

[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 02806472.0

[51] Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

C08L 1/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306289C

[22] 申请日 2002.3.14 [21] 申请号 02806472.0

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 14 [33] JP [31] 72391/01

[32] 2001. 3. 14 [33] JP [31] 72392/01

[32] 2001. 8. 20 [33] JP [31] 249273/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002411 2002.3.14

[87] 国际公布 WO2002/073252 日 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.12

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 竹内宽 佐多博晓 川西弘之

藤井隆满

[56] 参考文献

WO0065384A 2000.11.2

JP2000112663A 2000.4.21

JP200056301A 2000.2.25

JP2000111914A 2000.4.21

审查员 方慧聪

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

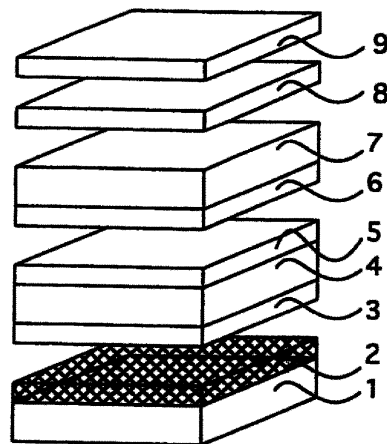
权利要求书 4 页 说明书 62 页 附图 3 页

[54] 发明名称

包括含有棒状分子结构化合物的聚合物薄膜
的相位差板

[57] 摘要

一种包括一片聚合物薄膜的相位差板，所述聚合物薄膜含有的化合物具有棒状分子结构，并且在
其溶液的紫外吸收光谱中表现出小于 250nm 最大吸
收波长 ($\lambda_{\max}$)，并且其表现出在 450nm 波长处测
量的延迟值 (Re_{450}) 在 60 ~ 135nm 的范围内，并且
在 590nm 波长处测量的延迟值 (Re_{590}) 在 100 ~
170nm 的范围内，它们满足关系： $Re_{590} - Re_{450} \geq$
2nm 的条件。 相位差板起着 $\lambda/4$ 板的作用。



1、一种包括单片聚合物薄膜的相位延迟器，该聚合物薄膜含有棒状化合物，该棒状化合物在以其溶液形式测量的紫外吸收光谱中具有小于 250 nm 的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)，其中该薄膜在 450 nm 波长处测量的 Re_{450} 延迟值在 60~135 nm 的范围内，并且在 590 nm 波长处测量的 Re_{590} 延迟值在 100~170 nm 的范围内，所述 Re_{450} 和 Re_{590} 满足 $\text{Re}_{590} - \text{Re}_{450} \geq 2$ nm 的条件。

2、如权利要求 1 的相位延迟器，其中所述聚合物薄膜由纤维素酯制得。

3、如权利要求 2 的相位延迟器，其中所述乙酸纤维素的乙酸含量在 45.0~62.5% 的范围内。

4、如权利要求 1 的相位延迟器，其中所述聚合物薄膜是伸展了 3~100% 的薄膜。

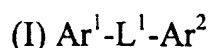
5、如权利要求 1 的相位延迟器，其中沿着薄膜平面内慢轴的折射率 n_x 、垂直于薄膜平面内慢轴方向的折射率 n_y 及沿着薄膜深度的折射率 n_z 满足以下条件： $1 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ 。

6、如权利要求 1 的相位延迟器，其中所述棒状化合物具有线型分子结构。

7、如权利要求 1 的相位延迟器，其中所述棒状化合物起着液晶的作用。

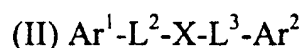
8、如权利要求1的相位延迟器，其中以100重量份聚合物薄膜为基准，所述聚合物薄膜含有0.01~20重量份的棒状化合物。

9、如权利要求1的相位延迟器，其中所述棒状化合物由以下式(I)表示：



式中，每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地是芳基，并且 L^1 是选自以下组中的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-及其组合。

10、如权利要求9的相位延迟器，其中所述棒状化合物由下式(II)表示：



式中，每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地是芳基，并且每个 L^2 和 L^3 独立地是选自以下组中的二价连接基团：亚烷基、-O-、-CO-及其组合，以及X是1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。

11、一种包括单片聚合物薄膜的相位延迟器，该聚合物薄膜含有棒状化合物，该棒状化合物在以其溶液形式测量的紫外吸收光谱中具有小于250 nm的最大吸收波长(λ_{max})，其中该薄膜在450 nm波长处测量的 Re_{450} 延迟值在120~270 nm的范围内，并且在590 nm波长处测量的 Re_{590} 延迟值在200~340 nm的范围内，所述 Re_{450} 和 Re_{590} 满足 $\text{Re}_{590} - \text{Re}_{450} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件。

12、一种包括相位延迟器和偏振膜的圆偏光板，所述偏振膜具有基本上与相位延迟器平面中的慢轴成 45° 角的偏振轴，所述相位延迟器包括单片聚合物薄膜，该聚合物薄膜含有棒状化合物，该棒状化

合物在以其溶液形式测量的紫外吸收光谱中具有小于 250 nm 的最大吸收波长($\lambda_{\max}$), 其中该薄膜在 450 nm 波长处测量的 Re450 延迟值在 60~135 nm 的范围内, 并且在 590 nm 波长处测量的 Re590 延迟值在 100~170 nm 的范围内, 所述 Re450 和 Re590 满足 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件。

13、一种依次包括圆偏光板、液晶元件和反射板的反射型液晶显示器, 其中圆偏光板如权利要求 12 所述, 而且所述聚合物薄膜放在液晶元件侧上。

14、一种包括两片透明导电基底的触摸屏, 每片基底在一个表面上具有透明导电膜, 所述两片基底设置成使得提供有导电膜的表面彼此面向, 其中至少基底之一是 $\lambda/4$ 板或者层压在 $\lambda/4$ 板上, 所述 $\lambda/4$ 板包括单片聚合物薄膜, 该聚合物薄膜包含棒状化合物, 该棒状化合物在以其溶液形式测量的紫外吸收光谱中具有小于 250 nm 的最大吸收波长($\lambda_{\max}$), 其中该薄膜在 450 nm 波长处测量的 Re450 延迟值在 60~135 nm 的范围内, 并且在 590 nm 波长处测量的 Re590 延迟值在 100~170 nm 的范围内, 所述 Re450 和 Re590 满足 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件。

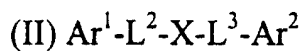
15、如权利要求 14 的触摸屏, 其中所述透明导电膜具有不大于每平方 $1 \times 10^4 \Omega$ 的表面电阻。

16、如权利要求 14 的触摸屏, 其中在所述聚合物薄膜上进一步层压偏振膜, 使得该偏振膜的偏振轴基本上放置成与聚合物薄膜平面中的慢轴成 45° 角。

17、一种包括触摸屏和反射型液晶元件的反射型液晶显示器，其中所述触摸屏如权利要求 14 所述。

18、如权利要求 17 的反射型液晶显示器，其中所述触摸屏和反射型液晶元件共同拥有一个基底，并且在该基底的每个表面上设有透明电极层。

19、一种含有下式(II)表示的化合物的纤维素酯薄膜：



式中，每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地是芳基，每个 L^2 和 L^3 独立地是选自以下组中的二价连接基团：亚烷基、-O-、-CO-及其组合，以及 X 是 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。

20、如权利要求 19 的纤维素酯薄膜，其中所述式(II)表示的化合物起着液晶的作用。

包括含有棒状分子结构化合物的聚合物薄膜的相位差板

技术领域

本发明涉及由含有棒状化合物的聚合物薄膜组成的并且起着 $\lambda/4$ 板作用的相位延迟器(相位差板)。

本发明还涉及用作 $\lambda/2$ 板的相位延迟器、包括 $\lambda/4$ 板的圆形偏光板、包括圆形偏光板的反射型液晶显示器、包括 $\lambda/4$ 板的触摸屏, 以及包括触摸屏的反射型液晶显示器。

另外, 本发明涉及包含棒状化合物的纤维素酯薄膜。

背景技术

$\lambda/4$ 板和 $\lambda/2$ 板在防反射膜和液晶显示器方面有许多用途, 因此被广泛且实际使用。但是, 不管 $\lambda/4$ 或 $\lambda/2$ 的名称, 大多数 $\lambda/4$ 或 $\lambda/2$ 板在特定的波长下分别给出 $\lambda/4$ 或 $\lambda/2$ 。

日本特许公开第 5(1993)-27118 和 5(1993)-27119 号公开一种相位延迟器, 其高延迟的双折射膜和另一低延迟的双折射膜被层压, 从而使它们的光轴可以垂直交叉。如果那些薄膜的延迟差在整个可见波长区保持为 $\lambda/4$, 那么相位延迟器理论上在整个可见光区给出 $\lambda/4$ 。

日本特许公开第 10(1998)-68816 号公开了在宽的波长区域给出 $\lambda/4$ 差的 $\lambda/4$ 板。该公开的 $\lambda/4$ 板包括层压的两片由相同聚合物制备的薄膜, 并且在同一波长下一片薄膜给出 $\lambda/4$ 而另一片给出 $\lambda/2$ 。

日本特许公开第 10(1998)-90521 号也描述了另一种包括层压的两片聚合物薄膜的宽范围 $\lambda/4$ 板。

作为上述 $\lambda/4$ 板中使用的聚合物薄膜, 使用合成聚合物如聚碳酸酯的伸展薄膜。

日本特许公开第 2000-137116 号公开了另一种包括伸展纤维素酯薄膜的用于在宽波长区域内给出 $\lambda/4$ 的 $\lambda/4$ 板。

WO00/65384 号公开了另一种包括纤维素酯薄膜的 $\lambda/4$ 板,其包含芳族化合物(延迟增加剂)从而在宽的波长区域给出 $\lambda/4$ 。

发明内容

在伸展纤维素酯薄膜得到目标光学特征(如 $\lambda/4$)的情况下,有时候需要伸展薄膜至几乎撕裂。

另一方面,如果使用延迟增加剂,所得薄膜在短波长区容易给出偏离目标值的延迟值。

本发明的一个目标是改善相位延迟器,使之在宽的波长区域给出 $\lambda/4$ 或 $\lambda/2$ 。

本发明的另一个目标是在宽波长区获得圆偏振光。

本发明的进一步目标是改善在触摸屏上显示的图像质量。

本发明的进一步目标是改善在包括圆偏光板或触摸屏的折射型液晶显示器上显示的图像质量。

本发明的进一步目标是改善在相位延迟器中使用的纤维素酯薄膜的耐用性。

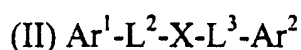
本发明提供由单片聚合物薄膜构成的相位延迟器,该聚合物薄膜包含棒状化合物,该化合物在其溶液的紫外吸收光谱中表现出小于 250 nm 的最大吸收波长($\lambda_{\max}$),并且在 450 nm 和 590 nm 测量的延迟值 Re_{450} 和 Re_{590} 分别在 60~135 nm 和 100~170 nm 的范围内,所述 Re_{450} 和 Re_{590} 满足 $Re_{590} - Re_{450} \geq 2$ nm 的条件。

本发明进一步提供包括层压的相位延迟器和偏振膜的圆偏光板,使得偏振膜的偏振轴基本上放置在与延迟器平面上的慢轴成 45° 的角度上,所述相位延迟器由单片聚合物薄膜构成,聚合物薄膜包含棒状化合物,该化合物在其溶液的紫外吸收光谱中表现出小于 250 nm

的最大吸收波长($\lambda_{\max}$), 并且在 450 nm 和 590 nm 测量的延迟值 Re450 和 Re590 分别在 60~135 nm 和 100~170 nm 的范围内, 所述 Re450 和 Re590 满足 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件。

本发明进一步提供包括面对面放置的两片透明导电基底的触摸屏, 每片基底在至少一个表面上具有透明的导电膜, 所述基底被放置成它们的导电膜彼此面向, 至少有一个所述基底是 $\lambda/4$ 板或者层压在 $\lambda/4$ 板上, 所述 $\lambda/4$ 板由单片聚合物薄膜构成, 聚合物薄膜包含棒状化合物, 该化合物在其溶液的紫外吸收光谱中在小于 250 nm 的波长处($\lambda_{\max}$)表现出最大吸收峰, 并且在 450 nm 和 590 nm 测量的延迟值 Re450 和 Re590 分别在 60~135 nm 和 100~170 nm 的范围内, 所述 Re450 和 Re590 满足 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件。

本发明还进一步提供包含由下式(II)表示的化合物的纤维素酯薄膜:



[式中, 每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地是芳基, 每个 L^2 和 L^3 独立地是选自亚烷基、-O-、-CO-及其组合的二价连接基团, 并且 X 是 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基]。

本发明人已经研究并发现在短波长区聚合物薄膜的延迟可以通过添加棒状化合物的延迟增加剂来适当控制, 该化合物在其溶液的紫外吸收光谱中在小于 250 nm 的波长处($\lambda_{\max}$)表现出最大吸收峰。结果, 本发明人已经成功地提出了一种由在宽的波长区域给出 $\lambda/4$ 或 $\lambda/2$ 的单片聚合物薄膜构成的相位延迟器。

包括单片聚合物薄膜的 $\lambda/4$ 板被特别优选地在圆偏光板、触摸屏及包括圆偏光板或触摸屏的反射型液晶显示器中使用。

附图说明

图 1 示意性地表示包括圆偏光板的反射型液晶显示器的基本结

构。

图 2 示意性地表示装备有触摸屏的反射型液晶显示器的基本结构。

图 3 示意性地表示装备有触摸屏的反射型液晶显示器的另一种基本结构。

具体实施方式

(聚合物薄膜的延迟)

在聚合物薄膜用作 $\lambda/4$ 板的情况下, 在 450 nm 测量的延迟值(Re450)在 60~135 nm 的范围内, 而在 590 nm 测量的延迟值(Re590)在 100~170 nm 的范围内。Re450 和 Re590 满足 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件, 优选地 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 5 \text{ nm}$, 更优选地 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 10 \text{ nm}$ 。优选地, 聚合物薄膜在 450 nm 测量的延迟值(Re450)在 108~120 nm 的范围内, 在 550 nm 测量的另一个延迟值(Re550)在 125~142 nm 的范围内, 并且在 590 nm 测量的再另一个延迟值(Re590)在 130~152 nm 的范围内。它们优选地满足 $\text{Re590} - \text{Re550} \geq 2 \text{ nm}$ 的条件, 更优选地 $\text{Re590} - \text{Re550} \geq 5 \text{ nm}$, 最优选地 $\text{Re590} - \text{Re550} \geq 10 \text{ nm}$ 。还优选地满足 $\text{Re550} - \text{Re450} \geq 10 \text{ nm}$ 的条件。

在聚合物薄膜用作 $\lambda/2$ 板的情况下, 在 450 nm 测量的延迟值(Re450)在 120~270 nm 的范围内, 而在 590 nm 测量的延迟值(Re590)在 200~340 nm 的范围内。Re450 和 Re590 满足 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 4 \text{ nm}$ 的条件, 优选地 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 10 \text{ nm}$, 更优选地 $\text{Re590} - \text{Re450} \geq 20 \text{ nm}$ 。优选地, 聚合物薄膜在 450 nm 测量的延迟值(Re450)在 216~240 nm 的范围内, 在 550 nm 测量的另一个延迟值(Re550)在 250~284 nm 的范围内, 并且在 590 nm 测量的再另一个延迟值(Re590)在 260~304 nm 的范围内。它们优选地满足 $\text{Re590} - \text{Re550} \geq 4 \text{ nm}$ 的条件, 更优选地 $\text{Re590} - \text{Re550} \geq 10 \text{ nm}$, 最优选地 $\text{Re590} - \text{Re550} \geq 20 \text{ nm}$ 。

还优选地满足 $\text{Re}_{590} - \text{Re}_{450} \geq 20 \text{ nm}$ 的条件。

延迟值 (Re) 由下式定义:

$$\text{Re} = (n_x - n_y) \times d$$

式中, n_x 是延迟器平面内沿慢轴的折射率(最大折射率), n_y 是延迟器平面内在垂直于慢轴方向上的折射率, 并且 d 是以 nm 为单位的延迟器的厚度。

本发明所使用的聚合物薄膜是满足下面条件的单片薄膜:

$$1 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 2$$

式中, n_x 是延迟器平面内沿慢轴的折射率(最大折射率), n_y 是延迟器平面内在垂直于慢轴方向上的折射率, 并且 n_z 是沿延迟器厚度方向的折射率。

具有上述光学特性的聚合物薄膜可以按下面描述的方式从下面的材料中制备。

(用于薄膜的聚合物)

聚合物薄膜优选地由具有 80%或以上透光度的聚合物来制备。聚合物的实例包括纤维素酯(例如乙酸纤维素、二乙酸纤维素)、降冰片烯基聚合物和聚甲基丙烯酸甲酯。可以使用市售的聚合物, 例如 Artone 和 Zeonex(降冰片烯基聚合物)。纤维素酯是优选的, 并且低级脂肪酸的纤维素酯是更优选的。此处, 术语“低级脂肪酸”意指具有 6 个或更少碳原子的脂肪酸。碳原子的数量优选地为 2(乙酸纤维素)、3(丙酸纤维素)或 4(丁酸纤维素)。乙酸纤维素是特别优选的。也可以使用混合脂肪酸的纤维素酯, 例如乙酸丁酸纤维素。

