

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
G02F 1/13363 (2006.01)  
G02F 1/1335 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310121531.8

[45] 授权公告日 2009年1月21日

[11] 授权公告号 CN 100454112C

[22] 申请日 2003.12.19  
 [21] 申请号 200310121531.8  
 [30] 优先权  
     [32] 2002.12.19 [33] JP [31] 368899/2002  
 [73] 专利权人 日东电工株式会社  
     地址 日本大阪  
 [72] 发明人 西小路祐一 村上奈穗 藤田时男  
     吉见裕之  
 [56] 参考文献  
     JP2002-121399A 2002.4.23  
     JP2000-302960A 2000.10.31  
     JP2001-83323A 2001.3.30  
     JP2002-122740A 2002.4.26  
     JP2001-11166A 2001.1.16  
     审查员 周佳凝

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
 代理人 于辉

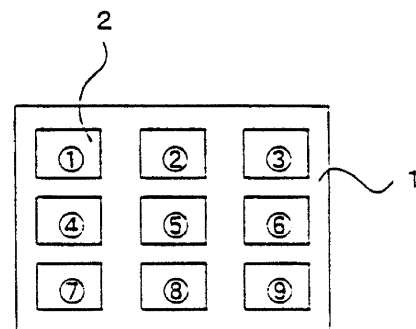
权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

双折射光学膜、使用该膜的椭圆起偏振片和  
使用该起偏振片的液晶显示器

## [57] 摘要

本发明提供了一种双折射光学膜，其具有高取向性和小的光弹性系数，其高取向性使得所需延迟值易于实现。该双折射光学膜包括至少两种聚合物材料。C<sub>n</sub> 和 W<sub>n</sub> 乘积的加和满足式(1)： $\Sigma(C_n \times W_n) \leq 20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  (1) 其中，C<sub>n</sub> 和 W<sub>n</sub> 分别表示每种聚合物材料的光弹性系数和体积分数，该膜的至少一种聚合物材料的光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，而至少一种剩下的聚合物材料具有负的光弹性系数。



1、一种双折射光学膜，其包括至少两种聚合物材料，其中  $C_n$  和  $W_n$  乘积的加和  $\sum (C_n \times W_n)$  满足式 (1)：

$$\sum (C_n \times W_n) \leq 20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N} \quad (1)$$

其中， $C_n$  和  $W_n$  分别表示每种聚合物材料的光弹性系数和体积分数，所述双折射光学膜含有一种光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物和一种光弹性系数为负值的聚合物。

2、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其中  $C_n$  和  $W_n$  乘积的加和  $\sum (C_n \times W_n)$  满足式 (2)：

$$-20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N} \leq \sum (C_n \times W_n) \leq 20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N} \quad (2)$$

其中， $C_n$  和  $W_n$  分别表示每种聚合物材料的光弹性系数和体积分数。

3、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其是聚合物层层压而成的层压体的光学膜，其中所述各聚合物层分别由一种或多种的聚合物材料形成。

4、根据权利要求 3 的双折射光学膜，其含有一层光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料的聚合物层和一层光弹性系数为负值的聚合物材料的聚合物层。

5、根据权利要求 4 的双折射光学膜，其中在光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料的聚合物层中， $n_x$ 、 $n_y$  和  $n_z$  满足式 (3) 和 (4)：

$$n_x \geq n_y > n_z \quad (3)$$

$$0.005 \leq (n_x - n_z) \leq 0.1 \quad (4)$$

其中， $n_x$  和  $n_y$  表示聚合物层平面内两个方向上的主折光率， $n_z$  表示聚合物层厚度方向上的折光率。

6、根据权利要求 5 的双折射光学膜，其包括通过对光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料的膜进行拉伸和取向而制成的聚合物层。

7、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其包括由至少两种聚合物材料的混合物制成的单层聚合物层。

8、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其中至少一种聚合物材料是热塑性的。

9、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其中光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料是选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚醚酮、聚酰胺酰亚胺和聚酯酰亚胺中的至少一种。

10、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其中光弹性系数为负值的聚合物材料是至少一种选自聚苯乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、控制了脆性的苯乙烯基共聚物、丙烯酸共聚物和乙烯-四环十二碳烯共聚物的树脂。

11、根据权利要求 1 的双折射光学膜，其还包括具有低于  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的正的光弹性系数的聚合物材料。

12、根据权利要求 11 的双折射光学膜，其中具有低于  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的正的光弹性系数的聚合物材料是至少一种选自下面的

聚合物：乙酸酯树脂、聚酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、聚降冰片烯树脂、纤维素树脂、多芳基化合物树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚丙烯酸树脂、侧链带有取代或未取代的酰亚胺基团的热塑性树脂和侧链带有取代或未取代的苯基和腈基的热塑性树脂的混合物、和液晶聚合物。

13、一种椭圆起偏振片，其含有偏振器和权利要求 1 的双折射光学膜。

14、一种液晶显示器，其包括液晶元件和权利要求 1 的双折射光学膜，其中双折射光学膜安装在液晶元件的至少一个表面上。

15、一种液晶显示器，其包括液晶元件和权利要求 13 的椭圆起偏振片，其中椭圆起偏振片安装在液晶元件的至少一个表面上。

## 双折射光学膜、使用该膜的椭圆起偏振片 和使用该起偏振片的液晶显示器

### 技术领域

本发明涉及双折射光学膜，使用该光学膜的椭圆起偏振片，和使用该带有双折射膜的椭圆起偏振片的液晶显示器。

### 背景技术

通常，用于光学补偿的双折射膜是用膜拉伸技术制备的，这种双折射膜被用于各种液晶显示器。对于拉伸，例如 JP3(1991)-33719A 公开了辊张力拉伸、辊压力拉伸和拉幅机单轴拉伸。JP3(1991)-24502A 公开了在产生各向异性条件下进行双轴拉伸。关于制备双折射膜的其它方法，例如 JP8(1996)-511812A 公开了一种将可溶性聚酰亚胺加工到膜中的方法以得到负(negative)单轴性。

通过采用上述或者其它膜拉伸技术，能够赋予膜以诸如  $n_x \geq n_y > n_z$  的光学性能（ $n_x$  和  $n_y$  表示膜平面上的主折光率， $n_z$  表示膜厚度方向上的折光率）。置于驱动元件和偏振器之间的双折射膜能够用作液晶元件的视角补偿膜，由此扩大液晶显示器的视角。

例如，双轴双折射膜可以在多区域垂直排列（VA）型液晶显示器中，用作光学补偿膜得到广视角。这种双轴双折射膜一般是通过拉伸聚合物膜制成的。具体地说，例如通过在膜表面的两个方向（ $x$  和  $y$  方向）拉伸制成，或者通过固定末端的单轴拉伸制成，即在横向对膜进行拉伸，同时将膜纵向的一个末端固定（例如用

拉幅机横向拉伸)。

一般可以控制双轴双折射膜中的三维折光率  $n_x$ 、 $n_y$  和  $n_z$ 。特别是，能够控制平面延迟值  $\Delta n d$  和厚度方向上的延迟值  $R_{th}$ 。 $\Delta n d$  和  $R_{th}$  通过下面等式表示，其中  $d$  表示双折射膜的厚度。

$$\Delta n d = (n_x - n_y) \cdot d$$

$$R_{th} = (n_x - n_z) \cdot d$$

例如，通过拉伸温度、 $x$  和  $y$  方向上的拉伸比等能够控制上述  $\Delta n d$  和  $R_{th}$ 。具体地说，例如  $\Delta n d$  可以通过  $x$  方向与  $y$  方向上的拉伸比来控制，而  $R_{th}$  可以通过  $x$  方向与  $y$  方向上的拉伸程度来控制。 $R_{th}$  的形成对于双轴双折射膜特别重要。特别是，VA 型液晶双折射的补偿大大依赖于  $R_{th}$ 。

形成  $R_{th}$  时，如果双折射膜的聚合物材料（例如聚碳酸酯）具有高的拉伸取向，那么不需要明显增加  $x$ 、 $y$  方向上的拉伸程度就能够达到所需要的  $R_{th}$ 。然而，由于该材料还将增加光弹性系数，因此当由于起偏振片的尺寸变化或者类似情况而施加小的外力时，折光率容易发生改变。除此之外，在用这种膜组装液晶显示器时，由于施加热或湿气而引起的恶劣条件会使对比度部分地变差，这导致平面均匀性的明显破坏。

由光弹性系数小的材料（例如聚降冰片烯基材料）制成的双折射膜，即使受到外力，其双折射也基本上没有变化。即使在上述恶劣条件下，由这种膜组装的液晶显示器也不会损失显示器的均匀性。然而，由于材料具有低的拉伸取向性，单片膜不能提供足够的  $R_{th}$ 。为了用这种膜达到所需的  $R_{th}$ ，需要增加  $x$ 、 $y$  方向上的拉伸比并使用多个延迟板（retardation plate）。这将降低  $\Delta n d$  和  $R_{th}$  的精度，由于弓形现象降低了光轴精度，增加了板的厚度并增加了费用。

