



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102869706 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 09

(21) 申请号 201180019884. X

(22) 申请日 2011. 04. 19

(30) 优先权数据

2010-096623 2010. 04. 20 JP

2010-151606 2010. 07. 02 JP

2010-182950 2010. 08. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 10. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/059645 2011. 04. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02011/132680 JA 2011. 10. 27

(71) 申请人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 青野初 中山喜美男 高桥淳也

崎本亮 庄司达也

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 宋焰琴

(51) Int. Cl.

G08J 3/14 (2006. 01)

G02B 5/30 (2006. 01)

G02F 1/1335 (2006. 01)

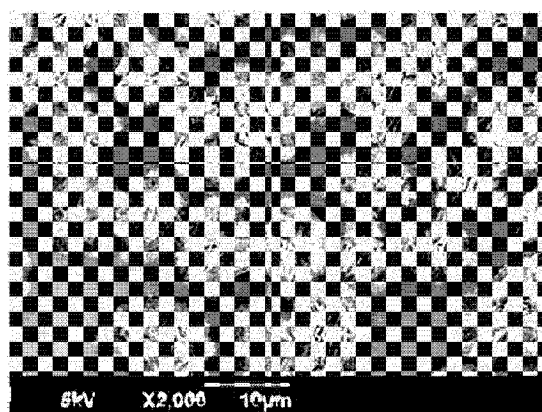
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 9 页

(54) 发明名称

聚酰胺微粒子及其制造方法、以及使用其的  
光学膜及液晶显示设备

(57) 摘要

本发明公开了一种可高效率且不附带色调变化地将经偏光的光转换为接近自然光的非偏光，进而亦具有使光源的光均匀地进行光扩散的效果的聚酰胺微粒子及其制造方法、以及使用其的光学膜及液晶显示设备。该聚酰胺微粒子由广角 X 射线绕射测得的微晶尺寸为 12nm 以上，由 DSC 测得的结晶度为 50% 以上，且该聚酰胺微粒子由球晶构造构成。且该光学膜具有含上述聚酰胺微粒子的树脂层；该液晶显示设备具备光源装置、背面偏光板、液晶单元及前面偏光板，且在前面偏光板的前面或背面偏光板的背面与上述光源装置之间具有上述光学膜。



1. 一种聚酰胺微粒子,其由广角 X 射线绕射测得的微晶尺寸为 12nm 以上,由 DSC 测得的结晶度为 50% 以上,且由球晶构造构成。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰胺微粒子,其等球个数平均粒径为 1 ~ 50 μ m。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚酰胺微粒子,其比表面积为 0.1 ~ 80m<sup>2</sup>/g,具有多孔质构造。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的聚酰胺微粒子,其中聚酰胺为聚酰胺 6。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的聚酰胺微粒子,其对波长为 550nm 的光的由下述 [数学式 1] 及 [数学式 2] 所表示的消偏系数  $Dpc(\lambda)$  为 1.5/m 以上,

[数学式 1]

$$Dpc(\lambda) = \frac{Dp(\lambda)}{\phi_p \cdot t} \quad (/m)$$

,其中,  $\phi_p$  为均匀地分散有聚酰胺微粒子的树脂片中的聚酰胺微粒子的体积分率,  $t$  为该树脂片的厚度 (m),

[数学式 2]

$$Dp(\lambda) = \frac{\nu(\lambda) \cdot T_s(\lambda) / (T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda) \cdot T_p(\lambda)) - 1}{\nu(\lambda) - 1}$$

,其中,  $\nu(\lambda)$  为偏光膜的消光比,  $T_1(\lambda)$  为偏光膜的透光率,  $T_2(\lambda)$  为使直线偏光入射至偏光膜时的最大透光率,  $T_p(\lambda)$  为不含聚酰胺微粒子的树脂片的透光率,  $T_s(\lambda)$  为于两片正交偏光状态的偏光膜间无间隙地夹有均匀分散有聚酰胺微粒子的树脂片时的透光率。

6. 一种光学膜,具有含权利要求 1 至 5 中任一项所述的聚酰胺微粒子的树脂层。

7. 如权利要求 6 所述的光学膜,其中由下述 [数学式 3] 所表示的消偏亮度  $DODP(\lambda, \theta)$  于 400 ~ 750nm 波长范围内的变异系数  $CV(\theta)$  于  $\theta = 0^\circ \sim 90^\circ$  时为 25% 以内,

[数学式 3]

$$DODP(\lambda, \theta) = \frac{T_s(\lambda, \theta)}{T_1(\lambda, 0) \cdot T_2(\lambda, 0)} \times 100 \quad (\%)$$

,其中,  $T_s(\lambda, \theta)$  是于两片偏光膜所成的角为  $\theta$  的偏光元件与测光元件之间无间隙地夹有光学膜时的透光率,  $T_1(\lambda, 0)$ 、 $T_2(\lambda, 0)$  为将自然光入射至以偏光轴所成的角为  $0^\circ$  的方式重叠的两片偏光板时的透光率。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的光学膜,其中利用由下述 [数学式 4] 及 [数学式 5] 所表示的斯托克斯参数而获得的非偏亮度 (100-V) 为 10% 以上,

[数学式 4]

$$100 - V = 100 - \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \times 100$$

其中,  $V$  为偏亮度,

[数学式 5]

$$S_0 = I_x + I_y$$

$$S_1 = I_x - I_y$$

$$S_2 = 2I_{45^\circ} - (I_x + I_y) = I_{45^\circ} - I_{135^\circ}$$

$$S_3 = 2I_R - (I_x + I_y) = I_R - I_L$$

,其中, $I_x$ 为水平直线偏光成分的强度参数, $I_y$ 为垂直直线偏光成分的强度参数, $I_{45^\circ}$ 为 $45^\circ$ 直线偏光成分的强度参数, $I_{135^\circ}$ 为 $135^\circ$ 直线偏光成分的强度参数, $I_R$ 为右旋的圆偏光成分的强度参数, $I_L$ 表示左旋的圆偏光成分的强度参数, $S_0$ 表示入射光强度的斯托克斯参数, $S_1$ 表示水平直线偏光成分的优势部分的斯托克斯参数, $S_2$ 表示 $45^\circ$ 直线偏光成分的优先部分的斯托克斯参数, $S_3$ 表示右旋的圆偏光成分的优先部分的斯托克斯参数)。

9. 一种液晶显示设备,具备光源装置、背面偏光板、液晶单元及前面偏光板,于前面偏光板的前面或背面偏光板的背面与该光源装置之间具有权利要求6至8中任一项所述的光学膜。

10. 一种聚酰胺微粒子的制造方法,通过将聚酰胺(A)与于高温下对该聚酰胺(A)发挥良溶剂作用且于低温下对该聚酰胺(A)发挥非溶剂作用的溶剂(B)加以混合并加热以制备均匀的聚酰胺溶液,其后于3分钟以内将该聚酰胺溶液与低温的溶剂(C)一面搅拌一面混合直至成为较该聚酰胺溶液的相分离温度低 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 的温度,并以保持该温度的状态下静置使聚酰胺析出。

11. 如权利要求10所述的聚酰胺微粒子的制造方法,其中,溶剂(B)为多元醇。

12. 如权利要求10或11所述的聚酰胺微粒子的制造方法,其中,聚酰胺(A)为聚酰胺6。

## 聚酰胺微粒子及其制造方法、以及使用其的光学膜及液晶显示设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种消偏旋光性优异的聚酰胺微粒子及其制造方法、以及使用其的光学膜及液晶显示设备。

### 背景技术

[0002] 近年来,液晶显示设备成为具有薄型、轻量、高画质的特征且可对抗 CRT 的显示设备,市场上销售有 Victor Color 或高精细的液晶显示器等。该等液晶显示设备的驱动原理有 TFT 方式、MIM 方式、STN 方式、TN 方式等,任一方式均使用一组偏光板使显示光呈直线偏光发出,因此到达观察者的光为直线偏光。

[0003] 然而,作为减轻因长时间使用个人计算机等的液晶显示器而产生的眼精疲劳的方法,有使用偏光镜或偏光眼镜的情况,但如上述所述,由于自液晶画面发出的光为直线偏光,故偏光镜或偏光眼镜的角度若倾斜,则光量会显著减少,此时会无法观察到图像,或左右所观察到的不同,因此非常不良。

[0004] 为避免上述情况,会考虑通过使用 1/4 波长的波片来将直线偏光转换为椭圆偏光的方法、或利用会使入射光波长产生干涉与绕射现象的云膜现象的方法,但任一者效果均未提高。

[0005] 进而提出有借助具有非晶硅构造的高分子(参照专利文献 1)、使用有具有双折射性的市售的 PET 膜、水晶板的消偏光板(参照专利文献 2)、具备含有由极短纤维构成的双折射微粒子的透光性树脂层且具有消偏光能力的光学积层体(参照专利文献 3)等而将直线偏光转换为非偏光,但任一者均不实用。

[0006] 因此,提出有含有由具有球晶构造的结晶性高分子构成的微粒子的滤光片,该微粒子是通过将由聚酰胺与其溶剂构成的溶液、聚酰胺的非溶剂、及水混合而于短时间内形成均匀的溶液后,通过将聚合物析出而使其粒子化而成(参照专利文献 4)。

[0007] 又,制造此种微粒子的方法,于专利文献 5 中揭示有:通过将由聚酰胺与其溶剂构成的溶液、聚酰胺的非溶剂、及水混合而于短时间内形成均匀的溶液后,通过将聚合物析出而获得的聚酰胺粒子的制造方法。又,于专利文献 6 至 8 中揭示有:通过使作为结晶性高分子的聚酰胺溶解于高温的乙二醇等溶剂中并将该溶液冷却而获得聚酰胺的微粒子的温度诱导相分离法。

[0008] 再者,提出有使用由球晶构造的高分子构成的配向膜的液晶显示设备(参照专利文献 9),其是为了扩大视角而配置于偏光板与液晶层之间的,其目的与本发明的消偏光膜不同。又,于使用具有球晶构造的高分子膜作为消偏光膜而尝试将直线偏光转换为非偏光的情形时,于形成膜时产生的应变残留于成型后的膜上而表现折射率各向异性,从而无法获得可将直线偏光均匀地转换为与自然光相同的非偏光的消偏光膜。

[0009] 又,近年来对于构成液晶显示设备的背光源的各构件,形成了采用高穿透率的材料等抑制光的损失而提升光利用效率的方法。然而,导入至液晶元件部的偏光膜通常由碘

系或二色性色素构成,故而产生如下问题:虽然自然光中的 50% 透过,但 50% 被吸收,光的利用效率较低,画面变暗。

[0010] 因此提出有:将自然光所含的偏光成分分离而仅使一成分透过,同时使另一成分反射并将反射光再利用,据此提升光的利用效率的各种方法。

[0011] 于专利文献 10 中揭示有将多层折射率彼此不同的延伸膜积层而成的反射偏光元件显示器。据此,来自背光的光在透过棱镜片后会入射至亮度提升膜。亮度提升膜由下部扩散膜、反射偏光元件层(DBEF 层)及上部扩散膜层构成,于反射偏光元件层,穿透入射光的第一偏光方向的成分且以高效率反射与第一偏光方向成直角的第二偏光方向的成分。反射的第二偏光成分通过利用光学模腔中的光的散射与反射使第一成分与第二成分均等地无规则化,可再次透过偏光元件而使光再利用化,据此可提升液晶显示器的亮度。除此以外于专利文献 11 至 13 等中亦揭示有以相同的方法将反射的偏光成分再利用的液晶显示设备。

[0012] 然而,仅利用光的散射或反射不易使该等第二偏光成分无规则化,必须反复进行散射与反射,因此效率较低。又,通过使用  $\lambda/4$  波片进行圆偏光化,可高效率地使第一成分与第二成分均等化,但  $\lambda/4$  波片于可见光区域存在波长相关性,因此产生由特定波长的光的透过性导致的着色的问题。为避免该等问题而设想使用宽带带的  $\lambda/4$  波片,但目前较昂贵,现实中无法安装。

[0013] 又,于上述专利文献 4 中揭示有使用聚酰胺多孔质微粒子的具有消偏光功能的滤光片。于该文献中,通过控制聚酰胺粒子与黏合剂树脂的折射率差,亦可赋予光扩散性。

[0014] 专利文献 1:日本特开 2003-185821 号公报;

[0015] 专利文献 2:日本特开平 10-10522 号公报;

[0016] 专利文献 3:日本特开 2010-091655 号公报;

[0017] 专利文献 4:国际公开第 2007/119592 号;

[0018] 专利文献 5:日本特开 2007-204767 号公报;

[0019] 专利文献 6:日本特开平 8-12765 号公报;

[0020] 专利文献 7:美国专利 2639278 号;

[0021] 专利文献 8:日本特开 2006-328173 号公报;

[0022] 专利文献 9:日本特开平 6-308496 号公报;

[0023] 专利文献 10:日本特开 2004-004699 号公报;

[0024] 专利文献 11:日本特开 2000-221507 号公报;

[0025] 专利文献 12:日本特开 2001-188126 号公报;

[0026] 专利文献 13:日本特开平 04-184429 号公报。

## 发明内容

[0027] 在以上的背景技术中,专利文献 4 所记载的滤光片虽确认有将直线偏光转换为接近自然光的非偏光的消偏光能力,但在配向成正交偏光(crossnicol)的偏光板中夹有该膜后的透光率于 550nm 的波长下为 10% 以下,该转换效率在实用上无法满足。

[0028] 因此本发明的目的在于提供一种聚酰胺微粒子及其制造方法、以及使用其的光学膜及液晶显示设备,该聚酰胺微粒子可高效率且不附带色调变化地将经偏光的光转换为接