另外, 如果按 WO00/26705 中描述的方式修饰后不表现出双折射的话, 可以使用本来容易表现出双折射的聚合物(例如聚碳酸酯、聚砒)。

作为用于薄膜的聚合物, 优选地是乙酸含量在 55.0~62.5%范围

内的乙酸纤维素，更优选地在 57.0~62.0% 的范围内。

术语“乙酸含量”意指每一个单位重量的纤维素所结合的乙酸的量。乙酸含量可以根据 ASTM: D-817-91(乙酸的测试)来确定。

纤维素酯优选地具有 250 或更大的粘均聚合度(DP)，更优选地为 290 或更大。

此外，本发明中使用的纤维素酯还优选地具有窄的 Mw/Mn 分子量分布(Mw 和 Mn 分别是重均和数均分子量)，其可以通过凝胶渗透色谱来确定。Mw/Mn 的值优选地在 1.0~1.7 的范围内，更优选地在 1.3~1.65 的范围内，最优选地在 1.4~1.6 的范围内。

一般来说在纤维素酯中，纤维素单元的 2、3 和 6 位的羟基被不相等地取代(即在每个位置的取代度不等于总取代度的三分之一)，并且 6 位的取代度倾向于相对较小。但是在本发明使用的纤维素酯中，6 位的取代度优选地不小于 2 和 3 位的取代度。

以 2、3 和 6 位的总取代度为基准，6 位的羟基取代量优选地在 30~40% 的范围内，更优选地为 31% 或更高，最优选地为 32% 或更高。另外，6 位的取代度优选地为 0.88 或更高。

6 位的羟基可以用除乙酰基外的酰基取代。其它酰基的实例为具有 3 个或更多碳原子的酰基(例如丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基和丙烯酰基)。每个位置的取代度可以通过 NMR 测量。

具有高的 6 位取代度的纤维素酯可以根据日本特许公开第 11(1999)-5851 号中(段号 0043 至 0044 中的合成实施例 1、段号 0048 至 0049 中的合成实施例 2、段号 0051 至 0052 中的合成实施例 3)描述的方法来制备。

(延迟增加剂)

本发明中，使用棒状化合物作为延迟增加剂，该化合物在其溶

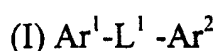
液的紫外吸收光谱中小于 250 nm 波长($\lambda_{\max}$)处表现出最大吸收峰。

考虑到其延迟增加功能,棒状化合物在其分子结构中优选地至少具有一个芳环,更优选地至少有两个芳环。

另外,棒状化合物优选地具有线型结构。换句话说,对于该化合物分子,当其采取线型取向时优选地是热最稳定的。最热稳定的分子结构可以根据晶体结构分析或分子轨道方法来计算。例如,具有最小生成热的分子结构可以根据分子轨道计算程序(例如 WinMOPAC200, Fujitsu Ltd.)的计算来获得。术语“线型分子结构”意指上述计算的热力学最稳定的分子结构甚至在其弯曲时具有 140° 或更大的弯曲角。

棒状化合物优选地具有液晶行为。更优选地是当加热时具有液晶行为(即热致液晶)。液晶相优选地是向列相或层列相。

棒状化合物优选地由下式(I)表示:



式(I)中,每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地是芳基。

本说明书中的术语“芳基”意指芳(芳烃)基、取代的芳基、芳杂环基团或取代的芳杂环基团。

芳基或取代的芳基优选地是芳杂环基团和取代的芳杂环基团。芳杂环中的杂环通常是不饱和的。芳杂环基团优选地包括五、六或七(更优选地为五或六)员环。芳杂环通常尽可能地具有双键。杂环基团中的杂原子优选地是氮、氧或硫原子。芳杂环的实例包括呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咱环、三唑环、吡喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环和 1,3,5-三嗪环。

芳基中的芳环实例包括苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环和吡嗪环。苯环是特别优选的。

取代芳基或取代芳杂环基团的取代基实例包括卤素原子(F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基(如甲氨基、乙氨基、丁氨基、二甲氨基)、硝基、磺基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基(如 N-甲基氨基甲酰基、N-乙基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基)、氨磺酰基、烷基氨磺酰基(如 N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基)、脲基、烷基脲基(如 N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基、N,N,N'-三甲基脲基)、烷基(如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基、辛基、异丙基、仲丁基、叔戊基、环己基、环戊基)、烯基(如乙烯基、烯丙基、己烯基)、炔基(如乙炔基、丁炔基)、酰基(如甲酰基、乙酰基、丁酰基、己酰基、月桂酰基)、酰氧基(如乙酰氧基、丁酰氧基、己酰氧基、月桂酰氧基)、烷氧基(如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、庚氧基、辛氧基)、芳基氧基(如苯氧基)、烷氧羰基(如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、庚氧基羰基)、芳氧基羰基(如苯氧基羰基)、烷氧羰基氨基(如丁氧羰基氨基、己氧羰基氨基)、烷硫基(如甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、庚硫基、辛硫基)、芳硫基(如苯硫基)、烷基磺酰基(如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基磺酰基、戊基磺酰基、庚基磺酰基、辛基磺酰基)、酰胺基(如乙酰胺基、丁酰胺基、己酰胺基、月桂酰胺基), 以及非芳族杂环基团(如吗啉基、吡嗪基)。

优选的取代芳基或取代芳杂环基团的取代基是卤素原子、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基取代氨基、酰基、酰氧基、酰胺基、烷氧羰基、烷氧基、烷硫基和烷基。

烷氨基、烷氧羰基、烷氧基或烷硫基的烷基和烷基部分可以进一步具有取代基。烷基和烷基部分的取代基实例包括卤素原子、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基、硝基、磺基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基、氨磺酰基、烷基氨磺酰基、脲基、烷基脲基、烷基、烯基、炔基、酰基、酰氧基、烷氧基、芳基氧基、烷氧羰基、芳氧基羰基、

烷氧羰基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、酰胺基，以及非芳杂环基团。优选的烷基和烷基部分的取代基是卤素原子、羟基、氨基、烷氨基、酰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基和烷氧基。

在式(I)中， L^1 是选自以下组中的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基，选自以下组中的二价饱和杂环基：-CO-、-O-，以及它们的组合。

亚烷基可以具有环结构。作为环状亚烷基，亚环己基是优选的，并且 1,4-亚环己基是特别优选的。如果亚烷基具有链状结构，直链结构优于枝链结构。

亚烷基优选地具有 1~20 个碳原子，更优选地有 1~15 个碳原子了、进一步优选地有 1~10 个碳原子、更进一步优选地有 1~8 个碳原子、最优选地有 1~6 个碳原子。

亚烯基或亚炔基优选地是链结构，更优选地是直链结构。

亚烯基或亚炔基优选地具有 2~10 个碳原子，更优选地有 2~8 个碳原子了、进一步优选地有 2~6 个碳原子、更进一步优选地有 2~4 个碳原子、最优选地有 2 个碳原子(即亚烯基或亚炔基最优选分别是亚乙烯基或亚乙炔基)。

二价饱和杂环基团优选地是 3-到 9-员杂环。杂环基团中的杂原子优选地是氧、氮、硼、硫、硅、磷或锆原子。饱和杂环的实例包括哌啶环、哌嗪环、吗啉环、吡咯烷环、咪唑啉环、四氢呋喃环、四氢吡喃环、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、四氢噻吩环、1,3-噻唑啉环、1,3-噁唑啉环、1,3-二氧戊环、1,3-二硫戊环和 1,3,2-二氧硼烷。特别优选的二价杂环基团是哌嗪-1,4-二亚基、1,3-二氧六环-2,5-二亚基和 1,3,2-二氧硼烷-2,5-二亚基。

组合二价连接基团的实例如下所示：

L-1: -O-CO-亚烷基-CO-O-

L-2: -CO-O-亚烷基-O-CO-

L-3: -O-CO-亚烯基-CO-O-

L-4: -CO-O-亚烯基-O-CO-

L-5: -O-CO-亚炔基-CO-O-

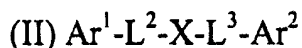
L-6: -CO-O-亚炔基-O-CO-

L-7: -O-CO-二价饱和杂环基团-CO-O-

L-8: -CO-O-二价饱和杂环基团-O-CO-

在式(I)表示的分子结构中, $\text{Ar}^1\text{-L}^1$ 和 $\text{L}^1\text{-Ar}^2$ 间的角度是 140° 或更大。

棒状化合物更优选地由下式(II)表示:



在式(II)中, 每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地是芳基。芳基的定义与式(I)中的 Ar^1 和 Ar^2 相同。

在式(II)中, 每个 L^2 和 L^3 独立地是选自亚烷基、-O-、-CO-及其组合的二价连接基团。

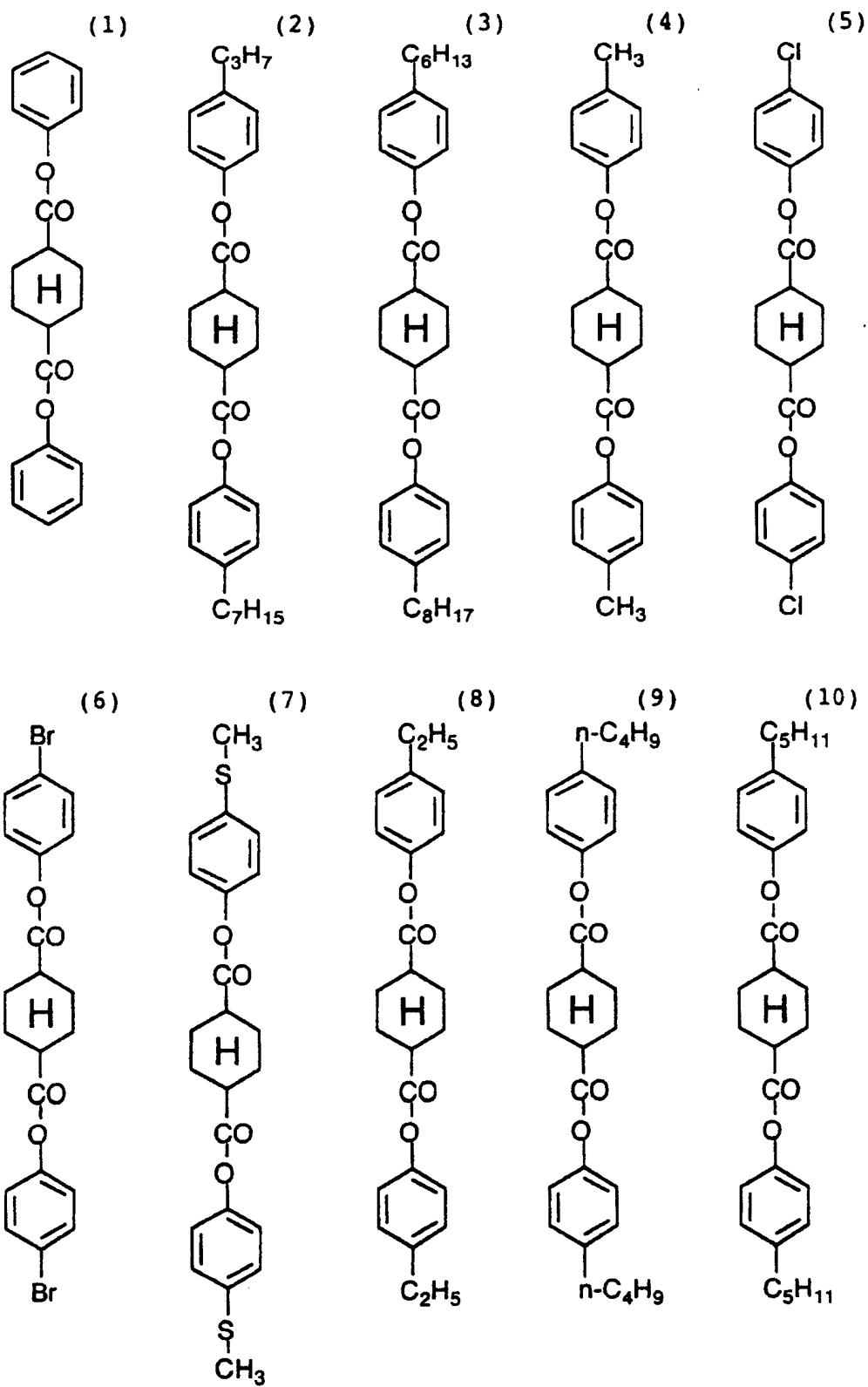
亚烷基是优选地是链状结构, 并且直链结构优选地带有一个枝链。

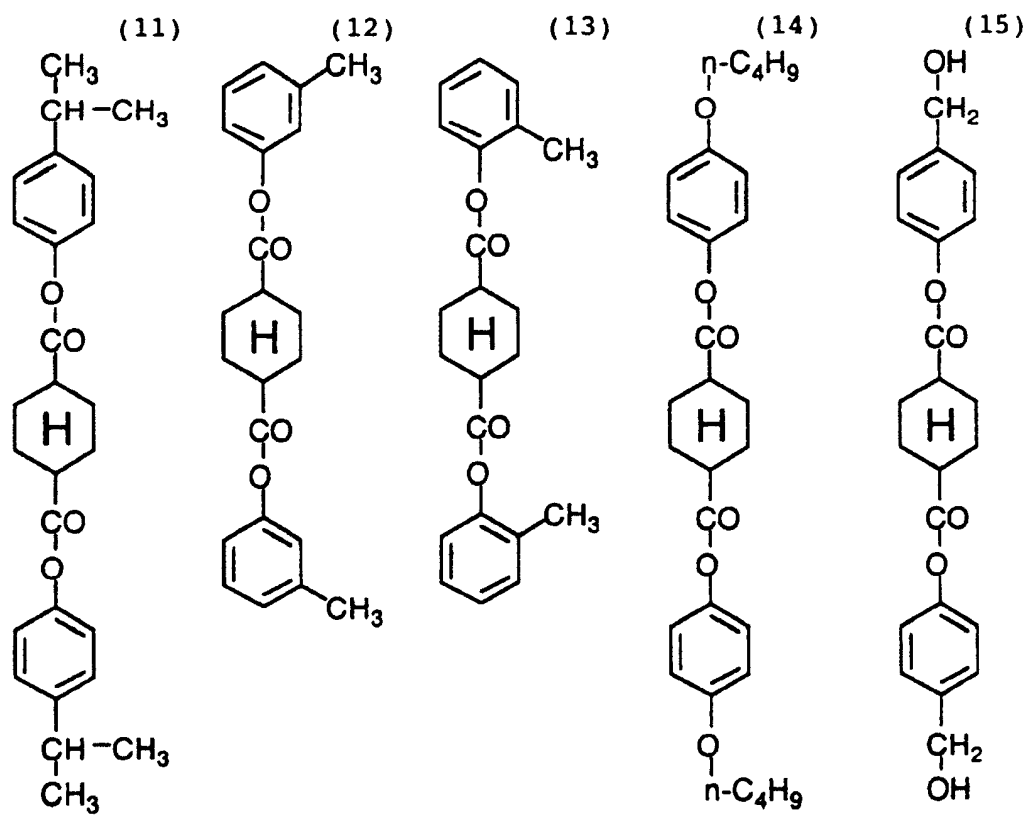
亚烷基优选地具有 1~10 个碳原子, 更优选地有 1~8 个碳原子了、进一步优选地有 1~6 个碳原子、更进一步优选地有 1~4 个碳原子、最优选地有 1~2 个碳原子(即亚烷基最优选地分别是亚甲基或亚乙基)。