也就是说，任何一种常规技术都难以提供既有高的取向度（以

便获得所需的延迟值) 又具有小的光弹性系数(以在施加热和/或湿气的耐用性测试过程中降低对比度的不规则性) 的双折射膜。

### 发明内容

为了解决上述问题, 本发明的目的是提供一种具有提高的取向性和小的光弹性系数的双折射光学膜。

为了达到上述目的, 本发明的双折射光学膜涉及一种含有至少两种聚合物材料的双折射光学膜, 其中  $C_n$  和  $W_n$  乘积的加和满足下面式(1), 并且该膜含有至少一种光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料和至少一种光弹性系数为负值的聚合物材料。

$$\sum (C_n \times W_n) \leq 20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N} \quad (1)$$

式(1)中,  $C_n$  表示每种聚合物材料的光弹性系数,  $W_n$  表示双折射光学膜的聚合物材料总体积中每种聚合物材料的体积分数。

深入研究双折射膜的光弹性后, 本发明人产生了将具有正光弹性系数的聚合物材料与负光弹性系数的聚合物材料在双折射光学膜中组合使用的想法。进一步研究后, 本发明人发现, 当双折射光学膜中含有的聚合物材料满足式(1)时, 该膜整体上具有小的光弹性系数。此外, 当光学膜中含有至少一种光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料时, 膜的取向性整体上能够进一步提高。另外, 由于下述原因, 通过加入一种负光弹性系数的聚合物材料就能够容易地满足上述式(1), 由此完成本发明。通过使用本发明的双折射光学膜, 能够得到既有光学补偿又具有显示均匀性的液晶显示器。

本发明的光弹性系数指的是呈现光弹性效应的材料的双折射

应力依赖性系数，所述光弹性效应的材料在受到外力时暂时变为光学异构体并呈现双折射，并在外力消失时恢复到原来状态。换句话说，用下面式 (i) 表示平面双折射  $\Delta n_{xy}$  与光弹性系数之间的关系。因此，在施加外力时，就改变了光学膜的延迟值。

$$\Delta n_{xy} = C \cdot \sigma \quad (i)$$

(C 和  $\sigma$  分别表示光弹性系数和应力)。

在此，正光弹性系数聚合物表示上面式 (i) 中光弹性系数 C 的符号为正的聚合物。负光弹性系数聚合物表示上面式 (i) 中光弹性系数 C 的符号为负的聚合物。当将正光弹性系数的聚合物材料与负光弹性系数的聚合物材料混合时，施加外力时出现的相差的方向将垂直相交并相互抵消。由于这一作用，能够降低光弹性系数。

#### 附图说明

图 1 表示在对本发明的双折射光学膜的热曝露测试中样品上的亮度测量点。

#### 发明详述

下面将详细地描述本发明的双折射光学膜、使用该双折射光学膜的椭圆起偏振片和使用它们的液晶显示器。

本发明中，至少一种聚合物材料的光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。该聚合物材料能够为本发明的双折射光学膜提供高的取向性。该聚合物材料的光弹性系数的优选范围为  $65 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  至  $300 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，或者更优选  $70 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  至  $200 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。

为了评价本发明整个双折射光学膜的光弹性系数，采用了  $C_n$  和  $W_n$  乘积的加和，即  $\sum (C_n \times W_n)$ 。本文中， $C_n$  和  $W_n$  分别表示每种聚合物材料的光弹性系数和体积分数。当  $\sum (C_n \times W_n)$  在

式(1)的范围内时,即使装有本发明双折射光学膜的液晶显示器处于不利条件(例如高温和/或高湿条件)下,也能够抑制对比度的不均匀性。例如,为了进一步提高液晶显示器的显示均匀性, $\Sigma(C_n \times W_n)$ 优选为 $-20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 至 $20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ,或者更优选 $-15 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 至 $15 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。

对于用于本发明双折射光学膜中的负光弹性系数聚合物材料没有特别限制,只要该聚合物材料具有负的光弹性系数和光学透明性就行。所述光弹性系数为,例如 $-40 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 至 $-0.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。优选,该范围为 $-35 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 至 $-0.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ,更优选 $-30 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 至 $-0.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。

聚合物材料并不限于上述光弹性系数至少为 $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 的聚合物材料和负光弹性系数聚合物材料,还可以使用不包括在这些聚合物材料中的正光弹性系数聚合物材料。对于正光弹性系数聚合物材料并没有特别限制,只要其满足 $\Sigma(C_n \times W_n)$ 并具有光学透明性。

对本发明双折射光学膜的结构并没有特别限制。可以是通过混合至少两种聚合物材料制成的单层光学膜,或者是含有这种混合物的光学膜。另外,还可以是由聚合物层形成的层压光学膜,每层聚合物可以含有一种或多种聚合物材料。当本发明的双折射光学膜含有层压体时,形成各层的聚合物材料可以含有与其它聚合物层相同的聚合物材料。

另外,例如,层压体可以含有由光弹性系数至少为 $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 的聚合物材料形成的聚合物层和由负光弹性系数聚合物材料形成的聚合物层。

优选的是,在由光弹性系数至少为 $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 的聚合物材料形成的聚合物层中,本发明双折射光学膜的各向异性满足 $n_x \geq n_y > n_z$ ,其中 $n_x$ 和 $n_y$ 分别表示平面上两个方向的主折光率,

$n_z$  表述层厚度方向上的折光率。包括其光学性能用  $n_x \geq n_y > n_z$  表示的聚合物层的双折射光学膜适合用于液晶元件的视角补偿膜。

关于本发明双折射光学膜的取向，在用光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料形成的聚合物层中，在用等式  $\Delta n_{xz} = (n_x - n_z)$  估算时，优选  $\Delta n_{xz}$  为 0.005-0.1。当  $\Delta n_{xz}$  为 0.005 或更大时，例如不需要增加膜的厚度来达到足够的  $R_{th}$ ，因此限制了整个膜的光弹性系数。当  $\Delta n_{xz}$  为 0.1 或更低时，例如，能够控制相差。 $\Delta n_{xz}$  更优选范围是 0.007-0.08，或者更优选 0.01-0.06。

对本发明双折射光学膜的制备方法没有特别限制。例如，可以通过在基膜或类似物上涂覆本发明的聚合物材料来制成。此时，可以加热熔融聚合物材料。另外，可以溶解在溶剂中得到聚合物溶液，然后将溶液涂覆。从生产效率和光学各向异性的控制等方面考虑，优选涂覆聚合物溶液。当采用聚合物溶液时，从其粘度等角度看，优选例如，每 100 重量份溶剂中含有 5-50 重量份，更优选 10-40 重量份的聚合物材料。

在将聚合物溶液涂覆在基膜或类似物上的方法中，基膜可以用作本发明的聚合物层。例如，通过在基膜上涂覆聚合物溶液形成聚合物层，由此形成了两层的层压体。这样，就不需要单独使用基膜或类似物，这有助于降低费用等。该方法从效率的角度看也是优选的，这是由于可以省去成膜后诸如转印或剥离这样的一些步骤。

聚合物溶液的涂覆可以通过诸如旋涂、辊涂、流涂、印刷、浸涂、膜流动扩展、棒涂或凹版印刷等适当方法进行。

为了得到光各向异性，可以选择多种方法来使聚合物材料取向。例如，涂覆通过在有机溶剂或类似物中溶解聚合物材料制成的聚合物溶液，随后干燥以在厚度方向上取向 ( $n_x > n_z$ )。或者，通过拉伸使聚合物材料取向。

拉伸优选通过将聚合物溶液涂覆至可拉伸基膜上并拉伸基膜来进行。拉伸方法的实例包括在纵向对膜进行单轴拉伸（自由末端纵向拉伸）、在横向对膜进行单轴拉伸同时将膜在纵向上固定（固定末端横向拉伸）和在纵向和横向两个方向上对膜进行拉伸（双轴拉伸）。

当由本发明的双折射光学膜形成层压体时，可拉伸基膜可以用作本发明的聚合物膜。例如，取向的双层层压体是通过将聚合物溶液涂覆在可拉伸聚合物材料上并按照上述方法拉伸得到的。此时，优选的是，涂覆至基膜上的聚合物溶液中的聚合物的光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。