近自然光的非偏光,进而亦具有使光源的光均匀地进行光扩散的效果。

[0029] 本发明的发明人为达成以上的目的进行了潜心研究,结果发现:通过使用具有球晶构造且微晶尺寸及结晶度经过调整的聚酰胺微粒子,可获得可高效率且不附带色调变化地将经偏光的光转换为接近自然光的非偏光,进而亦具有使光源的光均匀地进行光扩散的效果的光学膜及液晶显示设备,从而达成本发明。即,本发明涉及一种聚酰胺微粒子,其由广角 X 射线绕射而测得的微晶尺寸为 12nm 以上,由 DSC 而测得的结晶度为 50% 以上,且该聚酰胺微粒子由球晶构造构成。

[0030] 又,本发明涉及一种光学膜,其具有包含上述聚酰胺微粒子的树脂层。

[0031] 进而,本发明涉及一种液晶显示设备,其具备光源装置、背面偏光板、液晶单元及前面偏光板,在前面偏光板的前面或背面偏光板的背面与上述光源装置之间具有上述光学膜。

[0032] 又,本发明涉及一种聚酰胺微粒子的制造方法:通过将聚酰胺(A)与于高温下对该聚酰胺(A)发挥良溶剂作用且于低温下对该聚酰胺(A)发挥非溶剂作用的溶剂(B)加以混合并加热以制备均匀的聚酰胺溶液,其后于 3 分钟以内将该聚酰胺溶液与低温的溶剂(C)一面搅拌一面混合直至成为较该聚酰胺溶液的相分离温度低 20 ~ 80℃ 的温度,并以保持该温度的状态下静置使聚酰胺析出。

[0033] 如上所述,根据本发明,可提供可高效率且不附带色调变化地将经偏光的光转换为接近自然光的非偏光,进而亦具有使光源的光均匀地进行光扩散的效果的聚酰胺微粒子及其制造方法、以及使用其的光学膜及液晶显示设备。

#### 附图说明

[0034] 图 1 表示本发明的液晶显示设备(背光源部)的构成的分解图,其中(a)图为无反射偏光元件层(DBEF),(b)图为有反射偏光元件层(DBEF)。(c)图为有反射偏光元件层(线栅型);

[0035] 图 2 表示本发明的液晶显示设备(液晶单元上部)的构成的分解图,(a)图中 A 为抗反射层,(b)图中 A 安装于抗反射层与偏光板之间,(c)图中 A 安装于偏光板内部;

[0036] 图 3 是膜的透光强度测定装置的概略图;

[0037] 图 4 是由实施例 1 获得的聚酰胺微粒子的电子显微镜照片;

[0038] 图 5 是由实施例 1、3 及比较例 1、3 制成的光学膜的消偏光能力的评价结果;

[0039] 图 6 是由比较例 1 获得的聚酰胺微粒子的电子显微镜照片;

[0040] 图 7 是由实施例 3 获得的聚酰胺微粒子的电子显微镜照片;

[0041] 图 8 是实施例 10 所使用的聚酰胺微粒子的扫描式电子显微镜照片;

[0042] 图 9 是比较例 6 所使用的聚酰胺微粒子的扫描式电子显微镜照片;

[0043] 图 10 表示由实施例 11 及比较例 7 各自制成的光学膜及 1/4 相位差板(比较例 8)的透光率的波长相关性的图表;

[0044] 图 11 是实施例 14 及比较例 11 的光学膜的透光强度的测定结果。

[0045] 【主要元件符号说明】

[0046] 1 光扩散膜

[0047] 2 光源

[0048]	3	反射板
[0049]	4	导光板
[0050]	5	棱镜片
[0051]	6	偏光膜
[0052]	7	液晶元件部
[0053]	11	亮度提升膜
[0054]	12	反射偏光元件层 (DBEE 层)
[0055]	13	反射偏光元件层 (线栅型)
[0056]	14	背光模块
[0057]	15	抗反射层 (AG 或 AR)
[0058]	A	本发明的光学膜

### 具体实施方式

[0059] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。

[0060] 本发明涉及一种聚酰胺微粒子,其具有聚酰胺等结晶性树脂所特有的结晶构造即球状或大致球状的球晶构造、于部分缺损的一侧具有凸起且于相反侧具有缺损部的球晶构造(C 形状、弯玉状)、或进而缺损的接近轴晶的球晶构造(哑铃状),且由特定的微晶尺寸与结晶度构成且结晶性高。又,本发明的聚酰胺微粒子较佳为具有多孔质构造,粒径及粒子形状相对一致的,具有高于先前的聚酰胺微粒子的消偏光能力。因此,该等微粒子可用作液晶显示器显示用光学滤光片或朝向背光源的高性能的偏光消除扩散材料。

[0061] 关于本发明的聚酰胺微粒子,对上述球晶构造利用扫描式或穿透式电子显微镜观察粒子的剖面,可判断聚酰胺的纤维是否自中心核附近成长为放射状。又,本发明的聚酰胺微粒子是单个粒子本身于整体或局部具有作为结晶性高分子所特有的结晶构造的球状或大致球状的球晶构造、部分缺损的球晶构造(C 形状、弯玉状)、或进而缺损的轴晶性球晶构造(哑铃状)。借助具有上述球晶构造而使消偏光能力升高,故而较佳。又,亦可为将该等各种构造的粒子混合而成的粒子。所谓“单个粒子本身于整体或局部的球晶构造”,是指聚酰胺纤维自单独一个粒子的中心附近的单个或复数个核心成长为三维等比或放射状而形成的结晶性高分子所特有的构造,所谓局部,是指粒子具有该等构造的一部分。

[0062] 本发明的聚酰胺微粒子由 DSC 测得的结晶度为 50% 以上。关于聚酰胺的结晶度,有由 X 射线折射而求出的方法、由 DSC 测定法而求出的方法、根据密度而求出的方法,但较佳为由 DSC 测定法而求出的方法。通常,从熔融物结晶化而得的聚酰胺的结晶度较高,最高为 30% 左右。若结晶度较低,则将直线偏光转换为非偏光的能力下降,因此欠佳。

[0063] 关于本发明的聚酰胺微粒子,由广角 X 射线绕射求出的微晶尺寸为 12nm( 纳米 ) 以上。微晶尺寸越大,消偏旋光性越高。另一方面,若未达 12nm,则存在消偏光能力下降的倾向。

[0064] 本发明的聚酰胺微粒子的等球个数平均粒径(以下,存在仅简称为个数平均粒径的情况)较佳为 1.0 ~ 50  $\mu\text{m}$ ,更佳为 1.0 ~ 30  $\mu\text{m}$ 。若个数平均粒径小于 1.0  $\mu\text{m}$ ,则二次凝聚力较强,操作性变差。又,若大于 50  $\mu\text{m}$ ,则在电子材料用途中作为光功能粒子进行操作

时,含有粒子的光学材料的膜厚变厚,故而变得难以薄型化,因此欠佳。

[0065] 本发明的聚酰胺微粒子较佳为具有多孔质构造。借助多孔质构造而存在多重散射效果增大,消偏光能力升高的倾向。

[0066] 本发明的聚酰胺微粒子的 BET 比表面积为  $0.1 \sim 80\text{m}^2/\text{g}$ , 较佳为  $3 \sim 75\text{m}^2/\text{g}$ , 更佳为  $5 \sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0067] 若比表面积低于  $0.1\text{m}^2/\text{g}$ , 则所得的多孔质粉体的多孔质性下降。又, 若大于  $80\text{m}^2/\text{g}$ , 则变得易凝聚。

[0068] 本发明的聚酰胺微粒子的平均细孔径较佳为  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , 更佳为  $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 。于平均细孔径小于  $0.01 \mu\text{m}$  的情形时, 多孔质性下降。于大于  $0.5 \mu\text{m}$  的情形时, 存在所得的粒子的机械强度下降的情况。

[0069] 本发明的聚酰胺微粒子的多孔度指数 (RI) 较佳为  $5 \sim 100$ 。此处所谓多孔度指数 (RI), 定义为以多孔质的球状粒子的比表面积相对于相同直径的平滑的球状粒子的比表面积的比。

[0070] 若多孔度指数小于 5, 则多孔质粒子的承载功能或吸附功能较差, 故而欠佳。若多孔度大于 100, 则难以作为粉体进行操作。

[0071] 本发明的聚酰胺微粒子的熔点较佳为  $110 \sim 320^\circ\text{C}$ , 更佳为  $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 。若熔点变得低于  $110^\circ\text{C}$ , 则存在光学用途的热稳定性降低的倾向。

[0072] 本发明的聚酰胺微粒子于粒径分布中, 体积平均粒径 (或体积基准平均粒径) 相对于个数平均粒径 (或数基准平均粒径) 的比较佳为  $1 \sim 2.5$ , 更佳为  $1 \sim 2.0$ , 尤佳为  $1 \sim 1.5$ 。若体积平均粒径相对于个数平均粒径的比 (粒度分布指数 PDI) 大于 2.5, 则作为粉体的操作变差。

[0073] 本发明的聚酰胺微粒子对于波长为 550nm 的光的由下述数学式 1 及数学式 2 定义的消偏系数  $Dpc(\lambda)$  较佳为 1.5/m 以上, 更佳为 2.0/m 以上, 尤佳为 2.3/m 以上。若消偏系数未达 1.5/m, 则必须于光学膜中调配大量粒子, 从而产生膜厚增加、雾度上升等问题, 因此欠佳。

[0074] [数学式 1]

$$[0075] \quad Dpc(\lambda) = \frac{Dp(\lambda)}{\phi_p \cdot t} \quad (/m)$$

[0076] (其中,  $\phi_p$  为均匀地分散有聚酰胺微粒子的树脂片中的聚酰胺微粒子的体积分率,  $t$  为该树脂片的厚度 (m))

[0077] [数学式 2]

$$[0078] \quad Dp(\lambda) = \frac{\nu(\lambda) \cdot T_s(\lambda) / (T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda) \cdot T_p(\lambda)) - 1}{\nu(\lambda) - 1}$$

[0079] (其中,  $\nu(\lambda)$  为偏光膜的消光比,  $T_1(\lambda)$  为偏光膜的透光率,  $T_2(\lambda)$  为使直线偏光入射至偏光膜时的最大透光率,  $T_p(\lambda)$  为不含聚酰胺微粒子的树脂片的透光率,  $T_s(\lambda)$  为于两片正交偏光状态的偏光膜间无间隙地夹有均匀分散有聚酰胺微粒子的树脂片时的透光率)。

[0080] 本发明的聚酰胺微粒子所使用的聚酰胺可列举：借助环状酰胺的开环聚合、胺基酸的缩聚合、二羧酸与二胺的缩聚合等而获得的。环状酰胺的开环聚合所使用的原料，可列举  $\epsilon$ -己内酰胺、 $\omega$ -十二内酰胺等；胺基酸的缩聚合所使用的原料，可列举  $\epsilon$ -胺基己酸、 $\omega$ -胺基十二酸、 $\omega$ -胺基十一酸等；二羧酸与二胺的缩聚合所使用的原料，可列举：草酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己二甲酸等二羧酸或该等的衍生物，与乙二胺、己二胺、1,4-环己二胺、戊二胺、癸二胺等二胺等。

[0081] 这些聚酰胺亦可进而共聚合对苯二甲酸、间苯二甲酸、间苯二甲基二胺(m-xylylenediamine)等少量芳香族成分。

[0082] 作为上述聚酰胺的具体例子，可列举：聚酰胺 6、聚酰胺 46、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 612、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 6/66、聚六亚甲基对苯二甲酰胺（聚酰胺 9T）、聚六亚甲基己二酰胺 / 聚六亚甲基对苯二甲酰胺共聚物（聚酰胺 66/6T）、聚六亚甲基对苯二甲酰胺 / 聚己酰胺共聚物（聚酰胺 6T/6）、聚六亚甲基己二酰胺 / 聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物（聚酰胺 66/6I）、聚六亚甲基间苯二甲酰胺 / 聚己酰胺共聚物（聚酰胺 6I/6）、聚十二酰胺 / 聚六亚甲基对苯二甲酰胺共聚物（聚酰胺 12/6T）、聚六亚甲基己二酰胺 / 聚六亚甲基对苯二甲酰胺 / 聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物（聚酰胺 66/6T/6I）、聚六亚甲基对苯二甲酰胺 / 聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物（聚酰胺 6T/6I）、聚六亚甲基对苯二甲酰胺 / 聚(2-甲基五亚甲基对苯二甲酰胺)共聚物（聚酰胺 6T/M5T）、聚苯二甲己二酰胺(polyxylyleneadipamide)（聚酰胺 MXD6）、以及该等的混合物及共聚合树脂。于该等中，较佳为聚酰胺 6、聚酰胺 46、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 612、聚酰胺 11、聚酰胺 12 或聚酰胺 6/66 共聚合树脂，就材料的操作性的观点而言，尤佳为聚酰胺 6。

[0083] 上述聚酰胺的分子量较佳为 1000 ~ 100000，更佳为 2000 ~ 50000，尤佳为 3000 ~ 30000。若聚酰胺的分子量过小，则多孔质微粒子的形成条件的范围变窄，变得难以制造。又，若聚酰胺的分子量过大，则于制造时易产生一次凝聚体，因此欠佳。

[0084] 本发明的聚酰胺微粒子是通过利用由温度诱导产生的相分离的方法而制造。例如，将用作原料的聚酰胺(A)与溶剂(B)混合，其后升温，而制成均匀的聚酰胺溶液，为将聚酰胺溶液整体快速且均匀地冷却至特定温度，可于特定时间内一面搅拌一面添加低温的溶剂(C)，其后静置，而进行制造。此时最重要的是：将两种溶液于尽可能短的时间内搅拌混合，于析出(白浊)开始前使其均匀化，停止搅拌并于静置条件下进行析出。

[0085] 以下，对可制造本发明的聚酰胺微粒子的树脂微粒子的制造方法进行说明。

[0086] 上述树脂微粒子的制造方法是通过将以聚酰胺为代表的结晶性树脂(A)与于高温下对该树脂发挥良溶剂作用且于低温下对该树脂发挥非溶剂作用的溶剂(B)加以混合并加热以制备均匀的结晶性树脂溶液，其后通过于特定时间内将该树脂溶液与低温的溶剂(C)一面搅拌一面混合而将树脂溶液整体均匀且快速地冷却至特定温度，保持该温度并静置而使树脂析出的方法。于为使用本方法的粒子的情形时，作为下述后续处理，无需于玻璃转移温度以上、熔点以下的温度下，于 100Torr 以下的减压下进行适当时间的退火的方法。然而，通过实施该方法，可期待进而提升性能。

