与TD方向的拉伸率也可不同。但MD拉伸率与TD拉伸率的总和小，则可降低延迟值Rt，而进行适当的调整。而且，从Rt的降低效果方面考虑，优选在高温下进行拉伸。

而且，拉伸操作也可分为多阶段式以实施，优选朝流延方向、宽度方向实施双轴拉伸。此外，进行双轴拉伸时，可同时进行双轴拉伸，也可分阶段实施。此时，分阶段式例如可朝不同的拉伸方向顺序进行拉伸，也可使同一方向的拉伸分成多阶段式，且在任一阶段中施加不同方向的拉伸。

由于薄的纤维素酯薄膜，所形成的偏振片也薄，可容易实现液晶显示装置的薄膜化，故优选，但过薄时透湿度或断裂强度等劣化。兼顾这些观点，纤维素酯薄膜的膜厚优选为10~100μm，更优选为10~80μm，特别优选为10~60μm，最优选为20~45μm。

从生产性的观点以及适合大尺寸的液晶显示装置而言，纤维素酯薄膜

的宽度为 1.4m 以上的范围, 优选为 1.4m~4m 的范围。

本发明的纤维素酯薄膜, 适合于各种液晶显示装置所使用的偏振片, 亮度增强薄膜侧的纤维素酯薄膜, 其特征为下述式(I)所示的面内延迟值 $Ro(550)$ 为 0~5nm 的范围, 以下述式(II)所示的厚度方向的延迟值 $Rt(550)$ 为 -15~15nm 的范围。

$$\text{式(I)} \quad Ro(550) = (N_x - N_y) \times d$$

$$\text{式(II)} \quad Rt(550) = \{(N_x + N_y)/2 - N_z\} \times d$$

(式中, N_x 、 N_y 是表示薄膜面内的折射率的最大值、最小值, N_z 是表示厚度方向的折射率, d 是表示薄膜的膜厚, $Ro(550)$ 及 $Rt(550)$ 是分别为波长 550nm 的延迟值)

另外, $Ro(400)$ 、 $Ro(700)$ 是分别在波长 400nm、700nm 测定时面内的延迟值, $Rt(400)$ 、 $Rt(700)$ 是分别在波长 400nm、700nm 测定时厚度方向的延迟值, 其中, 位于亮度增强薄膜侧的纤维素酯薄膜的 $Ro(400)$ 、 $Ro(700)$ 分别优选为 0~5nm 的范围, $Rt(400)$ 、 $Rt(700)$ 分别优选为 -15~15nm 的范围。

而且, 延迟值 $Ro(400)$ 、 $Ro(550)$ 、 $Ro(700)$ 、 $Rt(400)$ 、 $Rt(550)$ 、 $Rt(700)$, 可使用自动双折射率计、变化波长予以测定。例如使用 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)), 可在 23℃、55%RH 的环境下求取。

接近背光侧的偏振片保护薄膜, 由于暴露在高温下而容易引起相位差变动或斑点, 会有亮度均一性容易产生变化的问题, 为了改善该问题, 本发明的纤维素酯薄膜优选设有含下述活性射线固化树脂的硬涂层较佳。

(活性射线固化树脂层)

说明有关作为硬涂层所使用的活性射线固化树脂层。

活性射线固化树脂层是指以通过如紫外线或电子射线等活性射线照射、经由交联反应等固化的树脂为主要成份的层。活性射线固化树脂优选使用含有具有乙烯性不饱和双键的单体的成份, 通过照射如紫外线或电子射线等活性射线予以固化形成硬涂层。活性射线固化树脂例如以紫外线固化性树脂或电子射线固化性树脂等为典型例, 但优选是通过紫外线照射固化的树脂。

紫外线固化性树脂例如优选使用紫外线固化型聚氨酯丙烯酸酯类树脂、紫外线固化型聚酯丙烯酸酯类树脂、紫外线固化型环氧基丙烯酸酯类

树脂、紫外线固化型多醇丙烯酸酯类树脂、或紫外线固化型环氧树脂等。

紫外线固化型丙烯酸胺基甲酸酯类树脂，一般而言，将聚酯多醇与异氰酸酯单体或预聚物反应而制得的生成物，再与丙烯酸-2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(以下丙烯酸酯中包含甲基丙烯酸酯，仅以丙烯酸酯表示)、丙烯酸-2-羟基丙酯等具有羟基的丙烯酸酯类单体反应，由此可容易制得。例如，可使用特开昭 59-151110 号中所述的树脂。

例如，优选使用混合 100 份 Unidic 17-806(大日本油墨(株)制)与 1 份 Coronet L(日本聚氨酯(株)制)的混合物等。

作为紫外线固化型聚酯丙烯酸酯类树脂，可举出将 2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基丙烯酸酯类的单体与聚酯多元醇反应而可容易形成的聚酯丙烯酸酯类树脂，可使用特开昭 59-151112 号所所述的聚酯丙烯酸酯类树脂。

紫外线固化型环氧丙烯酸酯类树脂的具体例，可举例以环氧丙烯酸酯作为低聚物，再向其中添加反应性稀释剂、光反应引发剂而反应生成的环氧丙烯酸酯类树脂，可使用特开平 1-105738 号所所述的环氧丙烯酸酯类树脂。

作为紫外线固化型多元醇丙烯酸酯类树脂的具体例，可举例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五丙烯酸酯等。

