



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103620486 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201280027937.7

(22)申请日 2012.07.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103620486 A

(43)申请公布日 2014.03.05

(30)优先权数据

10-2011-0066960 2011.07.06 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.12.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/005248 2012.07.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/005964 KO 2013.01.10

(73)专利权人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 朴俊昱 崔祢珉 李南贞

(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225

代理人 朱梅 王荣

(51)Int.Cl.

G02F 1/13363(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 102015848 A, 2011.04.13, 说明书第25-125段.

US 2010296031 A1, 2010.11.25, 全文.

JP 2009288334 A, 2009.12.10, 全文.

KR 20090090553 A, 2009.08.26, 全文.

W0 2010151065 A2, 2010.12.29, 说明书摘要及第14-120段, 附图1.

审查员 秦琦冰

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

延迟膜、其制造方法和包括该延迟膜的液晶显示器件

(57)摘要

本发明涉及一种延迟膜、其制备方法和包括该延迟膜的液晶显示器,更具体地,本发明涉及一种延迟膜,其包括:1)丙烯酸膜,2)负性C型材料的涂层,和3)布置在所述丙烯酸膜和所述负性C型材料的涂层之间的底漆层,其中,根据本发明所述的延迟膜能够应用于IPS(面内转换)模式的液晶显示器中。

1. 一种延迟膜,其包括:

1)丙烯酸膜,

2)负性C型材料的涂层,和

3)底漆层,所述底漆层包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物,所述底漆层设置在所述丙烯酸膜和所述负性C型材料的涂层之间。

2. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述1)丙烯酸膜的由下面的公式1表示的在其面内方向上的延迟值 R_{in} 为50-200nm,并且所述1)丙烯酸膜的由下面的公式2表示的在其厚度方向上的延迟值 R_{th} 为50-250nm:

$$R_{in} = (n_x - n_y) \times d \dots \dots \dots \text{公式1}$$

$$R_{th} = (n_z - n_y) \times d \dots \dots \dots \text{公式2}$$

其中, n_x 是指在所述丙烯酸膜的面内方向上的折射率中的最高折射率, n_y 是指在所述丙烯酸膜的面内方向上的折射率中与 n_x 方向垂直的方向上的折射率, n_z 是指在所述丙烯酸膜的厚度方向上的折射率,以及d是指所述丙烯酸膜的厚度。

3. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述1)丙烯酸膜的厚度为30-100 μm 。

4. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述2)负性C型材料的涂层包含在聚合物主链上包含芳香族环或环烯烃的化合物。

5. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述2)负性C型材料的涂层包含乙基纤维素树脂。

6. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述2)负性C型材料的涂层的由下面的公式1表示的在其面内方向上的延迟值 R_{in} 为-5至5nm,并且由下面的公式2表示的在其厚度方向上的延迟值为-30至-200nm:

$$R_{in} = (n_x - n_y) \times d \dots \dots \dots \text{公式1}$$

$$R_{th} = (n_z - n_y) \times d \dots \dots \dots \text{公式2}$$

其中, n_x 是指在所述丙烯酸膜的面内方向上的折射率中的最高折射率, n_y 是指在所述丙烯酸膜的面内方向上的折射率中与 n_x 方向垂直的方向上的折射率, n_z 是指在所述丙烯酸膜的厚度方向上的折射率,以及d是指所述丙烯酸膜的厚度。

7. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述2)负性C型材料的涂层的厚度为3-20 μm 。

8. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述3)底漆层包含含量为50-80mol%的所述基于芳香族乙烯基的单元和含量为20-50mol%的所述基于马来酸的单元。

9. 权利要求1所述的延迟膜,其中,其中,在所述3)底漆层中的含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物为苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)。

10. 权利要求1所述的延迟膜,其中,所述3)底漆层的厚度为0.1-5 μm 。

11. 一种制造延迟膜的方法,其包括:

a)制备丙烯酸膜,

b)通过用包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物的组合物涂覆所述丙烯酸膜的至少一个表面来形成底漆层,以及

c)用负性C型材料涂覆所述底漆层的上部。

12. 一种液晶显示器件,其包括权利要求1-10中任一项所述的延迟膜。

13. 权利要求12所述的液晶显示器件,其中,所述液晶显示器件为面内转换(IPS)模式液晶显示器件。

14.一种集成偏振板,其包括偏振片和权利要求1-10中任一项所述的延迟膜,所述延迟膜作为保护膜设置在所述偏振片的一个表面或两个表面上。

15.一种液晶显示器件,其包括权利要求14所述的集成偏振板。

延迟膜、其制造方法和包括该延迟膜的液晶显示器件

技术领域

[0001] 实施方式的多个方面涉及延迟膜、其制造方法和包括该延迟膜的液晶显示器件。

背景技术

[0002] 已经提出根据相关技术采用如等离子体显示面板(PDP)、液晶显示器(LCD)等各种设计(代替阴极射线管)的显示器技术,并且这些显示器技术基于光学技术的新近发展也已经进入了市场。对于用于如上所述的显示器的聚合物材料的需求增加。例如,当为液晶显示器的情况下,由于需要纤薄、轻便和相对大的屏幕面积,因此宽视角、高对比度、抑制基于视角的图像色彩的改变和屏幕显示的均衡化就变得特别重要。