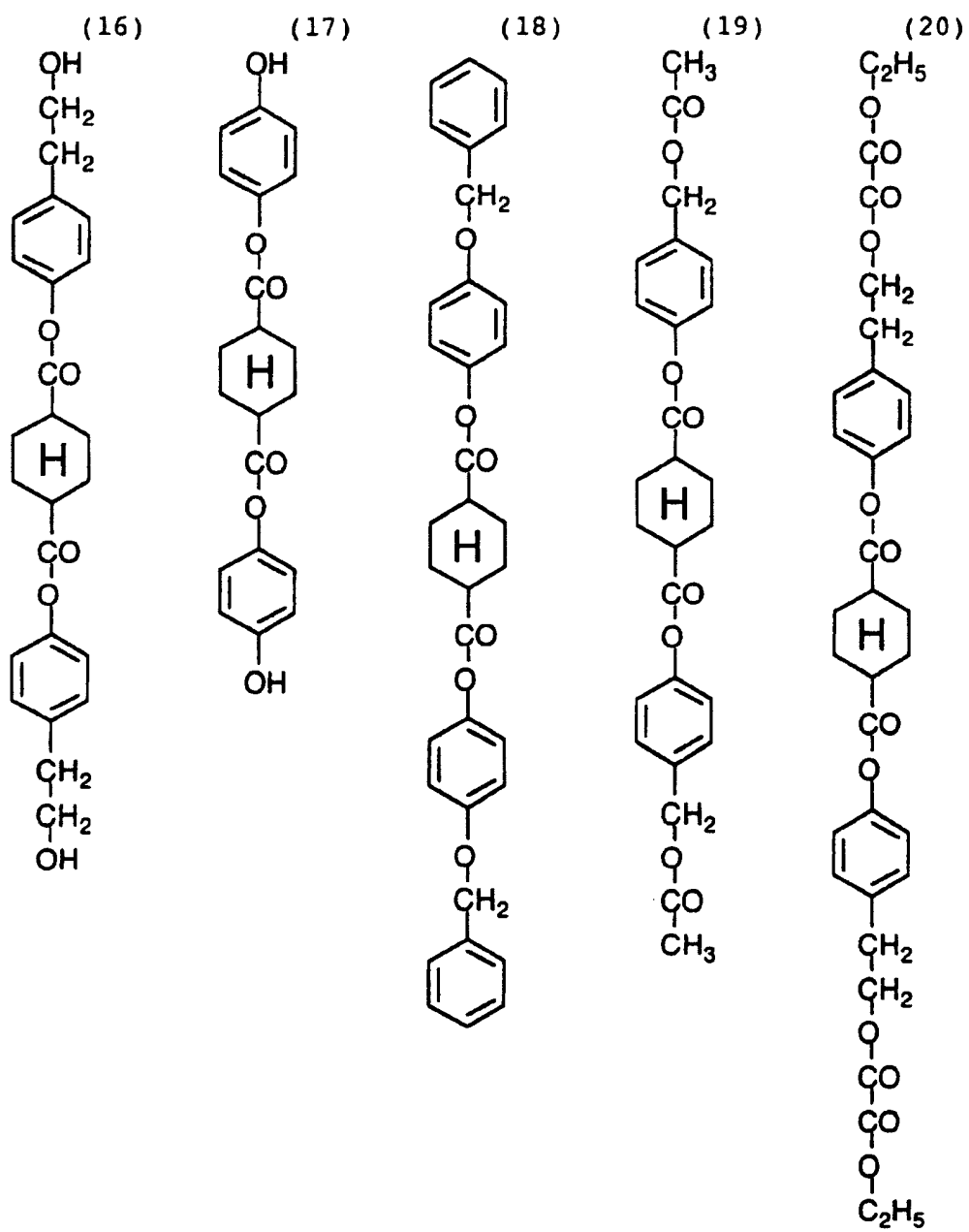
每个 L^2 和 L^3 特别优选地是 -O-CO- 或 -CO-O-。

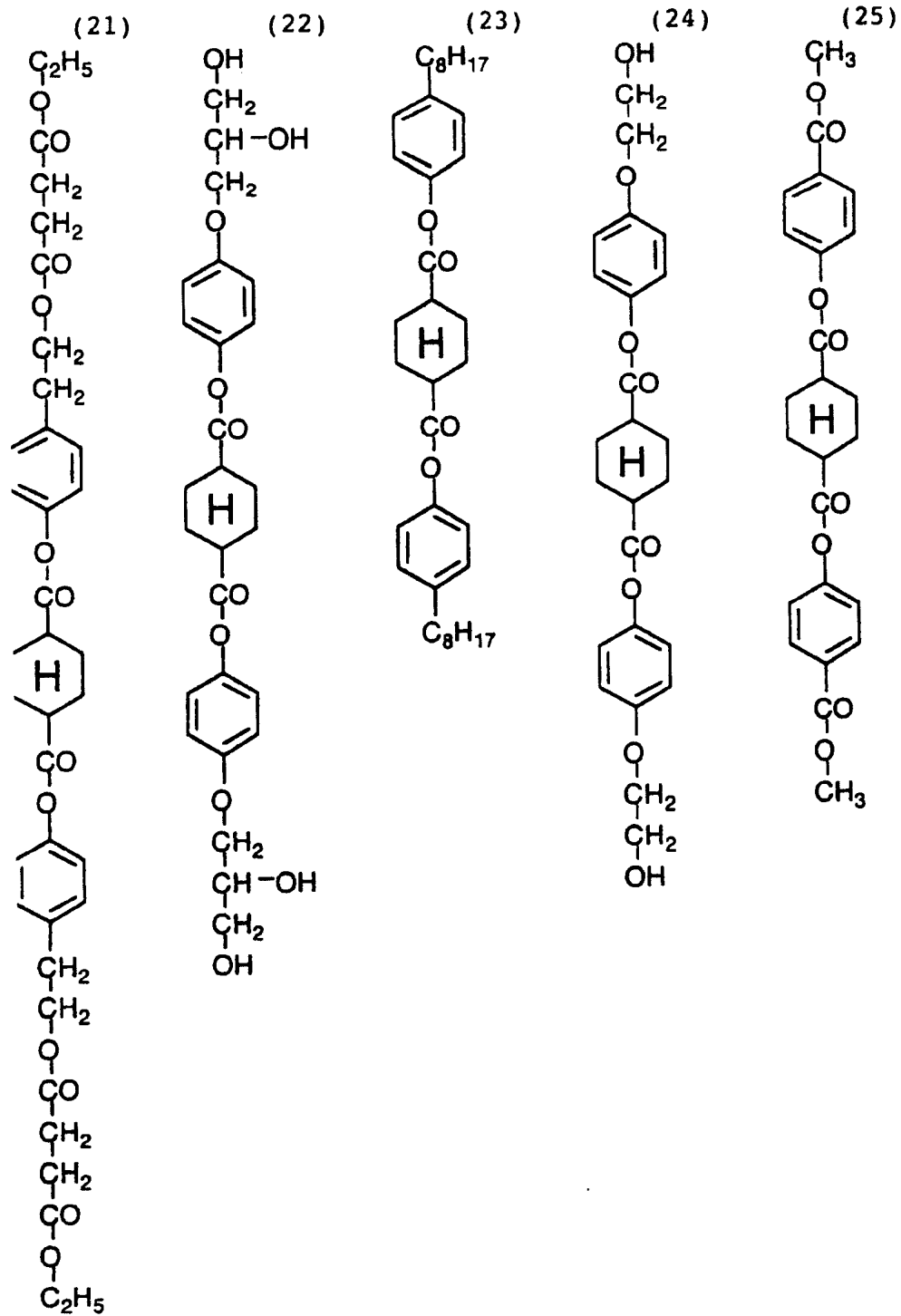
在式(II)中, X 是 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。

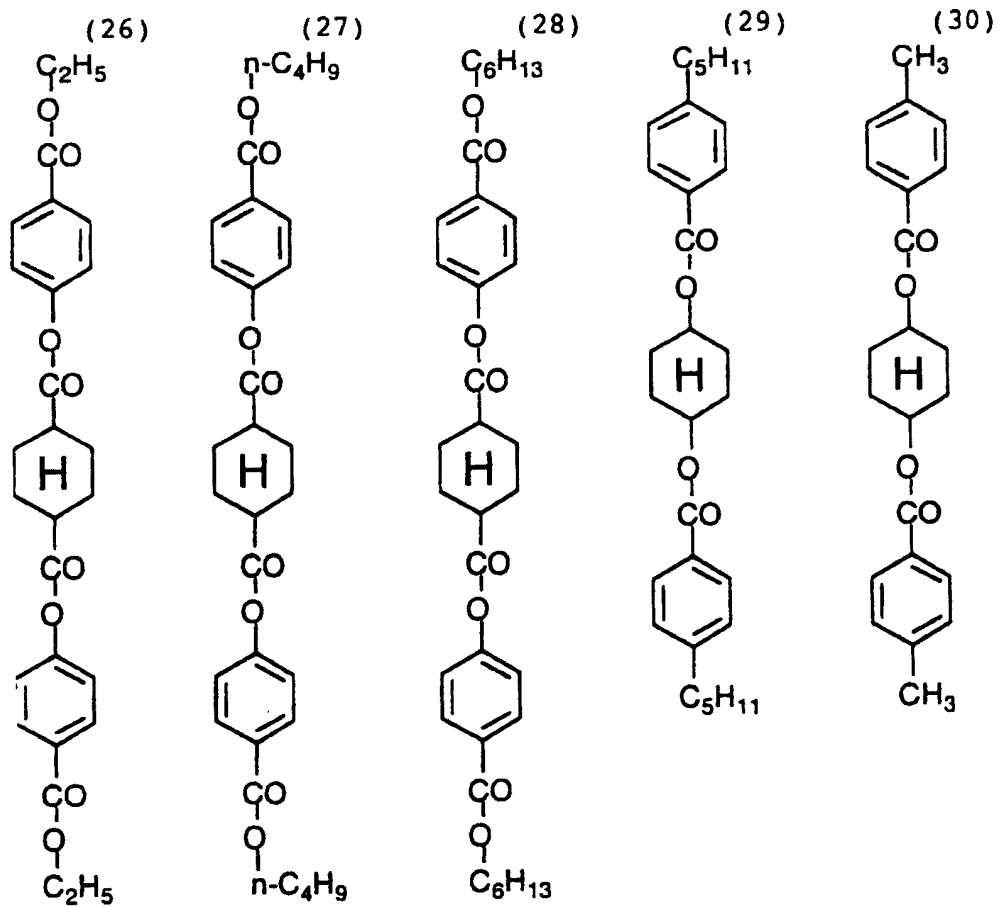
式(I)表示的化合物的实例如下:

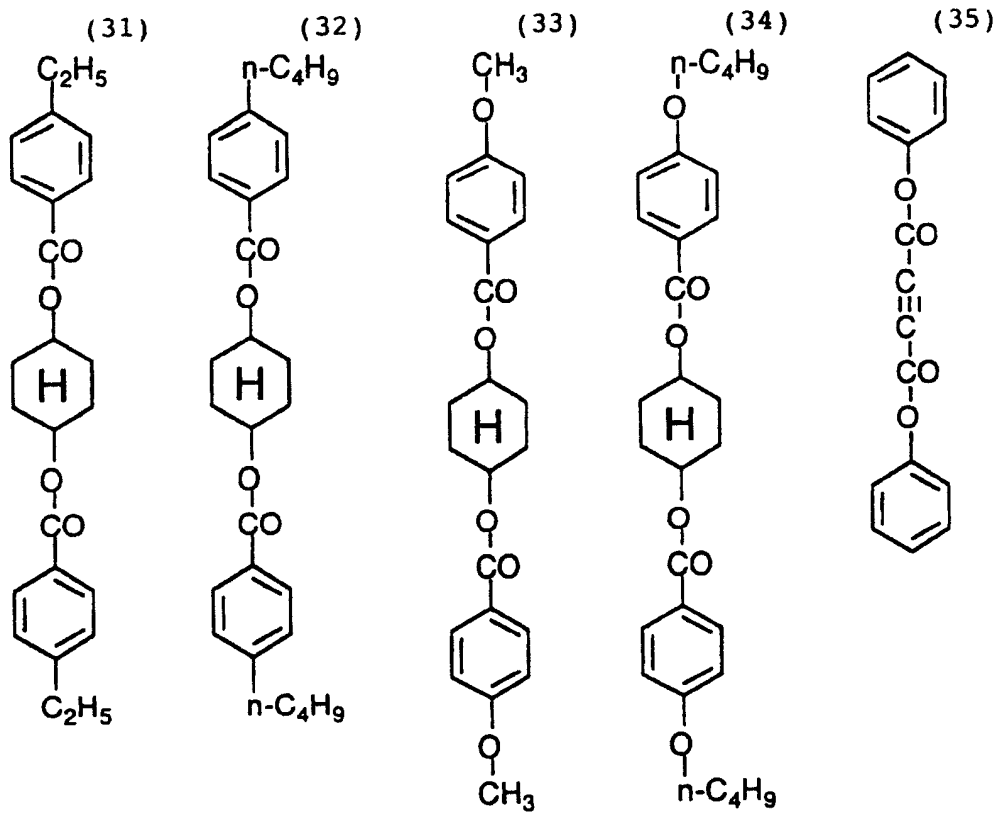


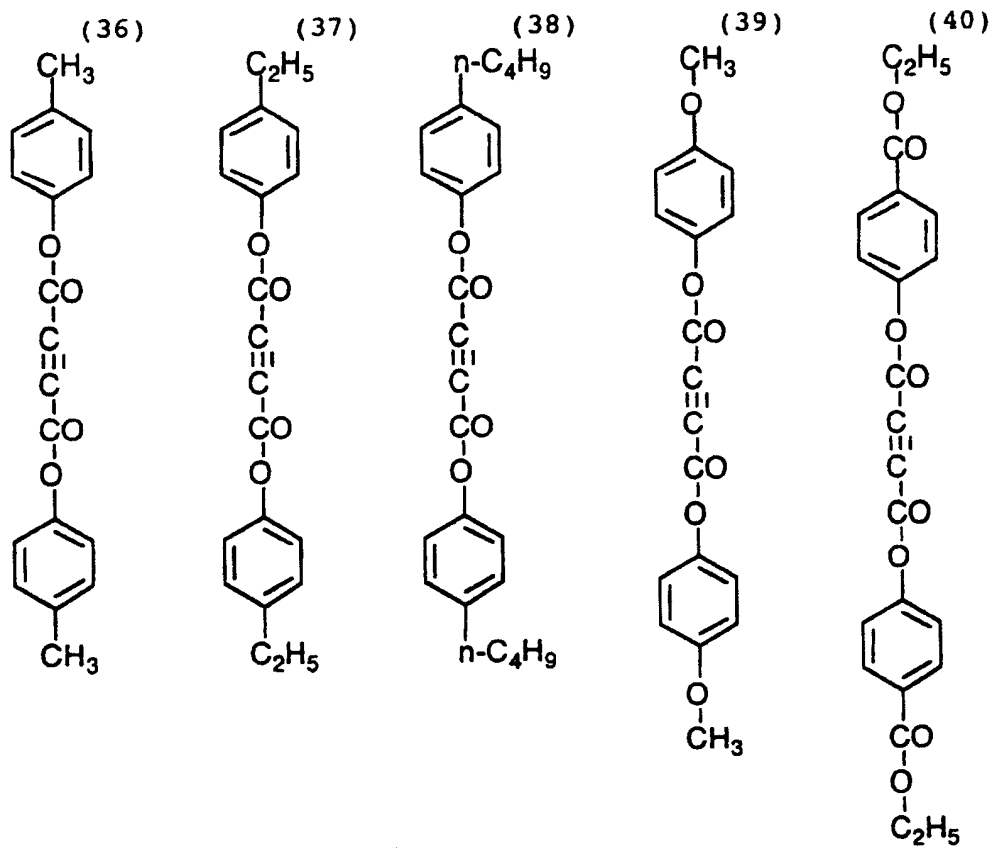


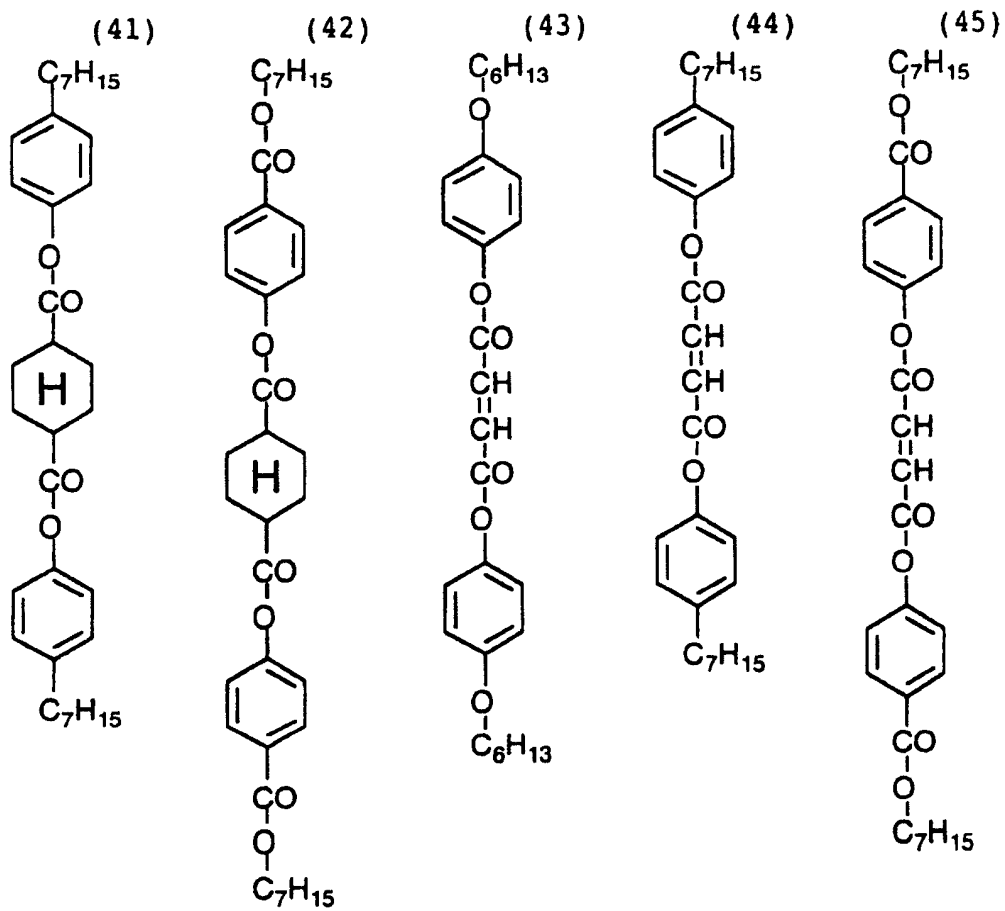


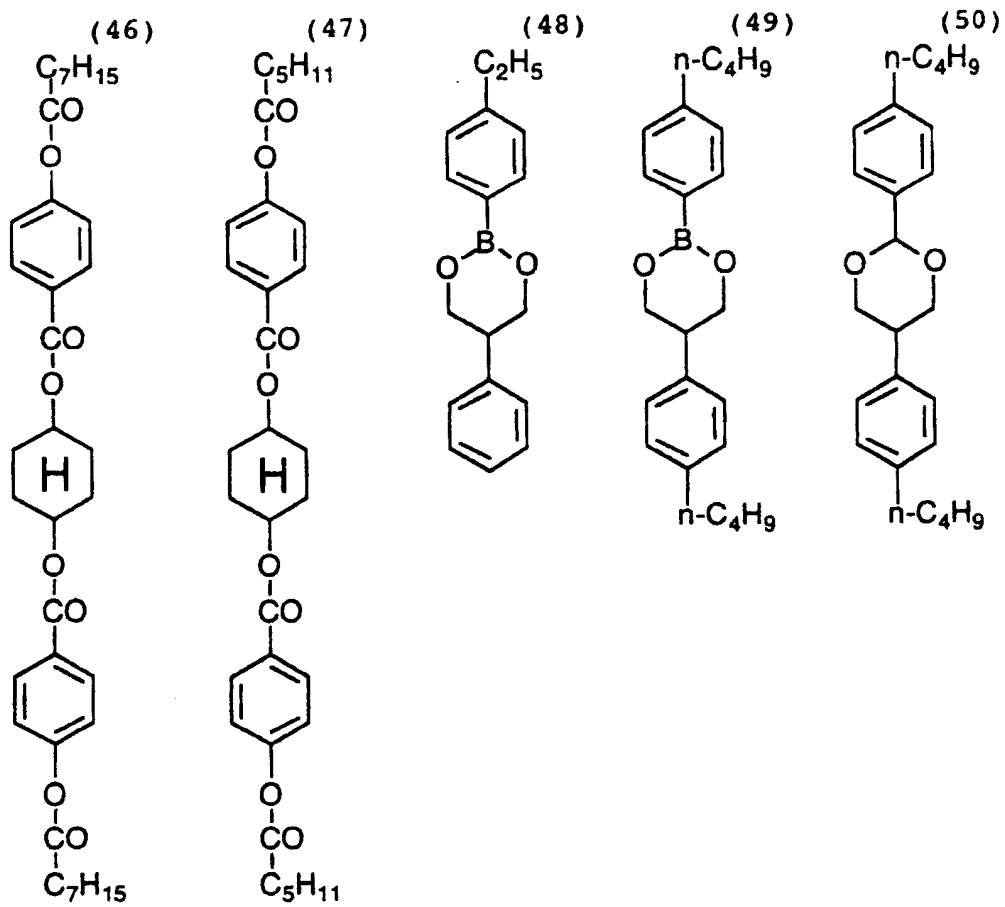


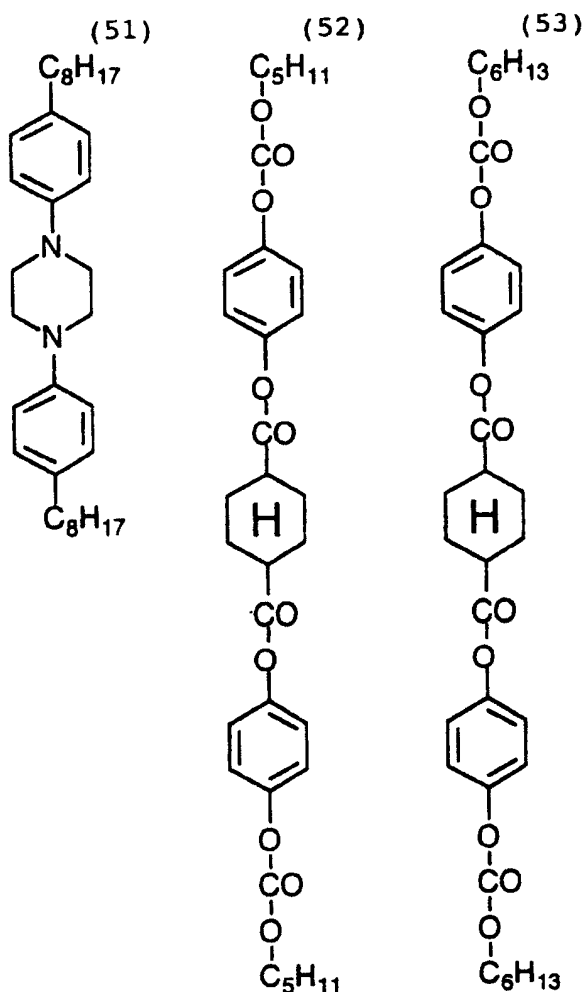




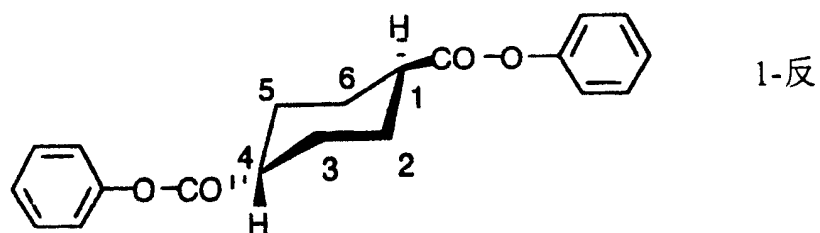


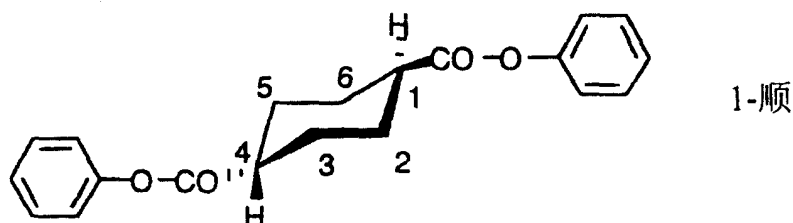






上述(1)至(34)、(41)、(42)、(46)、(47)、(52)和(53)中的每个都在环己烷环的 1 和 4 位具有两个不对称碳原子。尽管如此, (1)、(4)至(34)、(41)、(42)、(46)、(47)、(52)和(53)中的每个化合物都是对称的内消旋型分子结构, 并且因此没有光学异构体(光学活性), 但具有几何异构体(反式和顺式)。反式(1-反)和顺式(1-顺)的上述化合物(1)如下:





如上所述,棒状化合物优选地是线型分子结构。因此,反式要优于顺式。

上述化合物(2)和(3)的每个不仅有几何异构体,而且有光学异构体(总共四种异构体)。对于几何异构体,反式优于顺式。但是,就其功能而言,光学异构体间差异很小,因此可以使用D-型或者L-型。另外,也可以使用外消旋体。

化合物(43)到(45)中每个在中央部位的亚乙烯键处具有反式和顺式形态。由于上述原因,反式优于顺式。

反式化合物(10)、(23)、(29)和(41)中每个在其溶液的紫外吸收光谱中在下列波长($\lambda_{\max}$)处表现出最大吸收峰:

10-反: 220 nm,

23-反: 230 nm,

29-反: 240 nm,

41-反: 230 nm,

两种或更多种其溶液的紫外吸收光谱在小于 250nm 的波长($\lambda_{\max}$)处表现出最大吸收峰的棒状化合物可以组合使用。

棒状化合物可以根据文献中描述的方法制备: 例如 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 53(1979), pp. 299; *ibid.*, 89(1982), pp. 93; *ibid.*, 145(1987), pp. 111; *ibid.*, 170(1989), pp. 43; *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991), pp. 1349; *ibid.*, 118(1996), pp. 5346; *ibid.*, 92(1970), pp. 1582; *J. Org. Chem.*, 40(1975), pp. 420; and *Tetrahedron*, 48(1992), No. 16, pp. 3437。

以聚合物的量基准,优选地以 0.1~30wt.%的量结合延迟增加剂,更优选地为 0.5~20wt.%。

(聚合物薄膜的生产)

聚合物薄膜优选地根据溶剂浇铸的方法来制备。在溶剂浇铸方法中,使用聚合物溶解在有机溶剂中的溶液(掺杂剂)。

有机溶剂的实例包括 3 到 12 个碳原子的醚、3 到 12 个碳原子的酮、3 到 12 个碳原子的酯和 1 到 6 个碳原子的卤代烃。

醚、酮或酯可以具有环结构。具有两个或多个醚、酮或酯(-O-、-CO-、或-COO-)官能团的化合物也可以用作溶剂。有机溶剂可以具有例如醇羟基的其它官能团。如果溶剂是具有两个或多个官能团的化合物,那么碳原子的数量在上述范围的任何一个中。

具有 3 到 12 个碳原子的醚的实例包括二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、苯甲醚和苯乙醚。

具有 3 到 12 个碳原子的酮的实例包括丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丁基酮、环己酮和甲基环己酮。

具有 3 到 12 个碳原子的酯的实例包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酯甲酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯。

具有两个或多个官能团的化合物的实例包括乙酸 2-乙氧基乙酯、2-甲氧基乙醇和 2-丁氧基乙醇。

具有 1 到 6 个碳原子的卤代烃的代表性实例是二氯甲烷。从技术的角度来看,可以使用诸如二氯甲烷的卤代烃,而不会有任何问题。但是考虑全球的环境和工作条件,有机溶剂优选地基本上不含卤代烃。这意指有机溶剂优选地含有低于 5 wt.%的卤代烃(更优选地低于 2 wt.%)。同样优选地,在最终的薄膜内根本不会发现诸如二氯甲烷的卤代烃。

可以混合使用两种或多种溶剂。在此情况下，特别优选的溶剂是三种不同溶剂的混合物，其中第一种溶剂是具有 3 或 4 个碳原子的酮、具有 3 或 4 个碳原子的酯或其混合物，第二种溶剂是具有 5 到 7 个碳原子的酮或乙酰乙酸酯，而且第三种溶剂是具有 30 到 170℃沸点的醇或者具有 30 到 170℃沸点的烃。第一种溶剂优选的实例包括丙酮、乙酸甲酯、甲酸甲酯和甲酸乙酯。第二种溶剂优选的实例包括环戊酮、环己酮和乙酰乙酸甲酯。

第三种溶剂是具有 30 到 170℃沸点的醇或者具有 30 到 170℃沸点的烃。醇优选地是一元醇。醇的烃部分可以具有直链结构、枝链结构或者环结构，并且优选地是饱和的脂肪烃。醇的羟基可以是一级、二级或三级。醇的实例包括甲醇(沸点：64.65℃)、乙醇(78.325℃)、1-丙醇(97.14℃)、2-丙醇(82.4℃)、1-丁醇(117.9℃)、2-丁醇(99.5℃)、叔丁醇(82.45℃)、1-戊醇(137.5℃)、2-甲基-2-丁醇(101.9℃)、环己醇(161℃)、2-氟乙醇(103℃)、2,2,2-三氟乙醇(80℃)、2,2,3,3-四氟-1-丙醇(109℃)、1,3-二氟-2-丙醇(55℃)、1,1,1,3,3,3-六-2-甲基-2-丙醇(62℃)、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(59℃)、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇(80℃)、2,2,3,4,4,4-六氟-1-丁醇(114℃)、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁醇(97℃)、全氟叔丁醇(45℃)、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇(142℃)、2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇(111.5℃)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十三氟-1-辛醇(95℃)、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十五氟-1-辛醇(165℃)、1-(五氟苯基)乙醇(82℃)和 2,3,4,5,6-五氟苄基醇(115℃)。优选地两种或多种醇可以混合并组合使用。

烃可具有直链结构、枝链结构或者环结构。可以使用芳烃或者脂肪烃。脂肪烃可为不饱和的。烃的实例包括环己烷(沸点：80.7℃)、己烷(69℃)、苯(80.1℃)、甲苯(110.1℃)和二甲苯(138.4℃到 144.4℃)。

在混合溶剂中，第一种溶剂的含量优选地为 30~95 wt.%，更优选地为 40~90 wt.%，最优选地为 50~90 wt.%。第二种和第三溶剂的

每种含量优选地为 1~40 wt.%, 更优选地为 3~30 wt.%。

聚合物和溶剂组合优选的实例包括聚合物/乙酸甲酯/环己酮/甲醇/乙醇(X/(70-X)/20/5/5, 重量比)、聚合物/乙酸甲酯/甲乙酮/丙酮/甲醇/乙醇(X/(50-X)/20/20/5/5, 重量比)、聚合物/丙酮/乙酰乙酸甲酯/乙醇(X/(75-X)/20//5, 重量比)、聚合物/乙酸甲酯/环戊酮/甲醇/乙醇(X/(80-X)/10/5/5, 重量比)、聚合物/乙酸甲酯/1,3-二氧戊环/甲醇/乙醇(X/(70-X)/20/5/5, 重量比)、聚合物/乙酸甲酯/二噁烷/丙酮/甲醇/乙醇(X/(60-X)/20/10/5/5, 重量比), 以及聚合物/1,3-二氧戊环/环己酮/甲乙酮/甲醇/乙醇(X/(55-X)/20/10/5/5/5, 重量比)。上文中, X 表示聚合物的重量百分数, 并且其优选地在 10~25 的范围内, 更优选地在 15~23 的范围内。

当聚合物溶解在容器中的溶剂中时, 容器可以填充惰性气体(例如氮气)。所制备的聚合物溶液(掺杂剂)必须足够粘稠, 从而在浇铸到载体上时能形成薄膜。掺杂剂就在浇铸前的粘度一般在 10~2,000 ps · s 的范围内, 优选地在 30~400 ps · s 的范围内

聚合物溶液(掺杂剂)可以根据常规的方法制备。常规方法意指溶液在不低于 0℃ 温度(室温或高温)下制备。聚合物溶液(掺杂剂)可以借助普通溶剂浇铸方法中的常用装置通过常用的方法来制备。在正常的方法中, 优选地使用卤代烃(特别是二氯甲烷)作为溶剂。

溶液中聚合物的量优选地在 10~40 wt.% 的范围内, 更优选地在 10~30 wt.% 的范围内。可任选向有机(主体)溶剂中加入下述的添加剂。

为了制备溶液, 聚合物和有机溶剂在室温(0 到 40℃)下混合并搅拌。为了制备浓缩的溶液, 可以在高温高压下进行制备。在此情况下, 聚合物和有机溶剂被放在耐压的容器中。在容器密封后, 在高温及增加的压力下搅拌混合物。控制温度, 使其在环境压力下略高于溶剂的沸点, 但溶剂不会沸腾。温度通常在 40℃ 或更高的范围内, 优选地在 60 到 200℃ 的范围内, 最优选地在 80 到 110℃ 的范围内。

各组分可以预先粗分散，然后粗分散体放在容器中。另外，各组分也可以顺序引入容器中。容器应该装有搅拌装置。容器中的压力可以通过向容器中引入惰性气体(例如氮气)来形成，或者通过加热并蒸发溶剂从而增加蒸汽压力来形成。此外，各组分还可以在容器密封后在高压下加入容器中。

容器优选地从外部加热。例如，优选地可以使用加热套。另外，用放在容器外面的片式加热器加热的液体可以通过缠绕容器的管道循环，从而加热整个容器。

混合物优选使用容器内的桨式搅拌器搅拌。桨的翼优选地具有达到容器内壁的长度。另外，在翼的尖部，优选地提供刮擦装置来刮擦并更新附着到内壁上的液膜。

在容器中，可以提供不同的计量器(例如压力计和温度计)。在各组分都溶解在容器中的溶剂中后，冷却所制备的掺杂剂并从容器中取出，或者先取出，然后再用热交换器冷却。

溶液可以根据冷却溶解的方法来制备，该方法可以使聚合物溶解在通过传统方法不能溶解聚合物的有机溶剂中。此外，根据该方法，聚合物可以快速并均匀地溶解在通过传统方法不能溶解聚合物的有机溶剂中。

在冷却溶解方法的初始阶段，聚合物在室温搅拌的情况下被逐渐加入。混合物中的聚合物量优选在 10 到 40 wt.% 的范围内，更优选地在 10 到 30 wt.% 的范围内。可以在混合物中加入下述的不同添加剂。

所制备的混合物被冷却到 -100 ~ -10℃ 的温度下(优选地为 -80 ~ -10℃，更优选地为 -50 ~ -20℃，最优选地为 -50 ~ -30℃)。例如，冷却程序可以用干冰-甲醇浴(-75℃)，或者用冷却的乙二醇溶液(-30 ~ -20℃)来实施。通过该冷却程序，混合物固化。

冷却速率优选为每分钟 4℃ 或更快，更优选为每分钟 8℃ 或更快。

冷却速率优选尽可能地快。但是，冷却速率的理论上限为每秒 10,000 °C，实际上限为每秒 1,000°C，并且实际上限为每秒 100°C。冷却速率意指每份完成冷却步骤所花的时间内冷却步骤中的温度变化。温度变化意指冷却步骤开始时温度和冷却步骤完成时温度的差值。

然后，冷却的混合物被升温到 0~200°C (优选地 0~150°C，更优选地 0~120°C，最优选地 0~50°C)。通过升温程序，聚合物被溶解在有机溶剂中。为了升温，混合物可以放在室温中或者在升温浴中加热。

升温速率优选为每分钟 4°C 或更快，更优选为每分钟 8°C 或更快，最优选地为每分钟 12°C 或更快。升温速率优选尽可能地快。但是，升温速率的理论上限为每秒 10,000°C，技术上限为每秒 1,000°C，并且实际上限为每秒 100°C。升温速率意指每份完成升温步骤所花的时间内升温步骤中的温度变化。温度变化意指升温步骤开始时温度和升温步骤完成时温度的差值。

因此，可制备均匀的溶液。如果聚合物不能完全溶解，可以重复冷却和升温程序。可以用眼睛观察聚合物是否完全溶解。

在冷却溶解方法的过程中，优选地使用密封的容器，从而阻止可由冷却步骤的冷凝引起的水污染。另外，混合物可以在高压下冷却并在减压下加热，从而分别缩短完成冷却和加热步骤所花的时间，因此优选地使用耐压的容器来进行高压和减压下的程序。

根据差示扫描量热法(DSC)，通过冷却溶解过程在乙酸甲酯中溶解乙酸纤维素(乙酸含量：60.9%，粘均聚合度：299)而制备的 20 wt.% 的溶液在约 33°C 处具有凝胶和溶胶间的准相转变点。低于该温度，溶液为均匀凝胶的形式。因此，溶液必须保持在准相转变点之上的温度，优选在高于准相转变点约 10°C 的温度。准相转变点取决于许多条件，例如有机溶剂、乙酸含量、粘均聚合度和乙酸纤维素的浓度。

聚合物薄膜根据溶剂浇铸方法由所制备的聚合物溶液来制备。

掺杂剂被浇铸在滚筒或滚带上，并且蒸发溶剂得到薄膜。掺杂

剂的固体含量优选地控制在 18~35% 的范围内。滚筒或滚带的表面优选地事先抛光成镜子般。溶剂浇铸方法的浇铸和干燥步骤在下面专利中描述：美国专利第 2,336,310、2,367,603、2,492,078、2,492,977、2,492,978、2,607,704、2,739,069、2,739,070 号；英国专利第 640,731、736,892 号；日本专利第 45(1970)-4554、49(1974)-5614 号；日本特许公开第 60(1985)-176834、60(1985)-203430 和 62(1987)-115035 号。