这些紫外线固化性树脂的光反应引发剂，具体而言，可举例如苯偶姻及其衍生物、乙酰苯、二苯甲酮、羟基二苯甲酮、米希勒酮(Michler's ketone)、 α -淀粉酯、硫杂蒽酮等及它们的衍生物。也可与光敏剂一起使用。上述光反应引发剂也可使用来作为光敏剂。此外，使用环氧丙烯酸酯类的光反应引发剂时，可使用正丁基胺、三乙胺、三正丁基磷等敏化剂。紫外线固化性树脂组合物中所使用的光反应引发剂或光敏剂是相对于该组合物 100 质量份为 0.1~15 质量份，优选为 1~10 质量份。

作为树脂单体，例如具有一个不饱和双键的单体，可举例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸环己基酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯等常规单体。具有两个以上不饱和双键的单体，可举例如乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、1,4-环己基二甲基二丙烯酸酯、上述的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇

四丙烯酸酯等。

在本发明中可使用的紫外线固化树脂的市售品是适宜选择 Adeka optomer KR·BY 系列: KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B(旭电化(株)制); Koei hard A-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C(广荣化学(株)制); Seikabeam PHC 2210(S)、PHC X-9(K-3)、PHC 2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900(大日精化工业(株)制); KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202(DAICEL UCB(株)制); RC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181(大日本油墨化学工业(株)制); Aurex No.340 克力亚(中国涂料(株)制); Sanrad H-601、RC-750、RC-700、RC-600、RC-500、RC-611、RC-612(三洋化成工业(株)制); SP-1509、SP-1507(昭和高级(株)制); RCC-15C(Grace Japan(株)制)、Aronix M-6100、M-8030、M-8060(东亚合成(株)制)等而利用。

此外,具体化合物是可举例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五丙烯酸酯等。

这些的活性射线固化树脂层是可以凹版涂布器、浸渍涂布器、逆式涂布器、丝棒涂布器、模头涂布器、喷墨法等公知的方法进行涂布而设置。

通过光固化反应使紫外线固化性树脂固化,用以形成固化皮膜层的光源是只要为产生紫外线的光源即可,而无特别限制。例如低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、碳弧灯、金属卤素灯、氙灯等。照射条件是根据不同的灯而不相同,但活性射线的照射量优选为 $5\sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$,特别优选为 $20\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

在照射活性射线时,优选在薄膜的传送方向上施加张力的同时,进行照射,更优选是也在朝宽方向施加张力的同时,进行照射。所施加的张力优选为 $30\sim 300\text{N}/\text{m}$ 。施加张力的方法并无特别限定,可在背辊上朝传送方向施加张力,也可以通过扩幅器朝宽方向、或双轴方向施加张力。由此而可进一步得到平面性优的薄膜。

紫外线固化树脂层组合物涂布液的有机溶剂,可从例如烃类(甲苯、二

甲苯)、醇类(甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、环己醇)、酮类(丙酮、甲乙酮、甲基异丁基甲酮)、酯类(醋酸甲酯、醋酸乙酯、乳酸甲酯)、甘醇醚类、其他的有机溶剂中适当选择,或混合这些而使用。优选使用丙二醇单烷基醚(烷基的碳原子数为 1~4)或丙二醇单烷基醚醋酸酯(烷基的碳原子数为 1~4)等 5 质量%以上,更优选含有 5~80 质量%以上的上述有机溶剂。

于紫外线固化树脂层组合物涂布液中特别优选添加硅化合物。例如较优选添加聚醚改性硅油等。聚醚改性硅油的数均分子量例如 1000~100000,优选是适宜为 2000~50000,当数均分子量不足 1000,涂膜的干燥性会降低,反之,若数均分子量超过 100000,于涂膜表面有很难渗出的倾向。

较优选使用的硅化合物的市售品可举例如 DKQ8-779(Dow Corning 公司制商品名)SF3771、SF8410、SF8411、SF8419、SF8421、SF8428、SH200、SH510、SH1107、SH3749、SH3771、BX16-034、SH3746、SH3749、SH8400、SH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、BY-16-837、BY-16-839、BY-16-869、BY-16-870、BY-16-004、BY-16-891、BY-16-872、BY-16-874、BY22-008M、BY22-012M、FS-1265(以上、Toray Dow Corning Silicone 公司制商品名)、KF-101、KF-100T、KF351、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、Silicone X-22-945、X22-160AS(以上,信越化学工业公司制商品名)、XF3940、XF3949(以上,东芝 Silicone 公司制商品名)、Disperon LS-009(楠本化成公司制)、Glanol 410(共荣公司油脂化学工业(株)制)、TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4446、TSF4452、TSF4460(GE 东芝 Silicone 制)、BYK-306、BYK-330、BYK-307、BYK-341、BYK-344、BYK-361(BYK Chemie Japan 公司制)日本 Unicar(株)制的 L 系列(例如 L7001、L-7006、L-7604、L-9000)、Y 系列、FZ 系列(FZ-2203、FZ-2206、FZ-2207)等。

这些成分提高涂布于基材或底层的涂布性。将这些成分添加于叠层体最表面层时,不仅提高涂膜的疏水、疏油性、防污性,也对表面的耐刮伤性发挥效果。在添加这些成分时,相对于涂布液中的固体成分,添加量优选在 0.01~3 质量%的范围。

紫外线固化树脂层组合物涂布液的涂布方法可使用如上所述的方法。涂布量就湿式膜厚而言适宜为 0.1~30 μm ,优选是 0.5~15 μm 。此外,干式膜厚而言为 0.1~20 μm ,优选是 1~10 μm 。