当本发明的双折射光学膜形成层压体时，聚合物层可以直接按照上述方法层压。或者，可以将单独制成的聚合物层用例如粘合剂、压敏粘合剂或类似物直接或间接地粘合。

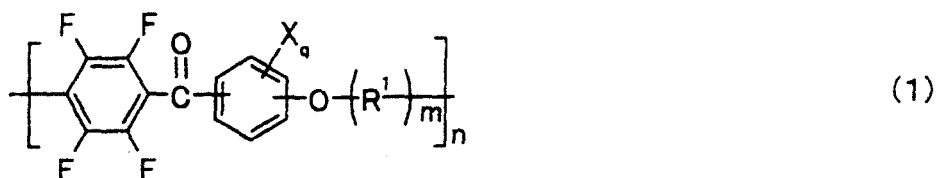
一般来讲，本发明的双折射膜厚度为  $10-500 \mu\text{m}$ ，优选  $15-400 \mu\text{m}$ ，更优选  $20-300 \mu\text{m}$ 。当本发明的双折射膜是用粘合剂或压敏粘合剂制成的聚合物层的层压体时，每层粘合剂或压敏粘合剂的厚度一般为  $10\text{nm}$  至  $100 \mu\text{m}$ ，优选  $20\text{nm}$  至  $70 \mu\text{m}$ ，更优选  $30\text{nm}$  至  $50 \mu\text{m}$ 。

本发明的双折射光学膜可以容易地根据光弹性系数适当选择聚合物材料得到。例如，层压体的双折射光学膜可以这样制成：选择光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料作为至少一个聚合物层，选择负光弹性系数的聚合物材料作为至少一个聚合物层，再适当选择聚合物材料作为其它的聚合物层，并且形成的聚合物层的体积比满足上面式（1）。

从拉伸等处理的效率角度看，优选的是，用于本发明的聚合物材料应当是热塑性的，并且其光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。聚合物材料的实例包括聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚醚酮、聚酰

胺酰亚胺和聚酯酰亚胺。

作为聚合物材料的聚醚酮可以是，例如下面通式(1)表示的聚芳基醚酮，它公开在 JP2001-49110A 中。

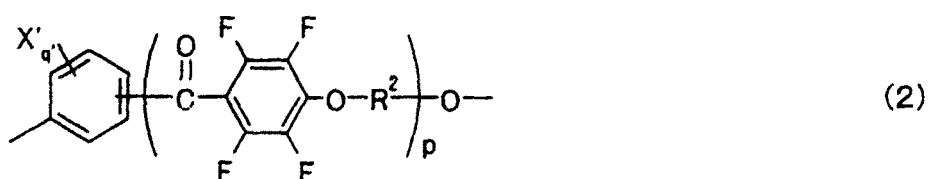


上面化学式(1)中，X 是取代基，q 是取代基个数。例如，X 是卤原子、低级烷基、卤代烷基、低级烷氧基、或卤代烷氧基，当有多个 X 时，它们可以相同或不同。

卤原子例如可以是氟原子、溴原子、氯原子或碘原子，其中优选氟原子。低级烷基优选是 C<sub>1-6</sub> 低级直链烷基或 C<sub>1-6</sub> 低级支链烷基，更优选 C<sub>1-4</sub> 直链或支链烷基。更具体地说，优选为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基，特别优选甲基或乙基。卤代烷基可以是，例如上述低级烷基的卤化物，例如三氟甲基。低级烷氧基优选是 C<sub>1-6</sub> 的直链或支链烷氧基，更优选 C<sub>1-4</sub> 直链或支链烷氧基。更具体地说，进一步优选为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基，特别优选甲氧基或乙氧基。卤代烷氧基可以是，例如上述低级烷氧基的卤化物，例如三氟甲氧基。

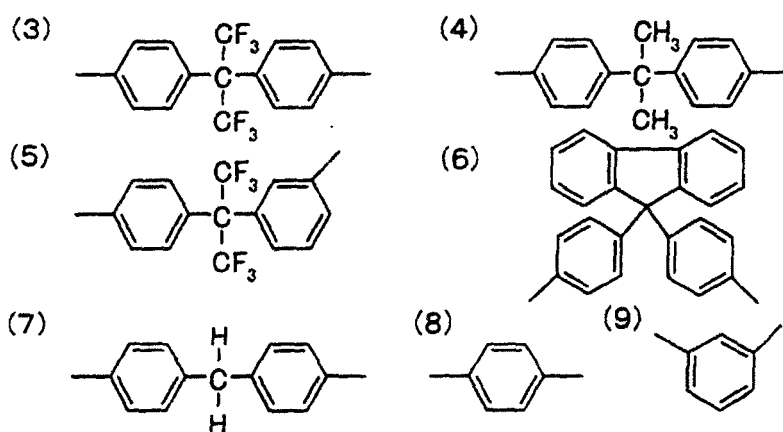
上述化学式(1)中，q 为 0-4 的整数。化学式(1)中，优选 q=0，且与苯环两端键合的羰基和醚氧原子处在对位。

还有，上述化学式(1)中，R<sup>1</sup> 是下面化学式(2)表示的基团，m 是 0 或 1。

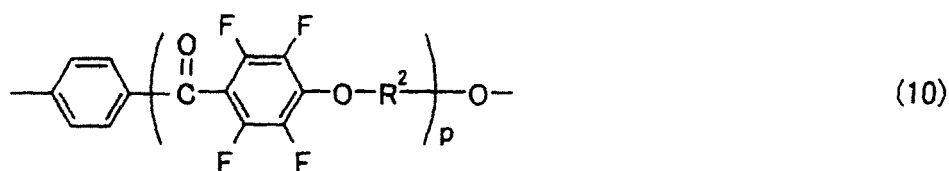


上面化学式(2)中, X'是取代基, 例如与化学式(1)中的 X 相同。化学式(2)中, 当有多个 X'时, 它们可以相同或不同。q' 表示 X'上取代基的个数, 其为 0-4 的整数, 优选 q'=0。另外, p 是 0 或 1。

化学式(2)中, R<sup>2</sup>是二价芳基。举例说明, 该二价芳基是邻、间、或对亚苯基; 或者衍生自萘、联苯、蒽、邻、间或对三联苯、菲、氧芴、二苯醚或二苯砜的二价基团。这些二价芳基中, 直接键合到芳基上的氢原子可以被卤原子、低级烷基或低级烷氧基取代。其中, R<sup>2</sup>优选是选自下面化学式(3)至(9)的芳基。



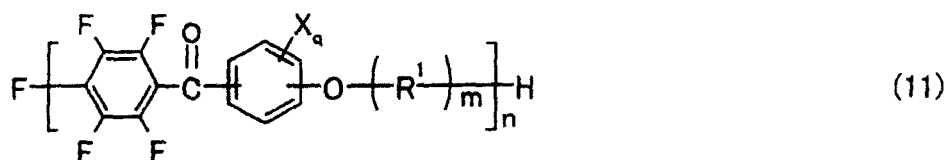
上面化学式(1)中, R<sup>1</sup>优选下面化学式(10)表示的基团, 其中 R<sup>2</sup>和 p 与上述化学式(2)的相同。



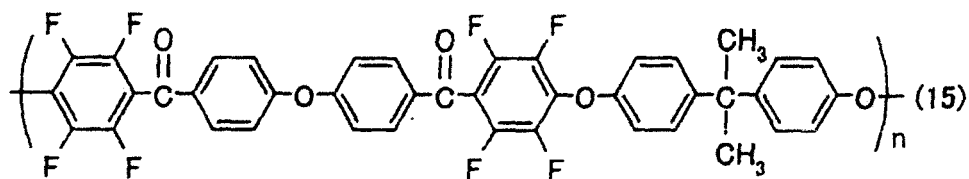
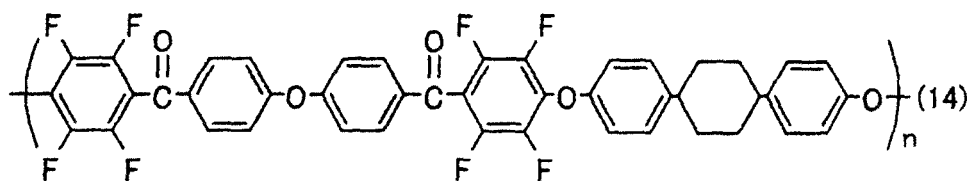
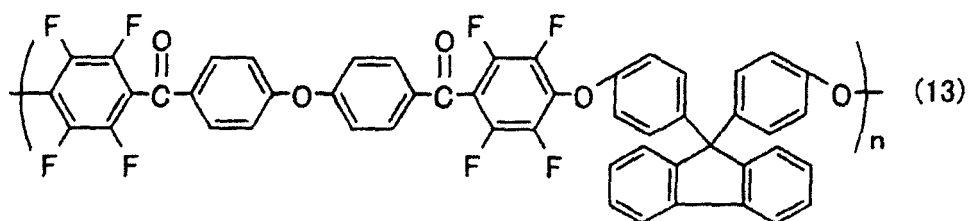
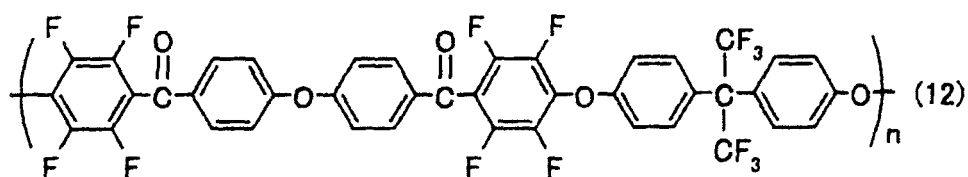
此外, 化学式(1)中, n表示聚合度, 例如 2-5000, 优选 5-500。聚合是由相同结构的重复单元或不同结构的重复单元组成的。后一种情况中, 重复单元的聚合形式可以是嵌段聚合或无规