[0003] 因此,已经将几种类型的聚合物膜用于偏振膜、延迟膜、塑料基底、光导板等。

[0004] 在液晶显示器中,可以使用如双域扭曲向列(TN)模式、超级扭曲向列(STN)模式、轴对称排列微胞(ASM)模式、光学补偿弯曲(OCB)模式、垂直排列(VA)模式、多域VA(MVA)模式、周围电极(SE)模式、图形化VA(PVA)模式、面内转换(IPS)模式、边界电场切换(FFS)模式等多种模式。上述模式显示出各自固有的液晶阵列特性以及伴随该特性的、取决于液晶类型的光学各向异性,并且这些特性可能是引起液晶显示器中相对窄视角的主要因素。即,为了改善视角,液晶光学各向异性需要被适当地补偿,而为了这个目的,需要与各模式对应的延迟膜。在上述模式中,在为IPS模式的液晶显示器的情况下,由于使用水平排列的液晶,其在未驱动状态下倾斜角度的光学各向异性不如其他模式中的大,因此,已知的是只有使用各向同性保护膜才有可能确保相当宽的视角。然而,在这种情况下,由于未在倾斜角度上对偏振片的吸收轴进行补偿,可能会出现根据视角的对比度和色彩调制的劣化,因此,为了确保宽视角,应当使用适合于IPS模式液晶显示器的延迟膜。

[0005] 为了对IPS模式进行补偿,需要满足 $n_x > n_z > n_y$ 条件的延迟补偿层。在此, n_x 、 n_y 、 n_z 表示在各个膜方向上的各个折射率,以及x、y和z方向分别是指:在膜表面上折射率最高的方向、在膜表面上折射率最低的方向和厚度方向。但是,已知的是,满足 $n_x > n_z > n_y$ 条件的延迟补偿层在仅使用单轴拉伸膜或双轴拉伸膜时可能难以实现。因此,为了形成满足折射率条件的延迟补偿层,已经提出了用于三维地控制折射率的几种方案,例如,根据相关技术在使用皱褶膜进行拉伸时产生过度的宽度收缩的方法、向拉伸的膜施加强电场的方法等,但目前由于一些技术和设备的问题连续产生大宽度的膜受到限制。

[0006] 因此,作为用于IPS模式的延迟膜,已经实践上建议使用由具有两层或更多层的多层膜构成的结构,例如,可以使用如A-板/(+)C-板、(+)B-板/(-)C-板等的结构。就材料而言,各个层可以由拉伸的聚合物膜、液晶有机涂层、延迟补偿聚合物涂层、有机和无机复合材料等构成。作为构建这种多层复合膜的方法,可以使用例如多层挤出、粘合、直接涂覆、热层压等的几种方法。然而,就调整各层延迟性而言,多层挤出法的实施具有相对明显的技术和设备困难,并且在使用粘合剂的层压法中,各个膜需要单独制备,然后进行如粘合、干燥等的几个步骤,从而增加了制造成本,并且因粘合剂的使用而造成的如污染、局部表面不规则或异物混合等缺陷的发生率可能会增加。

[0007] 在为直接涂覆或高温热层压的情况下,根据材料不同,其延迟值由于高温或被有机溶剂等侵蚀等而可以容易地改变,因此,其应用范围并不是非常广,在为直接涂覆的情况下,可用的基膜有限。为了用延迟材料直接涂覆拉伸的膜,基膜的耐溶剂性会更为重要,并且在为基于纤维素或基于烯烃的膜的情况下,由于其耐溶剂性相对优异,因此可以使用直接涂覆基膜的方法,但是延迟表达 范围不同,这样难以使用用于IPS模式的膜。此外,在为基于丙烯酸或基于苯乙烯的延迟膜时,因为这种膜几乎不具有对通用有机溶剂(例如,如甲苯、二甲苯等的芳香烃,如丙酮、甲基乙基酮等的基于酮的溶剂,如二氯甲烷、氯仿等的有机氯溶剂等)的耐溶剂性,由于当使用含有上述溶剂的涂覆剂进行涂覆时,会出现粘合缺陷、有缺陷的延迟和污染性能,并且脆性增加,在涂覆剂的选择上明显受限。因此,需要研究并开发一种延迟膜,其在丙烯酸膜和涂覆剂之间的界面处具有优异的粘合性,同时具有优异的有机溶剂封闭性能。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 实施方式的一个方面提供用于IPS模式的延迟膜和制造该延迟膜的方法,所述延迟膜具有相对低的制造成本和相对低的缺陷率,但具有优异的产量。