紫外线固化性树脂组合物是在涂布干燥过程中或涂布干燥后照射紫外线,为得到上述 $5\sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的活性射线的照射量,照射时间优选为 0.1 秒~5 分钟左右,从紫外线固化树脂的固化效率或作业效率的观点考虑,更优选为 0.1~10 秒。

而且,这些活性射线照射部分的照度优选为 $50\sim 150\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

在该所得的固化树脂层中,为了防止粘连、或为了提高对擦伤性等、或为了使具有光扩散性、或为了调整折射率,也可添加无机化合物或有机化合物的微粒子。

在硬涂层中所使用的无机微粒,可举出如氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化镁、碳酸钙、碳酸钙、滑石、粘土、烧成高岭土、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁及磷酸钙。尤其,优选使用氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化镁等。

此外,作为有机微粒子如聚甲基丙烯酸甲酯基丙烯酸酯树脂粉末、丙烯酸苯乙烯类树脂粉末、聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末、硅类树脂粉末、聚苯乙烯类树脂粉末、聚碳酸酯树脂粉末、苯并鸟粪胺类树脂粉末、蜜胺类树脂粉末、聚烯烃类树脂粉末、聚酯类树脂粉末、聚酰胺类树脂粉末、聚酰亚胺类树脂粉末、或聚氟化乙烯类树脂粉末等添加到紫外线固化性树脂组合物中。更优选为交联聚苯乙烯粒子(例如综研化学制 SX-130H、SX-200H、SX-350H)、聚甲基丙烯酸甲酯类粒子(例如综研化学制 MX150、MX300)。

这些的微粒粉末的平均粒径优选为 $0.005\sim 5\mu\text{m}$,特别优选为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。紫外线固化树脂组合物与微粒粉末的比例是相对于树脂组合物 100 质量份优选调配成 0.1~30 质量份。

紫外线固化树脂层是优选以 JIS B 0601 所规定的中心线平均粗糙度(Ra)为 $1\sim 50\text{nm}$ 的透明硬涂层,或 Ra 为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 左右的防眩层。中心线平均粗糙度(Ra)优选以光干涉式的表面粗糙度测定器进行测定,例如使用 WYKO 公司制 RST/PLUS 而测定。紫外线固化树脂层的铅笔硬度优选为 H~8H,更优选为 2H~4H。铅笔刮擦试验的硬度(铅笔硬度)是使所制作的硬涂薄膜试样在温度 25°C 、相对湿度 60%的条件下调湿 2 小时后,使用以 JIS-S-6006 规定的试验用铅笔,以 JIS-K-5400 规定的铅笔硬度评估方法为基准,在 1kg 的载荷下以各种硬度的铅笔重复刮擦 10 次,以完全没有伤痕的刮擦条数来

表示。

(亮度增强薄膜)

亮度增强薄膜使用具有以下功能的偏振光变换元件,所述功能是使来自光源(背光)的出射光分离成透过偏振光与反射偏振光或散射偏振光。该亮度增强薄膜是利用反射偏振光或散射偏振光的来自背光的再回光,可提高直线偏振光的出射效率。

亮度增强薄膜例如各向异性反射起偏镜。各向异性反射起偏镜,例如使一方的振动方向的直线偏振光透过,且使另一方的振动方向的直线偏振光反射的各向异性多重薄膜。各向异性多重薄膜例如 3M 制的 DBEF(例如参照特开平 4-268505 号公报等)。另外,各向异性反射起偏镜例如胆甾醇液晶层与 $\lambda/4$ 板的复合体。该复合体例如日本电工制的 PCF(例如参照特开平 11-231130 号公报等)。此外,各向异性反射起偏镜例如反射格栅起偏镜。反射格栅起偏镜例如对金属施加微细加工且即使在可见光范围内仍可使反射偏振光出射的金属格子反射起偏镜(参照美国专利第 6288840 号说明书等)、使金属的微粒子加入高分子基体中予以拉伸者(参照特开平 8-184701 号公报等)。

另外,亮度增强薄膜例如各向异性散射起偏镜。各向异性散射起偏镜例如 3M 制的 DRPF(参照美国专利第 5825543 号说明书)。

而且,亮度增强薄膜例如可以一次偏振光变换的起偏镜。例如使用スメクテック C*者等(参照特开 2001-201635 号公报等)。另外,亮度增强薄膜可使用各向异性衍射光栅。

使偏振片与亮度增强薄膜贴合时的粘合剂,没有特别的限制。例如可使用适当选择丙烯酸类聚合物、聚硅氧烷类聚合物、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚乙烯基醚、醋酸乙烯酯/氯化乙烯基共聚物、改质聚烯烃、环氧类、氟类、天然橡胶、合成橡胶等橡胶类等聚合物作为基础聚合物。特别是以使用具有优异的光学透明性、适当的湿润性与凝聚性与粘接性的粘合特性,且耐候性或耐热性优异者较佳。

上述粘接剂中可含有对应于基体聚合物的交联剂。而且,粘接剂中也可含有例如天然物或合成物的树脂类、特别是粘合性赋予树脂、或玻璃纤维、玻璃珠、金属粉、其他的无机粉末等所成的填充剂或颜料、着色剂、

抗氧化剂等添加剂。此外，也可含有微粒子、具有光扩散性的粘接剂层等。

粘合剂通常使用使基体聚合物或其组合物溶解或分散于溶剂中、固成分浓度约为 10~50 质量%的粘接剂溶液、溶剂可根据粘接剂的种类适当选择甲苯或醋酸乙酯等。

(偏振片)