聚合。

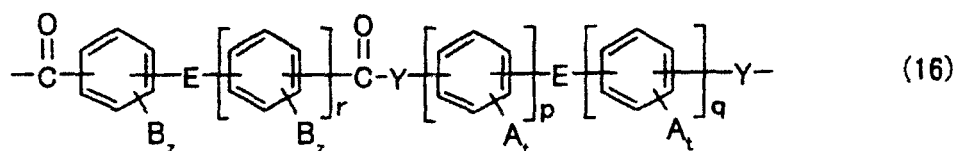
此外，优选的是，化学式（1）表示的聚芳基醚酮的对四氟亚苯甲酰基一端是氟原子，氧化亚烷基一端是氢原子。这种聚芳基醚酮可以用下面化学式（11）表示。下面的化学式中，同化学式（1）一样，n 表示聚合度。



化学式（1）表示的聚芳基醚酮的具体实例可以包括下面化学式（12）至（15）表示的那些，其中同化学式（1）一样，n 表示聚合度。



除了上面聚合物之外,用作本发明的聚合物材料并且其光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚酰胺或聚酯可以是,例如 JP 10(1998)-508048A 中公开的聚酰胺或聚酯,它们的重复单元可以用下面化学式(16)表示。



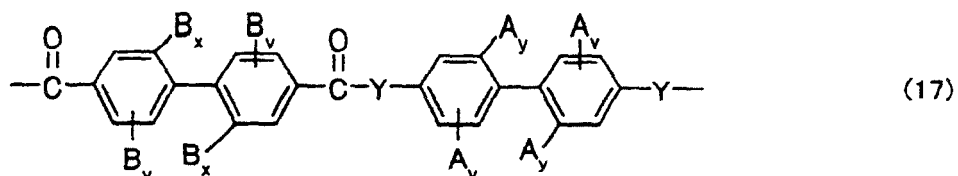
上面化学式(16)中, Y是O或NH。E可以是至少一个选自共价键、C<sub>2</sub>亚烷基、卤代C<sub>2</sub>亚烷基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(其中X是卤原子或氢原子)、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基和N(R)的基团。上述R是至少一个C<sub>1-3</sub>烷基和卤代C<sub>1-3</sub>烷基。上述E位于羰基官能团或Y基团的间位或对位。

此外,上述化学式(16)中,A和B是取代基,t和z分别表示取代基的个数。另外,p是0-3的整数,q是1-3的整数,r是0-3的整数。

上述A选自,例如,氢原子、卤原子、C<sub>1-3</sub>烷基、卤代C<sub>1-3</sub>烷基、用OR表示的烷氧基(其中R是上面定义的基团)、芳基、通过卤化的取代芳基、C<sub>1-9</sub>的烷氧基羰基、C<sub>1-9</sub>的烷基羰氧基、C<sub>1-12</sub>的芳氧基羰基、C<sub>1-12</sub>芳基羰氧基和它们的取代衍生物,C<sub>1-12</sub>芳基氨基甲酰基、C<sub>1-12</sub>的芳基羰基氨基和它们的取代衍生物。当有多个A时,它们可以相同或不同。上述B选自,例如,卤原子、C<sub>1-3</sub>烷基、卤代C<sub>1-3</sub>烷基、苯基和取代苯基,当有多个B时,它们可以相同或不同。取代苯基的苯环上的取代基可以是,例如卤原子、C<sub>1-3</sub>烷基、卤代C<sub>1-3</sub>烷基或它们的组合。t是0-4的整数,z是0-3的整数。

在上述化学式(16)表示的聚酰胺或聚酯的重复单元中,优选

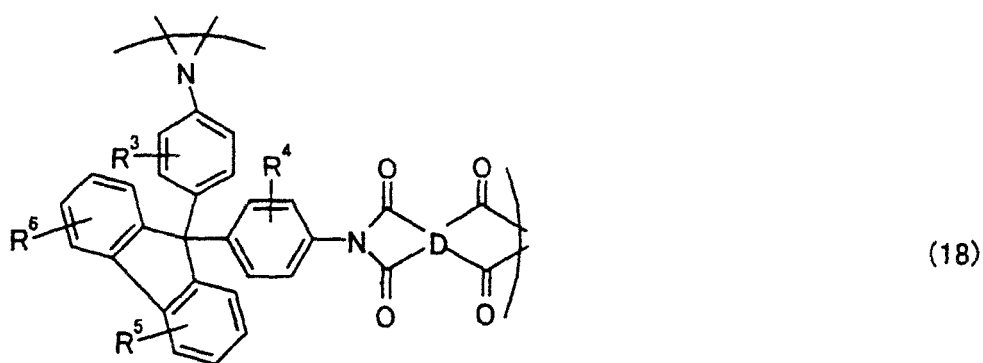
下面化学式 (17) 表示的重复单元。



化学式 (17) 中, A、B 和 Y 与化学式 (16) 中定义的相同,  $v$  是 0-3 的整数, 优选 0-2 的整数。尽管每个  $x$  和  $y$  是 0 或 1, 但是不能两个都是 0。

尽管对聚酰胺或聚酯的分子量没有特别限制, 但是重均分子量 ( $M_w$ ) 的优选范围是 20,000-500,000, 更优选 50,000-200,000。当重均分子量在该范围内时, 得到足够的强度。由此制成的光学膜不易由于拉伸、变形或类似过程引起裂缝。此外, 由于聚酰胺或聚酯不凝胶化, 因此它们极容易溶解在溶剂中。

JP2000-511296A 中公开了一种可用于本发明的光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚酰亚胺。其含有 9,9-二(氨基芳基)芴和芳族四羧酸二酐的缩聚物, 还含有至少一种下面化学式 (18) 表示的重复单元。



上面化学式 (18) 中,  $R^3-R^6$  分别表示选自氢原子、卤原子、苯基、用 1-4 个卤原子或  $C_{1-10}$  烷基取代的苯基和  $C_{1-10}$  烷基的取代基。优选的是,  $R^3-R^6$  分别表示选自卤原子、苯基、用 1-4 个

卤原子或  $C_{1-10}$  烷基取代的苯基和  $C_{1-10}$  烷基的取代基。

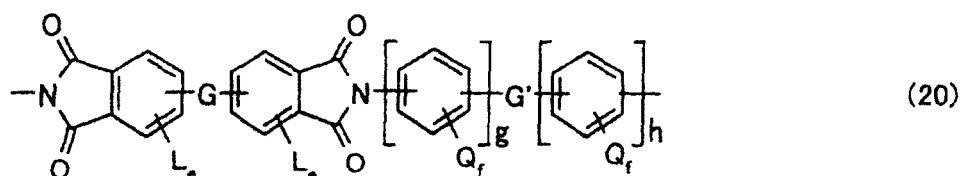
上面化学式 (18) 中, 举例说明, D 是  $C_{6-20}$  的四价芳基, 优选的是均苯四酸基、多环芳基、多环芳基衍生物或下面化学式 (19) 表示的基团。

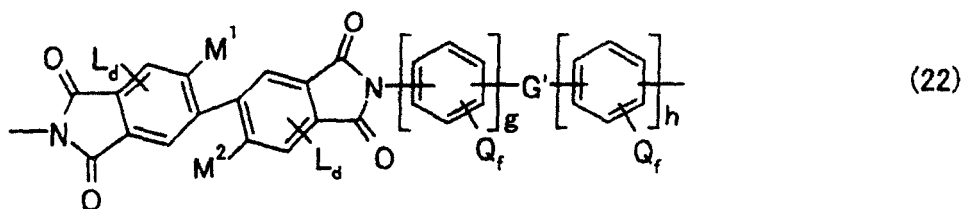
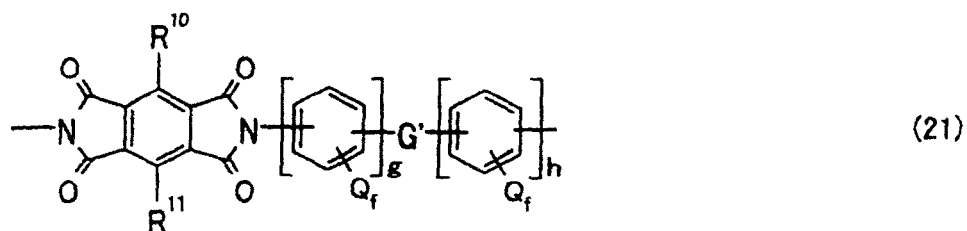