[0087] 上述制造方法与先前的通过添加溶剂的相分离法或通过以一定速度使温度冷却的相分离法不同，由于在高温的结晶性树脂溶液中添加、搅拌、混合低温的非溶剂而使其均匀，故而系内的温度于非常短的时间内变得均匀。因此，从温度已下降的均匀结晶性树脂溶

液中析出是从过度饱和状态的溶液温度于系内为均匀状态时开始进行,故而系内各处几乎同时进行核生成及核成长。通过利用混合溶液的温度及结晶性树脂浓度控制该核生成及核成长速度,而获得具有作为结晶性树脂所特有的结晶构造的球状或大致球状的球晶构造、部分缺损的球晶构造(C型状、弯玉状)、或进而缺损的接近轴晶的球晶构造(哑铃状),且由特定的微晶尺寸与结晶度构成的结晶性较高的粒子。

[0088] 根据上述制造方法,聚酰胺以外的结晶性树脂亦可制造结晶度较高的微粒子。可使用的结晶性树脂(A)只要是可通过自熔融状态的结晶化而获得球晶构造的,则无特别限定,可列举聚烷、聚酰胺、聚醚、聚酰亚胺、液晶聚合物等。具体而言可列举:聚乙烯、同排聚丙烯(isotactic polypropylene)、间规聚丙烯(syndiotactic polypropylene)、聚丁烯-1、聚4甲基戊烯等聚烯烃类或结晶性乙烯、丙烯共聚物,聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯等聚酯类,间规聚苯乙烯、等规聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、全芳香族聚酰胺、全芳香族聚酯,聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等氟树脂,聚丁二酸乙二酯、聚丁二酸丁二酯等脂肪族聚酯,聚乳酸、聚乙烯醇、聚缩醛、聚醚腈等。

[0089] 上述制造方法所使用的溶剂(B)较佳为于低温区域对结晶性树脂(A)发挥非溶剂作用且于高温例如溶剂的沸点以下的温度区域对结晶性树脂(A)发挥良溶剂作用的溶剂。

[0090] 于结晶性树脂(A)为聚酰胺的情形时,于高温下对聚酰胺发挥良溶剂作用且于低温下对聚酰胺发挥非溶剂作用的溶剂(B)可列举多元醇或环状酰胺。多元醇具体可列举:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油、丙二醇、二丙二醇、1,5-戊二醇、己二醇等。该等亦可混合使用。作为环状酰胺,可列举构成其环的碳数为4~18。具体而言可列举:2-吡咯啉酮、哌啉酮、N-甲基吡咯啉酮、 $\epsilon$ -己内酰胺、N-甲基己内酰胺、 $\omega$ -十二内酰胺等。又,亦可于亚烷基环(cycloalkylidene ring)上具有不会阻碍反应的取代基,该取代基例如可列举:甲基、乙基、环己烷基等非环状或环状烷基,乙烯基、环己烯基等非环状或环状烯基,苯基等芳基,甲氧基等烷氧基,甲氧基羰基等烷氧基羰基,氯基等卤基。较佳为无取代的2-吡咯啉酮、 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0091] 为促进结晶性树脂(A)于上述溶剂中溶解,亦可添加用以降低溶解温度的添加剂。例如于结晶性树脂(A)为聚酰胺的情形时,无机盐添加剂可列举氯化钙、氯化锂等。只要为金属离子作用于聚酰胺的氢键部并促进溶解的无机盐,则无上述限定。

[0092] 溶解结晶性树脂(A)的加热温度较佳为与该树脂于溶剂(B)中开始溶解的温度(以下亦存在记作「相分离温度」的情况)相比高 $10^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ 以上的温度。又,于溶解时,若利用氮气等惰性气体将系内密闭而进行溶解,则树脂劣化较少,因此较佳。

[0093] 树脂溶液中的结晶性树脂(A)的浓度较佳为0.1~30重量%。若低于0.1重量%,则粒子的生产性降低。若高于30重量%,则有于溶液中残留一部分未溶解的树脂之虞,存在无法获得均匀的粒子的情况,故而欠佳。

[0094] 于上述制造方法中,通过将均匀的树脂溶液与至少于低温下发挥结晶性树脂(A)的非溶剂作用的低温的溶剂(C)混合而将树脂溶液整体均匀且快速地冷却至特定温度。此处可使用的溶剂(C)只要至少为于低温下对结晶性树脂(A)发挥非溶剂作用且与溶剂(B)的相溶性较高的即可,较佳为由与溶剂(B)相同的成分构成,或者于为混合液的情形时,为相同的组成。于为不同成分或组成的情形时,于回收粒子后进行溶剂的再利用时,存在因分别回收等而费时费力的情况。

[0095] 作为本发明可使用的上述溶剂 (C), 例如于结晶性树脂 (A) 为聚酰胺的情形时, 可列举与溶剂 (B) 相同的多元醇及该等的混合物。具体而言可列举: 乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油、丙二醇、二丙二醇、1,5-戊二醇、己二醇等。该等亦可混合使用。

[0096] 将树脂溶液冷却的温度较佳为较相分离温度低 20 ~ 80℃ 的温度, 更佳为低 30 ~ 70℃ 的温度, 最佳为低 40 ~ 60℃ 的温度。冷却的温度相距相分离温度未达 20℃ 的情形时, 过度饱和度较低, 故而自树脂开始析出直至终止会耗费大量时间, 且会获得块状析出物或粒子的凝聚体, 因此欠佳。又, 于低于 80℃ 的情形时, 在两种溶液经均匀搅拌混合前会因局部的温度降低造成树脂开始析出, 而获得不均匀的粒子或凝聚体, 因此欠佳。

[0097] 用于冷却的溶剂 (C) 的温度与添加量是由冷却的树脂溶液的温度及容量而决定。树脂溶液与用于冷却的溶剂 (C) 的温度差较佳为设为 150℃ 以内。若温度差大于 150℃, 则于添加溶剂 (C) 的过程中树脂即开始析出并产生凝聚等, 故而欠佳。又, 将两种溶液混合后的最终的树脂浓度较佳为成为 20 重量% 以下, 更佳为成为 15 重量% 以下。若析出时的树脂浓度过高, 则有粒子凝聚之虞, 于更差的情形时, 有溶液固化之虞, 故而欠佳。

[0098] 高温的树脂溶液与低温的溶剂 (C) 的混合可于高温的树脂溶液中添加低温的溶剂 (C), 亦可于低温的溶剂 (C) 中投入高温的树脂溶液, 较佳为进行搅拌直至两种溶液成为均匀。搅拌时间较佳为 3 分钟以内, 更佳为 2 分钟以内, 最佳为 1 分钟以内。两种溶液是否充分混合可通过是否观察到由两种溶液的折射率的差引起的浓度变化、或混合液的温度是否固定于  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内而判断。

[0099] 搅拌只要为通常惯用的搅拌翼则形状或装置等无特别限定。又, 搅拌翼的旋转数只要混合溶液于短时间内均匀化, 则无特别限定。又, 若具有挡板 (baffle) 等进而提升搅拌效果的设备, 则可于更短时间内均匀混合, 因此较佳。

[0100] 于两种溶液变得均匀后, 较佳为停止搅拌并静置。树脂开始析出后, 若继续搅拌, 则所得的粒子的形状为不完全的形状, 且分散、产生凝聚、或粒度分布扩大, 故而欠佳。由于具备挡板而使搅拌停止后的液体的流速于短时间内停止, 因此较佳。静置时间较佳为于析出结束后保持一段时间, 具体而言较佳为 5 分钟 ~ 240 分钟, 更佳为 10 分钟 ~ 120 分钟。

[0101] 又, 冷却至特定温度后, 较佳为保持该温度并使聚酰胺析出。若冷却的聚酰胺溶液的温度改变, 则存在产生块状析出物或粒子的凝聚体、或者粒度分布扩大的情况, 故而欠佳。

[0102] 又, 亦可通过自二流体喷嘴喷射来搅拌两种溶液, 并将喷射的液体保存于特定的保温容器中, 而使其粒子化。进而, 亦可使经喷射的溶液于保温于特定温度的管内于层流下析出。

[0103] 生成的树脂微粒子为了通过倾析法、过滤或离心分离等方法进行固液分离而去除附着于表面的溶剂 (B)、(C), 而于常温附近利用树脂的非溶剂即与溶剂 (B)、(C) 的亲水性较高且黏度较低的溶剂进行清洗。例如, 于结晶性树脂 (A) 为聚酰胺粒子的情形时, 作为该等溶剂, 可列举: 甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等碳原子数为 1 ~ 3 的一元脂肪族醇, 丙酮、甲基乙基酮等脂肪族酮, 苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮等芳香族酮, 甲苯、二甲苯等芳香族烃, 庚烷、己烷、辛烷、正癸烷等脂肪族烃, 或水。

[0104] 分离、清洗的树脂微粒子最后可经由干燥步骤而形成干燥粉体。干燥方法可使用

真空干燥、恒温干燥、喷雾干燥、冷冻干燥、流动槽干燥等通用的粉体干燥方法。于为通过上述制造方法而制造的本发明的聚酰胺微粒子的情形时,无需进行下述后续处理,但通过实施下述后续处理,可期待进而提升性能,故而于该干燥步骤中,亦可实施例如于玻璃转移温度以上熔点以下的温度下于 100Torr 以下的减压下进行适当时间的退火的后续处理。

[0105] 又,本发明的聚酰胺微粒子除上述以外,亦可通过实施对利用如下方法制成的微粒子提升微晶尺寸或结晶度的后续处理而制成:例如一面使聚酰胺的单体于非溶剂中聚合一面使其粒子化的方法、于聚酰胺溶液中添加非溶剂而使其粒子化的方法、利用喷雾干燥机对聚酰胺溶液进行喷雾干燥的方法、使聚酰胺于高温下溶液化后冷却溶液本身的方法等公知的方法。

[0106] 作为对利用上述公知的方法制成的微粒子提升微晶尺寸或结晶度的后续处理方法,可列举于作为对象的聚酰胺的玻璃转移温度以上熔点以下的温度下,于 100Torr 以下的减压下进行适当时间的退火的方法。若为未达玻璃转移温度的退火温度,则聚酰胺分子链缺乏易动性,故而欠佳。若为超过熔点的退火温度,则有粒子中的聚酰胺熔解之虞,故而欠佳。

[0107] 又,若未于 100Torr 以下的减压下,则聚酰胺氧化劣化而引起分解、黄色化等,故而欠佳。退火时间根据退火温度而不同,通常为 1 小时~100 小时左右。

[0108] 继而,对本发明的光学膜进行说明。

[0109] 本发明的光学膜含有以上述方式制造的聚酰胺微粒子。作为光学膜的代表性态样,可列举:(a) 将使用透明性树脂作为黏合剂树脂并使粒子分散于透明性树脂中而成者成形为板状或膜状的态样、(b) 将粒子与黏合剂树脂一起作为涂膜形成于基板上的态样、(c) 以黏合剂树脂作为接着剂将粒子接着于基板上的态样、(d) 于上下基板间夹有由黏合剂树脂与粒子构成的黏着层的态样等。其中,较佳为如 (b) 或 (c) 般将含有粒子的树脂层形成于透明基板上的光学膜。

[0110] 于上述 (a) 的态样中,作为使粒子分散的透明性树脂,可列举甲基丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、含环状的聚烯烃树脂等。于提高光扩散性的情形时,透明性树脂较佳为折射率与(多孔质)粒子不同的材料,于抑制光散射的情形时,透明性树脂较佳为与(多孔质)粒子同种类的材料或折射率接近的材料。又,为了利用表面的凹凸来调整光扩散性,进而亦可仅面涂有黏合剂树脂。粒子的调配比率相对于透明性树脂与粒子的合计,较佳为 0.1~60 重量%。

[0111] 又,于将包含上述 (b) 的态样的粒子的涂膜形成于透明性基板上的情形时,使用如下方法:将粒子混合分散于透明性树脂(透明性涂料)中,利用喷雾法、浸渍法、淋幕法、辊涂法、印刷法等手段涂布于透明性基板的表面,并利用紫外线照射或加热使其硬化的方法。作为透明性涂料所使用的黏合剂,可使用丙烯酸系树脂、聚酯系树脂,聚胺基甲酸酯系树脂等。

[0112] 透明性基板可使用甲基丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、含环状的聚烯烃树脂、纤维素系热塑性树脂等透明性树脂板,除此以外亦可采用如玻璃板的无机质透明板。其中即便为双折射性较大的聚对苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯基板,亦无问题。

[0113] 为了形成光学膜,亦可如上述 (c) 的态样般利用黏合剂树脂(公知的接着剂等)

将粒子直接接着于透明性基板上。

[0114] 关于本发明的光学膜,由下述数学式 3 所示的式表示的消偏亮度  $DODP(\lambda, \theta)$  于  $400 \sim 750\text{nm}$  波长范围内的变异系数  $CV(\theta)$  于  $\theta = 0^\circ \sim 90^\circ$  时较佳为 25% 以内,更佳为 20% 以内,尤佳为 15% 以内。若变异系数  $CV(\theta)$  超过 25%,则于液晶画面上安装偏光元件旋转时的色调的变化增大,故而欠佳。此处  $\theta$  是两片偏光元件的偏光轴间的角度,于偏光轴平行时,  $\theta = 0^\circ$ ,于偏光轴正交偏光时,  $\theta = 90^\circ$ 。

[0115] [数学式 3]

$$[0116] \quad DODP(\lambda, \theta) = \frac{T_s(\lambda, \theta)}{T_1(\lambda, 0) \cdot T_2(\lambda, 0)} \times 100 \quad (\%)$$