说明有关本发明的偏振片、使用它的本发明液晶显示装置。

本发明的偏振片(A)可以采用常规的方法来制作。本发明的纤维素酯薄膜是至少将一面进行碱皂化处理，分别在浸渍于碘溶液中并予以拉伸而制作的起偏镜的两面上，使用完全皂化型聚乙烯醇水溶液贴合将经处理后的薄膜。

起偏镜作为构成偏振片的主要因素，其是用于只通过一定方向的极化面的光的元件，聚乙烯醇类偏振薄膜作为目前公知起偏镜的典型，其包括在聚乙烯醇类薄膜上染色碘的薄膜与在聚乙烯醇类薄膜上染色双色性染料的薄膜。起偏镜使用聚乙烯醇水溶液制膜，且将该膜单轴拉伸后染色，或经染色后再单轴拉伸，优选使用以硼化合物进行耐久性处理的薄膜。起偏镜的膜厚为 5~40 μm ，优选为 5~30 μm ，更优选为 5~25 μm 。在该起偏镜的表面上贴合本发明的纤维素酯薄膜，由此形成偏振片。优选是通过以完全皂化聚乙烯醇等为主成分的水系粘接剂来贴合。而且，当树脂薄膜为除皂化适性低的纤维素酯薄膜之外时，通过适当的粘合层来在偏振片上进行粘接加工。

由于起偏镜朝单轴方向(通常为长度方向)被拉伸，将偏振片放置于高温高湿的环境时，拉伸方向(通常为长度方向)收缩、与拉伸方向垂直的方向(通常为宽度方向)伸长。偏振片保护用薄膜的膜厚越薄，则偏振片的伸缩率越大，特别是起偏镜在拉伸方向上的收缩量越大。通常，为使起偏镜的拉伸方向与偏振片保护用薄膜的流延方向(MD 方向)吻合，在将偏振片保护用薄膜予以薄膜化时，特别是抑制在流延方向上的伸缩率是极为重要的。本发明所使用的纤维素酯薄膜，由于尺寸稳定性优异，故适合作为该偏振片保护薄膜使用。

偏振片可以是如下结构，在该偏振片的一面上贴合保护用薄膜，在反面上贴合分离用薄膜。保护用薄膜及分离用薄膜，在实施偏振片装货时、

制品检查时等,用来保护偏振片为目的。此时,保护用薄膜以保护偏振片的表面为目的时所使用,使用于偏振片的与液晶板相贴合的相反侧上。另外,分离用薄膜是为了覆盖向液晶板贴合的粘接层而使用,使用于偏振片的与液晶盒相贴合的一侧。

本发明的液晶显示装置,其特征为顺序叠层偏振片(A)、液晶盒、偏振片(B)所成的液晶显示装置,在该偏振片(A)的亮度增强薄膜侧上配置本发明的纤维素酯薄膜。

在各偏振片的另一面上,可使用本发明的纤维素酯薄膜,也可使用别的偏振片保护用薄膜。对本发明的纤维素酯薄膜而言,在另一面上所使用的偏振片保护用薄膜可使用市售的纤维素酯薄膜。优选使用市售的纤维素酯薄膜例如 KC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC4FR-1(以上为 Konicaminolta opto(株)制)、フジタック TD80UF、フジタック T80UZ、フジタック T40UZ。特别优选使用 KC4FR-1。

此外,另一面上所使用的偏振片(B)中,特别是视认侧的偏振片保护用薄膜上以具有 8~20 μ m 厚度的硬涂层或抗眩层较佳。例如特开 2003-114333 号公报、特开 2004-203009 号公报、2004-354699 号公报、2004-354828 号公报等所述的具有硬涂层或抗眩层的偏振片保护用薄膜较佳。另外,以在透明硬涂层或抗眩层上至少具有含低折射率层的上述防止反射层较佳,该低折射率层中以含有二氧化硅等中空微粒子更佳。

(液晶显示装置)

通过将本发明的偏振片装入显示装置,可制作各种可视性优异的本发明液晶显示装置。本发明的纤维素酯薄膜优选使用透射型、半透射型 LCD 或 TN 型、STN 型、OCB 型、HAN 型、VA 型(MVA 型、PVA 型)、IPS 型、FFS 型等各种驱动方式的 LCD,特别优选使用 VA 型(MVA 型、PVA 型)、IPS、FFS 型等液晶显示装置。

本发明的偏振片,在使用于大画面的液晶盒的背光侧时可发挥优异的亮度增强性。

另外,以扩大液晶显示装置的视场角为目的时,与本发明相结合,优选在偏振片(A)及偏振片(B)各起偏镜间使用相位差薄膜。相位差薄膜的相位

差值,可根据液晶盒的特性而适当选择。而且,在偏振片(A)及偏振片(B)的保护用薄膜上,与液晶盒对置侧的一个面或两个面上,优选使用具有相位差的功能性薄膜。

实施例

于下述中,根据实施例具体说明本发明,但本发明并不限于此。

(评估方法)

以下,说明有关评估本发明的方法。

(分子量测定)

重均分子量是通过高速液体色层分析法进行测定。

测定条件如下所述。

溶剂:二氯甲烷

柱:Shodex K806, K805, K803G(连接三根昭和电工(株)制的柱)

柱温度:25℃

试样浓度:0.1 质量%

检测器:RI Model 504(GL 科学社制)

泵:L6000(日立制作所(株)制)