上面化学式 (19) 中, 举例说明, J 是共价键、 $C(R^7)_2$  基、CO 基、O 原子、S 原子、 $SO_2$  基、 $Si(C_2H_5)_2$  基或  $NR^8$  基。当有多个 J 时, 它们可以相同或不同。还有, w 是 1-10 的整数,  $R^7$  分别是氢原子或  $C(R^9)_3$ 。  $R^8$  是氢原子、具有 1-20 个碳原子的烷基或  $C_{6-20}$  的芳基, 当有多个  $R^8$  时, 它们可以相同或不同。  $R^9$  分别是氢原子、氟原子或氯原子。

上述多环芳基可以是, 例如衍生自萘、茚、苯并茚或蒽的四价基团。此外, 上述多环芳基的取代衍生物可以用至少一个下述基团取代的上述多环芳基, 这些基团是, 例如  $C_{1-10}$  烷基、 $C_{1-10}$  烷基的氟化衍生物和诸如 F 和 Cl 的卤原子。

除了上面的聚合物之外, 例如, 还可以使用重复单元如下面化学式 (20) 或 (21) 所示的均聚物, 或者重复单元如下面化学式 (22) 所示并公开在 JP8(1996)-511812A 中的聚酰亚胺。化学式 (22) 所示的聚酰亚胺是化学式 (20) 所示的优选形式。





在上面化学式 (20) 至 (22) 中, G 和 G' 分别是选自, 例如, 共价键、CH<sub>2</sub> 基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基 (其中 X 是卤原子)、CO 基、O 原子、S 原子、SO<sub>2</sub> 基、Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基和 N(CH<sub>3</sub>) 基的基团。

在上面化学式 (20) 和 (22) 中, L 是取代基, d 和 e 表示取代基个数。L 是, 例如卤原子、C<sub>1-3</sub> 烷基、卤代 C<sub>1-3</sub> 烷基、苯基或取代苯基, 当有多个 L 时, 它们可以相同或不同。上述取代苯基可以是, 例如带有至少一个选自卤原子、C<sub>1-3</sub> 烷基和卤代 C<sub>1-3</sub> 烷基的取代基的取代苯基。还有, 上述卤原子可以是, 例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。上述 d 是 0-2 的整数, e 是 0-3 的整数。

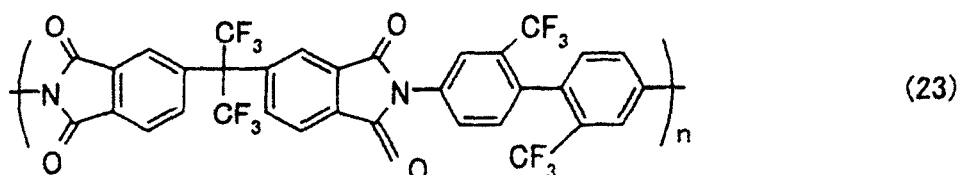
上面化学式 (20) 至 (22) 中, Q 是取代基, f 表示其取代基个数。Q 可以是, 例如选自氢原子、卤原子、烷基、取代烷基、硝基、氰基、硫烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、烷酯基和取代烷酯基的原子或基团, 当有多个 Q 时, 它们可以相同或不同。上述卤原子可以是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。上述取代烷基可以是, 例如卤代烷基。还有, 上述取代芳基可以是, 例如卤代芳基。此处, f 是 0-4 的整数, g 和 h 分别是 0-3 的整数和 1-3

的整数。此外，g 和 h 优选大于 1。

上述化学式 (21) 中， $R^{10}$  和  $R^{11}$  分别独立地选自氢原子、卤原子、苯基、取代苯基、烷基和取代烷基。特别优选的是， $R^{10}$  和  $R^{11}$  分别是卤代烷基。

上述化学式 (22) 中， $M^1$  和  $M^2$  可以相同或不同，例如为卤原子、 $C_{1-3}$  烷基、卤代  $C_{1-3}$  烷基、苯基或取代苯基。上述卤原子可以是，例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。上述取代苯基可以是，例如带有至少一个选自卤原子、 $C_{1-3}$  烷基和卤代  $C_{1-3}$  烷基的取代基的取代苯基。

聚酰亚胺的具体实例包括下面化学式 (23) 表示的聚酰亚胺。



此外，上述聚酰亚胺之外的聚酰亚胺可以是，例如通过酸二酐和二胺的适当共聚获得的具有不同于上述骨架的共聚物。

上述酸二酐可以是，例如芳族四羧酸二酐。所述芳族四羧酸二酐可以是，例如均苯四羧酸二酐、二苯酮四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、杂环芳族四羧酸二酐或 2,2'-取代二苯基四羧酸二酐。

所述均苯四羧酸二酐可以是均苯四羧酸二酐、3,6-二苯基均苯四羧酸二酐、3,6-二(三氟甲基)均苯四羧酸二酐、3,6-二溴均苯四羧酸二酐或 3,6-二氯均苯四羧酸二酐。所述二苯酮四羧酸二酐可以是 3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯酮四羧酸二酐或 2,2',3,3'-二苯酮四羧酸二酐。所述萘四羧酸二酐可以是 2,3,6,7-萘-四羧酸二酐、1,2,5,6-萘-四羧酸二酐或 2,6-二氯-萘-1,4,5,8-四羧酸二酐。所述杂环芳族四羧酸二酐可以是噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐或吡啶-2,3,5,6-四羧酸二酐。所述 2,2'-取代

的二苯基四羧酸二酐可以是 2,2'-二溴-4,4',5,5'-二苯基四羧酸二酐、2,2'-二氯-4,4',5,5'-二苯基四羧酸二酐、2,2'-二(三氟甲基)-4,4',5,5'-二苯基四羧酸二酐。

芳族四羧酸二酐的其它实例可以包括 3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐、二(2,3-二羧基苯)甲烷二酐、二(2,5,6-三氟-3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、2,2-二(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、4,4'-(3,4-二羧酸苯基)-2,2-二苯基丙烷二酐、二(3,4-二羧基苯基)醚二酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、二(3,4-二羧基苯基)砜二酐、(3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐)、4,4'-[4,4'-亚异丙基-二(对亚苯基氧)]二(邻苯二甲酸二酐)、N,N-(3,4-二羧酸苯基)-N-甲基胺二酐和二(3,4-二羧基苯基)二乙基硅烷二酐。

其中,优选的芳族四羧酸二酐是 2,2'-取代的二苯基四羧酸二酐,更优选的是 2,2'-二(三卤甲基)-4,4',5,5'-二苯基四羧酸二酐,进一步优选的是 2,2'-二(三氟甲基)-4,4',5,5'-二苯基四羧酸二酐。

举例说明,上述二胺可以是芳族二胺。其具体实例包括苯二胺、二氨基二苯酮、萘二胺、杂环芳族二胺和其它芳族二胺。

举例说明,苯二胺可以是选自下述化合物的二胺:诸如邻、间和对苯二胺的苯二胺、2,4-二氨基甲苯、1,4-二氨基-2-甲氧基苯、1,4-二氨基-2-苯基苯和 1,3-二氨基-4-氯苯。二氨基二苯酮的实例包括 2,2'-二氨基二苯酮和 3,3'-二氨基二苯酮。举例说明,萘二胺可以是 1,8-二氨基萘或 1,5-二氨基萘。杂环芳族二胺的实例包括 2,6-二氨基吡啶, 2,4-二氨基吡啶和 2,4-二氨基-S-三嗪。

此外,除了上面的化合物之外,芳族二胺可以是 4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-(9-亚苄基)-二苯胺、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氯-4,4'-二氨基联苯、2,2',5,5'-四氯联苯胺、2,2-二(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基苯

基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二(3-氨基苯氧基)联苯、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚或4,4'-二氨基二苯基砜。

尽管对这些聚酰亚胺的分子量没有特别限制，但是优选的是，重均分子量（Mw）为1,000-1,000,000，更优选2,000-500,000。

对于用于本发明并且其光弹性系数至少为 $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 的聚合物材料来说，可以单独使用上述聚芳基醚酮、聚酰胺、聚酯、聚酰亚胺等；或者可以使用带有不同的多官能团的至少两种聚合物的混合物，例如聚芳基醚酮和聚酰胺的混合物。