[0117] (其中,  $T_s(\lambda, \theta)$  是于两片偏光膜所成的角为  $\theta$  的偏光元件与测光元件之间无间隙地夹有光学膜时的透光率,  $T_1(\lambda, 0)$ 、 $T_2(\lambda, 0)$  为将自然光入射至以偏光轴所成的角为  $0^\circ$  的方式重叠的两片偏光板时的透光率)

[0118] 进而,本发明的光学膜较佳为透光量对于直线偏光的角度相关性较少。即,于使偏光轴一致的偏光元件与测光元件之间设置该光学膜,以光轴为中心于  $0^\circ \sim 360^\circ$  的范围内旋转该光学膜时的透光量的变异系数较理想为 20% 以内。

[0119] 又,关于本发明的光学膜,根据由下述数学式 4 及数学式 5 所表示的斯托克斯参数(stokes parameter)而求出的非偏亮度  $(100-V)$  较佳为 10% 以上,更佳为 15% 以上,尤佳为 20% 以上。

[0120] [数学式 4]

$$[0121] \quad 100 - V = 100 - \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \times 100$$

[0122] (其中,  $V$  为偏亮度)

[0123] [数学式 5]

$$[0124] \quad S_0 = I_x + I_y$$

$$[0125] \quad S_1 = I_x - I_y$$

$$[0126] \quad S_2 = 2I_{45^\circ} - (I_x + I_y) = I_{45^\circ} - I_{135^\circ}$$

$$[0127] \quad S_3 = 2I_R - (I_x + I_y) = I_R - I_L$$

[0128] (其中,  $I_x$  为水平直线偏光成分的强度,  $I_y$  为垂直直线偏光成分的强度,  $I_{45^\circ}$  为  $45^\circ$  直线偏光成分的强度,  $I_{135^\circ}$  为  $135^\circ$  直线偏光成分的强度,  $I_R$  为右旋的圆偏光成分的强度,  $I_L$  表示左旋的圆偏光成分的强度,  $S_0$  表示入射光强度的斯托克斯参数,  $S_1$  表示水平直线偏光成分的优势部分的斯托克斯参数,  $S_2$  表示  $45^\circ$  直线偏光成分的优先部分的斯托克斯参数,  $S_3$  表示右旋的圆偏光成分的优先部分的斯托克斯参数)

[0129] 本发明的光学膜较理想为全光线穿透率为  $50\% \sim 99\%$ , 雾度为  $1\% \sim 99\%$  以内。

[0130] 本发明的光学膜是设想为如图 2(a) 般直接安装于液晶显示画面上的形态、如图 2(b) 般安装于显示面侧偏光板与抗反射层之间的形态、如图 2(c) 般安装于显示面侧偏光板内部的偏光层(PVA(聚乙烯醇, Polyvinylalcohols)等)与保护层(TAC(三醋酸纤维, Triacetate fibre)等)之间的形态等。根据实施形态,本发明的光学膜存在无需表面后续

加工而发挥抗反射及 / 或防眩等作用的情况。或者, 亦可用于光学膜之外侧正面贴合保护膜作为透明基材。作为所使用的透明基材, 只要透明则无特别限定, 例如可列举: 聚碳酸酯树脂、甲基丙烯酸树脂、PET (聚对苯二甲酸乙二酯, Polyethylene terephthalate) 树脂、聚苯乙烯树脂、包含环状的聚烯烃树脂、三醋酸纤维素树脂、或透明玻璃等。又, 较佳为对该等透明基材的外侧背面实施抗反射处理及 / 或防眩处理、及 / 或硬涂处理。进而, 于透明基材上黏附高分子膜的方法并无特别限定, 可使用公知的方法。

[0131] 又, 安装本发明的光学膜的液晶显示设备是设想为如图 1(a) 般光学膜于棱镜片前后一面消除偏光一面进行光扩散的形态、如图 1(b) 般于亮度提升膜下面一面消除偏光一面进行光扩散的形态、如图 1(c) 般于线栅型反射偏光元件下面一面消除偏光一面进行光扩散的形态等, 任一情况均以光源装置、背面偏光板、液晶单元、前面偏光板为基本构成。并且, 虽然根据液晶单元的机构而存在各种方式, 但至少以光源装置、偏光板、液晶单元、偏光板的顺序具有该等 4 个构成要素, 进而亦可视需要于该等 4 个构成要素之间或前后具有光学补偿板或彩色滤光片等其他构成要素。又, 任一构成要素均可众所周知的, 并无特别限定。再者, 该等构成于两处存在偏光板, 因此在本说明书中, 为区分该等而将光源装置与液晶单元之间者称为背面偏光板, 将较液晶单元更朝前的前面的称为前面偏光板。

[0132] 本发明的光学膜可配置于较前面偏光板更朝前的前面。再者, 液晶显示设备根据该方式可于较液晶单元更朝前的前面配置光学补偿板或彩色滤光片等。于使用彩色滤光片的情形时, 光学膜可配置于较该彩色滤光片更朝前的前侧。于使用光学补偿板的情形时, 光学膜亦可配置于该光学补偿板的前侧或后侧的任一侧。

[0133] 又, 本发明的光学膜可配置于光源装置与背面偏光板之间。液晶显示设备是根据该方式而于较液晶单元更后方的背面配置扩散膜等。于使用扩散膜等的情形时, 光学膜亦可配置于该扩散膜的前面或后侧的任一侧。

[0134] 本发明的光学膜可以高效率将经偏光的光转换为波长的变化或色调的变化极少且接近自然光的非偏光。因此, 通过将本发明的光学膜安装于液晶电视、计算机或移动电话的液晶显示器等液晶显示设备上, 可将自该等发出的直线偏光转换为非偏光, 因此即便于使用偏光眼镜的情形时, 亦可无不适感地消除暗视野。又, 即便于单独使用的情形时, 亦可使光稳定地分散, 故而可减轻眼疲劳。又, 通过调整粒子与树脂黏合剂间的折射率差、或于膜表面赋予由粒子产生的凹凸, 亦可赋予防止荧光灯射入等的抗反射功能。

[0135] 又, 本发明的光学膜具有光扩散效果, 并且由于容易地使来自反射偏光元件的反射偏光成分无规则化, 从而以高效率使反射偏光元件的透过偏光成分增幅。因此, 通过将本发明的光学膜用于液晶显示设备等, 可增加透过液晶元件部的偏光成分, 可谋求亮度的提升。

[0136] 又, 即便因光源或棱镜片等的影响而导致自光源装置发出的光成分包含偏光成分的情形时, 亦可降低由扩散片的基板的双折射产生的亮度不均的影响。

[0137] 实施例

[0138] 以下, 根据实施例对本发明进行具体地说明, 但本发明并不限于该等实施例。又, 聚酰胺微粒子的结晶度、微晶尺寸、平均粒径、比表面积、平均细孔径、孔洞率、多孔质度、球晶构造、消偏光能力、以及光学膜的消偏亮度、全光线穿透率 (T)、雾度 (H)、透光量等的测定是以如下方式进行。

[0139] (聚酰胺微粒子的结晶度)

[0140] 结晶度是由 DSC(差式扫描量热计)进行测定。具体而言,根据下述结晶熔解热与已知的聚酰胺的结晶熔解热量之比(下述数学式 6 所示)而求出:于 40ml/min 的流速的氮气气流中,以 10℃/min 的升温速度,根据 120 ~ 230℃ 的温度范围的吸热峰值的面积而求出的结晶熔解热。再者,聚酰胺 6 的熔解热是根据 R. Vieweg 等人、kunststoffeIV polyamide、218 页、Carl Hanger Verlag、1966 年的记载而设为 45cal/g。

[0141] [数学式 6]

$$[0142] \quad x = \Delta H_{\text{obs}} / \Delta H_m \times 100$$

[0143] (其中, x 为结晶度(%),  $\Delta H_{\text{obs}}$  为样品的熔解热(cal/g),  $\Delta H_m$  为聚酰胺的熔解热(cal/g))

[0144] (聚酰胺微粒子的微晶尺寸)

[0145] 利用 Rigaku 公司制造的 RINT2500 型旋转阴极型 X 射线绕射装置,使用 CuK $\alpha$  射线,于管电压为 40kV、管电流为 130mA、扫描速度为 10°/min、夹缝条件为 DS(发散夹缝, Divergence Slit)/SS(散射夹缝, Scattering Slit)/RS(受光夹缝, Receiving Slit) = 0.5°/0.5°/0.15mm 的条件下,于 15 ~ 40° 的扫描范围内获得绕射图案。根据所得的绕射图案并通过下述数学式 7 所示的 Scherrer 之式而算出将 Scherrer 常数 K 设为 1 的情形时的微晶尺寸 D。

[0146] [数学式 7]

$$[0147] \quad D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

[0148] (其中,  $\lambda$  为测定波长,  $\beta$  为半宽值,  $\theta$  为绕射峰值位置, K 为 Scherrer 常数,又,于绕射峰值有复数个的情形时,对各峰值算出微晶尺寸,并将其平均值设为微晶尺寸)

[0149] (聚酰胺微粒子的平均粒径)

[0150] 平均粒径及粒径分布是利用库尔特计数器对 100,000 个微粒子的平均值进行测定。个数平均粒径 ( $D_n$ ) 是由下述数学式 8 所表示,体积平均粒径 ( $D_v$ ) 是由下述数学式 9 所表示,粒径分布指数 (PDI) 是由下述数学式 10 所表示

[0151] [数学式 8]

$$[0152] \quad D_n = \sum_{i=1}^n X_i / n$$

[0153] (其中,  $X_i$  为各粒径, n 为测常数)

[0154] [数学式 9]

$$[0155] \quad D_v = \sum_{i=1}^n X_i^4 / \sum_{i=1}^n X_i^3$$

[0156] (其中,  $X_i$  为各粒径, n 为测常数)

[0157] [数学式 10]

$$[0158] \quad \text{PDI} = D_v / D_n$$

[0159] (聚酰胺微粒子的比表面积)

[0160] 比表面积是通过利用氮吸附的 BET(布厄特, Brunauer-Emmett-Tellern) 法进行 3

处测定。

[0161] (聚酰胺微粒子的平均细孔径、孔洞率)

[0162] 平均细孔径是通过水银孔洞计进行测定。测定范围是于  $0.0036 \sim 14 \mu\text{m}$  的范围内求出平均细孔径。聚酰胺多孔质微粒子的孔洞率  $P$  (porosity) 表示 1 个粒子中的聚酰胺的体积与空间体积的比率 (由下述数学式 11 所表示)。即,若设为粒子内累积细孔容积 ( $P_1$ ),则由下述数学式 12 所表示。

[0163] [数学式 11]

$$[0164] \quad P = V_p / (V_p + V_s)$$

[0165] (其中,  $V_p$  为粒子内孔洞体积、 $V_s$  为粒子内聚合物体积)

[0166] [数学式 12]

$$[0167] \quad P = P_1 / (P_1 + (1/\rho)) \times 100$$

[0168] (其中,  $P_1$  为粒子内累积细孔容积,  $\rho$  为聚酰胺的密度)

[0169] 根据累积细孔容积相对于细孔径的图而算出粒子内累积细孔容积,根据下述数学式 13 算出粒子内孔洞率。此时,聚酰胺微粒子的密度  $\rho$  是根据由 DSC 求出的结晶度  $X$  与结晶密度  $\rho_c$ 、非晶密度  $\rho_a$  而求出。此处,聚酰胺 6 的结晶密度 ( $\rho_c$ ) 设为  $1.23\text{cm}^3/\text{g}$ ,非晶密度 ( $\rho_a$ ) 设为  $1.09\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0170] [数学式 13]

$$[0171] \quad \rho = x \cdot \rho_c + (1-x) \cdot \rho_a$$

[0172] (聚酰胺微粒子的多孔质度)

[0173] 聚酰胺微粒子的多孔质度 (RI) 可由假设为同一粒径且球状微粒子时的比表面积值  $Sp_0$  与为多孔质微粒子的情形时的 BET 比表面积  $Sp$  的比表示,根据下述数学式 14 及 15 所求出。

[0174] [数学式 14]

$$[0175] \quad RI = Sp/Sp_0$$

[0176] [数学式 15]

$$[0177] \quad Sp_0 = 6/d/\rho$$

[0178] (其中,  $d$  为粒子的直径,  $\rho$  为密度)

[0179] (聚酰胺微粒子的球晶构造)

[0180] 判断粒子是否具有球状或大致球状的球晶构造、部分缺损的球晶构造 (C 型状、弯玉状)、或进而缺损的轴晶性球晶构造 (哑铃状) 是利用扫描式或穿透式电子显微镜对粒子的剖面进行观察,通过聚酰胺的纤维是否自中心核附近成长为放射状而确认。又,于利用偏光显微镜观察粒子时,即便使偏光元件与测光元件正交偏光,亦通过粒子是否成为明视野而确认。

[0181] (聚酰胺微粒子的消偏光能力)

[0182] 首先,于甲基丙烯酸甲酯单体 99.46 重量份中添加作为自由基聚合起始剂的 2,2'-偶氮二(异丁腈) (AIBN, 2,2'-azobisisobutyronitrile) 0.34 重量份、作为链转移剂的 1-十二烷硫醇 (正十二硫醇) (n-LM) 0.20 重量份后,添加聚酰胺微粒子 1.5 重量份并搅拌而进行热聚合,据此制成均匀地分散有聚酰胺微粒子的厚度约为 0.5mm 的板状树脂片 (以下存在记作聚酰胺微粒子分散片的情况)。

[0183] 继而,于检测部上设置积分球并以偏光轴相互成为正交的方式于其入口处设置两片偏光膜(正交偏光)而将均匀分散有上述聚酰胺微粒子的树脂片无间隙地夹入该等两片偏光膜之间,利用紫外可见分光亮度计 V-570(日本分光股份有限公司制造)测定 400 ~ 750nm 的波长( $\lambda$ )的透光率  $T_c(\lambda)$ 。偏光膜使用 Mecan Imaging 股份有限公司:High Contrast 偏光板 MLPH40。又,对不含聚酰胺微粒子的树脂片的透光率  $T_p(\lambda)$  进行测定。进而,分别对使用的偏光膜的透光率  $T_1(\lambda)$ 、两片偏光膜的偏光轴以成为平行的方式重叠时的透光率  $T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda)$ 、及以成为正交的方式重叠时的透光率  $T_1(\lambda) \cdot T_s(\lambda)$  进行测定,根据下述数学式 20 算出波长  $\lambda$  的消光比  $\nu(\lambda)$ 。根据该等并通过下述数学式 1 算出波长  $\lambda$  的消偏系数  $Dpc(\lambda)$ 。以下的实施例中的消偏系数只要无特别说明,则波长为 550nm。