流量:1.0ml/min

校正曲线:使用通过标准聚苯乙烯 STK standard 聚苯乙烯(东曹(株)制)Mw=1000000~500 为止的 13 种试样的校正曲线。13 种试样是大约等间隔使用。

(延迟值测定 Ro、Rt)

使用自动双折射率计(王子计测机器(株)制、KOBRA-21ADH),使薄膜状试样在 23℃、55%RH 的环境下,于 400、550、700nm 的波长中进行三维折射率测定,计算折射率 n_x 、 n_y 、 n_z 。根据式(I)计算面内方向的延迟值(Ro),根据式(II)计算厚度方向的延迟值 Rt。

$$\text{式(I)} \quad R_o(*) = (n_x - n_y) \times d$$

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

(式中, 试样的面内迟相轴方向的折射率为 n_x , 在面内与迟相轴垂直方向的折射率为 n_y , 薄膜厚度方向的折射率为 n_z , d 是表示薄膜的厚度(nm), $*$ 为测定波长。例如 $R_o(400)$ 示出波长 400nm 下测定)

实施例 1

(聚合物 X 的合成)

在安装有搅拌机、两个滴液漏斗、气体导入管及温度计的玻璃烧瓶中, 加入 40g 如表 1 所述的化合物及比例的单体 Xa、Xb 混合液、2g 链转移剂的巯基丙酸及 30g 甲苯, 升温至 90℃。然后, 从一侧的滴液漏斗、以 3 小时滴入 60g 表 1 所述的化合物及比例的单体 Xa、Xb 混合液, 同时从另一方的漏斗、经 3 小时滴入 14g 溶解有 0.4g 偶氮双异丁腈的甲苯。然后, 另外经 2 小时滴入 56g 溶解有 0.6g 偶氮双异丁腈的甲苯后, 再继续反应 2 小时, 制得聚合物 X。该聚合物 X 的重均分子量, 通过上述测定法测定。

(聚合物 Y 的合成)

通过特开 2000-128911 号公报所述的聚合方法进行本体聚合。换言之, 在具备搅拌机、氮气导入管、温度计、投入口及回流冷凝管的烧瓶中投入作为单体的下述甲基丙烯酸酯, 导入氮气, 将烧瓶内置换为氮气, 在搅拌下添加下述硫甘油。

添加硫甘油后, 进行 4 小时聚合, 使内容物恢复至室温, 于其中添加 20 质量份苯醌的 5 质量%四氢呋喃溶液, 以停止聚合。将内容物转移至蒸馏器中, 在 80℃、减压下, 除去四氢呋喃、残留的单体及残留的硫甘油, 制得聚合物 Y。该聚合物 Y 的重均分子量通过上述测定法测定。

丙烯酸甲酯 100 质量份

硫甘油 5 质量份

(纤维素酯薄膜 1~6 的制作)

(胶浆液的调制)

纤维素酯(由棉短绒纤维所合成的纤维素三乙酸酯、 $M_n=148000$ 、 $M_w=310000$ 、 $M_w/M_n=2.1$ 、乙酰基取代度 2.92) 100 质量份

聚合物 X	如表 1 所述
聚合物 Y	如表 1 所述
二氯甲烷	430 质量份
乙醇	40 质量份
Tinuvin109(千叶特殊化学(株)制)	1.5 质量份
Tinuvin171(千叶特殊化学(株)制)	0.7 质量份
AEROSIL R972V(日本 AEROSIL(株)制)	0.1 质量份

将表 1 所述的聚合物 X、聚合物 Y 按照表中的添加比例，制造上述胶浆液，然后，通过日本精线(株)制的 Finemet NF 过滤，使用带状流延装置，在温度 23℃下、以 2m 宽度均匀地流延于不锈钢带支持体上。在不锈钢带支持体上使溶剂蒸发至残留溶剂量为 100%为止，以剥离张力 162N/m 从不锈钢带支持体上剥离。经剥离的纤维素酯的丝网在 35℃下使溶剂蒸发，切为 1.6m 宽度，然后，通过拉幅器在宽度方向上拉伸至 1.1 倍，且在 140℃的干燥温度下干燥。此时以拉幅器开始拉伸时的残留溶剂量为 10%。以拉幅器拉伸后，在 130℃下进行松弛后，在 120℃、130℃的干燥区以多个辊传送且完成干燥，切为 1.5m 宽度，且在薄膜两端施加宽度 10mm、高度 5μm 的压花加工，以初始张力 220N/m、终止张力 110N/m 卷在内径 6 英寸芯上，制得表 1 所述的纤维素酯薄膜 1~6。由不锈钢带支持体的旋转速度与拉幅器的运转速度求得的 MD 方向的拉伸倍率为 1.1 倍。表 1 所述的纤维素酯薄膜的残留溶剂量分别为 0.1%，膜厚为 80μm，卷数为 4000m。而且，膜厚变更为 40μm，且与纤维素酯薄膜 1~6 相同地制得表 1 所述的纤维素酯薄膜 7~12。表 1 所述的纤维素酯薄膜的延迟值如表 2 所示。

[表 1]