滚筒或滚带表面的温度优选地为 10℃ 或更低。在浇铸于滚筒或滚带上后，掺杂剂用空气吹 2 秒种或更长时间来干燥。然后，剥离形成的薄膜，并且为了蒸发残余的溶剂，用温度连续从 100℃ 变化到 160℃ 的热空气吹。该程序在日本特许公开第 5(1993)-17844 号中描述。该程序可以缩短完成冷却剥离步骤所花的时间。为了实施该程序，浇铸的掺杂剂必须在滚筒或滚带的表面温度下胶凝。

可以制备两种或多种聚合物溶液(掺杂剂)，并且为了制备多层聚合物薄膜，通过溶剂浇铸方法从聚合物溶液可以形成两层或多层。掺杂剂被浇铸在滚筒或滚带上，并且蒸发溶剂得到薄膜。每种掺杂剂的固体含量优选地控制在 10~40% 的范围内。滚筒或滚带的表面优选地事先抛光成镜子般。

在两种或多种聚合物溶液共同浇铸的情况中，沿着载体(滚筒和滚带)的操作方向间隔地安排两个或多个出口，并且从每个出口浇铸聚合物溶液，形成多层膜(日本特许公开第 61(1986)-158414、1(1989)-122419 和 11(1999)-198285 号)。另外，聚合物溶液可以从两个出口中浇铸形成薄膜(日本专利第 60(1985)-27562 号，日本特许公开第 61(1986)-94724、61(1986)-947245、61(1986)-104813、61(1986)-158413 和 6(1994)-134933 号)。此外，高粘度的聚合物溶液流可以用低粘度的聚合物溶液流封装形成多层流，并且多层流中的高和低粘度溶液可以同时挤出产生薄膜(日本特许公开第 56(1981)-162617 号)。

另外,可以采用日本特许公开第 44(1969)-20235 号中公开的方法。在该公开的方法中,聚合物溶液从一个出口浇铸到载体上形成薄膜。在从载体上剥离后,形成的薄膜被翻过来并再次放到载体上。这样,在可见的表面(已经与载体接触)上,另一种聚合物溶液从另一个出口浇铸形成薄膜。

所用的聚合物溶液可以是彼此相同或者不同的。每种形成聚合物层的每种功能可以由从每个出口挤出的每种相应的溶液给出。

其它的功能层(如粘合层、染料层、抗静电层、消晕层、UV 吸收层、偏振层)可以以上述的方式与聚合物层一起同时形成。

在传统的单层制备方法中,必须挤出高浓度且高粘度的聚合物溶液,从而使所得的薄膜具有目标厚度。因此,聚合物溶液经常是不稳定的,以至于沉淀出固体物,从而引起问题并损害平整性。为了避免这种问题,多种浓缩的聚合物溶液同时从出口中挤到载体上。如此制备的厚膜具有极好的平整性。另外,因为使用浓缩的溶液,薄膜很容易干燥,从而提高了生产力(特别是生产速率)。

为了增强所得薄膜的机械强度或者缩短干燥时间,可以向聚合物溶液中加入增塑剂。例如,增塑剂是磷酸酯或碳酸酯。用作增塑剂的磷酸酯实例包括磷酸三苯酯(TPP)和磷酸三甲苯酯(TCP)。碳酸酯典型的实例包括邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯。邻苯二甲酸酯的实例包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPP)和邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)。柠檬酸酯的实例包括邻乙酰基柠檬酸三乙酯(OACTE)和邻乙酰基柠檬酸三丁酯(OACTB)。除了以上试剂外,还可以使用油酸丁酯、甲基乙酰基蓖麻醇酸酯、癸二酸二丁酯、各种偏苯三酸酯。优选地是磷酸酯增塑剂(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)。特别优选的是 DEP 和 DPP。

以聚合物的量为基准,增塑剂的含量优选地在 0.1~25 wt.% 的范

围内,更优选地在 1~20 wt.%,最优选地在 3~15 wt.%的范围内。

另外,在聚合物薄膜中可以包括老化抑制剂(如氧化抑制剂、过氧化物分解剂、自由基抑制剂、金属失活剂、除氧剂、胺类)。老化抑制剂在日本特许公开第 3(1991)-199201、5(1993)-1907073、5(1993)-194789、5(1993)-271471 和 6(1994)-107854 号中描述。以掺杂剂的量为基准,抑制剂优选地在 0.01~1 wt.%的范围内,更优选地在 0.01~0.2 wt.%的范围内。如果含量低于 0.01 wt.%,老化抑制剂将发挥很小的作用。如果含量高于 1 wt.%,抑制剂经常漏出(渗出)到薄膜的表面上。特别优选的老化抑制剂是丁基化的羟基甲苯(BHT)和三苯基胺(TBA)。

为了制备在生产过程期间容易处理的薄膜,包含消光剂和聚合物的消光层可以在薄膜的一个或每个表面提供。作为消光剂和聚合物,优选地使用日本特许公开第 10(1998)-44327 号描述的材料。

聚合物薄膜伸展,从而控制延迟。伸长率(以原始长度为基准由伸展增加的长度比例)优选地在 3~100%的范围内,更优选地在 10~80%的范围内,最优选地在 15~60%的范围内。

聚合物薄膜厚度优选地在 10~200 μm 的范围内,更优选地在 20~150 μm 的范围内,最优选地在 30~140 μm 的范围内。

在 550 nm 处测量的薄膜的双折射优选地在 0.00196~0.01375 的范围内,更优选地在 0.00168~0.006875 的范围内,最优选地在 0.00275~0.00458 的范围内。

(聚合物薄膜的表面处理)

聚合物薄膜优选地经表面处理。表面处理的实例包括电晕放电处理、辉光放电处理、火焰处理、酸处理、碱处理和紫外(UV)处理。

为了确保薄膜的平整度,优选地在不高于薄膜 Tg(玻璃化转变温度)的温度下实施上述的处理。

在薄膜用作偏光板保护膜的情况下，优选地考虑薄膜和偏振膜间的粘附来实施酸或碱处理。

在碱处理中，优选地循环实施在碱性溶液中浸泡薄膜表面、用酸溶液中和、用水洗涤以及干燥的步骤。

碱性溶液的实例包括 KOH 和 NaOH 的水溶液。羟离子的当量浓度优选在 0.1~3.0N 的范围内，更优选地在 0.5~2.0 N 的范围内。溶液的温度优选地在室温到 90℃ 的范围内，更优选地在 40~70℃ 的范围内。

为了增加对提供在聚合物薄膜上的功能层(例如，粘合层、配向层或光学各向异性层)的附着，薄膜可经表面处理(例如，辉光放电处理、电晕放电处理、紫外(UV)处理、火焰处理)。聚合物薄膜优选地包括紫外吸收剂。此外，如日本特许公开第 7(1995)-333433 号所描述，可以在聚合物薄膜上提供底涂层(粘合层)。底涂层的厚度优选地在 0.1~2 μm 的范围内，更优选地在 0.2~1 μm 的范围内。

(圆偏光板)

圆偏光板包括(线型)偏振膜和 $\lambda/4$ 板。

在偏振膜的两边，一般提供两层透明保护薄膜。一片保护薄膜是 $\lambda/4$ 板(上述的聚合物薄膜)，并且另一片是通常的乙酸纤维素薄膜。两片都可以是通常的乙酸纤维素薄膜。

偏振膜的实例包括碘偏振膜、多烯偏振膜和双色染料偏振膜。碘偏振膜及染料偏振膜一般从聚乙烯醇薄膜制备。

在圆偏光板中， $\lambda/4$ 板和偏振膜放置成 $\lambda/4$ 板的慢轴基本上与膜的透光轴成 45°。

(包括圆偏光板的液晶显示器)

图 1 示意性地表示包括圆偏光板的反射型液晶显示器的基本结

构。

图 1 中所示的反射型液晶显示器包括依次层叠的下基底(1)、反射电极(2)、下配向层(3)、液晶层(4)、上配向层(5)、透明电极(6)、上基底(7)、 $\lambda/4$ 板(8)和偏振膜(9)。

下基底(1)和反射电极(2)的组合构成反射板。下基底(1)到上基底(7)的另一组合构成液晶元件。

$\lambda/4$ 板(8)可以放置在反射板和偏振膜(9)间的任何位置。 $\lambda/4$ 板(8)和偏振膜(9)共同起着圆偏光板的作用。

为了显示彩色图像,另外提供彩色过滤层。彩色过滤层优选地放在反射电极(2)和下配向层(3)间,或者放在上配向层(5)和透明电极(6)间。

透明电极(6)可代替图 1 中的反射电极(2),与反射板组合使用。反射板优选地是金属板。如果反射板具有光滑的表面,平行于表面法线的光线被优势地反射,从而给出小的视角。因此,反射板的表面可以做得粗糙(如日本专利第 275,620 号描述)。另外,可以在偏振膜的一个表面(元件面或空气面)上提供散光薄膜。

液晶元件优选地是 TN(扭曲向列)模式、STN(超扭曲向列)模式,或者 HAN(复合排列的向列)模式。

TN 模式液晶元件的扭转角优选地在 $40\sim 100^\circ$ 的范围内,更优选地在 $50\sim 90^\circ$ 的范围内,最优选地在 $60\sim 80^\circ$ 的范围内。液晶层的折射各向异性(Δn)与厚度(d)的乘积($\Delta n \cdot d$)优选地在 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 的范围内,更优选地在 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 的范围内。

STN 模式液晶元件的扭转角优选地在 $180\sim 360^\circ$ 的范围内,更优选地在 $220\sim 270^\circ$ 的范围内。液晶层的折射各向异性(Δn)与厚度(d)的乘积($\Delta n \cdot d$)优选地在 $0.3\sim 1.2\mu\text{m}$ 的范围内,更优选地在 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围内。

在 HAN 模式的液晶元件中,优选地是液晶分子基本上垂直排列

在一个基底上，并且在另一个基底上的预倾斜角在 $0\sim 45^\circ$ 的范围内。液晶层的折射各向异性 (Δn) 与厚度 (d) 的乘积 ($\Delta n \cdot d$) 优选地在 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围内，更优选地在 $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ 的范围内。该垂直排列液晶分子的基底可在反射板侧或在相反侧（透明电极侧）。

反射型液晶显示器可以设计成正常白色模式(其在施加低或高电压时分别显示亮或暗的图像)或者正常黑色模式(其在施加低或高电压时分别显示暗或亮的图像)。正常白色模式是优选的。

(触摸屏)

触摸屏包括放在显示器边的固定基底和面向固定基底的柔性基底。每个基底在面向另一基底的表面上具有透明电极。两个基底优选地都由透明光学材料制备，从而确保显示图像的质量。光学材料的实例包括玻璃、多孔材料、聚合物(如聚醚砜、聚碳酸酯、聚芳基化合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、纤维素酯)。根据本发明的 $\lambda/4$ 板可以独立装备触摸屏，或者用作固定基底或柔性基底。另外，本发明的 $\lambda/4$ 板可以用作固定或柔性基底中的每一个。特别优选地是用 $\lambda/4$ 板作为柔性基底。

在固定或柔性基底上的透明电极被放置成在其间形成缝隙。通常在缝隙中，形成一层空气。缝隙可以用与透明电极具有相近折射率的液体来填充，从而控制光学特性。此外，为了减小光的反射，分别在基底侧面或电极的相对面提供底涂层或外敷层。透明电极的表面被粗糙化，从而防止表面粘附并改善触摸耐用性。在缝隙中提供间隔物。作为间隔物，可以在电极间插入颗粒(点间隔)。另外，成帧的间隔可以层压在固定或柔性基底的周边区域。

触摸屏在数字或模拟系统中工作。在数字系统中，输入数据的位置根据通过触摸接触形成电极的位置来数字确定。在模拟系统中，例如沿着 X 轴(水平)在固定基底和沿着 Y 轴(垂直)在柔性基底上施加

电压。当如此通电的触摸屏被触摸并按压时，电极形成接触，从而在 X 和 Y 方向上改变了电阻。根据电阻的变化，确定输入数据的位置。

触摸屏优选地与显示器组合使用。触摸屏可以与显示器的屏幕分开，或者与屏幕成一体。

在触摸屏与偏光板组合使用的情况下，偏光板放在触摸屏和显示器之间。在不同的方式下，偏光板可放在触摸屏的外侧(在观察侧)。后一组成称作“内型”，因为它在防闪光和减少外部光线反射方面是优越的，所以在本发明中是优选的。

(透明导电膜)

触摸屏中使用的透明导电膜其表面电阻优选地为每平方 $10^4 \Omega$ 或更低，更优选地为每平方 $1,000 \Omega$ 或更低。

导电膜特别优选地是至少在本发明的 $\lambda/4$ 板的一个表面上提供，以至于它能用作内型触摸屏。

为了将表面电阻控制在上述范围内，施用金属烷氧化物或导电细颗粒的分散体来形成透明导电膜。导电膜还可以在由共同浇铸形成聚合物薄膜的同时形成。另外，它可以通过真空成膜过程(如溅射、真空沉积、离子镀或 CVD 过程)来制备。在另一种不同方式中，导电膜可以在大气压力下通过气相生长的方法来形成。

导电膜正常放在一个表面上，但也可以放在薄膜的每个表面上。

在通过施加导电细颗粒的分散体来形成膜的情况下，所形成的膜至少包含细颗粒形态的一种金属、金属氧化物和/或金属氮化物。金属的实例包括金、银、铜、铝、铁、镍、钯、铂及其合金。银是优选的，并且考虑到抗风化性时，银钯合金是更优选的。该合金优选地包含 5~30 wt.% 的钯。如果钯的含量太小，所得具有不好的抗风化性。如果钯的含量太高，导电性降低。金属细颗粒可以根据低真空蒸发方法或胶体金属方法来制备，其中金属盐的水溶液用还原剂如铁(II)、

肼、硼氢化物或胺(如羟乙胺)来还原。

金属氧化物的实例包括 In_2O_3 (用 Sn 掺杂)、 SnO_2 (用 F、Sb 掺杂)、 ZnO (用 Al、Ga 掺杂)、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 和它们的复合氧化物。

金属氮化物的实例包括 TiN。

导电细颗粒的平均尺寸优选地在 1.0~700 nm 的范围内,更优选地在 2.0~300 nm 的范围内,并且最优选地在 5.0~100 nm 的范围内。如果颗粒太大,它们吸收光太多,从而膜的透光度降低且因此浊度增加。另一方面,如果平均尺寸小于 1 nm,很难分散颗粒并且最终薄膜具有太大的表面电阻而不能实现本发明的目标。

为了形成导电细颗粒的薄膜,导电细颗粒被分散在水溶液或有机溶剂中,从而制备涂布溶液。然后施用涂布溶液来形成层。在施用涂布溶液前,施用溶液的表面经表面处理或用底涂层涂布。表面处理的实例包括电晕放电处理、辉光放电处理、铬酸(湿)处理、火焰处理、热空气吹处理,以及臭氧-紫外(UV)处理。底涂层材料的实例包括氯乙烯、偏二氯乙烯、丁二烯、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基酯、它们的共聚物、胶乳和水溶性聚合物(如凝胶)。为了稳定地分散导电细颗粒,优选地使用水溶液。与水相容并优选使用的溶剂的实例包括醇(如乙醇、正丙醇、异丙醇、二丁醇、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂)。导电细颗粒的量优选地在 10~1,000 mg/m^2 ,更优选地在 20~500 mg/m^2 ,最优选地在 50~150 mg/m^2 。如果颗粒的量太少,最终的层具有不足的导电性。如果颗粒的量太大,透明度降低。

透明导电膜可以包含粘结剂,否则可以仅由导电细颗粒构成而没有粘结剂。粘结剂可以是亲水粘结剂、疏水粘结剂或胶乳。

亲水粘结剂的实例包括明胶、明胶衍生物、琼脂、海藻酸钠、淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酸共聚物、马来酸酐共聚物、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、羟甲基纤维素和羟乙基纤维素。疏水粘结剂的实例包

括纤维素酯(如硝基纤维素、二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素、甲基纤维素)、乙烯基聚合物(如氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯酸乙烯酯)、聚酰胺和聚酯。

导电膜可以加热或用水处理,从而增加导电率和透明度。热处理的温度取决于聚合物薄膜的耐热性,并且优选地为 150℃ 或以下,更优选地在 100~150℃ 的范围内。如果高于 150℃,聚合物薄膜容易受热变形。如果为 100℃ 或以下,热处理不能得到理想的效果。因此,如果温度低,必须实施长时间的处理。

在热处理中,于其上形成导电膜的薄膜(网状形式)优选地通过加热区传送,以至于导电膜能被均匀地加热。加热的时间可以通过调节加热区的长度和传送速度来控制。在加热处理的不同方式中,薄膜滚筒可以在恒温装置中加热。但是,在此情况下,考虑到不均等的条件需要设定加热时间。

为了改善热处理的效果,透明导电膜可以用水处理(如用水洗涤)。例如,导电膜仅由水来涂布。涂布方法的实例包括浸涂和线-杆(wire-bar)涂布。导电膜可以通过喷淋或淋浴来用水化。在膜水化后,如果需要的话,过量的水可以用线-杆、棒-杆或气-刀来擦除。

水处理降低了接受水处理的导电膜的表面电阻,并且进一步增加了透明度且拉平了透光光谱。另外,膜经水处理,抗反射层明显降低了反射。

真空成膜方法在文献“New development of transparent electrically conductive layer (Japanese)”, CMC publishers, “Monthly Display”, Yutaka Sawada, September 1999 中描述。