[0010] 技术方案

[0011] 实施方式的一个方面提供一种延迟膜,其包括:1)丙烯酸膜,2)负性C型材料的涂层,和3)底漆层,所述底漆层包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物,所述底漆层设置在所述丙烯酸膜和所述负性C型材料的涂层之间。

[0012] 实施方式的一个方面提供一种制造延迟膜的方法,其包括:a)制备丙烯酸膜,b)通过用包含含有基于芳香族乙烯基的单体和基于马来酸的单体的共聚物的组合物涂覆所述丙烯酸膜的至少一个表面来形成底漆层,以及c)用负性C型材料涂覆所述底漆层的上部。

[0013] 实施方式的一个方面提供包括上述延迟膜的液晶显示器件。

[0014] 有益效果

[0015] 如上所述,在根据发明概念的实施方式的延迟膜中,可以在丙烯酸膜和负性C型材料的涂层之间设置包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物的底漆层,并且其结合可以通过直接涂覆法来实现,这样可以获得耐热性和耐久性的改善、产品的简化和纤薄化以及质量管理的简化。此外,由于根据实施方式所述的延迟膜可以与PVA偏振元件直接结合,因此可以简化工艺,从而降低材料和加工成本。

具体实施方式

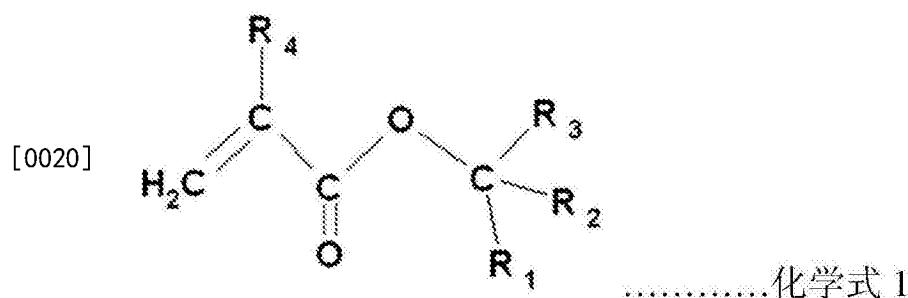
[0016] 在下文中,将详细描述实施方式。根据发明概念的实施方式,延迟膜可包括:1)丙烯酸膜,2)负性C型材料的涂层,和3)底漆层,所述底漆层包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物,所述底漆层设置在所述丙烯酸膜和所述负性C型材料的涂层之间。

[0017] 在根据实施方式的延迟膜中,可以通过熔融挤出法或溶液延流法来制备膜、然后在其上进行拉伸步骤而制造所述1)丙烯酸膜。

[0018] 在这种情况下,可以使用丙烯酸树脂组合物来制造所述丙烯酸膜,并且只要丙烯

酸树脂含有丙烯酸单元就可以使用该丙烯酸树脂,因此不作特别的限定。例如,所述丙烯酸树脂可为如PMMA的均质丙烯酸树脂,可为通过丙烯酸单元和不同类型的单元共聚形成的共聚物树脂,或者可为含有不同于丙烯酸树脂的树脂的共混树脂。

[0019] 在这种情况下,作为所述丙烯酸单元,可以使用具有酯基的羰基和共轭碳之间的双键的化合物,并且不特别限定其取代基。在实施方式中使用的丙烯酸单元可以认为是包括丙烯酸酯衍生物以及丙烯酸酯,并且可以包括丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丁基丙烯酸烷基酯(alkyl butacrylate)等。例如,作为所述丙烯酸单元的例子,可以包括由下面的化学式1表示的化合物:



[0021] 在上面的化学式1中,R1、R2和R3各自独立地表示氢原子或者含有或不含有杂原子的碳原子数为1-30的单价烃基,以及R1、R2和R3中的至少一个可为环氧基,以及R4表示氢原子或碳原子数为1-6的烷基。

[0022] 详细地,所述丙烯酸单元可为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基甲酯等,但不应认为仅限于此。

[0023] 另一方面,除了包含丙烯酸单元之外,所述丙烯酸树脂可进一步包含基于马来酸的单元、基于马来酰亚胺的单元、含内酯环的单元、基于芳香族乙烯基的单元及它们的组合。

[0024] 在这种情况下,可以将所述成分与丙烯酸类单体一起加入聚合步骤中,并且所述成分可以以其中它们与丙烯酸类单体共聚合的形式被包含,或者也可以以其中包含至少一种成分的聚合物或共聚物树脂与包含丙烯酸单元的聚合物或共聚物共混的形式被包含。例如,根据实施方式的丙烯酸树脂可为丙烯酸酯-马来酰亚胺共聚物树脂和苯乙烯-马来酸酐共聚物树脂的树脂共混物,但不应认为限于此。

[0025] 另一方面,作为基于马来酸或基于马来酰亚胺的单元的详细例子,可以使用无水马来酸、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等,但不应认为发明概念仅限于此。在为包含基于马来酸的单元、基于马来酰亚胺的单元、含有内酯环的单元等的情况下,可以改善丙烯酸膜的耐热性。