纤维素酯薄膜 No.	聚合物 X				聚合物 Y		在薄膜中的含量(质量份)		纤维素酯 薄膜厚度 (μm)	
	X a		X b		重均 分子量	种类	重均 分子量	聚合物 X		聚合物 Y
	种类	比率 (质量份)	种类	比率 (质量份)						
1	MMA	80	HEA	20	8500	MA	1000	12	5	80
2	MMA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	12	5	80
3	MMA	80	HEA	20	8500	MA	1000	13	7	80
4	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	10	3	80
5	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	18	10	80
6	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	5	2	80
7	MMA	80	HEA	20	8500	MA	1000	12	5	40
8	MMA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	12	5	40
9	MMA	80	HEA	20	8500	MA	1000	13	7	40
10	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	9	2	40
11	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	20	5	40
12	MA	90	HEMA	10	4000	MA	1000	2	2	40

MA: 丙烯酸甲酯

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

HEMA: 甲基丙烯酸-2-羟乙酯

(表 2)

纤维素树 酯薄膜 No.	Ro(400) (nm)	Ro(550) (nm)	Ro(700) (nm)	Rt(400) (nm)	Rt(550) (nm)	Rt(700) (nm)
1	1	1	2	-1	-1	-1
2	0	2	2	0.5	0.5	0.5
3	0.5	1	1	-15	-15	-15
4	0.8	1	0.6	15	15	15
5	0	0	0	-18	-20	-21
6	1.2	1	0.9	18	20	22
7	0.5	0.5	1	-0.5	-0.5	-0.5
8	0	1	1	0.3	0.3	0.3
9	0.3	0.5	0.5	-14	-15	-15
10	0.4	0.5	0.3	15	15	15
11	0	0	0	-18	-19	-20
12	0.6	0.5	0.4	19	20	20

(偏振片(A)的制作)

将厚度 120 μ m 的聚乙烯醇薄膜浸渍于 100kg 的含 1kg 碘、4kg 硼酸的水溶液中，在 50℃下拉伸至 6 倍，作成起偏镜。在该起偏镜的一面上，通过完全皂化型聚乙烯醇 5%水溶液作为粘合剂，分别贴合了以下述条件进行碱性皂化处理的表 1 所述的纤维素酯薄膜 1~12。而且，在起偏镜的另一面上，通过相同的方法，贴合了 Konicaminolta opto(株)制 KC8UCR-5，制作偏振片(A)1~12。

(碱皂化处理)

皂化步骤	2N-NaOH	50℃	90 秒
水洗步骤	水	30℃	45 秒
中和步骤	10 质量%HCl	30℃	45 秒
水洗步骤	水	30℃	45 秒

以上述条件将薄膜试样顺序进行皂化、水洗、中和、水洗，然后，在

80℃下进行干燥。

(偏振片(B)的制作)

除于制作偏振片时在起偏镜两面上使用 Konicaminolta opto (株)KC8UCR-5 及 KC8UX2M 外,与偏振片的制作相同方法制作偏振片(B)。

(亮度增强薄膜)

使用 3M 公司制的 DBEF(各向异性多重薄膜)。

(液晶盒)

将预先贴合有富士通制 15 型液晶显示装置 VL-150SD 的两面偏振片剥离,作为评估使用。

(液晶显示装置的制作)

自背光侧顺序叠层偏振片(A)1~12、液晶盒、偏振片(B),制作液晶显示装置 1~12,进行评估。而且,配置纤维素酯薄膜 1~12,使得与偏振片(A)的亮度增强薄膜侧相对置,偏振片是在与预备有吸收轴的液晶盒的方向一致下予以配置。

此外,偏振片(B)是在液晶盒上以 KC8UCR-5 为面,且在与有关预备有偏振片的吸收轴的液晶盒的方向一致下予以配置。

(评估)

(视场角测定)

视场角特性的评估是使用 ELDIM 公司制 EZ-contrast 测定黑显示及白显示时的透过光量。视场角是通过计算对比度=(白显示时的透过光量: cd/cm^2)/(黑显示时的透过光量: cd/cm^2)进行评估的。在液晶显示装置的平面内,将一般配置下的上方向设为 0° 时,对在倾斜 45° 的方向上示出对比度为 20 的值的角度的扩大程度进行评估,结果如表 2 所示。另外,在进行评估时,为了保持相同的热影响,在调整为 23°C 、55%的恒温恒湿室内进行。而且,使用在液晶盒的两面上使用偏振片(B)取代偏振片(A)的液晶显示装置的视场角评估数据作为基准(参照图 1)。

详细说明有关透过光量的测定。使上述测定机(EZ-contrast)的传感器放置于液晶显示装置平面内的任意点的法线上,使传感器朝向该点,保持一定的距离且逐渐倾斜,在 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的范围内测定透过光量。其中,传感器在法线上时的倾斜为 0° 。在液晶显示装置平面内的 0° (上方向) $\sim 360^{\circ}$ 的全方向上进行测定。分别在黑显示及白显示时进行相同的测定。由这些结果可计算各方向、各角度的上述对比度。图 2~4 中, Y 方向是表示液晶显示装置平面内的 0° 方向, X 方向是表示 90° (水平方向)方向。此外,图中的任意点与原点之间的距离表示朝该点方向将上述测定机的传感器倾斜时传感器的倾斜度(法线上倾斜: 0°)。于图 2~4 中,曲线是表示各方向的对比度为 20 的传感器的倾斜度。

由表 3 可知,本发明的液晶显示装置提高了倾斜方向的对比度。而且,由图 4 可知,相对于比较品,本发明的液晶显示装置的视场角,特别是在 45° 方向上的视场角得以扩大。

(表 3)