导电膜中包含的金属氧化物的实例 In_2O_3 (用 Sn 掺杂包括,包括 ITO)、 SnO_2 (用 F、Sb 掺杂)、 ZnO (用 Al、Ga 掺杂)和它们的复合氧化物(如 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)。金属氮化物的实例包括 TiN 。

导电膜可以包括银。

在导电膜通过溅射于聚合物薄膜上形成时，膜的表面优选地用聚合物(氟碳树脂、丙烯酸树脂、有机硅树脂、丙烯树脂、乙基树脂)和无机材料(如 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2)涂布。涂层厚度优选地在 2 nm 到 100 μm 的范围内，更优选地在 2 nm 到 50 μm 的范围内，最优选地在 2 nm 到 10 μm 的范围内。例如，主要包含氧化铟的膜可以根据反应溅射方法来形成，在该方法中使用主要包含金属铟的金属靶或者主要包含氧化铟的烧结靶。从控制反应的角度来看，优选地采用烧结靶。在反应溅射过程中，使用惰性气体(如氩气)和氧气来分别作为溅射气体和反应气体。作为放电方法，使用 DC 磁控溅射和 RF 磁控溅射。氧气流优选地根据等离子体发射监控方法来控制。

装有透明导电膜的聚合物薄膜优选地具有 50%或以上的透光度，更优选地为 60%或以上，进一步优选地为 70%或以上，最优选地为 80%或以上。

如果包含 ITO，导电膜的厚度在 10~100 nm 的范围内，优选地在 15~70 nm 的范围内。整片膜可以用作电极。另外，在整片膜上形成电极后，膜经抗蚀和蚀刻处理形成图案化的电极。因此，装有透明导电膜的聚合物薄膜以薄片的形式制成了。

为了生产触摸屏，上述薄膜片和对应透明导电片(包括玻璃片)被彼此面向放置，从而每片的导电膜(层)位于内部。在其缝隙间，提供例如 0.02~1.0 mm 厚度的颗粒(点间隔)。对应导电片可以是上述聚合物薄膜、另一个导电片或具有导电层的玻璃片。换句话说，上述聚合物薄膜至少在本发明的触摸屏中用作面向的两片导电片之一。如此制备的触摸屏被放在位于内型液晶显示器中的入射光面上的偏光板的下面。

(装备触摸屏的反射型液晶显示器)

触摸屏可以与许多显示装置组合使用。显示装置的实例包括阴

极射线管(CRT)、等离子体显示器(PDP)、场发射显示器(FED)、无机 EL 装置、有机 EL 装置和液晶显示器。本发明圆偏光板的相位延迟器阻止这些显示装置反射外部光线。优选地触摸屏与液晶显示器(特别是反射型)组合使用。

图 2 示意性地表示包括触摸屏的反射型液晶显示器的基本结构。

图 2 所示的包括内型触摸屏的反射型液晶显示器依次层叠地包括下基底(1)、反射电极(2)、下配向层(3)、液晶层(4)、上配向层(5)、透明电极(6)、上基底(7)、透明导电膜(10)、另一个透明导电膜(11)、 $\lambda/4$ 板(8)和偏振膜(9)。下基底(1)到上基底(7)的组合构成液晶元件。在导电膜(10)和(11)间形成缝隙,并且导电膜(10)到偏振膜(9)的组合用作内型触摸屏。在图 2 所示的显示器中,上基底(7)也起着触摸屏固定基底的作用。在固定基底上形成导电膜。

图 3 示意性地表示包括触摸屏的反射型液晶显示器的另一种基本结构。

图 3 所示的包括内型触摸屏的反射型液晶显示器依次层叠地包括下基底(1)、反射电极(2)、下配向层(3)、液晶层(4)、上配向层(5)、透明电极(6)、上基底(7)、固定基底(12)、透明导电膜(10)、另一个透明导电膜(11)、 $\lambda/4$ 板(8)和偏振膜(9)。下基底(1)到上基底(7)的组合构成液晶元件。在导电膜(10)和(11)间形成缝隙,并且固定基底(12)到偏振膜(9)的组合用作内型触摸屏。

显示器模式的实例包括 TN(扭曲向列)模式、STN(超扭曲向列)模式、HAN(复合排列的向列)模式和 GH(客体-主体)模式。

TN 模式液晶元件的扭转角优选地在 $40\sim 100^\circ$ 的范围内,更优选地在 $50\sim 90^\circ$ 的范围内,最优选地在 $60\sim 80^\circ$ 的范围内。液晶层的折射各向异性(Δn)与厚度(d)的乘积($\Delta n \cdot d$)优选地在 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 的范围内,更优选地在 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 的范围内。

STN 模式液晶元件的扭转角优选地在 $180\sim 360^\circ$ 的范围内,更优

选地在 $220\sim 270^\circ$ 的范围内。液晶层的折射各向异性(Δn)与厚度(d)的乘积($\Delta n \cdot d$)优选地在 $0.3\sim 1.2\mu\text{m}$ 的范围内,更优选地在 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围内。

在 HAN 模式的液晶元件中,优选地是液晶分子基本上垂直排列在一个基底上,并且在另一个基底上的预倾斜角在 $0\sim 45^\circ$ 的范围内。液晶层的折射各向异性(Δn)与厚度(d)的乘积($\Delta n \cdot d$)优选地在 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围内,更优选地在 $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ 的范围内。液晶分子垂直排列的基底可以在反射板侧上或者在透明电极侧上。

在 GH 模式的液晶元件中,液晶层包括液晶和双色染料。如果液晶和双色染料都是棒状化合物,液晶的方向平行于双色染料分子的长轴。因此,当施加电压改变液晶的排列时,双色染料的排列同时改变。有一些类型的 GH 模式液晶元件。类型的实例包括 Heilmair 型、白色-Taylor 型(其使用胆甾醇液晶)、双层型,以及使用 $\lambda/4$ 板的类型。在本发明中,使用 $\lambda/4$ 板的类型是优选的。包括 $\lambda/4$ 板的客体-主体反射型液晶显示器在下列专利中描述:日本特许公开第 6(1994)-222350、8(1996)-36174、10(1998)-268300、10(1998)-292175、10(1998)-293301、10(1998)-311976、10(1998)-319442、10(1998)-325953、10(1998)-333138 和 11(1999)-38410。 $\lambda/4$ 板在液晶层和反向板之间。在液晶层中,液晶分子垂直排列取向,优选地水平排列取向。液晶优选地具有负的介电各向异性。

反射型液晶显示器可以设计成正常白色模式(其在施加低或高电压时分别显示亮或暗的图像)或者正常黑色模式(其在施加低或高电压时分别显示暗或亮的图像)。正常白色模式是优选的。

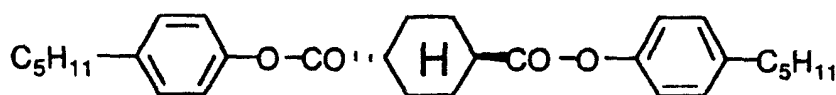
实施例 1

(纤维素酯薄膜的制备)

为了制备溶液(掺杂剂),在室温下混合 120 重量份的乙酸纤维素

(平均乙酸含量: 59.7%)、2.4 重量份添加剂(10-反)、9.36 重量份磷酸三苯酯、4.68 重量份联苯二苯基磷酸酯、2.4 重量份三苄基胺、718 重量份二氯甲烷和 62.4 重量份甲醇。

(10-反)



制备的掺杂剂被浇铸到玻璃板上, 再在室温干燥 1 分钟, 接着进一步在 45℃ 下干燥 5 分钟。在从板上剥离后, 所形成的薄膜在 100℃ 下干燥 30 分钟, 然后进一步在 130℃ 下干燥 20 分钟。在最终薄膜中残余的溶剂量是 0.5 wt.%。

在切割至适当尺寸后, 在 130℃ 平行于浇铸方向上, 伸展薄膜至原始长度的 1.33 倍。在伸展薄膜中, 让薄膜垂直于伸展方向自由收缩。然后将薄膜冷却至室温。在如此处理的薄膜中, 溶剂残余的量为 0.1 wt.%。所得薄膜的厚度是 102μm。伸长率(SA/SB)为 1.48。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处, 用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量所制备的纤维素酯薄膜的 Re 延迟值, 分别为 111.6nm、137.3 nm 和 145.2 nm。

此外, 用阿贝折射仪测量折射率, 并且为了确定在平行于面内慢轴的方向上的折射率(n_x)、在垂直于面内慢轴的方向上的折射率(n_y)和厚度方向上的折射率(n_z), 在 550 nm 测量角度与延迟的关系。从获得的在 550 nm 处的折射率, 计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.50。

(反射型液晶显示器的制备)

从市售的反射型液晶显示器(Color Zaurus MI-310, Sharp Corporation)中除去偏光板和相位延迟器。安装上述制备的偏光板和相位延迟器(用带有 AR 处理表面的保护膜层压的偏光板)来代替除去

的元件。

用眼睛观察所制备的反射型液晶显示器。结果发现显示器在黑色、明亮和中间色度图像中给出中性的灰色，而没有不希望的颜色。

此外，反射亮度对比度用用计量仪(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测量，发现正面对比度是 20。给出对比度为 3 的视角范围在垂直(从上到下)和水平(从左到右)方向上都是 120°或以上。

(添加剂的光谱)

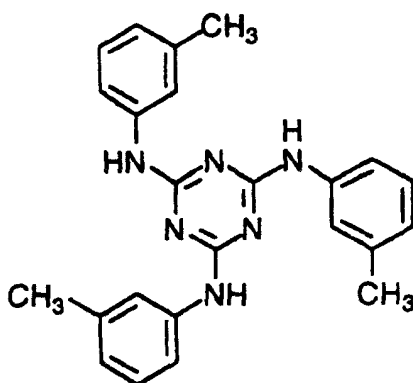
按下面的方式在紫外-可见(UV-vis)波长区测量添加剂(10-反)的吸收光谱。

添加剂(10-反)溶解在四氢呋喃中(不含稳定剂(BHT))，浓度是 10^{-5} mol/dm³。用分光光度计(Hitachi, Ltd.)测量所制备溶液的吸收光谱。在得到的吸收光谱中，最大吸收峰在 220 nm($\lambda_{\max}$)，并且在该峰处的吸收系数(ϵ)是 15,000。

比较例 1

为了制备纤维素酯薄膜(相位延迟器)和反射型液晶显示器，除了使用 1.2 重量份下面的添加剂(Ref-1)代替 10-反外，重复实施例 1 中的程序。

(Ref-1)



(相位延迟器的评价)

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处,用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量所制备的纤维素酯薄膜的 Re 延迟值,分别为 109.4 nm、125.3 nm 和 130.2 nm。

此外,用阿贝折射仪测量折射率,并且为了确定在平行于面内慢轴的方向上的折射率(n_x)、在垂直于面内慢轴的方向上的折射率(n_y)和厚度方向上的折射率(n_z),在 550 nm 测量角度与延迟的关系。从获得的在 550 nm 处的折射率,计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.90。

(反射型液晶显示器的评价)

用眼睛观察所制备的反射型液晶显示器。结果发现显示器在黑色、明亮和中间色度图像中分别给出淡黄色、淡蓝色和其它不希望的颜色。在所有显示的图像中,显示器没有给出中性灰色。

(添加剂的光谱)

按下面的方式在紫外-可见(UV-vis)波长区测量添加剂(Ref-1)的吸收光谱。

添加剂(Ref-1)溶解在四氢呋喃中(不含稳定剂(BHT)),浓度是 10^{-5} mol/dm³。用分光光度计(Hitachi, Ltd.)测量所制备溶液的吸收光谱。在得到的吸收光谱中,最大吸收峰在 280 nm($\lambda_{\max}$),并且在该峰处的吸收系数(ϵ)是 60,000。

实施例 2

为了制备纤维素酯薄膜(相位延迟器),除了按表 1 中所示的量使用另一种添加剂(23-反)代替 10-反外,重复实施例 1 中的程序。测量薄膜的延迟值,并且结果列于表 1 中。

实施例 3

为了制备纤维素酯薄膜(相位延迟器),除了按表 1 中所示的量使用另一种添加剂(29-反)代替 10-反外,重复实施例 1 中的程序。测量薄膜的延迟值,并且结果列于表 1 中。

比较例 2

为了制备纤维素酯薄膜(相位延迟器),除了按表 1 中所示的量使用另一种添加剂(Ref-1)代替 10-反外,重复实施例 1 中的程序。测量薄膜的延迟值,并且结果列于表 1 中。

比较例 3

为了制备纤维素酯薄膜(相位延迟器),除了按表 1 中所示的量使用另一种添加剂(Ref-2)代替 10-反外,重复实施例 1 中的程序。测量薄膜的延迟值,并且结果列于表 1 中。

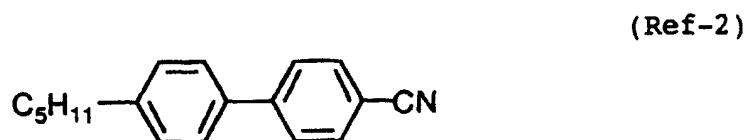
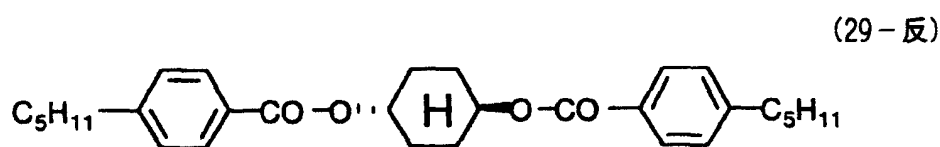
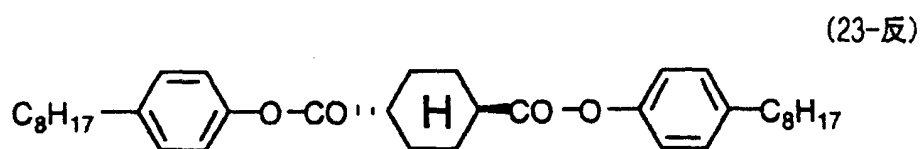


表 1

薄膜	添加剂	添加剂的量 (重量份)	最大吸收波长 (λ max)	最大吸收 的吸收系数(ϵ)
实施例 1	10-反	1.8	220 nm	15,000
实施例 2	23-反	2.3	230 nm	16,000
实施例 3	29-反	2.0	240 nm	20,000
比较例 1	Ref-1	1.2	280 nm	60,000
比较例 2	Ref-1	1.8	280 nm	60,000
比较例 3	Ref-2	1.6	280 nm	60,000

表 1(续)

薄膜	延迟值			颜色*
	450 nm	550 nm	590 nm	
实施例 1	111.6 nm	137.3 nm	146.2 nm	A
实施例 2	112.6 nm	137.5 nm	144.2 nm	A
实施例 3	113.6 nm	137.6 nm	143.1 nm	A
比较例 1	109.4 nm	125.3 nm	130.2 nm	C
比较例 2	120.6 nm	137.2 nm	140.2 nm	B
比较例 3	122.4 nm	137.1 nm	141.0 nm	B
理论 $\lambda/4$	112.5 nm	137.5 nm	147.5 nm	

标记：(颜色*)

A: 在暗色、明亮和中间色度图像中都没有观察到不希望的颜色；

B: 在明亮和暗色图像中分别观察到淡蓝色和淡黄色不希望颜色；

C: 在暗色、明亮和中间色度图像中观察到不希望的颜色，并且所有图像表现出低的对比度。

辅助试验

(延迟增加剂的光谱)

在紫外-可见(UV-vis)波长区测量延迟增加剂(10-反)、(41-反)和

(29-反)的吸收光谱。

每种试剂都溶解在四氢呋喃中(不含稳定剂(BHT)), 浓度是 10^{-5} mol/dm³。用分光光度计(Hitachi, Ltd.)测量所制备溶液的吸收光谱。结果列于表 2 中。

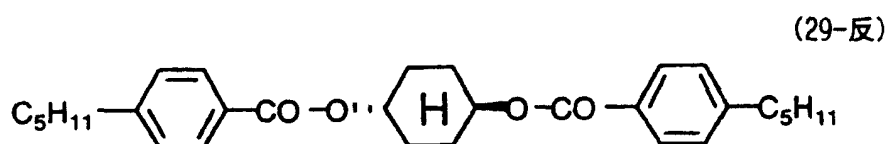
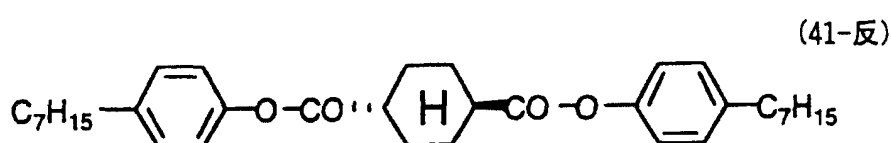
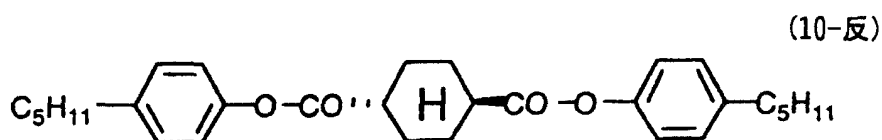


表 2

延迟增加剂	最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$)	最大吸收 的吸收系数(ϵ)
10-反	220 nm	15,000
41-反	230 nm	16,000
29-反	240 nm	20,000

实施例 4

(聚合物薄膜的制备)

为了制备溶液(掺杂剂), 在室温下混合 100 重量份的乙酸纤维素(平均乙酸含量: 59.5%)、7.8 重量份磷酸三苯酯、3.9 重量份联苯二苯基磷酸酯、1.32 重量份延迟增加剂(41-反)、587.69 重量份二氯甲烷和 50.85 重量份甲醇。