[0184] [数学式 1]

$$[0185] \quad Dpc(\lambda) = \frac{Dp(\lambda)}{\phi_p \cdot t} \quad (/m)$$

[0186] (其中,  $\phi_p$  为均匀地分散有聚酰胺微粒子的树脂片中的聚酰胺微粒子的体积分率,  $t$  为该树脂片的厚度 (m))

[0187] [数学式 2]

$$[0188] \quad Dp(\lambda) = \frac{\nu(\lambda) \cdot T_s(\lambda) / (T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda) \cdot T_p(\lambda)) - 1}{\nu(\lambda) - 1}$$

[0189] (其中,  $\nu(\lambda)$  为偏光膜的消光比,  $T_1(\lambda)$  为偏光膜的透光率,  $T_2(\lambda)$  为使直线偏光入射至偏光膜时的最大透光率,  $T_p(\lambda)$  为不含聚酰胺微粒子的树脂片的透光率,  $T_s(\lambda)$  为于两片正交偏光状态的偏光膜间无间隙地夹有均匀分散有聚酰胺微粒子的树脂片时的透光率)

[0190] [数学式 20]

$$[0191] \quad \nu(\lambda) = \frac{T_2(\lambda)}{T_3(\lambda)}$$

[0192] (其中,  $T_2(\lambda)$  为使直线偏光入射至偏光膜上时的最大透光率,  $T_3(\lambda)$  为使直线偏光射入至偏光膜上时的最小透光率)

[0193] (光学膜的消偏亮度)

[0194] 于检测部设置积分球并以偏光轴相互的角度成为  $\theta$  ( $^\circ$ ) 的方式于其入口处设置两片偏光膜而使上述均匀分散有聚酰胺微粒子的树脂片无间隙地夹入该等两片偏光膜之间,使用紫外可见分光亮度计 V-570(日本分光股份有限公司制造)测定 400 ~ 750nm 的波长( $\lambda$ )的透光率  $T_a(\lambda, \theta)$ 。偏光膜使用 Mecan Imaging 股份有限公司:High Contrast 偏光板 MLPH40。

[0195] 又,对两片偏光膜以偏光轴的角度成为  $\theta = 0^\circ$  (平行)的方式重叠时的透光率  $T_1(0) \cdot T_s(0)$  进行测定,根据下述数学式 3 算出消偏亮度 (DODP)。以下的实施例中的消偏亮度只要无特别限定,则波长为 550nm。

[0196] [数学式 3]

$$[0197] \quad DODP(\lambda, \theta) = \frac{T_s(\lambda, \theta)}{T_1(\lambda, 0) \cdot T_2(\lambda, 0)} \times 100 \quad (\%)$$

[0198] (其中,  $T_s(\lambda, \theta)$  是于两片偏光膜所成的角为  $\theta$  的偏光元件与测光元件之间无间隙地夹有光学膜时的透光率,  $T_1(\lambda, 0)$ 、 $T_2(\lambda, 0)$  为将自然光入射至以偏光轴所成的角为  $0^\circ$  方式重叠的两片偏光板时的透光率)

[0199] (消偏亮度相对于波长的变异系数)

[0200] 消偏亮度  $DODP(\lambda, \theta)$  相对于波长  $\lambda$  的变异系数  $CV(\theta)$  是根据  $400 \sim 750\text{nm}$  的波长范围内的消偏亮度的标准偏差及平均值而求出。

[0201] (透光量相对于直线偏光的角度相关性)

[0202] 对准光源的中心轴将卤素灯的纤维光源、偏光元件及测光元件、夹缝、以及检测器配置于直线上, 使偏光元件及测光元件的偏光轴一致后, 于偏光元件与测光元件之间设置测定的光学膜, 以光轴为中心使该光学膜旋转  $0 \sim 360^\circ$ , 对每旋转  $5^\circ$  时的透光强度进行测定。将测定装置的示意图适于图 5。

[0203] (光学膜透过光的非偏亮度)

[0204] 将水平偏光成分入射至光学膜上, 对透过光的偏光状态进行测定。偏光状态的测定是使用 Tokyo Instruments 公司制造的分光斯托克斯参数 Poxi-spectra 对  $550\text{nm}$  的偏光状态进行测定。

[0205] 光的偏光状态可通过  $S_0 \sim S_3$  四个斯托克斯参数而进行说明。 $S_0$  表示入射光强度的斯托克斯参数,  $S_1$  表示水平直线偏光成分的优势部分的斯托克斯参数,  $S_2$  表示  $45^\circ$  直线偏光成分的优先部分的斯托克斯参数,  $S_3$  表示右旋的圆偏光成分的优先部分的斯托克斯参数, 由下述数学式 5 所表示。

[0206] [数学式 5]

$$[0207] \quad S_0 = I_x + I_y$$

$$[0208] \quad S_1 = I_x - I_y$$

$$[0209] \quad S_2 = 2I_{45^\circ} - (I_x + I_y) = I_{45^\circ} - I_{135^\circ}$$

$$[0210] \quad S_3 = 2I_R - (I_x + I_y) = I_R - I_L$$

[0211] (其中,  $I_x$  为水平直线偏光成分的强度,  $I_y$  为垂直直线偏光成分的强度,  $I_{45^\circ}$  为  $45^\circ$  直线偏光成分的强度,  $I_{135^\circ}$  为  $135^\circ$  直线偏光成分的强度,  $I_R$  为右旋的圆偏光成分的强度,  $I_L$  表示左旋的圆偏光成分的强度,  $S_0$  表示入射光强度的斯托克斯参数,  $S_1$  表示水平直线偏光成分的优势部分的斯托克斯参数,  $S_2$  表示  $45^\circ$  直线偏光成分的优先部分的斯托克斯参数,  $S_3$  表示右旋的圆偏光成分的优先部分的斯托克斯参数)。

[0212] 于完全偏光状态下, 是由下述数学式 16 所表示, 于完全非偏光状态下, 是由下述数学式 17 所表示。又, 若为部分偏光, 则由下述数学式 18 所表示。

[0213] [数学式 16]

$$[0214] \quad S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$

[0215] [数学式 17]

$$[0216] \quad S_1 = S_2 = S_3 = 0$$

[0217] [数学式 18]

$$[0218] \quad S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$

[0219] 又,完全偏光的强度相对于入射强度  $S_0$  之比定义为偏亮度  $V$ ,由下述数学式 19 所表示。

[0220] [数学式 19]

$$[0221] \quad V = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \times 100$$

[0222] 若  $V$  的值为 100%,则表示出射光可全部记作偏光成分,若  $V$  的值较低,则表示存在无法记作偏光成分的无规则成分。若将无规则的偏光成分设为非偏光,则非偏亮度记作  $(100-V)$ 。

[0223] (光学膜的全光线穿透率、雾度)

[0224] 全光线穿透率 (T) 及雾度 (H) 是使用日本电色工业制造的雾度计 NDH5000,以 JIS K7361-1 及 JIS K7136 为基准而进行测定。

[0225] (亮度测定)

[0226] 亮度是使用 Konica Minolta 制造的亮度计 LS-110 并使用市售的 32 吋液晶电视的背光模块进行测定。背光模块自下面由光源 LED(发光二极管)、扩散板、两片棱镜片、反射偏光元件 (DBEF) 构成,将于棱镜片与反射偏光元件之间安装有光学膜的状态设为构成 A,将于棱镜片与扩散膜之间安装有光学膜的状态设为构成 B。亮度是于反射偏光元件 (DBEF) 的上表面进而配置吸收型偏光板并使其成为最明亮的面,对构成 A 及构成 B 的亮度进行测定。

[0227] (实施例 1)

[0228] 以聚酰胺的重量浓度成为 20 重量%的方式将聚酰胺 6(宇部兴产股份有限公司制造:分子量为 13,000)与甘油混合于容器中后,一面将氮气导入系内一面使溶液的温度上升,结果聚酰胺于 180°C 下开始溶解,故而将该温度设为相分离温度。进而使其升温并一面搅拌一面加热溶解直至成为 200°C 而获得均匀的溶液。于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加 80°C 的甘油直至成为较相分离温度低 40°C 的 140°C  $\pm$  1°C,进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后,于 140°C 的油浴中静置。其结果,于静置后约 15 秒后溶液开始白浊,于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇清洗所得的沉淀物并于常温下干燥后,通过扫描式电子显微镜 (SEM, Scanning Electron Microscope) 进行观察,结果观察到如图 4 所示的轴晶型(哑铃状)多孔质粒子。利用偏光显微镜对粒子进行观察,结果确认:即便于正交偏光下,粒子亦存在成为明视野的部分,局部具有球晶构造。所得的粒子是个数平均粒径为 11.5  $\mu$ m、体积平均粒径为 16.4  $\mu$ m、PDI 为 1.4 的与相对粒度一致的粒子。又,结晶度为 51.9%,微晶尺寸为 13.9nm,比表面积为 8.4m<sup>2</sup>/g,平均细孔径为 14.2nm。本粒子的消偏系数为 2.85/m,聚酰胺微粒子分散片的消偏亮度为 20.1%。将聚酰胺微粒子分散片的透光率的测定结果示于图 5。

[0229] (比较例 1)

[0230] 于按照以重量比计为 9:1 的比率含有苯酚与甲醇的溶液中添加聚酰胺 6(分子量为 13,000)并溶解,而制备聚酰胺 6 浓度为 5 重量%的聚酰胺 6 溶液。添加预先将相对于

该尼龙溶液 1 重量份分别为 7 重量份、0.5 重量份的甲醇与水混合而成的混合液。温度为室温。静置 24 小时而使析出结束。其后通过离心分离而将聚合物离析后,一面添加微粒子的 100 倍量的 50℃的甲醇一面进行离心分离脱水,清洗粒子并于常温下干燥。通过扫描式电子显微镜对所得的聚合物粒子进行观察,结果为个数平均粒径为 10.0 μm、体积平均粒径为 13.8 μm 的相对均匀的球形多孔质粒子。将所得的粒子的 SEM 图像示于图 6。所得的粒子的平均细孔径为 56.8nm,微晶尺寸为 11.2nm,PDI 为 1.4,比表面积为 21.4m<sup>2</sup>/g,多孔度指数 RI 为 42.1,结晶度为 56%。本粒子的消偏系数为 1.11/m,聚酰胺微粒子分散片的消偏亮度为 8.6%。将聚酰胺微粒子分散片的透光率的测定结果示于图 5。

#### [0231] (实施例 2)

[0232] 于在实施例 1 中以聚酰胺的重量浓度成为 2 重量%的方式制备甘油溶液后,于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加 80℃的甘油直至成为较相分离温度低 50℃的 130℃ ±1℃,进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后,于 130℃的油浴中静置。其结果,于静置后约 25 秒后溶液开始白浊,于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇清洗所得的沉淀物并于常温下干燥后,通过 SEM 进行观察,结果观察到大致球形的多孔质粒子。通过穿透式电子显微镜 (TEM) 观察剖面,结果确认具有纤维自中心成长为放射状的球晶构造。所得的粒子是个数平均粒径为 15.1 μm、体积平均粒径为 17.6 μm 的与相对粒度一致的粒子。又,结晶度为 58.6%,微晶尺寸为 12.4nm,比表面积为 7.6m<sup>2</sup>/g。本粒子的消偏系数为 2.81/m。

#### [0233] (比较例 2)

[0234] 于在实施例 1 中以聚酰胺的重量浓度成为 5 重量%的方式制备甘油溶液后,停止搅拌,以 2.4℃/min 将所得的溶液冷却,结果溶液于较相分离温度低 20℃的 160℃下开始浑浊。进而伴随于温度下降,溶液于较相分离温度低 40℃时更加浑浊。将以此种方式获得的析出物取出并利用甲醇清洗,于常温下干燥后进行 SEM 观察,结果观察到球晶状粒子凝聚且相连的多孔质粒。于以此种方式获得的聚酰胺 6 粒子中亦观察到较大的块状析出物。该粒子凝聚体的结晶度为 58.2%,微晶尺寸为 10.3nm。本粒子的消偏系数为 1.35/m。

#### [0235] (实施例 3)

[0236] 以聚酰胺的重量浓度成为 10 重量%的方式将聚酰胺 6(宇部兴产股份有限公司制造:分子量为 13,000)与乙二醇混合于容器中后,一面将氮气导入系内一面使溶液的温度上升,结果聚酰胺于 150℃下开始溶解,故而将该温度设为相分离温度。进而使其升温并一面搅拌一面加热溶解直至成为 180℃而获得均匀的溶液。于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加 40℃的乙二醇直至成为较相分离温度低 40℃的 110℃ ±1℃,进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后,于 110℃的油浴中静置。其结果,于静置后约 50 秒后溶液开始白浊,于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇将所得的沉淀物清洗数次并于常温下干燥后,通过扫描式电子显微镜进行观察并测定粒径。将结果示于图 7。其结果观察到个数平均粒径为 20.1 μm,体积平均粒径为 23.5 μm 的与相对粒子尺寸一致的多孔质大致弯玉状(C 形状)粒子。根据剖面的 TEM 照片确认具有球晶构造。所得的粒子的结晶度为 52.3%,微晶尺寸为 14.3nm,比表面积为 5.1m<sup>2</sup>/g,平均细孔径为 55nm。本粒子的消偏系数为 2.59/m,聚酰胺微粒子分散片的消偏亮度为 18.9%。将聚酰胺微粒子分散片的透光率的测定结果示于图 5。

[0237] (比较例 3)