[0026] 作为基于芳香族乙烯基的单元的详细例子,可以使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯等,但不限于此。当包含如上所述的基于芳香族乙烯基的单元时,可以增加树脂本身的固有双折射率,结果是可以容易地实现用于IPS模式的补偿膜所需的延迟值。此时,所述基于芳香族乙烯基的单元可以以其中其与丙烯酸类单体共聚合的形式被包含,或者可以

以其中含有基于芳香族乙烯基的单元的聚合物树脂或共聚物树脂与丙烯酸树脂共混的形式被包含。作为含有基于芳香族乙烯基的单元的聚合物或共聚物树脂,可以使用商用产品,例如,苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物(AMSAN)等,但不应认为发明概念仅限于此。为了获得IPS补偿,对于整个树脂组合物,所述基于芳香族乙烯基的单元的含量可为大约5-30wt%,并且更详细地,可为10-25wt%。

[0027] 1)上述丙烯酸膜可以通过使用前述构成成分来形成膜、然后单轴地或双轴地拉伸该膜来制造。并不限制膜的形成方法或者单轴或双轴拉伸方法,并且可以使用公知的方法。

[0028] 在根据实施方式的延迟膜中,上述1)丙烯酸膜在其面内方向的延迟值 R_{in} (由下面的公式1表示)可为50-200nm,并且上述1)丙烯酸膜在其厚度方向上的延迟值 R_{th} (由下面的公式2表示)可为50-250nm。

[0029] $R_{in}=(n_x-n_y) \times d$公式1

[0030] $R_{th}=(n_z-n_y) \times d$公式2

[0031] 在上面的公式1和2中, n_x 是指在所述膜的面内方向的折射率中的最高折射率, n_y 是指在所述膜的面内方向的折射率中与 n_x 方向垂直的方向上的折射率, n_z 是指在所述膜的厚度方向上的折射率,以及 d 是指所述膜的厚度。

[0032] 在根据实施方式的延迟膜中,1)丙烯酸膜的厚度可为30-100 μ m,但不应认为仅限于此。

[0033] 在根据实施方式的延迟膜中,如上所述的2)负性C型材料的涂层可包含:在其主链上包含芳香环、环烯烃或葡萄糖的聚合物化合物,具有液晶性能的化合物,层状的无机晶体等。但是,考虑到对通用溶剂的溶解性、延迟表达特点、材料成本等,可以使用包括葡萄糖的纤维素衍生物。例如,可以使用在不会影响丙烯酸基膜的溶剂(例如,乙醇、丙醇等)中具有相对优异的溶解度的乙基纤维素。

[0034] 在此,乙基纤维素树脂可具有100,000-300,000的重均分子量,并且可具有40-50%的乙氧基含量。当重均分子量小于100,000时,由于涂覆而使延迟表达特点急剧下降,而当其超过300,000时,延迟表达特点可能是优异的,但粘度会相对高,从而难以进行涂覆。此外,当乙氧基含量小于40%时,在基于醇的有机溶剂中的溶解度可能会劣化。

[0035] 2)所述负性C型材料的涂层可进一步包含各种添加剂和不同的聚合物以使其具有粘合性、耐热性、耐久性、抗划性、防氧化性、抗静电性等。在这种情况下,为了表达延迟特点,对于除了溶剂之外的全部固体,乙基纤维素树脂的含量可为50wt%以上。

[0036] 此外,不特别限制在制造2)所述负性C型材料的涂层时所含有的溶剂。例如,考虑到溶解度、涂覆性能、干燥能力、储存稳定性等,可以按预定比例相互混合并使用如甲苯、二甲苯等的芳香烃,如乙醇、丙醇、丁醇等的醇类,和醋酸酯等。但是,当溶剂为如烃、醋酸酯等的强溶剂时,相对于所述丙烯酸膜,溶剂可占整个溶剂重量%的60wt%以下。

[0037] 不特别限制形成2)所述负性C型材料的涂层的方法,但就连续工艺和涂覆厚度而言,可以使用狭缝涂覆法、弧形棒涂覆(comma coating)法等。不特别限制在涂覆步骤后进行的干燥步骤,但可以用50-100 $^{\circ}$ C的温度(在该温度下丙烯酸膜的延迟值不会改变)的热空气进行干燥步骤1-10分钟。

[0038] 在根据实施方式的延迟膜中,2)所述负性C型材料的涂层可以仅存在于1)丙烯酸膜的单个表面或者也可以存在于其两个表面。

[0039] 在根据实施方式的延迟膜中,2)所述负性C型材料的涂层在其面内方向上的延迟值 R_{in} (由上面的公式1表示)为-5至5nm,并且在其厚度方向上的延迟值 R_{th} (由上面的公式2表示)为-30至-200nm。