偏振片(A) (No.)	亮度增强薄膜侧 纤维素酯薄膜 No.	液晶侧纤维素 酯薄膜	对比度 扩大值	备注
1	1	KC8UCR5	11°	本发明
2	2	KC8UCR5	11°	本发明
3	3	KC8UCR5	9°	本发明
4	4	KC8UCR5	10°	本发明
5	5	KC8UCR5	2°	比较例
6	6	KC8UCR5	3°	比较例
7	7	KC8UCR5	12°	本发明
8	8	KC8UCR5	13°	本发明
9	9	KC8UCR5	10°	本发明
10	10	KC8UCR5	10°	本发明
11	11	KC8UCR5	2°	比较例
12	12	KC8UCR5	1°	比较例

实施例 2

在表 1 所述的纤维素酯薄膜 2 上以下述顺序涂覆硬涂层。

(硬性涂覆液的组成)

丙烯酸单体: KAYARAD DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯、日本化药制)

220 质量份

イルガルキュア 184(千叶特殊化学(株)制)

20 质量份

丙二醇单甲醚

110 质量份

醋酸乙酯

110 质量份

在表 1 所述的纤维素酯 2 上通过使用微照相凹版涂覆器涂覆硬涂层涂覆液,上述硬涂层用涂覆液是以孔径 $0.4\mu\text{m}$ 的聚丙烯制过滤器过滤而调制得到,之后在 90°C 下干燥后,使用紫外线灯、以照射部的照度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量为 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$,使涂覆层固化,形成干燥膜厚 $5\mu\text{m}$ 的硬涂层,制作硬性涂覆薄膜 1。

除上述的硬涂层涂覆外,与实施例 1 相同地制作液晶显示装置,且进行评估。这里,硬涂层侧是面向背光而配置。

与实施例 1 相同地通过视场角测定进行评估时,如表 3 所记载,确认了视场角相对于视场角 11° 为基准得以扩大的效果。另外,将视场角的评估条件变更为 40 度、55%,且比较实施例 1 的偏振片 2 及通过实施例 2 的上述方法制作而得的偏振片时,相对于实施例 1 的视场角为 8° 的效果,实施例 2 的设置硬涂层的试样的视场角为 11° ,由此得到对于温度变化为稳定的良好结果。

实施例 3

使用实施例 1 所述的偏振片 2 及 8 的液晶显示装置,相对比较了倾斜 45° 方向的白显示时的亮度。

(评估)

有关亮度的取向特性,是使用 KONICA MINOLTA 公司制分光放射亮度计 CS-1000A。上述分光放射亮度计的传感器放置于液晶显示装置平面内的任意点的法线上,将传感器朝向该点,保持一定的距离且朝 45° 方向逐渐倾斜,在 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的范围内测定亮度。其中,传感器在法线上时的倾斜角设为 0° 。此时,正面(0°)的亮度的半值亮度作为所得的角度进行评估。

结果,对本发明 $80\mu\text{m}$ 薄膜的试样 2 而言,本发明的 $40\mu\text{m}$ 薄膜的亮度

半值角度扩大 8° 。关于这些,虽没有明确的原理, $40\mu\text{m}$ 薄膜内部的微小散射小于 $80\mu\text{m}$ 薄膜内部的微小散射,故提高了在光程长的倾斜方向的亮度。