制备的掺杂剂被浇铸到成膜滚带上, 再在室温干燥 1 分钟, 接

着进一步在 45℃ 下干燥 5 分钟。所形成的薄膜包含 30 wt.% 的残余溶剂。在从板上剥离后，所形成的薄膜在 120℃ 下干燥 10 分钟。然后，在 130℃ 平行于浇铸方向上，伸展薄膜至原始长度的 1.34 倍，而在垂直方向让其自由收缩。为了制备溶剂残余量为 0.1 wt.% 的乙酸纤维素薄膜，伸展的薄膜进一步在 120℃ 下干燥 30 分钟。

所制备的聚合物薄膜(PF-1)具有 112.7 μ m 的厚度，并且在 450 nm、550 nm 和 590 nm 处，用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量其延迟值，分别为 125.2 nm、137.8 nm 和 141.1 nm。因此，乙酸纤维素薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外，用阿贝折射仪测量折射率，并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据，确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率)，计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.48。

实施例 5

(聚合物薄膜的制备)

为了制备溶液(掺杂剂)，在室温下混合 100 重量份的乙酸纤维素(平均乙酸含量：59.5%)、2.35 重量份延迟增加剂(10-反)、7.8 重量份磷酸三苯酯、3.9 重量份联苯二苯基磷酸酯、594.61 重量份二氯甲烷和 52.14 重量份甲醇。

制备的掺杂剂被浇铸到成膜滚带上，再在室温干燥 1 分钟，接着进一步在 45℃ 下干燥 5 分钟。所形成的薄膜包含 30 wt.% 的残余溶剂。在从板上剥离后，所形成的薄膜在 120℃ 下干燥 5 分钟。然后，在 130℃ 平行于浇铸方向上，伸展薄膜至原始长度的 1.3 倍，而在垂直方向让其自由收缩。为了制备溶剂残余量为 0.1 wt.% 的乙酸纤维素薄膜，伸展的薄膜进一步在 130℃ 下干燥 20 分钟。

所制备的聚合物薄膜(PF-2)具有 100.1 μ m 的厚度，并且在 450 nm、550 nm 和 590 nm 处，用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)

测量其延迟值, 分别为 130.1 nm、141.0 nm 和 143.8 nm。因此, 该乙酸纤维素薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外, 用阿贝折射仪测量折射率, 并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据, 确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率) 和 n_z (沿深度的折射率), 计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.47。

实施例 6

(聚合物薄膜的制备)

为了制备溶液(掺杂剂), 在室温下混合 100 重量份的乙酸纤维素(平均乙酸含量: 60.9%)、2.25 重量份实施例 4 中使用的延迟增加剂(41-反)、7.8 重量份磷酸三苯酯、3.9 重量份联苯二苯基磷酸酯、594.02 重量份二氯甲烷和 51.49 重量份甲醇。

制备的掺杂剂被浇铸到成膜滚带上, 再在室温干燥 1 分钟, 接着进一步在 45°C 下干燥 5 分钟。所形成的薄膜包含 30 wt.% 的残余溶剂。在从板上剥离后, 所形成的薄膜在 120°C 下干燥 5 分钟。然后, 在 130°C 平行于浇铸方向上, 伸展薄膜至原始长度的 1.34 倍, 而在垂直方向让其自由收缩。为了制备溶剂残余量为 0.1 wt.% 的乙酸纤维素薄膜, 伸展的薄膜进一步在 130°C 下干燥 20 分钟。

所制备的聚合物薄膜(PF-3)具有 119.5 μm 的厚度, 并且在 450 nm、550 nm 和 590 nm 处, 用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量其延迟值, 分别为 127.1 nm、140.1 nm 和 143.5 nm。因此, 乙酸纤维素薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外, 用阿贝折射仪测量折射率, 并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据, 确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率) 和 n_z (沿深度的折射率), 计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.32。

实施例 7

(聚合物薄膜的制备)

为了制备乙酸纤维素溶液，在混合罐中混合 100 重量份的乙酸纤维素(平均乙酸含量：61.5%)、7.8 重量份磷酸三苯酯、3.9 重量份联苯二苯基磷酸酯、594.02 重量份二氯甲烷和 51.49 重量份甲醇，同时加热溶解。

在另一个混合罐中，放入 2.25 重量份实施例 1 中使用的延迟增加剂(41-反)、16.0 重量份二氯甲烷和 1.39 重量份甲醇，并加热、搅拌溶解。由此制备了延迟增加剂的溶液。

所制备乙酸纤维素溶液和延迟增加剂溶液被全部混合并良好搅拌，得到掺杂剂。

制备的掺杂剂被浇铸到带有干燥区和装备有多步骤滚筒的伸展区的滚带浇铸机上，由此所形成的薄膜被单轴向的伸展。就在输入伸展区前，所形成的薄膜包含 2.0 wt.%的残余溶剂。为了保持恒温，伸展区用箱子覆盖。薄膜表面的温度保持在 130℃。伸展薄膜时的温度用滚筒和放在滚筒间的红外线加热器来控制。控制滚筒的旋转，使薄膜伸展至原始长度的 1.31 倍。如此伸展的薄膜被逐渐冷却到室温。

所制备的薄膜(PF-3)具有 145 μ m 的厚度，并且包含 0.2 wt.%的残余溶剂。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处，用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量薄膜的延迟值，分别为 126.8 nm、137.8 nm 和 140.74 nm。因此，乙酸纤维素薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外，用阿贝折射仪测量折射率，并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据，确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率)，计算 $(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ 的值为 1.47。

比较例 4

($\lambda/4$ 板的制备)

在二氯甲烷中溶解聚碳酸酯(重均分子量: 100,000)来制备 17 wt.%的溶液。该溶液被浇铸到玻璃板上,形成薄膜(干厚: 80 μ m),薄膜在室温干燥 30 分钟。在进一步于 70℃干燥 30 分钟后,从玻璃板上剥离聚碳酸酯薄膜(挥发物含量: 约 1 wt.%),并且切割成 5 cm $\times$ 10 cm 大小。切割的薄膜在 158℃下被单轴向伸展,得到伸展的聚碳酸酯双折射薄膜。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处,用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量所得聚碳酸酯薄膜的延迟值,分别为 147.8 nm、137.5 nm 和 134.9 nm。

实施例 8

(偏振膜的制备)

在水中溶解聚乙烯醇(平均聚合度: 4,000, 皂化度: 99.8 mol%)来制备 4.0%的水溶液。溶液被浇铸到滚带上并干燥成膜。在从滚带上剥离后,在干燥的条件下平行于浇铸方向伸展薄膜,然后将其浸入 30℃的含有 0.5 g/l 碘和 50 g/l 碘化钾的水溶液中 1 分钟。之后,薄膜被浸入 70℃的含有 100 g/l 硼酸和 60 g/l 碘化钾的另一水溶液中 5 分钟。然后,薄膜在 20℃的罐中用水洗涤 10 秒钟,并且在 80℃干燥 5 分钟。由此制备出长带薄膜形状的偏振膜(CHM-1, 宽度: 1,290 mm, 厚度: 20 μ m)

(圆偏光板的制备)

实施例 6 中制备的乙酸纤维素薄膜和市售的偏光板(SANRITZ COORPORATION)被用粘合剂层压,以至于薄膜的慢轴与板的透光轴成 45°角。由此生产出圆偏光板。

所生产的圆偏光板在宽的波长范围内(450~590 nm)给出几乎完全圆形的偏振光。

实施例 9

(偏振膜的制备)

在水中溶解聚乙烯醇(平均聚合度: 4,000, 皂化度: 99.8 mol%)来制备 4.0%的水溶液。溶液被浇铸到滚带上并干燥成膜。在从滚带上剥离后, 在干燥的条件下平行于浇铸方向伸展薄膜, 然后将其浸入 30℃的含有 0.5 g/l 碘和 50 g/l 碘化钾的水溶液中 1 分钟。之后, 薄膜再次浸入 70℃的含有 100 g/l 硼酸和 60 g/l 碘化钾的另一水溶液中 5 分钟。然后, 薄膜在 20℃的罐中用水洗涤 10 秒钟, 并且在 80℃干燥 5 分钟。由此制备出长带薄膜形状的偏振膜(CHM-1, 宽度: 1,290 mm, 厚度: 20 μ m)

(圆偏光板的制备)

实施例 6 中制备的乙酸纤维素薄膜、上面制备的偏光板和市售的乙酸纤维素薄膜(Fujitac, Fuji Photo Film Co., Ltd.)被卷对卷(roll-to-roll)层压并以此顺序成层。由此生产出圆偏光板。

所生产的圆偏光板在宽的波长范围内(450~590 nm)给出几乎完全圆形的偏振光。

实施例 10

(TN 模式的反射型液晶显示器的制备)

制备带有 ITO 电极的玻璃基底和装备具有细致粗化表面的铝反射电极的玻璃基底。在每片玻璃基底的电极上, 形成聚酰亚胺配向层(SE-7992, Nissan Chemical Industries Ltd.)并接受摩擦处理。层压基底使配向层彼此面向, 并且在基底间插入 3.4 μ m 的间隔。基底被放成配

向层的摩擦方向相交 110° 。向基底间的缝隙中注入液晶化合物(MLC-6252, Merck), 形成液晶层。由此, 生产出 TN 模式的液晶元件(扭转角: 70° , $\Delta n d$: 269 nm)。

实施例 8 制备的圆偏光板(偏振膜上层压有带 AR 处理后表面的保护膜)被层压到带有 ITO 电极的玻璃基底上, 从而使圆偏光板的乙酸纤维素薄膜与玻璃基底接触。由此, 制备出反射型液晶显示器。

对如此制备的反射型显示器施加 1kHz 的方波电压。然后用眼睛观察显示器, 由此证实在白色模式(1.5V)和黑色模式(4.5V)下都给出中性灰色图像, 而没有不希望的颜色。

用计量仪(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测量反射亮度的对比度, 由此发现正面对比度是 25, 并且给出对比度为 3 的视角不小于 120° (从上到下)或不小于 120° (从左到右)。此外, 显示器经受耐用性试验(温度: 60°C , 相对湿度: 90%), 持续 500 小时, 但是即使如此, 显示图像也没有缺陷。

实施例 11

(STN 模式的反射型液晶显示器的制备)

制备带有 ITO 透明电极的玻璃基底和带有平滑铝反射电极的玻璃基底。在每片玻璃基底上, 形成聚酰亚胺配向层(SE-150, Nissan Chemical Industries Ltd.)并接受摩擦处理。层压基底使聚酰亚胺配向层彼此面向, 并且在基底间插入 $6.0\mu\text{m}$ 的间隔。基底被放置成配向层的摩擦方向相交 60° 。向基底间的缝隙中注入液晶化合物(ZLI-2977, Merck), 形成液晶层。由此, 生产出 TN 模式的液晶元件(扭转角: 240° , $\Delta n d$: 791 nm)。

市售的内散射片(IDS, Dai Nippon Printing Co., Ltd.)和实施例 8 制备的圆偏光板被用粘合剂依次层压到带有 ITO 电极的玻璃基底上, 从而使圆偏光板位于顶部或底部。

对如此制备的反射型显示器施加 55Hz 的方波电压。然后用眼睛观察显示器, 由此证实在白色模式(2.5V)和黑色模式(2.0V)下都给出中性灰色, 而没有不希望的颜色。

用计量仪(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测量反射亮度的对比度, 由此发现正面对比度是 8, 并且给出对比度为 3 的视角为 90°(从上到下)或 105°(从左到右)。

实施例 12

(HAN 模式的反射型液晶显示器的制备)

制备带有 ITO 透明电极的玻璃基底和带有平滑铝反射电极的另一玻璃基底。在 ITO 透明电极上, 形成聚酰亚胺配向层(SE-610, Nissan Chemical Industries Ltd.)并且经摩擦处理。在铝反射电极上形成垂直配向层(Se-1211, Nissan Chemical Industries Ltd.)并且不经摩擦处理, 层压基底使配向层彼此面向, 并且在基底间插入 4.0 μ m 的间隔。向基底间的缝隙中注入液晶化合物(ZLI-1565, Merck), 形成液晶层。由此, 生产出 TN 模式的液晶元件($\Delta n d$: 519 nm)。

实施例 8 制备的圆偏光板用粘合剂层压到带有 ITO 透明电极的玻璃基底上, 并且进一步层压光散射膜(Lumisty, Sumitomo Chemical Co., Ltd.)。

对如此制备的反射型显示器施加 55Hz 的方波电压。然后用眼睛观察显示器, 因此证实在白色模式(2.0V)和黑色模式(0.8V)下都给出中性灰色图像, 而没有不希望的颜色。

用计量仪(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测量反射亮度的对比度, 由此发现正面对比度是 8, 并且给出对比度为 3 的视角不小于 120°(从上到下)或不小于 120°(从左到右)。

实施例 13

(TN 模式的反射型液晶显示器的制备)

上面的圆偏光板被用粘合剂层压到实施例 9 制备的 TN 模式液晶元件上,从而使圆偏光板的聚碳酸酯薄膜位于 ITO 电极侧,并且 $\lambda/4$ 板的慢轴与偏振膜的透光轴成 45° 。

对如此制备的反射型显示器施加 1kHz 的方波电压。然后用眼睛观察显示器,由此证实在白色模式(1.5V)和黑色模式(4.5V)下分别给出淡蓝色和紫罗兰色的淡色。

用计量仪(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测量反射亮度的对比度,由此发现正面对比度是 10, 并且给出对比度为 3 的视角不小于 100° (从上到下)或不小于 80° (从左到右)。

实施例 14

(聚合物薄膜的制备)

为了制备乙酸纤维素溶液,在室温下混合 20 重量份的三乙酸纤维素(平均乙酸含量: 60.3%, 粘均聚合度: 320, 含水量: 0.4 wt.%, 粉末形态, 平均粒径和标准偏差分别为 1.5 μm 和 0.5 μm , 其 6 wt.% 的二氯甲烷溶液具有 305 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度)、58 重量份乙酸甲酯、5 重量份丙酮、5 重量份甲醇、5 重量份乙醇、5 重量份丁醇、1.2 重量份双三羟甲基丙烷四乙酸酯(增塑剂)、1.2 重量份磷酸三苯酯(增塑剂)、0.2 重量份 2,4-二(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪(UV 吸收剂)、0.2 重量份 2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑(UV 吸收剂)、0.2 重量份 2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)-5-氯苯并三唑(UV 吸收剂)、0.02 重量份 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-P(=O)}-(\text{OK})_2$ (释放剂)、0.02 重量份柠檬酸(释放剂), 以及 0.05 重量份硅石颗粒(粒径: 20 nm, Mohs 硬度值: 约 7)。

以上所用的三乙酸纤维素包含 0.01 wt.%或更低的残留乙酸、

0.05 wt.%的 Ca、0.007 wt.%的 Mg 和 5ppm 的 Fe。在 6 位的取代度为 0.95，占在 2、3 和 6 位总取代度的 32.2%。丙酮提取液是 11 wt.%。重均分子量和数均分子量的比例是 0.5，表明颗粒被均匀分散。黄度指数、浊度、透光度、Tg 和结晶热分别为 0.3、0.08、93.5%、160℃ 和 6.2 J/g。

在另一个混合罐中，放入 2.25 重量份实施例 1 中使用的延迟增加剂(41-反)、16.0 重量份二氯甲烷和 1.39 重量份甲醇，并加热、搅拌溶解。由此制备出延迟增加剂的溶液。

所制备乙酸纤维素溶液和延迟增加剂溶液被全部混合并良好搅拌，得到掺杂剂。

制备的掺杂剂被浇铸到带有干燥区和装备有多个滚筒的伸展区的滚带浇铸机上，由此所形成的薄膜被单轴向的伸展。就在输入伸展区前，所形成的薄膜包含 2.0 wt.%的残余溶剂。为了保持恒温，伸展区用箱子覆盖。薄膜表面的温度保持在 130℃。伸展薄膜时的温度用滚筒和放在滚筒间的红外线加热器来控制。控制滚筒的旋转，使薄膜伸展至原始长度的 1.31 倍。如此伸展的薄膜被逐渐冷却到室温。

所制备的薄膜具有 120.1μm 的厚度。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处，用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量薄膜的延迟值，分别为 127.0 nm、140.3 nm 和 144.2 nm。因此，乙酸纤维素薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外，用阿贝折射仪测量折射率，并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据，确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率)，计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.48。

实施例 15

($\lambda/4$ 板的制备)

为了制备溶液(掺杂剂)，在室温下混合 100 重量份的纤维素酯(平

均乙酸含量：59.5%)、7.8 重量份磷酸三苯酯、3.9 重量份联苯二苯基磷酸酯、1.32 重量份下面的延迟增加剂(41-反)、587.69 重量份二氯甲烷和 50.85 重量份甲醇。

(41-反)



制备的掺杂剂被浇铸到成膜滚带上，再在室温干燥 1 分钟，接着进一步在 45℃下干燥 5 分钟。所形成的薄膜包含 30 wt.%的残余溶剂。所形成的薄膜从滚带上剥离后，于 120℃下干燥 10 分钟。然后，在 130℃平行于浇铸方向上，伸展薄膜至原始长度的 1.34 倍，而在垂直方向让其自由收缩。为了制备溶剂残余量为 0.1 wt.%的乙酸纤维素薄膜，伸展的薄膜进一步在 120℃下干燥 30 分钟。

所制备的聚合物薄膜具有 113μm 的厚度，并且在 450 nm、550 nm 和 590nm 处，用椭圆率计(M-150, JASCO CORPORATION)测量其延迟值，分别为 125.2 nm、137.8 nm 和 141.1 nm。因此，纤维素酯薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外，用阿贝折射仪测量折射率，并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据，确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率)，计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.48。