[0040] 在根据实施方式的延迟膜中,2)所述负性C型材料的涂层的厚度可为3-20 μm ,但不应认为仅限于此。

[0041] 在根据实施方式的延迟膜中,3)所述底漆层可包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元,并且被设置在1)丙烯酸膜和2)负性C型材料的涂层之间。

[0042] 3)所述底漆层需要具有与2)所述负性C型材料的涂层以及与1)所述丙烯酸膜之间的优异的界面粘合性。此外,在形成3)所述底漆层时含有的溶剂不应影响1)丙烯酸膜等。另外,3)底漆层需要具有良好的溶剂屏蔽性能以使1)丙烯酸膜不受在形成2)负性C型材料时在其中所含有的溶剂的影响,底漆层应当在干燥后不具有延迟值,并且应当具有优异的耐高温性、抗湿性等。

[0043] 作为基于芳香族乙烯基的单元的详细例子,可为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯等,并且其中,例如,可以使用苯乙烯,但不应认为发明概念仅限于此。

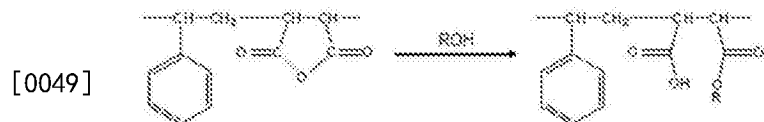
[0044] 作为基于马来酸的单元,可以使用无水马来酸等,但不限于此。

[0045] 在为含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物的情况下,基于芳香族乙烯基的单元的含量可为50-80mol%,而基于马来酸的单元的含量可为20-50mol%。此外,并不限制所述共聚物的重均分子量,但考虑到粘合性、耐溶剂性、涂覆加工性能等,其重均分子量可为50,000-1,000,000。

[0046] 含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物可为苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)。

[0047] 另一方面,当形成3)底漆层时可含有溶剂,并且对溶剂不做限制,但可以使用不影响丙烯酸膜的如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等的醇类,并且为了改善干燥特性、储存稳定性、流平特性等,可将不同的溶剂以预定的范围相互混合。

[0048] 但是,在室温下,苯乙烯-马来酸酐共聚物可能不容易溶解在低分子量的醇溶剂中,例如乙醇、异丙醇等。因此,为了改善在基于醇溶剂中的溶解度,可以使用如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等的低分子量醇对部分的形成底漆层的苯乙烯-马来酸酐共聚物的无水马来酸单元进行酯化开环。下面的化学式2为显示苯乙烯-马来酸酐共聚物的开环反应的反应式。



..... 化学式 2

[0050] 上述开环反应也可以在相对高的温度下在苯乙烯-马来酸酐共聚物溶解在相对低分子量的醇溶剂的过程中自然地发生。作为一个例子,可将大约5-20wt%的苯乙烯-马来酸酐共聚物放入如乙醇等的低分子量醇溶剂中并可在70℃以上的温度下搅拌4小时以上,以使部分的无水马来酸可以被缓慢地酯化,并且共聚物因此可被完全溶解。在这种情况下,为了降低反应温度并缩短溶解时间,可以使用如三乙胺等的反应催化剂。

[0051] 为了获得耐溶剂性并改善粘合性,3)底漆层可进一步含有:反应单体,如二醇、二

胺、二异氰酸酯等；基于聚氨酯或基于聚氨酯丙烯酸酯的树脂；或者无机添加剂，如二氧化硅、纳米粘土等。

[0052] 同时，在进行干燥步骤之后，相对于干燥步骤后底漆层的总重量%，底漆层中含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物的含量可为30wt%以上，并且，更具体地，可为40wt%以上。

[0053] 3)底漆层的厚度可为0.1-5 μm ，并且具体地，可为0.3-2 μm 。

[0054] 形成3)底漆层的方法可为涂覆法，并且不特别限制涂覆方法，但是可以使用其中可以进行连续加工的凹版涂覆法、线棒涂覆法等。不特别限制在涂覆法后进行的干燥步骤，但是可以用温度为50-100℃的热空气进行干燥步骤(在该温度下丙烯酸基膜的延迟值不会改变)1-10分钟。

[0055] 通过控制丙烯酸基膜(+B-板)和所述负性C型材料的涂层(-C-板)各自的延迟值，根据实施方式的由丙烯酸基膜构成的延迟膜、底漆层和所述负性C型材料的涂层可以提供满足用于补偿IPS模式的条件的延迟值，即，满足 $n_x > n_z > n_y$ 。整个延迟膜在其面内方向上的延迟值 R_{in} 可为50-200nm，并且具体地，可为70-150nm，并且其厚度方向上的延迟值 R_{th} 需要具有低于面内延迟值 R_{in} 的值并且在10-200nm的范围内。即， R_{th} 与 R_{in} 的比例(R_{th}/R_{in})可为0.2-0.8，并且具体地，可为0.3-0.7。