此外，聚合物溶液可以含有其它树脂，只要聚合物的取向没有明显降低。举例说明，这种树脂可以是，通用树脂、工程塑料、热塑性树脂和热固性树脂。

举例说明，通用树脂可以是聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、ABS树脂、AS树脂等。举例说明，工程塑料可以是聚甲醛（POM）、聚碳酸酯（PC）、聚酰胺（PA：尼龙）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）等。举例说明，热塑性树脂是聚苯硫醚（PPS）、聚醚砜（PES）、聚酮（PK）、聚酰亚胺（PI）、聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯（PCT）、多芳基化合物（PAR）、液晶聚合物（LCP）等。举例说明，热固性树脂是环氧树脂、酚醛清漆树脂等。

当上述其它树脂被混入上述聚合物溶液时，尽管对混合比没有特别限制，只要取向性没有明显降低就行，但是相对于聚合物的混合量为，例如0重量%—50重量%，优选0重量%至30重量%。

聚合物材料溶液中，可以按需要混入各种已知的添加剂，例如稳定剂、增塑剂、金属等。

对聚合物溶液的溶剂没有特别限制，只要能溶解聚合物就行，并根据聚合物的种类适当选择。其实例包括诸如氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯和邻二氯苯的卤代烃，诸如苯酚和对氯苯酚的酚，诸如苯、甲苯、二甲苯、甲氧基苯和1,2-二甲氧基苯的芳烃，诸如丙酮、甲乙酮、甲异丁酮、环己酮、环戊酮、2-吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的酮基溶剂，诸如乙酸乙酯和乙酸丁酯的酯基溶剂，诸如叔丁醇、甘油、乙二醇、三乙二醇、乙二醇单甲基醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇、二丙二醇和2-甲基-2,4-戊二醇的醇基溶剂，诸如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的酰胺基溶剂，诸如乙腈和丁腈的腈基溶剂，诸如乙醚、丁醚和四氢呋喃的醚基溶剂，或二硫化碳、乙基溶纤剂或丁基溶纤剂。这些溶剂可以单独使用，或者两种或多种组合使用。

从包括拉伸步骤等的制备方法角度看，优选的是，用于本发明双折射光学膜中的负光弹性系数聚合物材料是热塑性的。可以适当选择光弹性系数为负的聚合物材料。举例说明，负光弹性系数的聚合物材料可以是聚苯乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、控制了脆性的苯乙烯基共聚物、丙烯酸共聚物、和乙烯-四环十二碳烯共聚物。

从包括拉伸步骤在内的制备方法角度看，可以用于双折射光学膜中并且不同于光弹性系数至少为  $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  的聚合物材料的正光弹性系数聚合物材料优选是热塑性的。该正光弹性系数聚合物材料可以是诸如三乙酰基纤维素的乙酸酯树脂、聚酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、聚降冰片烯树脂、纤维素树脂、

多芳基化合物树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚丙烯酸树脂、侧链带有取代或未取代酰亚胺基团的热塑性树脂和侧链带有取代或未取代苯基和腈基的热塑性树脂的混合物、和液晶聚合物。

当本发明的双折射光学膜是通过用粘合剂或压敏粘合剂层压聚合物层制成的层压体时，所述粘合剂或压敏粘合剂可以在没有任何特殊限制下进行适当选择，其材料基于下述聚合物，例如选自丙烯酸聚合物、硅氧烷基聚合物、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚乙烯醚、醋酸乙烯酯/氯乙烯共聚物、改性聚烯烃、环氧树脂基聚合物、氟基聚合物和基于天然橡胶或合成橡胶的聚合物。其中特别优选具有优异的光学透明性、耐候性和耐热性，并且还要具有包括合适的湿润性、粘结性和粘性在内的粘合剂性能的那些。

包括本发明双折射光学膜和偏振器的层压体可以用作椭圆起偏振片。

本发明的椭圆起偏振片可以这样制成：例如，1) 在基膜上形成本发明的双折射光学膜，并通过粘合剂或压敏粘合剂将其转印层压到偏振器或起偏振片上；2) 在基膜上形成本发明的双折射光学膜，并通过粘合剂或压敏粘合剂将其层压到起偏振片上；3) 利用基膜将本发明的双折射光学膜制成层压体，利用它作为保护层，通过使用粘合剂或压敏粘合剂将其层压到另一个偏振器上；和4) 利用偏振器作为基膜，并直接在偏振器上形成本发明的双折射光学膜。

尽管对粘合剂或压敏粘合剂没有特殊限制，但是可以使用基于丙烯酸物质、聚硅氧烷、聚酯、聚氨酯、聚醚和橡胶的透明粘合剂或压敏粘合剂。从防止光学膜的光学性能老化等方面考虑，优选的是，不需要高温、长期固化或干燥处理的粘合剂或压敏粘合剂。还优选的粘合剂或压敏粘合剂是，当用于液晶显示器或类似

物中时，使用具有低的吸湿性和优异的耐热性的粘合剂或压敏粘合剂，这是由于这样的粘合剂或压敏粘合剂有助于防止由于施加热和湿气而引起的起泡和剥离，防止液晶元件扭曲，并使其具有优异的性能和耐用性。

尽管没有特殊限制，但是起偏振片可以具有这样一种基本结构，其中透明保护膜作为保护层通过例如至少一粘合剂层层压在起偏振片的至少一个表面上。

对偏振器没有特殊限制，只要当自然光进入时，它能透射出线性的偏振光就行。合适的偏振器是这样制成的：以适当的顺序和方式，将诸如聚乙烯醇或部分甲醛化的聚乙烯醇的乙烯醇基聚合物制成的膜进行适当处理，例如用包括碘或二色性染料的二色性物质进行染色处理、拉伸处理和交联处理。还可以使用由聚烯取向膜制成的偏振膜，所述聚烯取向膜例如脱水聚乙烯醇和脱氯化氢聚氯乙烯。其中，优选通过吸收碘或二色性染料并取向制成的聚乙烯醇基膜。特别优选具有优异的透光性和偏振度的膜。尽管对偏振器的厚度没有限制，但是一般为  $1\mu\text{m}-80\mu\text{m}$ 。

尽管对透明保护膜的材料没有特殊限制，但是优选的是，该膜是由具有优异的透明性、机械强度、热稳定性、防水性或类似性能的聚合物或类似材料制成的。举例说明，该聚合物的实例包括乙酸酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、聚降冰片烯树脂、纤维素树脂、多芳族化合物树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚丙烯酸树脂、和侧链带有一个取代或未取代酰亚胺基团的热塑性树脂和侧链带有一个取代或未取代苯基和腈基的热塑性树脂的混合物。乙酸酯树脂的具体实例是三乙酰基纤维素。混合热塑性树脂的具体实例公开在 JP2001-343529A(WO01/37007)。它是一种含有异丁烯和 N-甲基马

来酰亚胺的交替共聚物和丙烯腈/苯乙烯共聚物的树脂组合物。考虑到偏振性、耐用性或类型性能，优选表面经过碱或类似物的皂化处理之三乙酰基纤维素膜。尽管对透明保护膜的厚度没有特殊限制，但是从减小起偏振片厚度的角度看，厚度优选不超过500 $\mu\text{m}$ 。更优选的是，厚度为5 $\mu\text{m}$ —300 $\mu\text{m}$ ，进一步优选5 $\mu\text{m}$ —150 $\mu\text{m}$ 。当在偏振器的两个表面上形成透明保护膜时，这两个膜可以含有彼此不同的聚合物。

优选保护层是无色的。更特别的是，用下面等式表示的膜厚度方向上的延迟值(Rth)优选为-90nm至+75nm，更优选-80nm至+60nm，特别优选-70nm至+45nm。当延迟值在-90nm至+75nm的范围内时，由于保护膜引起的起偏振片的色调(光色调)就能够充分解决。下面等式中， $n_x$ 、 $n_y$ 和 $n_z$ 与上面描述的相同， $d$ 表示该膜的厚度。

$$R_{th} = \left\{ \frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z \right\} \cdot d$$

可以对透明保护膜进行硬涂层处理、防反射处理、防粘处理、漫射和防眩光处理等，只要不影响本发明目的的实现。

硬涂层处理是为了防止起偏振片表面的划伤，例如，是一种在透明保护膜表面上涂覆硬化涂层的处理，所述硬化涂层是由可固化树脂在透明保护膜表面上形成的，并具有优异的硬度和光滑性。举例说明，可固化树脂可以是聚硅氧烷基、聚氨酯基、丙烯酸和环氧基的紫外光固化树脂。该处理可以用已知方法进行。防反射处理是为了防止外面光在起偏振片表面上的反射，可以通过形成已知的防反射膜或类似方法进行。防粘处理能够防止相邻层彼此粘连。举例说明，漫射处理能够漫射通过起偏振片的光线，以拓宽和补偿视角。例如，防眩光处理能够防止起偏振片表面反射的外部光线妨碍从起偏振片透出的光线的可视性。这些处理可以通