[0238] 使实施例 3 的聚酰胺的乙二醇溶液于保温于 75℃ 的不锈钢带上形成厚度 1.5mm 的液膜并保温 30 分钟,而获得聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇将所得的沉淀物清洗数次并于常温下干燥后,进行粒径及 SEM 观察。所得的聚酰胺微粒子是个数平均粒径为 9.8 μm, 体积平均粒径为 14.0 μm, 平均细孔径为 19nm, PDI 为 1.43, 比表面积为 3.0m<sup>2</sup>/g, 结晶度为 47.5%, 微晶尺寸为 12.6nm。本粒子的消偏系数为 1.01/m, 聚酰胺微粒子分散片的消偏亮度为 7.7%。将聚酰胺微粒子分散片的透光率的测定结果示于图 5。

[0239] (实施例 4)

[0240] 于在实施例 3 中以聚酰胺的重量浓度成为 2 重量%的方式制成乙二醇溶液后,于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加、混合 20℃ 的乙二醇直至成为较相分离温度低 50℃ 的 100℃ ±1℃,进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后,于 100℃ 的油浴中静置。其结果,溶液于静置后约 80 秒后开始白浊,于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇将所得的沉淀物清洗数次并于常温下干燥后,供至扫描式电子显微镜进行观察。其结果,观察到轴晶型(哑铃状)多孔质粒子。利用偏光显微镜对粒子进行观察,结果确认于正交偏光下亦存在粒子成为明视野的部分且具有球晶构造。所得的粒子是个数平均粒径为 18.2 μm、体积平均粒径为 21.6 μm 的与相对粒度一致的粒子。比表面积为 6.4m<sup>2</sup>/g、结晶度为 56.6%, 微晶尺寸为 12.9nm。本粒子的消偏系数为 2.52/m。

[0241] (比较例 4)

[0242] 于在实施例 3 中以聚酰胺的重量浓度成为 10 重量%的方式与乙二醇形成溶液后,停止搅拌,以 16℃ /min 的冷却速度使所得的溶液于空气中冷却,结果于 140℃ 附近在溶液表面观察到膜状析出物,进而继续冷却,结果溶液整体自 120℃ 附近开始进行凝胶化,溶液于 115℃ 下完全固化。所得的固形物较软且易粉碎,将固化物粉碎,利用甲醇清洗并于常温下干燥后,将所得的粉体状析出物供至 SEM 进行观察,结果观察到多孔质且如连接有弯玉般的构造体。以此种方式获得的聚酰胺 6 的粉体亦观察到触感较差且较大的块状析出物。结晶度为 52.0%, 微晶尺寸为 10.8nm。本粒子的消偏系数为 1.12/m。

[0243] (实施例 5)

[0244] 于在实施例 3 中以聚酰胺的重量浓度成为 2 重量%的方式与乙二醇形成溶液后,于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加 30℃ 的乙二醇直至成为较相分离温度低 20℃ 的 130℃ ±1℃,进而搅拌 20 秒钟,确认无浓度变化后,于 130℃ 的油浴中静置。其结果,溶液于静置后约 10000 秒后开始白浊,同时于容器内亦产生块状析出物,而获得不均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。取出以此种方式获得的析出物,利用甲醇清洗并于常温下干燥后进行 SEM 观察,结果观察到球晶状粒子相连的多孔质块状粒子。个数平均粒径为 25.3 μm, 体积平均粒径为 40.3 μm, 比表面积为 6.4m<sup>2</sup>/g。又,结晶度为 59.2%, 微晶尺寸为 13.1nm。本粒子的消偏系数为 2.48/m。

[0245] (实施例 6)

[0246] 于在实施例 3 中以聚酰胺的重量浓度成为 3 重量%的方式与乙二醇形成溶液后,一面搅拌一面于 1 分钟以内添加 30℃ 的乙二醇直至成为较相分离温度低 70℃ 的 80℃ ±1℃,结果于搅拌过程中开始析出,溶液开始浑浊,因此直接停止搅拌,于油浴中静置。利用甲醇清洗所得的析出物并于常温下干燥后进行 SEM 观察,结果观察到稍微凝聚的

轴晶型聚酰胺粒子。个数平均粒径为  $18.6\ \mu\text{m}$ ，体积平均粒径为  $32.2\ \mu\text{m}$ ，比表面积为  $4.9\text{m}^2/\text{g}$ 。又，结晶度为  $54.8\%$ ，微晶尺寸为  $12.8\text{nm}$ 。本粒子的消偏系数为  $2.39/\text{m}$ 。

[0247] (实施例 7)

[0248] 以聚酰胺的重量浓度成为 1 重量%的方式将聚酰胺 6(宇部兴产股份有限公司制造:分子量为 13,000)与丁二醇混合于容器中后,一面将氮气导入系内一面使溶液的温度上升,结果聚酰胺于  $152^\circ\text{C}$  下开始溶解,故而将该温度设为相分离温度。进而使其升温并一面搅拌一面加热溶解直至成为  $170^\circ\text{C}$  而获得均匀的溶液。于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加  $40^\circ\text{C}$  的 1,3-丁二醇直至成为较相分离温度低  $47^\circ\text{C}$  的  $105^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ,进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后,于  $105^\circ\text{C}$  的油浴中静置。其结果,溶液于静置后约 870 秒后开始白浊,于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇清洗所得的沉淀物并于常温下干燥后,进行 SEM 观察,结果观察到轴晶型(哑铃状)多孔质粒子。利用偏光显微镜对粒子进行观察,结果确认即便于正交偏光下,粒子亦存在成为明视野的部分且局部具有球晶构造。所得的粒子是个数平均粒径为  $19.9\ \mu\text{m}$ 、体积平均粒径为  $22.6\ \mu\text{m}$  的与相对粒度一致的粒子。又,结晶度为  $59.8\%$ ,微晶尺寸为  $12.7\text{nm}$ ,比表面积为  $8.9\text{m}^2/\text{g}$ 。本粒子的消偏系数为  $2.61/\text{m}$ 。

[0249] (实施例 8)

[0250] 以聚酰胺的重量浓度成为 20 重量%的方式将聚酰胺 6(宇部兴产股份有限公司制造:分子量为 13,000)与乙二醇混合于容器中后,一面将氮气导入系内一面使溶液的温度上升,结果聚酰胺于  $150^\circ\text{C}$  下开始溶解,故而将该温度设为相分离温度。进而使其升温并一面搅拌一面加热溶解直至成为  $160^\circ\text{C}$  而获得均匀的溶液,维持原状态于  $160^\circ\text{C}$  下保持 6 小时。于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加  $40^\circ\text{C}$  的乙二醇直至成为较相分离温度低  $50^\circ\text{C}$  的  $100^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ,进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后,一面保持于  $100^\circ\text{C}$  一面静置。其结果,溶液于静置后约 15 秒后开始白浊,于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇清洗所得的沉淀物并于常温下干燥后,通过扫描式电子显微镜(SEM)进行观察,结果观察到弯玉状(C 形状)多孔质粒子。其是比表面积为  $13.2\text{m}^2/\text{g}$ 、个数平均粒径为  $14.4\ \mu\text{m}$ 、体积平均粒径为  $19.5\ \mu\text{m}$ 、PDI 为 1.35 的与相对粒度一致的粒子。又,结晶度为  $57.9\%$ ,微晶尺寸为  $13.9\text{nm}$ 。本粒子的消偏系数为  $2.97/\text{m}$ 。

[0251] (比较例 5)

[0252] 于按照以质量比计为 9 : 1 的比率包含苯酚与甲醇的溶液中添加聚酰胺 6(分子量为 11,000)并溶解,而制备聚酰胺 6 浓度为 20 重量%的聚酰胺 6 溶液。添加预先将相对于该尼龙溶液 1 重量份分别为 6 重量份、1.5 重量份的甲醇与水混合而成的混合液。温度为室温。静置 24 小时而使析出结束。其后通过离心分离而使聚合物离析后,一面添加 100 倍量的微粒子的  $50^\circ\text{C}$  的甲醇一面进行离心分离脱水,清洗粒子并于常温下干燥。通过扫描式电子显微镜对所得的聚合物粒子进行观察,结果为个数平均粒径为  $15.6\ \mu\text{m}$ 、体积平均粒径为  $23.2\ \mu\text{m}$  的相对均匀的球形多孔质粒子。比表面积为  $7.1\text{m}^2/\text{g}$ 。微晶尺寸为  $11.5\text{nm}$ ,PDI 为 1.5,结晶度为  $49\%$ 。本粒子的消偏系数为  $1.32/\text{m}$ 。

[0253] (实施例 9)

[0254] 于  $180^\circ\text{C}$  下、于 100Torr 以下对于比较例 5 中获得的粒子进行 4h 的减压干燥。利用扫描式电子显微镜对所得的粒子进行观察,结果其是个数平均粒径为  $15.0\ \mu\text{m}$ 、体积平均

粒径为 24.1  $\mu\text{m}$  的相对均匀的球形多孔质粒子。比表面积为 5.2  $\text{m}^2/\text{g}$ 。微晶尺寸为 12.5 nm, PDI 为 1.6, 结晶度为 53%。本粒子的消偏系数为 2.31/m。

[0255] (实施例 10)

[0256] 以聚酰胺的重量浓度成为 20 重量%的方式将聚酰胺 6 (宇部兴产股份有限公司制造: 分子量为 13,000) 与乙二醇混合于容器中后, 一面将氮气导入系内一面使溶液的温度上升, 结果聚酰胺于 150 $^{\circ}\text{C}$  下开始溶解, 故而将该温度设为相分离温度。进而使其升温并一面搅拌一面加热溶解直至成为 160 $^{\circ}\text{C}$  而获得均匀的溶液, 维持原状态于 160 $^{\circ}\text{C}$  下保持 6 小时。于该溶液中一面搅拌一面于 1 分钟以内添加 40 $^{\circ}\text{C}$  的乙二醇直至成为较相分离温度低 50 $^{\circ}\text{C}$  的 100 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , 进而搅拌 20 秒钟并确认无浓度变化后, 一面保持于 100 $^{\circ}\text{C}$  一面静置。其结果, 溶液于静置后约 15 秒后开始白浊, 于容器内完全未产生块状析出物而获得均匀的聚酰胺 6 的沉淀物。利用甲醇清洗所得的沉淀物并干燥后, 通过扫描式电子显微镜 (SEM) 进行观察, 结果观察到弯玉状 (C 形状) 多孔质粒子。其是个数平均粒径为 14.4  $\mu\text{m}$ 、体积平均粒径为 19.5  $\mu\text{m}$ 、PDI 为 1.35 的与相对粒度一致的粒子。由 DSC 测定对所得的粒子的结晶度进行测定, 结果该粒子的结晶度为 57.9%, 微晶尺寸为 13.9 nm。又, 该粒子的消偏系数为 2.97/m, 聚酰胺微粒子分散片的消偏亮度为 24.4%, 400 ~ 750 nm 的波长范围的消偏亮度的变异系数  $\text{CV}(\theta)$  为 11.9%。

[0257] (比较例 6)

[0258] 于按照以质量比计为 9 : 1 的比率包含苯酚与 2-丙醇 (IPA, 2-propanol) 的溶液中添加聚酰胺 6 (分子量为 11,000) 并溶解, 而制备聚酰胺 6 浓度为 20 重量%的聚酰胺 6 溶液。添加预先将相对于该聚酰胺溶液 1 重量份分别为 3 重量份、2.6 重量份的 IPA 与水混合而成的混合液。温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 。静置 24 小时而使析出结束。其后通过离心分离而使聚合物离析后, 一面添加微粒子的 100 倍量的 50 $^{\circ}\text{C}$  的 IPA 一面进行离心分离脱水, 并对粒子进行清洗。通过扫描式电子显微镜对所得的聚合物粒子进行观察, 结果为个数平均粒径为 5.50  $\mu\text{m}$ 、体积平均粒径为 6.49  $\mu\text{m}$  的相对均匀的球形多孔质粒子。又, 平均细孔径为 0.05681  $\mu\text{m}$ , PDI 为 1.18, 比表面积为 21.4  $\text{m}^2/\text{g}$ , 多孔度指数 RI 为 42.1, 聚合物粒子的结晶度为 51.7%, 微晶尺寸为 11.3 nm。已知该多孔质粒子如图 9 所示, 尼龙纤维自中心的单个或复数个核成长为三维放射状且单个粒子本身具有球晶构造。又, 该粒子的消偏系数为 0.53/m, 聚酰胺微粒子分散片的消偏亮度为 4.51%, 400 ~ 750 nm 的波长范围的消偏亮度的变异系数  $\text{CV}(\theta)$  为 38.0%。

[0259] (实施例 11)

[0260] 使丙烯酸胺基甲酸酯是寡聚物 (日本合成化学制造的 UV-7600B) 50 重量份、作为光聚合起始剂的 1-羟基环己烷苯基酮 (和光纯药制造) 0.8 重量份及甲苯 50 重量份于由实施例 10 制造的粒子 20 重量份均匀分散而形成浆体。利用棒涂法将该浆体涂布于三醋酸纤维素 (TAC) 基板上后, 通过 UV 照射 (850  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 进行硬化、干燥处理, 而制成于 TAC 基板上形成有包含聚酰胺微粒子的树脂层的光学膜。400 ~ 750 nm 的波长范围的消偏亮度的变异系数  $\text{CV}(\theta)$  为 5.3%。将该光学膜的消偏亮度的波长相关性示于图 10。

[0261] (比较例 7)

[0262] 使用由比较例 6 制造的粒子, 通过与实施例 11 相同的方法而制成光学膜。400 ~ 750 nm 的波长范围的消偏亮度的变异系数  $\text{CV}(\theta)$  为 29.2%。将该光学膜的消偏亮度的波

长相关性示于图 10。

[0263] (比较例 8)

[0264] 1/4 波片 (Mecan Imaging 股份有限公司 :1/4 波片 MCR140U) 于 400 ~ 750nm 的波长范围的消偏亮度的变异系数  $CV(\theta)$  为 28.1%。将该 1/4 波片的消偏亮度的波长相关性示于图 10。