[0056] 尽管并不限制整个延迟膜的厚度，但厚度可为30-120 μm 。

[0057] 此外，制造根据实施方式的延迟膜的方法可包括：a)制备丙烯酸膜，b)通过用包含含有基于芳香族乙烯基的单元和基于马来酸的单元的共聚物的组合物涂覆丙烯酸膜的至少一个表面来形成底漆层，以及c)用负性C型材料涂覆底漆层的上部。

[0058] 在制造根据实施方式的延迟膜的方法中，在1)制备丙烯酸膜中使用的丙烯酸膜、在b)形成底漆层中使用的底漆层和在c)涂覆底漆层中使用的负性C型材料与前述说明书中的相同，因此将略去对它们的描述。

[0059] 此外，可以提供包括如上所述根据实施方式的延迟膜的液晶显示器件。

[0060] 所述液晶显示器件可为面内转换模式液晶显示器。

[0061] 可详细描述包括上述一层、两层或多层延迟膜的液晶显示器件。

[0062] 在包括液晶盒以及分别设置在液晶盒的两个表面上的第一偏振板和第二偏振板的液晶显示器件中，可将延迟膜设置在液晶盒和第一偏振板和/或第二偏振板之间。即，可将延迟膜插在所述第一偏振板和液晶盒之间或者可将其插在第二偏振板和液晶盒之间，或者，可将一层、两层或多层延迟膜插在所述第一偏振板和液晶盒之间以及第二偏振板和液晶盒之间。

[0063] 所述第一偏振板和第二偏振板可包括在其一个表面或两个表面上的保护膜。作为内部保护膜，可以使用三醋酸纤维素(TAC)膜、通过开环易位聚合(ROMP)制造的基于聚降冰片烯的膜、通过氢化开环聚合环烯烃聚合获得的HROMP(氢化后进行开环易位聚合)聚合物膜、聚酯膜、通过加成聚合制造的基于降冰片烯的膜等。此外，可以将使用透明聚合物材料制造的膜用作保护膜，但不应认为受限于此。

[0064] 此外，可以根据实施方式提供包括偏振片和根据实施方式的延迟膜的集成偏振板，所述延迟膜作为保护膜设置在偏振片的一个或两个表面上。

[0065] 当根据实施方式的延迟膜仅设置在偏振片的一个表面上时，可在偏振片的另一表

面上设置公知的保护膜。

[0066] 作为偏振片,可以使用由含有碘或二向色染料的聚乙烯醇(PVA)形成的膜。尽管偏振片可以通过在PVA膜上吸收碘或二向色染料来形成,但不特别限定其制备方法。根据发明概念的实施方式,偏振片可以指其中不包括保护膜的状态,以及偏振板可为其中包括偏振片和保护膜的状态。

[0067] 在根据实施方式的集成偏振板中,可以使用公知的方法彼此层压保护膜和偏振片。

[0068] 例如,使用粘合剂通过粘合法可以获得保护膜和偏振片的层压体。即,首先,使用辊涂机、凹版涂覆机、棒涂机、刮涂机、毛细管式涂覆机(capillary coater)等,可将粘合剂涂覆在偏振片的保护膜或PVA膜(也就是偏振片)的表面上。在粘合剂完全干燥之前可以使用层压辊热压或在室温下压制保护膜和偏振片。当使用热熔粘合剂时,需要使用热压辊。

[0069] 当将保护膜和偏振板相互结合时,可用的粘合剂可为单组分型PVA粘合剂或双组分型PVA粘合剂、基于聚氨酯的粘合剂、基于环氧的粘合剂、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)粘合剂、热熔型粘合剂等,但不应认为仅限于此。当使用基于聚氨酯的粘合剂时,可以使用对其上的光线不产生影响的且用基于脂肪族异氰酸酯化合物制备的基于聚氨酯的粘合剂。当使用用于干燥层压的单组分型或双组份型粘合剂或者对异氰酸酯和羟基具有相对低的反应性的粘合剂时,可以使用用基于醋酸酯的溶剂、基于酮的溶剂、基于醚的溶剂或芳香族溶剂稀释的溶液粘合剂。在此,粘合剂的粘度为5,000cps以下的相对低的粘度。如上所述的粘合剂可以在400-800nm下具有90%以上的透光率,同时具有优异的储存稳定性。

[0070] 只要压敏粘合剂能够显示出对足够的粘合力,也可以使用压敏粘合剂。所述压敏粘合剂可在其层压后通过热或紫外线而被充分固化从而将其机械强度提高到粘合剂的程度。此外,界面粘合强度也可以是相对高从而达到在不破坏具有与其粘附的压敏粘合剂的两层膜中的一层的情况下不会出现分层的程度。

[0071] 作为可用的压敏粘合剂的例子,可以提供具有优异的光学透明度的天然橡胶、合成橡胶、或弹性体、氯乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物、聚乙烯基烷基醚、聚丙烯酸酯或改性的聚烯烃压敏粘合剂等,并且还可以是具有加入其中的如异氰酸酯等的硬化剂的可固化压敏粘合剂。