(在 $\lambda/4$ 板上形成透明导电膜)

上面制备的薄膜被固定到缠绕型溅射装置上。在抽真空至 1.2 mPa 后，真空室用 Ar 和 O₂(O₂: 1.5%)的混合气填充至 0.25Pa。然后，薄膜经 DC 溅射(基底温度: 25℃, 电能密度: 1 W/cm²)，从而形成 In₂O₃ 的透明导电膜(厚度 42 nm)。

根据四终端方法测量所形成的薄膜膜侧的表面电阻，其值为每平方 206 Ω。透光度为 88%。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处, 用椭圆率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量所制备薄膜的延迟值(Re), 分别为 125.2 nm、137.8 nm 和 141.1 nm。因此, 纤维素酯薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外, 用阿贝折射仪测量折射率, 并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据, 确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率), 计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.48。

(触摸屏的制备)

制备用 ITO 透明导电膜(单个表面的表面电阻: 每平方 $800\ \Omega$)涂布的玻璃基底(厚度: 0.7 mm)。在表面上放置 1 mm 的点间隔, 并且在板的两端印刷银电极。独立地, 在上面制备的带有导电膜的 $\lambda/4$ 板的两端上也印刷银电极。如此处理的 $\lambda/4$ 板和上面的玻璃板被层压, 从而使导电膜可彼此面向, 然后提供柔性电极。在层压基底间缝隙的周围区域上, 绝缘粘合剂被插入 $100\ \mu\text{m}$ 厚。由此制备出触摸屏。在触摸屏的 $\lambda/4$ 板侧, 层压具有 AR 处理表面的偏光板, 使偏光板的透光轴与 $\lambda/4$ 板的伸展方向(平行于慢轴)成 45° 。由此生产出包括带有透明导电膜的 $\lambda/4$ 板的触摸屏。

(装备触摸屏的反射型液晶显示器的制备)

从市售的装备有触摸屏的反射型液晶显示器(Power Zaurus MI-CI, Sharp Corporation)中除去触摸屏、偏光板和相位延迟器。安装上述制备的触摸屏来代替除去的构件。

通过测量装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)来测量所制备的液晶显示器的对比度, 由此发现正面对比度是 10:1。给出 2:1 对比度的视角范围在垂直(从上到下)和水平(从左到右)方向上都是 120° 或以上。发现显示器在暗色和明亮图像中都给出中性灰色, 而没有不希望的颜色。表面反射比是 9.5%, 这表明显示器反射外部景象很少, 所以在

识别性上是极好的。

实施例 16

($\lambda/4$ 板的制备)

为了制备乙酸纤维素溶液,在室温下混合 20 重量份的三乙酸纤维素(取代度: 2.82, 粘均聚合度: 320, 含水量: 0.4 wt.%, 粉末形态, 平均粒度和粒度标准偏差分别为 1.5 mm 和 0.5 mm, 其 6 wt.%的二氯甲烷溶液具有 305 mPa·s 的粘度)、58 重量份乙酸甲酯、5 重量份丙酮、5 重量份甲醇、5 重量份乙醇、5 重量份丁醇、1.2 重量份双三羟甲基丙烷四乙酸酯(增塑剂)、1.2 重量份磷酸三苯酯(增塑剂)、1.00 重量份延迟增加剂(41-反)、0.02 重量份 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ (释放剂)、0.02 重量份柠檬酸(释放剂), 以及 0.05 重量份硅石颗粒(粒度: 20 nm, Mohs 硬度值: 约 7)。

所用的三乙酸纤维素包含 0.01 wt.%或更低的残留乙酸、0.05 wt.%的 Ca、0.007 wt.%的 Mg 和 5ppm 的 Fe。在 6 位的取代度为 0.95, 占在 2、3 和 6 位总取代度的 32.2%。丙酮提取液是 11 wt.%。重均分子量和数均分子量的比例是 0.5, 表明颗粒被均匀分散。黄度指数、浊度、透光度、Tg 和结晶热分别为 0.3、0.08、93.5%、160°C 和 6.2 J/g。

所制备的薄膜具有 121.7 μ m 的厚度。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处, 用椭率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量薄膜的延迟值, 分别为 126.2 nm、138.8 nm 和 142.1 nm。因此, 乙酸纤维素薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外, 用阿贝折射仪测量折射率, 并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据, 确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率), 计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.50。

(在 $\lambda/4$ 板上形成透明导电膜)

上面制备的 $\lambda/4$ 板按实施例 15 中相同的方法接受溅射, 从而形成 In_2O_3 的透明导电膜(厚度 50 nm)。

根据四终端方法测量所形成的薄膜膜侧面的表面电阻, 其值为每平方 $226\ \Omega$ 。透光度为 87%。

在 450 nm、550 nm 和 590nm 处, 用椭圆率计(M-150, JASCO COORPORATION)测量所制备薄膜的延迟值(Re), 分别为 126.2 nm、138.8 nm 和 142.1 nm。因此, 纤维素酯薄膜在宽的波长范围给出 $\lambda/4$ 。

此外, 用阿贝折射仪测量折射率, 并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据, 确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率)和 n_z (沿深度的折射率), 计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.50。

(触摸屏的制备)

制备用 ITO 透明导电膜(单个表面的表面电阻: 每平方 $800\ \Omega$)涂布的玻璃基底(厚度: 0.7 mm)。在表面上放置 1 mm 的点间隔, 并且在板的两端印刷银电极。独立地, 在上面制备的带有导电膜的 $\lambda/4$ 板的两端上也印刷银电极。如此处理的 $\lambda/4$ 板和上面的玻璃板被层压, 从而使导电膜彼此面向, 然后提供柔性电极。在层压基底间缝隙的周围区域上, 绝缘粘合剂被插入 $100\ \mu\text{m}$ 厚。由此制备出触摸屏。在触摸屏的 $\lambda/4$ 板侧, 层压具有 AR 处理表面的偏光板, 使偏光板的透光轴与 $\lambda/4$ 板的伸展方向(平行于慢轴)成 45° 。因此生产出包括带有透明导电膜的 $\lambda/4$ 板的触摸屏。

(装备触摸屏的反射型液晶显示器的制备)

从市售的装备有触摸屏的反射型液晶显示器(Power Zaurus MI-CI, Sharp Corporation)中除去触摸屏、偏光板和相位延迟器。安装上述制备的触摸屏来代替除去的元件。

通过测量装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)来测量所制备的液晶显示器的对比度,发现正面对比度是 10:1。给出 2:1 对比度的视角范围在垂直(从上到下)和水平(从左到右)方向上都是 120°或以上。也发现显示器在暗色和明亮图像中给出中性灰色,而没有不希望的颜色。表面反射比是 9.1%,这表明显示器反射外部景象很少,所以在识别性上是极好的。

实施例 17

($\lambda/4$ 板的制备)

重复实施例 15 中的程序来制备 $\lambda/4$ 板。

(涂布透明导电膜)

1) 银钯胶体分散液的制备

制备并混合 30% $\text{Fe}^{(\text{II})}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 40%柠檬酸的溶液。当混合溶液保持在 20℃并搅拌时,以每分钟 200 毫升的速度加入另一包含 10% 硝酸银和硝酸钯(9/1, 摩尔比)的溶液。所得溶液被重复离心并用水洗涤,最后加入纯水,使胶体浓度为 3 wt. %。由此,制备出银钯胶体分散液。根据 TEM 观察,发现在所得分散液中银胶体粒子的尺寸在约 9~12 nm 的范围内。通过 ICP 来测量银和钯的比例为 9/1,这与起始材料的比例相同。

2) 银钯胶体涂布液的制备

向 100 克上述的分散液中,加入异丙醇并用超声分散器混合。为了制备涂布液,所得液体过滤通过聚丙烯过滤器(孔隙度: 1 μm)。

3) 用于外敷层的涂布液 (L-1)的制备

在 38 克甲基异丙基酮、38 克 2-丁醇和 19 克甲醇的混合物中,加入并溶解 2 克二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd.)的混合物、80 毫克光聚合引发剂

(Irgacure 907, Ciba-Geigy)和 30 毫克敏化剂(Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd.)。在搅拌 30 分钟后,为了制备用于外敷层的涂布液,所得的混合物通过聚丙烯过滤器(孔隙度: $1\mu\text{m}$)过滤。

4) 透明导电层的形成

$\lambda/4$ 板经电晕放电处理,然后通过线锭以 70 mg/m^2 的量用上述制备的银钯胶体涂布液涂布。施加的液体在 40°C 下被干燥,然后用泵供应的水喷淋。在用风-刀除去过量的水后,板在 5 分钟内传送通过 120°C 的加热区。然后,用于外敷层的涂布液(L-1)被施用、干燥,并在 120°C 下处理 2 小时,并且暴露于紫外光下硬化形成的层(厚度: 80 nm)。

根据四终端方法测量板所形成的导电层侧面的表面电阻,其值为每平方 $200\ \Omega$ 。透光度为 71%。

(触摸屏的制备)

制备一个表面具有每平方 $5\ \Omega$ 的表面电阻而另一表面用 ITO 透明导电膜(表面电阻: 每平方 $400\ \Omega$)涂布的玻璃基底(厚度: 0.7 mm)。在具有每平方 $5\ \Omega$ 的表面电阻的表面上,形成聚酰亚胺配向层(SE-7992, Nissan Chemical Industries Ltd.)并经摩擦处理。在另一表面(表面电阻: 每平方 $400\ \Omega$)上放置 1 mm 的点间隔,并且在两端印刷银电极。独立地,在上面制备的带有导电膜的 $\lambda/4$ 板的两端上也印刷银电极。如此处理的 $\lambda/4$ 板和上面的玻璃板被层压,从而使导电膜彼此面向。在层压基底间缝隙的周围区域上,绝缘粘合剂被插入 $100\mu\text{m}$ 厚。由此制备出触摸屏。在触摸屏的 $\lambda/4$ 板侧,层压具有 AR 处理表面的偏光板,使偏光板的透光轴与 $\lambda/4$ 板的伸展方向(平行于慢轴)成 45° 。因此生产出触摸屏。

(反射型液晶显示器的制备)

制备装备具有细致粗化表面的铝反射电极玻璃基底。在玻璃基底的电极上，形成聚酰亚胺配向层(SE-7992，Nissan Chemical Industries Ltd.)并接受摩擦处理。层压基底使配向层彼此面向，并且在基底间插入 $3.4\mu\text{m}$ 的间隔。基底被放成配向层的摩擦方向相交 110° 。向基底间的缝隙中注入液晶化合物(MLC-6252，Merck)，形成液晶层。由此，生产出 TN 模式的液晶元件(扭转角： 70° ， $\Delta n d$: 269 nm)。由此，制备出装配有触摸屏的反射型液晶显示器。

对如此制备的反射型显示器施加 1kHz 的方波电压。然后用眼睛观察显示器，因此证实在白色模式(1.5V)和黑色模式(4.5V)下都给出中性灰色，而没有不希望的颜色。

用计量仪(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测量反射亮度的对比度，因此发现正面对比度是 25，并且给出对比度为 2 的视角不小于 120° (从上到下)或不小于 120° (从左到右)。

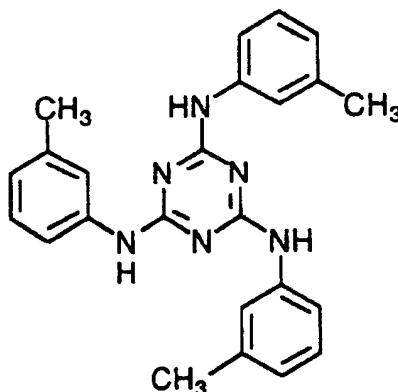
还证实触摸屏能工作而没有任何问题。表面反射比为 8.9%，这表明显示器反射外部景象很少，所以在识别性上是极好的。

比较例 5

($\lambda/4$ 板的制备)

为了制备溶液(掺杂剂)，在室温下混合 120 重量份的乙酸纤维素(平均乙酸含量：59.7%)、1.2 重量份下面的延迟增加剂(41-反)、9.36 重量份磷酸三苯酯、4.68 重量份联苯二苯基磷酸酯、2.0 重量份三苄基胺、538.2 重量份二氯甲烷和 46.8 重量份甲醇。

(延迟增加剂)



制备的掺杂剂被浇铸到不锈钢制的滚带上，并干燥形成自支撑薄膜。所形成的薄膜包含 30 wt.% 的挥发含量。在从滚带上剥离后，薄膜在 120℃ 下被进一步干燥 15 分钟。然后，在 130℃ 平行于浇铸方向上伸展，而在垂直方向让其自由收缩。为了制备溶剂残余量为 0.1 wt.% 的乙酸纤维素薄膜，伸展的薄膜被在 120℃ 下干燥 30 分钟。

所制备的聚合物薄膜($\lambda/4$ 板)具有 112 μm 的厚度，并且在 450 nm、550 nm 和 590 nm 处，用椭率计(M-150, JASCO CORPORATION)测量其延迟值，分别为 71.3 nm、78.1 nm 和 80.0 nm。

此外，用阿贝折射仪测量折射率，并且测量角度与延迟的关系。从获得的数据，确定在 550 nm 处的 n_x (沿慢轴的折射率)、 n_y (垂直慢轴的折射率) 和 n_z (沿深度的折射率)，计算 $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 的值为 1.50。

(在 $\lambda/4$ 板上形成透明导电膜)

上面制备的 $\lambda/4$ 板按实施例 15 中相同的方法接受溅射，从而形成 In_2O_3 的透明导电膜(厚度 40 nm)。

根据四终端方法测量所形成的薄膜膜侧面的表面电阻，其值为每平方 204 Ω 。透光度为 85%。

(触摸屏的制备)

制备用 ITO 透明导电膜(单个表面的表面电阻: 每平方 $800\ \Omega$)涂布的玻璃基底(厚度: $0.7\ \text{mm}$)。在表面上放置 $1\ \text{mm}$ 的点间隔, 并且在板的两端印刷银电极。独立地, 在上面制备的带有导电膜的 $\lambda/4$ 板的两端上也印刷银电极。如此处理的 $\lambda/4$ 板和上面的玻璃板被层压, 从而使导电膜彼此面向, 然后提供柔性电极。在层压基底间缝隙的周围区域上, 绝缘粘合剂被插入 $100\ \mu\text{m}$ 厚。由此制备出触摸屏。在触摸屏的 $\lambda/4$ 板侧, 层压具有 AR 处理表面的偏光板, 使偏光板的透光轴与 $\lambda/4$ 板的伸展方向(平行于慢轴)成 45° 。由此生产出包括带有透明导电膜的 $\lambda/4$ 板的触摸屏。

(装备触摸屏的反射型液晶显示器的制备)

从市售的装备有触摸屏的反射型液晶显示器(Power Zaurus MI-CI, Sharp Corporation)中除去触摸屏、偏光板和相位延迟器。安装上述制备的触摸屏来代替除去的元件。

通过测量装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)来测量所制备的液晶显示器的对比度, 因此发现正面对比度是 5:1。给出 2:1 对比度的视角范围在垂直(从上到下)和水平(从左到右)方向上都是约 60° 。也发现显示器在明亮和暗色图像中分别给出不希望的淡蓝色和淡红色的颜色。触摸屏能工作而没有任何问题。但是表面反射比是 19.1%, 这表明显示器大量反射外部景象。因此, 所制备的显示器比实施例中的显示器具有较差的识别性。

图 1

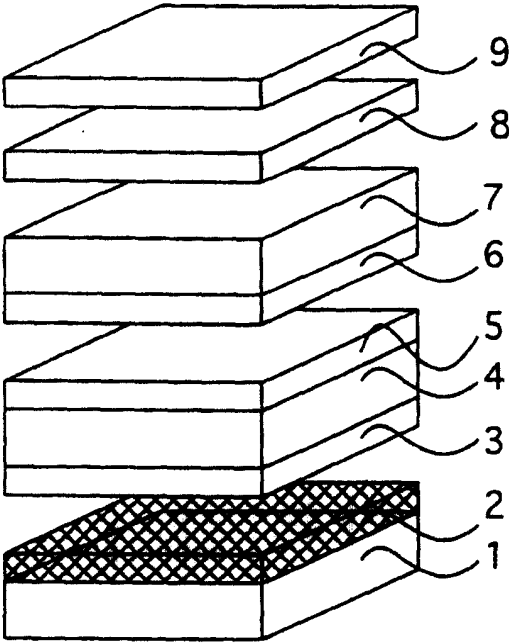


图 2

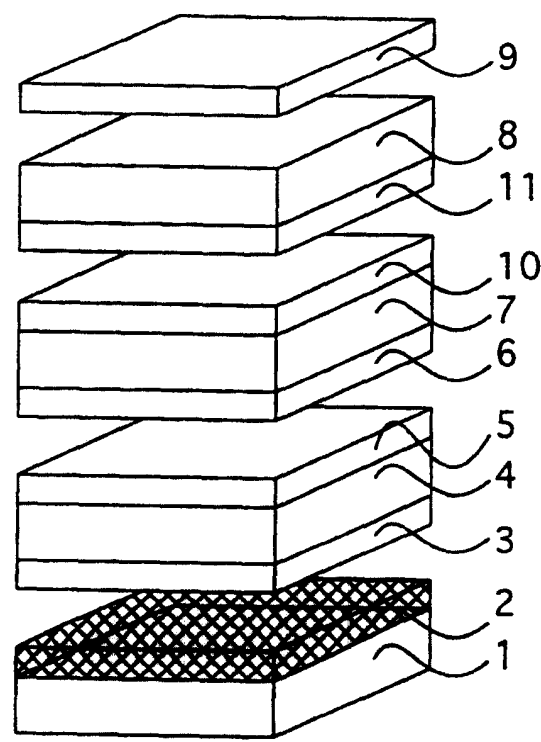


图 3