工业实用性

通过本发明,防止了液晶显示装置在斜方向的光利用效果降低,特别是提供一种增强了斜方向的亮度,且扩大了视场角的液晶显示装置。

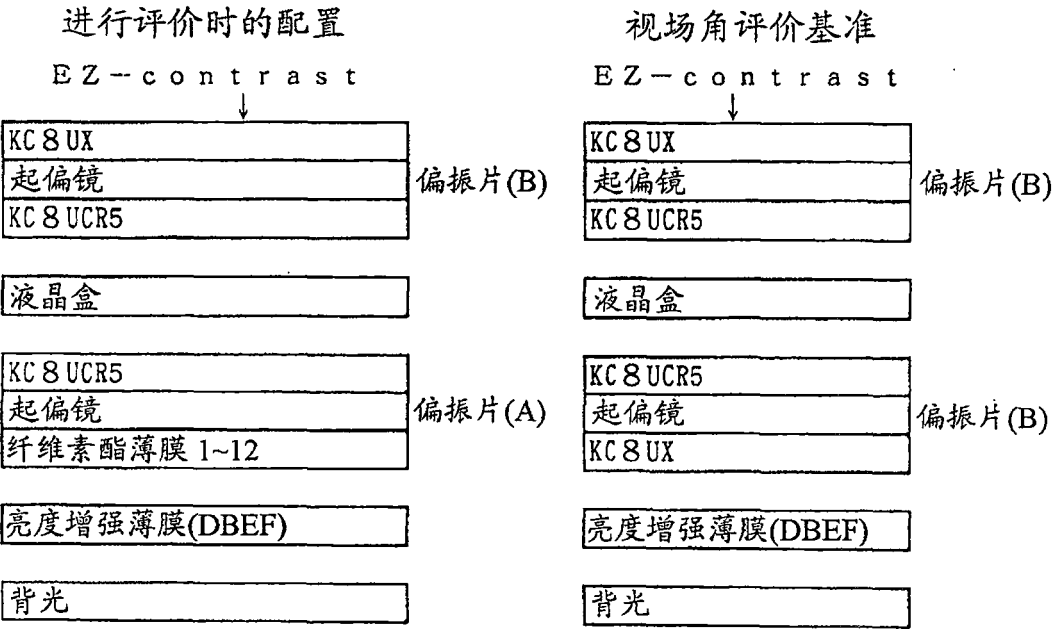


图 1

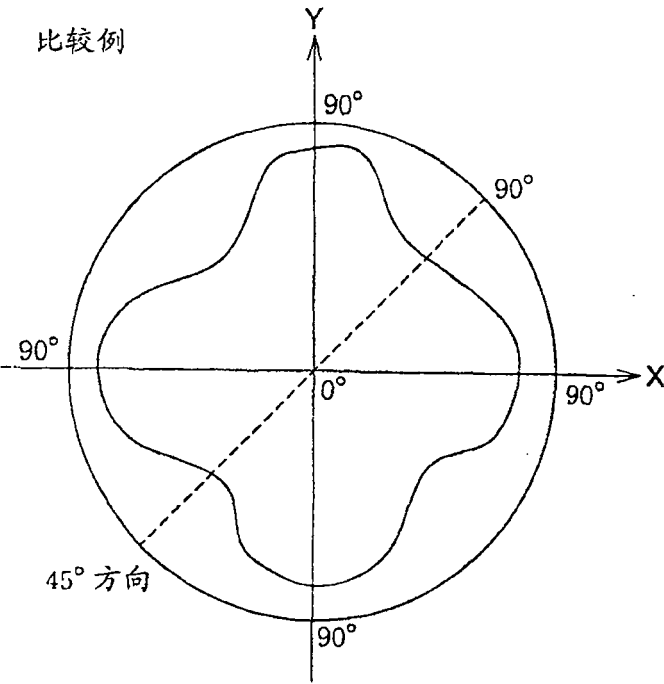


图 2

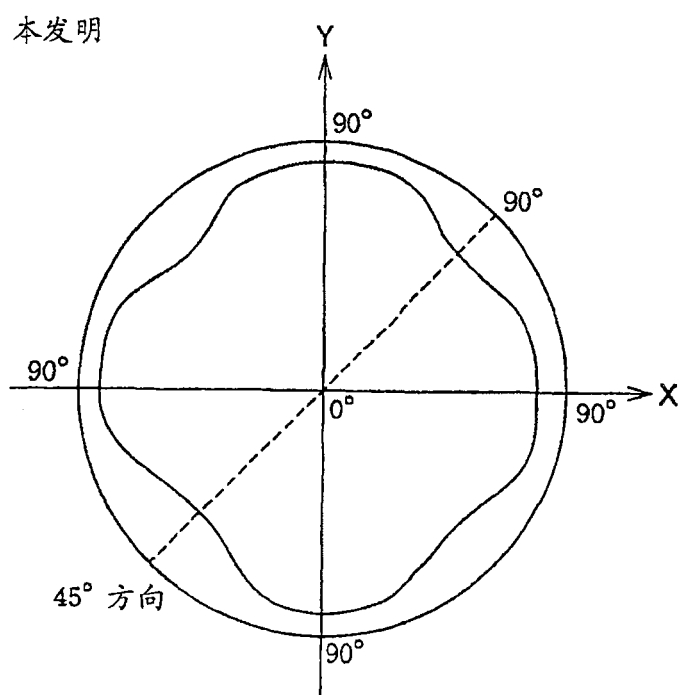


图 3

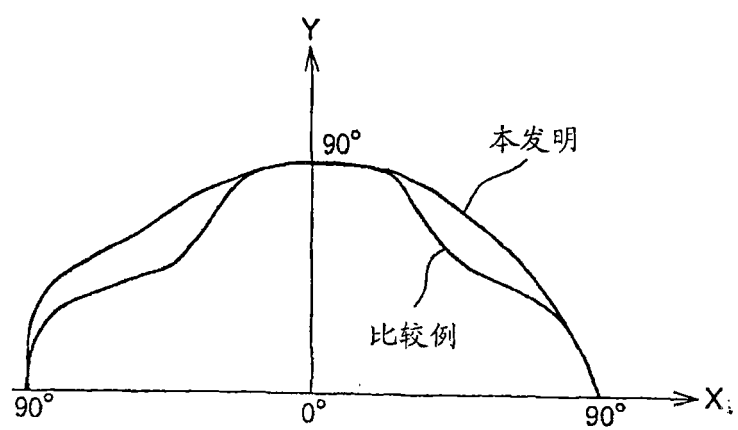


图 4

专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	CN100568067C	公开(公告)日	2009-12-09
申请号	CN200680031264.7	申请日	2006-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
[标]发明人	田坂公志		
发明人	田坂公志		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 G02F1/13357		
CPC分类号	G02F2202/40 G02F1/133528 G02F2001/133507 G02F1/133634		
审查员(译)	朱艳艳		
优先权	2005249037 2005-08-30 JP		
其他公开文献	CN101253439A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的液晶显示装置，其是由以亮度增强薄膜、偏振片(A)、液晶盒、偏振片(B)的顺序叠层所成的液晶显示装置，其特征为偏振片(A)的亮度增强薄膜侧的偏振片保护薄膜为纤维素酯，以下述式(I)所示的面内延迟值 $R_o(550)$ 为0~5nm的范围，以下述式(II)所示厚度方向的延迟值 $R_t(550)$ 为-15~15nm的范围：式(I) $R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$ ；式(II) $R_t(550) = \{(N_x + N_y)/2 - N_z\} \times d$ ，式中， N_x 、 N_y 是表示薄膜面内的折射率的最大值、最小值， N_z 是表示厚度方向的折射率， d 是表示薄膜的膜厚(nm)， $R_o(550)$ 及 $R_t(550)$ 是分别为波长550nm的延迟值。