[0072] 此外,根据实施方式,可以提供包括集成偏振板的液晶显示器件。

[0073] 在其中根据实施方式的液晶显示器件包括上述集成偏振板的情况下,根据发明概念的实施方式的延迟膜的至少一个片也可以设置在集成偏振板和液晶盒之间。

[0074] **【实施例】**

[0075] 在下文中,将基于下面的实施例来详细描述发明概念。然而,实施例仅为了解释说明发明概念的目的,但不应认为受限于此。

[0076] <测量物理性能的方法>

[0077] 1、延迟值:使用由Axometrics有限公司的Axoscan来测量膜的延迟值。

[0078] 2、粘合力:通过横切实验(ASTM3002)来评价负性C型材料的涂层/底漆层/丙烯酸膜之间的粘合力。即,当将切割机施用到合适的标尺或类似物上以在涂层表面上以格状形式分别画出横向线和垂直线5次以上,然后在对角线的方向上重复进行5次粘附胶带和分离胶带的操作时,在其中涂层分层的区域内进行评估。当分层的表面为整个区域的5%以上时,

其被测定为具有缺陷的粘合力,当分层的表面为1-5%时,其被测定为具有良好的粘合力,而当分层的表面根本未出现分层时,其被测量为具有优异的粘合力。

[0079] 3、耐溶剂性:通过在用负性C型材料涂覆后丙烯酸膜的面内延迟值(R_{in})的改变来测量底漆层的耐溶剂性。当底漆层的耐溶剂性不优异时,溶剂可能在负性C型材料的涂覆时就已经渗透进入丙烯酸膜,因此引起了延迟值的劣化。当进行涂覆之前和之后 R_{in} 的改变为5nm以下时,其被测定为耐溶剂性良好,而当进行涂覆之前和之后 R_{in} 的改变为大于5nm时,其被测定为耐溶剂性有缺陷。

[0080] <实施例1>

[0081] 在250℃和200rpm的条件下,使用双螺杆挤出机,以80:20的重量比分别混合聚(环己基马来酰亚胺-共-甲基丙烯酸甲酯)(PMMA830HR, LG MMA公司生产)和苯乙烯-丙烯腈共聚物(由LG化学株式会社提供的SAN80HF, 丙烯腈含量为24wt%),由此制备树脂组合物。在250℃和250rpm的条件下,使用T-模具用该树脂组合物制备宽度为800mm的未拉伸膜。以辊对辊方案在125℃的温度下在MD方向上使未拉伸的膜拉伸1.5倍,然后在与上述相同的温度下使用拉幅机在TD方向上拉伸3.0倍,从而制备丙烯酸+B-板。所得拉伸膜的厚度为约55μm,其面内方向上的延迟值 R_{in} 和厚度方向上的延迟值 R_{th} 分别为110nm和174nm。

[0082] 通过在70℃的温度下在乙醇中强烈搅拌苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)(由Hercules Inc.提供的Scripset520, 苯乙烯:马来酸酐为1:1)4小时以使其溶解其中来制备底漆涂覆液。在这种情况下,固体含量为8%。使用线棒在基膜的上表面上涂覆底漆涂覆液来进行底漆涂覆,然后在80℃下干燥5分钟。此时,涂层厚度为大约1.2μm。

[0083] 在室温下通过在甲苯/乙醇(3/7)的混合溶剂中缓慢搅拌乙基纤维素(由Dow Chemical生产的EC100, MW180,000, 乙氧基含量:49%)使其溶解其中来缓慢溶解负性C-涂覆液。在这种情况下,固体含量为10%。使用涂覆器将完全溶解的涂覆液涂覆在涂有底漆的丙烯酸膜上,以使最终的涂层厚度为12μm,然后在80℃下干燥5分钟。测量制得的最终的膜的延迟值、粘合力和耐溶剂性,其结果列在表1中。

[0084] 如表1中所示,整个延迟膜的延迟值 R_{in} 和 R_{th} 分别为108nm和66nm,能够获得满足 $R_{in} > R_{th}$ 的延迟膜。此外,由其涂覆负性C型材料之前和之后提供的 R_{th} 的改变可以预期所述负性C型材料的涂层的 R_{th} 为约108nm。在所述负性C型材料涂层和基底丙烯酸膜之间的粘合力是优异的,能够理解的是由于在其涂覆之前和之后 R_{in} 的改变为约2nm,所述底漆层的耐溶剂性也是良好的。

[0085] <实施例2>

[0086] 如表1中所示,除了丙烯酸膜(拉伸率,MD1.4倍,TD2.8倍)的延迟值、底漆层厚度、负性C-涂层材料(由Dow Chemical生产的EC200, Mw240,000, 乙氧基含量:49%)和厚度不同之外,使用与实施例1相同的方法制造延迟膜。测量制得的最终的膜的延迟值、粘合力和耐溶剂性,其结构列在表1中。