过，例如在透明保护膜表面上提供微观粗糙来进行。这种微观粗糙可以通过，例如喷砂或压花使表面粗糙，或者在制备透明保护膜时在上述透明树脂中混入透明细颗粒的方法进行。

上述透明细颗粒可以是二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化铟、氧化镉、氧化铈等。除了上面的之外，还可以使用具有导电性的无机细颗粒或包括诸如交联或未交联的聚合物颗粒的有机细颗粒。透明细颗粒的平均粒径为，例如  $0.5\mu\text{m}$  至  $20\mu\text{m}$ 。尽管没有特殊限制，但是一般来说，以 100 重量份上述透明树脂计，透明细颗粒的混入比优选为 2-70 重量份，更优选 5-50 重量份。

混入了透明细颗粒的防眩光层本身可以作为透明保护层，或者作为涂层置于透明保护层表面上。此外，防眩光层还能够用作漫射层。上述防反射层、防粘层、漫射层和防眩光层可以层压在起偏振片上，作为与透明保护层分离的含有上述层的光学层。

例如，在没有任何特殊限制的情况下，可以用合适的粘合剂将偏振器和透明保护膜彼此直接或间接地粘合在一起，所述粘合剂包括例如丙烯酸聚合物和基于乙烯醇的聚合物。优选，所述粘合剂还含有基于乙烯醇聚合物的水溶性交联剂，例如硼酸、硼砂、戊二醛、三聚氰胺和草酸，以得到在湿气或热的作用下不起皮并具有优异的透光性和偏振度的起偏振片。粘合剂层可以通过，例如涂覆粘合剂的水溶液并干燥的方法形成。制备水溶液时，可以按照需要混入诸如酸的其它添加剂或催化剂。其中，从对 PVA 膜的优异的粘合性角度看，优选聚乙烯醇基粘合剂。

本发明双折射光学膜和椭圆起偏振片可以与例如各种延迟片、漫射控制膜和亮度增强膜结合使用。举例说明，延迟膜可以这样制备：单轴或双轴拉伸聚合物、将聚合物进行 Z 轴取向，或者在基膜上涂覆液晶聚合物。漫射控制膜可以利用漫射、散射和折射

来控制视角，或者控制将影响清晰度的眩光和散射光。亮度增强膜可以包括 $\lambda/4$ 片和胆甾醇型液晶的选择型反射器，以及根据偏振方向采用各向异性散射器的散射膜。还可以结合使用线栅格(wire grid)偏振器。

优选的是，本发明的光学膜或椭圆起偏振片被用于制造各种液晶显示器或类似物。按照需要，还可以利用例如粘合剂或压敏粘合剂进一步层压诸如起偏振片、反射器、半透过板(transflector)和亮度增强膜的其它光学层。可以层压上述一种或几种光学膜。

通过在本发明的椭圆起偏振片上额外地层压反射器制成反射起偏振片。一般来讲，为了使液晶显示器反射来自观众侧(显示侧)的入射光，这种反射起偏振片被装在液晶元件的背侧。反射起偏振片具有一些优点，例如省去了诸如背光(backlight)的光源组合，使液晶显示器进一步变薄。

反射起偏振片可以用任何已知方法制成，例如在椭圆起偏振片表面上形成金属反射器或类似物。举例说明，起偏振片的透明保护膜是按照需要通过使一个表面(外露表面)粗糙化的方法制成的。在该表面上，使用诸如铝的反射性金属箔或沉积膜以形成反射器。

反射性起偏振片的另一个实例包括带有微观粗糙表面的上述透明性保护膜，以及相当于该微观粗糙的反射层。具有微观粗糙表面的反射层无规地漫射入射光，这样就能够防止方向性和眩光并控制色调的不规则性。

反射器可以采用任何常规的合适方法，在透明性保护膜一个表面上直接结合金属形成，所述方法诸如真空沉积的沉积方法和诸如离子镀和溅射的喷镀方法。

上述反射性起偏振片是通过直接在椭圆形起偏振片的保护层上形成反射器制成的。另外，反射器还可以用作反射片，所述反

射片是通过在类似于用作保护层的透明性保护膜的合适膜上形成反射层制成的。由于典型的反射器的反射层是由金属制成的，因此优选采用用膜、起偏振片或类似物涂覆的形式，以防止由于氧化而引起的反射率的降低，此外，将初始反射率长期保持。

半透明起偏振片是通过将上述反射性起偏振片中的反射器用半反射板代替的方法得到的，例如，在反射器处反光和透光的半透明反射镜。

一般，这种半透明起偏振片装在液晶元件的背侧。当液晶显示器在较亮环境中使用时，在装有半透明起偏振片的液晶显示器中，观众侧（显示侧）的入射光被反射以显示图象，而在较暗环境中，图象是利用在半透明起偏振片背侧的内置光源（如背光）来显示的。换句话说，半透明起偏振片能够用于制成这样一种液晶显示器，它在亮的环境中为诸如背光的光源节约能量，而在较暗环境中则使用内置光源。

亮度增强膜的合适实例选自电介质的多层薄膜或具有各种折光各向异性的薄膜的多层层压体（例如，商品名：D-BEF，由3M公司制造），它线性地传送具有预定偏振轴的偏振光同时反射其它光；和胆甾醇液晶层，更具体地说是胆甾醇液晶聚合物的取向膜或固定在载体上的取向液晶层（例如，商品名：PCF350，由Nitto Denko Corporation制造，或商品名：Transmax，由Merck and Co., Inc.制造），它反射顺时针或逆时针旋转的偏振光同时透射其它光。

含有至少两层光学层的层压体的光学元件可以通过以某一顺序将用于制备液晶显示器或类似物的各层分别层压的方法制成。由于预先层压了的光学元件具有优异的质量稳定性和组装操作性，因此能够提高制备液晶显示器的效率。任何合适的粘合剂（例如压敏粘合剂）都可以用于层压起偏振片和光学层。粘合剂或压敏粘合剂中可以含有散射光的微粒。根据需要也可以提供粘合剂

或压敏粘合剂层。

当椭圆起偏振片表面上的粘合剂层或压敏粘合剂层表面露出时，优选的是，在使用压敏粘合剂层前，将粘合剂层用分离器覆盖，这样可以防止污染。分离器可以这样制成，按照需要，在诸如透明保护层的薄膜上涂一涂层，所述涂层包括至少一层含有聚硅氧烷、长链烷基、氟、硫化钼等剥离剂。

诸如双折射光学膜、偏振器、透明保护层、粘合剂层或压敏粘合剂层的上述层可以具有紫外光吸收能力，这可以通过使用诸如水杨酸盐化合物、联苯(benzophene)基化合物、苯并三唑化合物、氰基丙烯酸酯化合物、和镍络合物盐化合物的紫外光吸收剂进行处理来实现。

本发明的双折射光学膜和椭圆起偏振片优选地用于制造各种设备，例如液晶显示器。例如，各种液晶显示器例如反射型、半透明型或透明—反射型液晶显示器可以这样制成，将任何上述各种起偏振片或类似物装在液晶元件的至少一个表面上。

当将起偏振片或光学元件装在液晶板的两个表面上时，两个表面上的起偏振片或光学膜可以相同或不同。此外，为了形成液晶显示器，可以按照需要在适当位置安装棱镜阵列板、透镜阵列板、光学漫射器和诸如背光的合适元件。

本发明的双折射光学膜和椭圆起偏振片可以优选地在各种液晶显示器中用于光补偿，它们可以优选地作为垂直排列(VA)型液晶显示器的视角补偿膜，这种显示器需要增加用于视角补偿的Rth值。本发明的双折射光学膜具有高的取向性，即使单独使用时也能够提供广的视角。此外，本发明的双折射光学膜的延迟值波动小，该波动是在施加热和/或湿气的恶劣条件下，由于偏振器的尺寸变化或类似原因引起的外力产生的。结果，显示设备对比度的不规则性明显降低，保持了显示质量。

## 具体实施方式

### 实施例

下面将描述本发明的实施例和对比实施例,尽管本发明并不限于实施例。延迟值和光弹性系数分别按照下述方法测试。

#### (延迟值)

用自动双折射分析仪(商品名:KOBRA-21ADH,由Oji Scientific Instruments制造)测试波长 $\lambda=590$ 时的延迟值。

#### (光弹性系数)

对光学膜施加应力的同时测试其平面延迟值( $\Delta nd$ )。将该值除以光学膜的厚度 $d$ 得到 $\Delta n$ 。通过计算各种应力下对应的 $\Delta n$ ,画出应力- $\Delta n$ 曲线,其斜度定义为光弹性系数。