[0265] (实施例 12)

[0266] 于液晶显示器上设置偏光膜,确认 :于液晶显示器的偏光轴与偏光膜的光轴的角度  $\theta$  一致 ( $\theta = 0^\circ$ ) 的情形时,成为明视野,通过自明视野时的光轴向右或左倾斜 90 度 ( $\theta = 90^\circ$ ) 而完全成为暗视野。继而,于液晶显示器画面上密接由实施例 11 制成的光学膜,若于荧光灯下进行观察,则确认有减少荧光灯的射入的抗反射功能。进而于由实施例 11 制成的光学膜上以相对于液晶显示器的偏光轴为各种角度的方式配置偏光膜,结果确认 :即便于使偏光膜自明视野时的光轴向右或左倾斜 90 度的状态下,亦可清晰地观察到液晶显示器上的图像,消除了暗视野,且显示器的图像的色调亦几乎无变化。据此可明确 :利用本发明的光学膜,可以高效率使直线偏光转换为非偏光。

[0267] (比较例 9)

[0268] 利用 1/4 波片 (Mecan Imaging 股份有限公司 :1/4 波片 MCR140U) 进行与实施例 12 相同的操作,结果可确认荧光灯的射入,从而确认无抗反射功能。又,于液晶显示器的偏光轴与偏光膜的偏光轴一致的情形时 ( $\theta = 0^\circ$ ),通过 1/4 波片可观察到的液晶显示器上的图像可见淡黄色,于液晶显示器的偏光轴与偏光膜的偏光轴正交的情形时 ( $\theta = 90^\circ$ ),确认有画面带有蓝色并可见的色调的变化。

[0269] (比较例 10)

[0270] 使用市售的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜进行与实施例 12 相同的操作,结果可确认荧光灯的射入,确认有无抗反射功能。又,无论液晶显示器的偏光轴与偏光膜的光轴为任何角度  $\theta$ ,均可确认液晶显示器上的图像,但于膜整体产生由因双折射产生的延迟导致的彩虹色色斑,因此图像很难观察。

[0271] (实施例 13)

[0272] 除使用聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 基板代替三醋酸纤维素 (TAC) 基板以外,以与实施例 11 相同的方式制成光学膜。进行与实施例 12 相同的操作后,确认该光学膜具有减少荧光灯的射入的抗反射功能。确认 :即便于使偏光膜自明视野时的光轴向右或左倾斜 90 度的状态下,亦可清晰地观察到液晶显示器上的图像,消除了暗视野,并且亦消除了由 PET 的双折射导致的彩虹色色斑,几乎消除了图像的色调的变化。

[0273] (实施例 14)

[0274] 使丙烯酸胺基甲酸酯是寡聚物 (日本合成化学制造,UV-7600B) 50 重量份、作为光聚合起始剂的 1-羟基环己烷苯基酮 (和光纯药制) 0.8 重量份及甲苯 50 重量份均匀分散于由实施例 10 制成的粒子 20 重量份中,而制成浆体。利用棒涂法将该浆体涂布于聚对苯二甲酸乙二酯基板 (50  $\mu\text{m}$ ) 上后,通过 UV 照射 (850mJ/cm<sup>2</sup>) 而进行硬化、干燥处理,而制成于 PET 基板上形成有包含聚酰胺微粒子的树脂层的光学膜。400 ~ 750nm 的波长下的消偏亮度的变异系数 (CV) 为 5.3(%)。该光学膜的雾度为 46.8%,全光线穿透率为 90.0%。该光学膜的透过光的角度相关性如图 11 所示。以光轴为中心于 0 ~ 360° 的范围内使该光学

膜旋转时的直线偏光的透光量的变异系数为 17.8%。根据斯托克斯参数而求出的非偏亮度 (100-V) 为 21.7%。

[0275] (比较例 11)

[0276] 实施例 14 所使用的聚对苯二甲酸乙二酯基板 (50  $\mu\text{m}$ ) 的雾度为 0.4%，全光线穿透率为 92.8%。该膜的透过光的角度相关性如图 11 所示。以光轴为中心于 0 ~ 360° 的范围内使该光学膜旋转时的直线偏光的透光量的变异系数为 21.6%。根据斯托克斯参数而求出的非偏亮度 (100-V) 为 0.7%。

[0277] (实施例 15)

[0278] 除将聚对苯二甲酸乙二酯基板的膜厚设为 100  $\mu\text{m}$  以外以与实施例 14 相同的方式制成光学膜。于 400 ~ 750nm 的波长范围内, 消偏亮度  $\text{DODP}(\lambda, \theta)$  的变异系数  $\text{CV}(\theta)$  最大为 5.4(%)。该膜的雾度为 48.1%，全光线穿透率为 88.2%。以光轴为中心于 0 ~ 360° 的范围内使该光学膜旋转时的直线偏光的透光量的变异系数为 19.2%。根据斯托克斯参数而求出的非偏亮度 (100-V) 为 25.3%。

[0279] (比较例 12)

[0280] 实施例 15 所使用的聚对苯二甲酸乙二酯基板 (100  $\mu\text{m}$ ) 的雾度为 2.4%，全光线穿透率为 90.0%。以光轴为中心于 0 ~ 360° 的范围内使该聚对苯二甲酸乙二酯基板旋转时的直线偏光的透光量的变异系数为 23.7%。根据斯托克斯参数而求出的非偏亮度 (100-V) 为 0.4%。

[0281] (实施例 16)

[0282] 使丙烯酸胺基甲酸酯是寡聚物 (日本合成化学制造, UV-7600B) 50 重量份、作为光聚合起始剂的 1-羟基环己烷苯基酮 (和光纯药制造) 0.8 重量份及甲苯 50 重量份于由实施例 10 制成的粒子 20 重量份中均匀分散, 而制成浆体。利用棒涂法将该浆体涂布于三醋酸纤维素 (TAC) 基板 (80  $\mu\text{m}$ ) 上后, 通过 UV 照射 (850  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 进行硬化、干燥处理, 而制成于 TAC 基板上形成有包含聚酰胺微粒子的树脂层的光学膜。400 ~ 750nm 的波长下的消偏亮度的变异系数 (CV) 为 5.2(%)。该光学膜的雾度为 55%。将该光学膜安装于背光模块上并测定亮度, 结果于构成 A 中成为 1349 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), 于构成 B 中成为 1422 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )。

[0283] (比较例 13)

[0284] 将市售的扩散膜 (雾度为 55%) 安装于背光模块上并测定亮度, 结果于构成 A 中为 1301 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), 于构成 B 中为 1388 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )。

[0285] 以上所述的具体实施例, 对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明, 应理解的是, 以上所述仅为本发明的具体实施例而已, 并不用于限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所做的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