[0087] <实施例3>

[0088] 除了改变丙烯酸膜的延迟值和底漆层成分之外,使用与实施例1相同的方法制造延迟膜。通过以6:4的重量比混合基于聚酯的聚氨酯粘合剂(由Chokwang Paint生产的CK-PU)和乙基纤维素(由Dow Chemical生产的EC100)来制备底漆涂覆液。在这种情况下,作为溶剂,使用甲苯/乙醇(3/7)的混合溶剂,并且固体含量为8%。测量制得的最终的膜的延迟

值、粘合力 and 耐溶剂性,其结果列在表1中。

[0089] <对比实施例1>

[0090] 除了直接在丙烯酸膜上进行负性C型材料的涂覆而不进行底漆涂覆之外,使用与实施例1相同的材料和方法制造延迟膜。测量制得的最终的膜的延迟值、粘合力 and 耐溶剂性,并将结果列在表1中。如表1中所示,在进行负性C-涂覆 时因溶剂造成丙烯酸膜的 R_{in} 的明显下降,而在横切实验时,整个负性C-涂层被剥离,因此粘合性也差。

[0091] <对比实施例2>

[0092] 除了用聚氨酯分散液涂覆底漆层之外,使用与实施例1相同的材料和方法来制造延迟膜。所述聚氨酯分散液(由Chokwang Paint生产的CK-PUD)为基于阴离子碳酸酯的聚氨酯分散液,并且使用其重均分子量为大约50,000且固体含量为10%的产品。使用线棒在丙烯酸基膜上进行涂覆,并且在90℃下干燥5分钟。测量制得的最终的膜的延迟值、粘合力 and 耐溶剂性,其结果列在表1中。如表1中所示,在其涂覆负性C型材料之前和之后的 R_{in} 的改变为大约9nm,因此,底漆层的耐溶剂性不佳,与丙烯酸基膜的粘合力也差。

[0093] <对比实施例3>

[0094] 除了使用PVA粘合剂作为底漆层之外,使用与实施例1相同的材料和方法来制造延迟膜。通过用线棒在丙烯酸基膜的上表面涂覆PVA粘合剂(日本合成Z-200溶液,8%固体)来进行底漆涂覆,然后在90℃下干燥5分钟。测量制得的最终的膜的延迟值、粘合力 and 耐溶剂性,并将结果列在表1中。如表1中所示,底漆层的耐溶剂性良好,但在横切实验时整个负性C-涂层分层,因此,粘合性差。

[0095] [表1]

[0096]

	丙烯酸膜			底漆层		负性 C-涂层		整个延迟膜			
	R_{in} (nm)	R_{th} (nm)	厚度 (μm)	材料	厚度 (μm)	材料	厚度 (μm)	R_{in} (nm)	R_{th} (nm)	粘 合 性*	耐溶剂性 **
实施例 1	110	174	55	SMA	1.2	EC100	12	108	66	◎	○
实施例 2	105	164	58	SMA	1.0	EC200	9	104	78	◎	○
实施例 3	105	164	59	SMA/ PU	1.2	EC100	12	102	62	○	○
对比实施 例 1	110	174	55	-	-	EC100	10	85	57	X	X
对比实施 例 2	110	174	55	PUD	1.1	EC100	10	101	95	X	X
对比实施 例 3	110	174	55	PVA	1.0	EC100	10	107	88	X	○

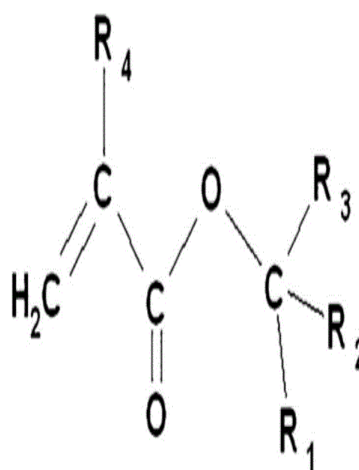
[0097] *粘合性评价◎优异,○良好,X差

[0098] **耐溶剂性评价:○良好,X差

专利名称(译)	延迟膜、其制造方法和包括该延迟膜的液晶显示器件		
公开(公告)号	CN103620486B	公开(公告)日	2016-09-14
申请号	CN201280027937.7	申请日	2012-07-02
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
[标]发明人	朴俊昱 崔祢珉 李南贞		
发明人	朴俊昱 崔祢珉 李南贞		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/13363 G02B5/3083 G02B5/32 G02F1/133634 Y10T428/1036 Y10T428/105		
代理人(译)	朱梅 王荣		
优先权	1020110066960 2011-07-06 KR		
其他公开文献	CN103620486A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种延迟膜、其制备方法和包括该延迟膜的液晶显示器，更具体地，本发明涉及一种延迟膜，其包括：1)丙烯酸膜，2)负性C型材料的涂层，和3)布置在所述丙烯酸膜和所述负性C型材料的涂层之间的底漆层，其中，根据本发明所述的延迟膜能够应用于IPS(面内转换)模式的液晶显示器中。



.....化学式1