### 实施例 1

将聚酰亚胺溶解在乙酸乙酯中制成 15 重量%的溶液,所述聚酰亚胺的  $M_w=133,000$ , 它是由 2,2-二(3,4-二羧酸苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)和 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(PFMB 或 TFMB)合成的。将该溶液涂覆在  $120\mu\text{m}$  厚的热塑性聚合物基膜上(商品名:Acryplen,由Mitsubishi Rayon Co. Ltd制造),接着在  $70^\circ\text{C}$ 下干燥,由此得到层压双折射光学膜,它具有  $n_x=n_y>n_z$  的光学各向异性。测试时,聚合物基膜的光弹性系数为  $-3 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{N}$ ,而 6FDA-PFMB 层(厚度  $d=7\mu\text{m}$ )的光弹性系数为  $98 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{N}$ 。因此,由此制成的双折射光学膜,其  $\Sigma(C_n \times W_n)$  的计算值为  $2.6 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{N}$ ,相同光学膜的光弹性系数的测量值为  $5 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{N}$ 。6FDA-PFMB 层中, $\Delta nd$  为  $0.5\text{nm}$ ,  $R_{th}$  为  $266\text{nm}$ ,  $\Delta n_{xz}$  ( $=n_x-n_z$ ) 为  $0.038$ 。

### 实施例 2

将实施例 1 的聚酰亚胺溶液涂覆在  $120\mu\text{m}$  厚的热塑性聚合物

基膜上（商品名：Acryplen，由 Mitsubishi Rayon Co. Ltd 制造），接着纵向上单轴拉伸 6%，同时在 100℃ 下干燥，由此得到层压双折射光学膜，它具有  $n_x > n_y > n_z$  的光学各向异性。测试时，聚合物基膜的光弹性系数为  $-3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，厚度为  $119 \mu\text{m}$ 。6FDA-PFMB 层的光弹性系数为  $98 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，厚度为  $5.7 \mu\text{m}$ 。因此，由此制成的双折射光学膜，其  $\Sigma(C_n \times W_n)$  的计算值为  $1.6 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，相同光学膜的光弹性系数的测量值为  $3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。6FDA-PFMB 层中， $\Delta n_d$  为  $53 \text{nm}$ ， $R_{th}$  为  $245 \text{nm}$ ， $\Delta n_{xz}$  为  $0.043$ 。

### 实施例 3

将实施例 1 的聚酰亚胺溶液和实施例 1 的热塑性聚合物（商品名：Acryplen，由 Mitsubishi Rayon Co. Ltd 制造的）以 1: 8 的比例溶解在甲基异丁基酮中，制成 30 重量% 的聚合物混合物溶液。将该溶液涂覆在 PET 膜上，150℃ 下干燥，随后从 PET 膜上剥离，得到厚度为  $50 \mu\text{m}$  的双折射光学膜。聚酰亚胺的光弹性系数为  $98 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，热塑性聚合物的光弹性系数为  $-3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ 。因此，所得双折射光学膜的  $\Sigma(C_n \times W_n)$  为  $8.2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，相同光学膜的光弹性系数的测量值为  $10 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，其中  $\Delta n_d$  为  $2 \text{nm}$ ， $R_{th}$  为  $190 \text{nm}$ 。

### 对比实施例 1

将聚碳酸酯膜（厚度  $60 \mu\text{m}$ ）165℃ 下纵向双轴拉伸 8%，横向拉伸 5%，得到具有光学各向异性  $n_x > n_y > n_z$  的双折射光学膜。该膜的光弹性系数为  $88 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，其中  $d$  为  $52 \mu\text{m}$ ， $\Delta n_d$  为  $55 \text{nm}$ ， $R_{th}$  为  $245 \text{nm}$ ， $\Delta n_{xz}$  为  $0.0047$ 。

### 对比实施例 2

将  $100 \mu\text{m}$  厚的膜（商品名：ARTRON，由 JSR Corporation 制

造) 在 175℃下固定末端横向拉伸 20%，由此得到具有光学各向异性  $n_x > n_y > n_z$  的双折射光学膜。该膜的光弹性系数为  $5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，其中  $d$  为  $83 \mu\text{m}$ ， $\Delta n d$  为  $49 \text{nm}$ ， $R_{th}$  为  $118 \text{nm}$ ， $\Delta n_{xz}$  为  $0.0014$ 。

### 对比实施例 3

将  $120 \mu\text{m}$  厚的 Mitsubishi Rayon Co., Ltd 的产品在  $100^\circ\text{C}$  下经受 60% 的自由末端拉伸，由此得到具有光学各向异性  $n_x = n_y > n_z$  的双折射光学膜。该膜的光弹性系数为  $-3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，其中  $d$  为  $90 \mu\text{m}$ ， $\Delta n d$  为  $53 \text{nm}$ ， $R_{th}$  为  $1.2 \text{nm}$ ， $\Delta n_{xz}$  为  $1.3 \times 10^{-5}$ 。

用压敏粘合剂将由此制得的每个双折射光学膜粘合到起偏振片（商品名：SEG1245DU，由 Nitto Denko Corporation 制造）上，使光学膜的延迟轴和起偏振片的吸收轴垂直相交，由此制成椭圆起偏振片。将该椭圆起偏振片用于测量视角特性和热曝露测试。

#### （视角特性测量）

用压敏粘合剂在市售 VA 型单元的一个表面上粘结椭圆起偏振片，使光学膜面向 VA 型单元，同时 VA 型单元的另一个表面单独用压敏粘合剂粘合起偏振片，使椭圆起偏振片和吸收轴彼此垂直相交，这样就制成了液晶显示器。用 ELDIM 制造的测试仪（商品名：EZContrast）测量液晶显示器的视角特性。视角特性评价如下：当多向对比度为 10 或更大时视角特性被评为“A”，当多向对比度小于 10 时视角特性被评为“B”。结果表示在下面表 1 中。

#### （热曝露测试）

用压敏粘合剂在玻璃板（ $170 \text{mm} \times 140 \text{mm}$ ）的一个表面上粘结每个椭圆起偏振片，使光学膜面向玻璃板，椭圆起偏振片的吸收轴与玻璃板的长边成  $45^\circ$  角，同时在玻璃板的另一个表面上单独用压敏粘合剂粘结起偏振片，使椭圆起偏振片和吸收轴垂直相交。



偿膜或光学补偿椭圆起偏振片的液晶显示器具有宽的视角，并减小了由于施加热和湿气而引起的对比度不规则性。

在不偏离本发明精神或基本特征的前提下，本发明可以其它具体方式予以实施。本申请中公开的实施方式，无论从哪一方面都被认为是说明性的而不是限定性的，本发明的范围通过后面的权利要求指出而不是上面的描述，在权利要求含义和等价方式范围内的所有变化形式也要包括在其中。

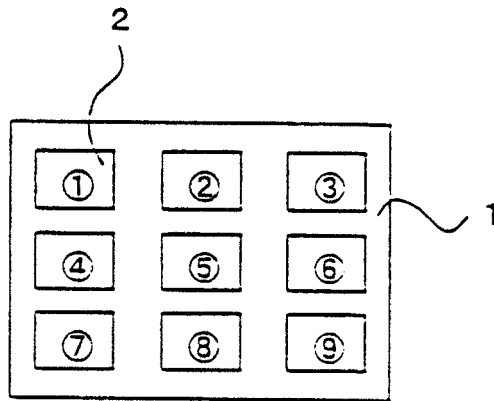


图 1

专利名称(译)	双折射光学膜、使用该膜的椭圆起偏振片和使用该起偏振片的液晶显示器		
公开(公告)号	<a href="#">CN100454112C</a>	公开(公告)日	2009-01-21
申请号	CN200310121531.8	申请日	2003-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
[标]发明人	西小路祐一 村上奈穗 藤田时男 吉见裕之		
发明人	西小路祐一 村上奈穗 藤田时男 吉见裕之		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/13363 G02B5/3083 Y10T428/10 Y10T428/1036		
代理人(译)	于辉		
优先权	2002368899 2002-12-19 JP		
其他公开文献	CN1508607A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了一种双折射光学膜，其具有高取向性和小的光弹性系数，其高取向性使得所需延迟值易于实现。该双折射光学膜包括至少两种聚合物材料。Cn和Wn乘积的加和满足式(1)： $\sum(Cn \times Wn) \leq 20 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$  (1)其中，Cn和Wn分别表示每种聚合物材料的光弹性系数和体积分数，该膜的至少一种聚合物材料的光弹性系数至少为 $60 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{N}$ ，而至少一种剩下的聚合物材料具有负的光弹性系数。