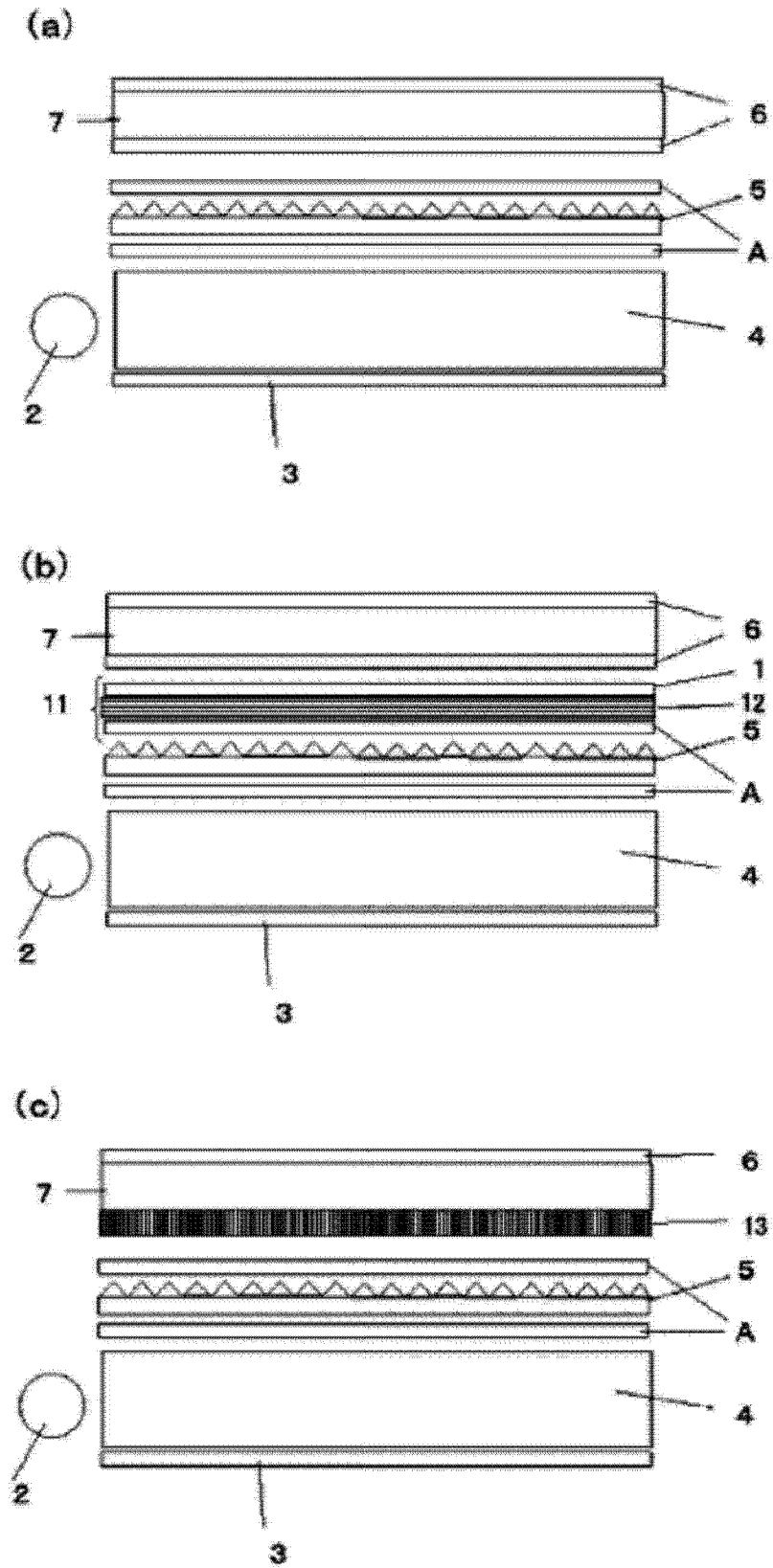


图 1

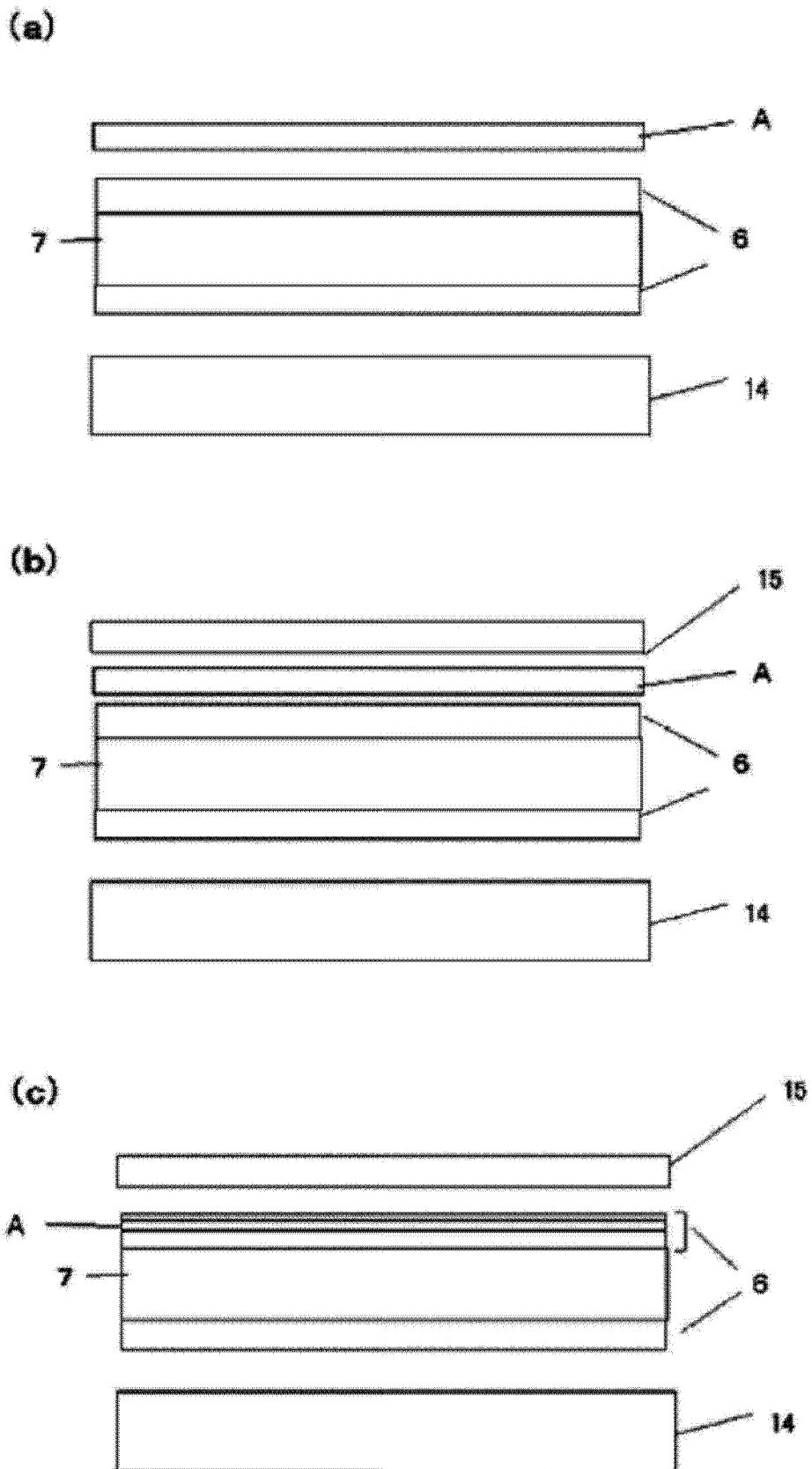


图 2

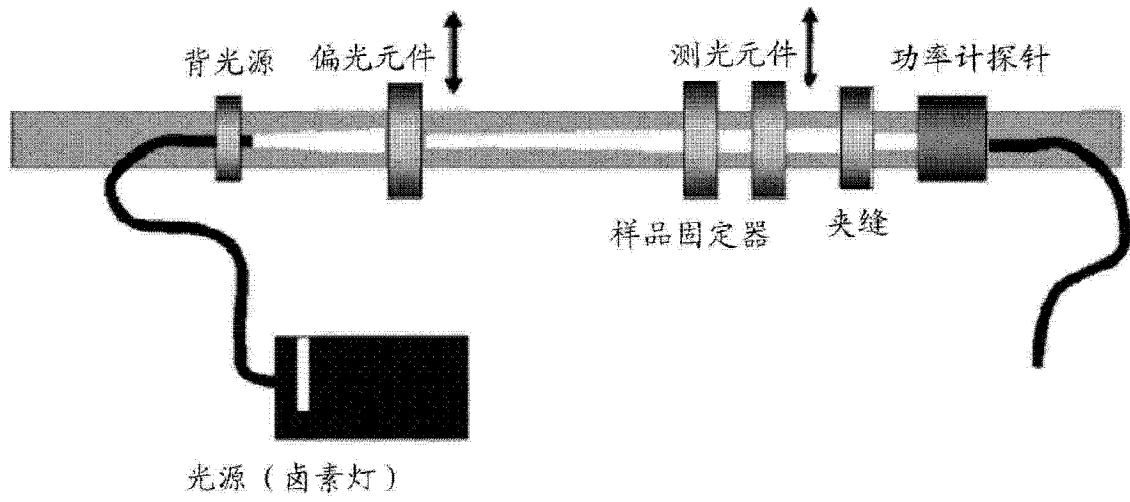


图 3

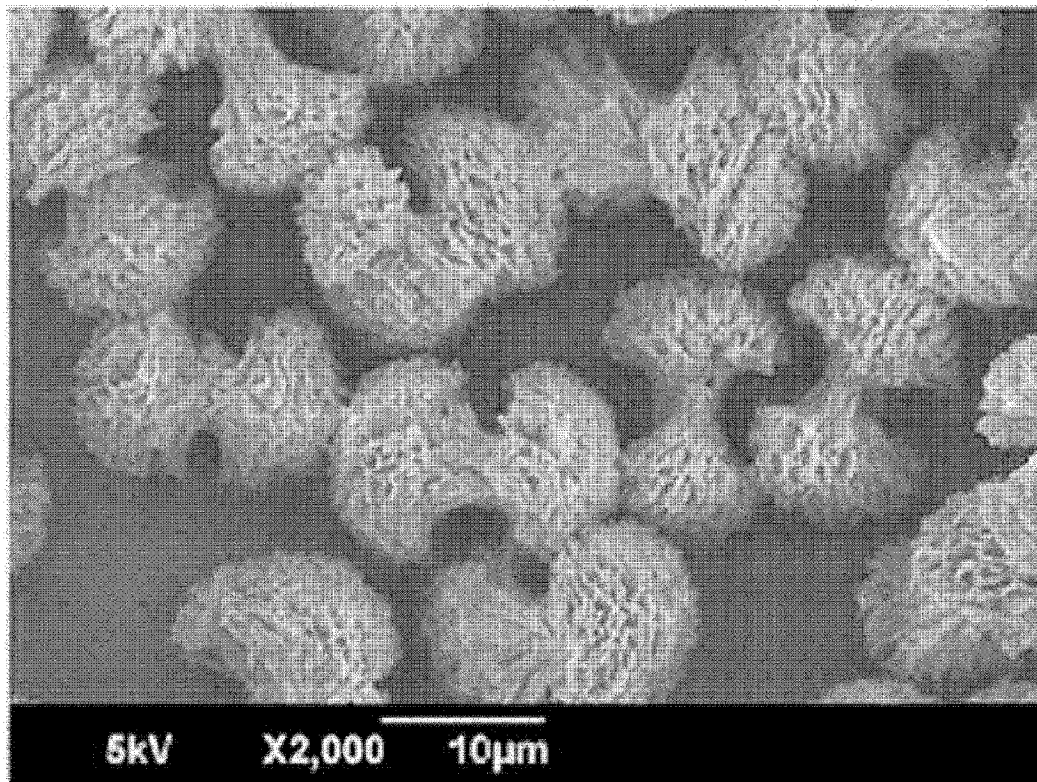


图 4

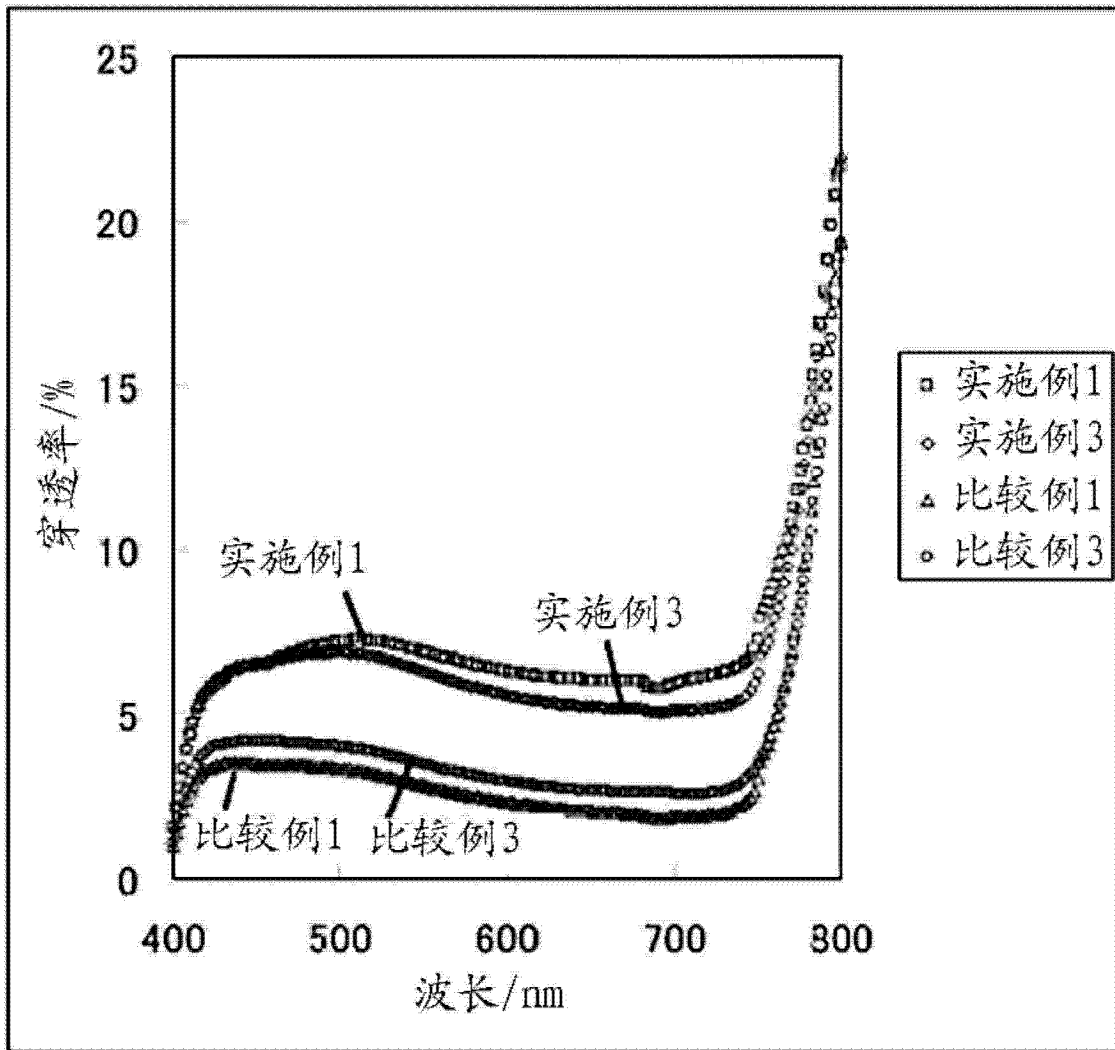


图 5

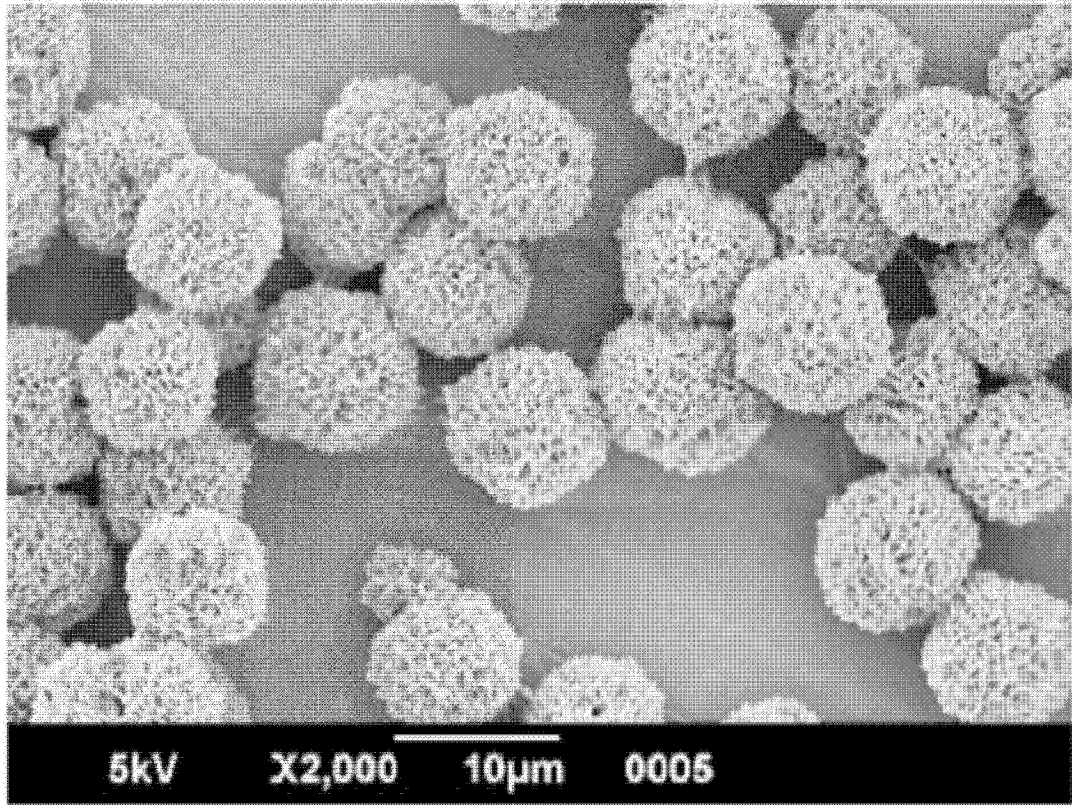


图 6

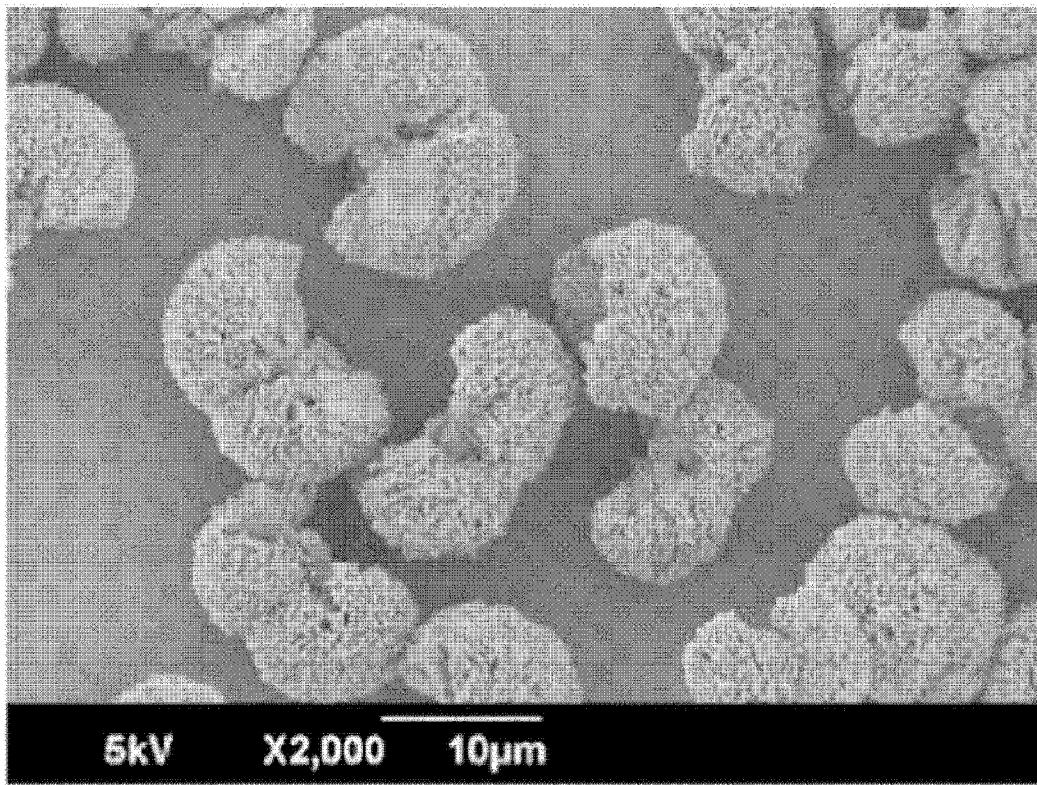


图 7

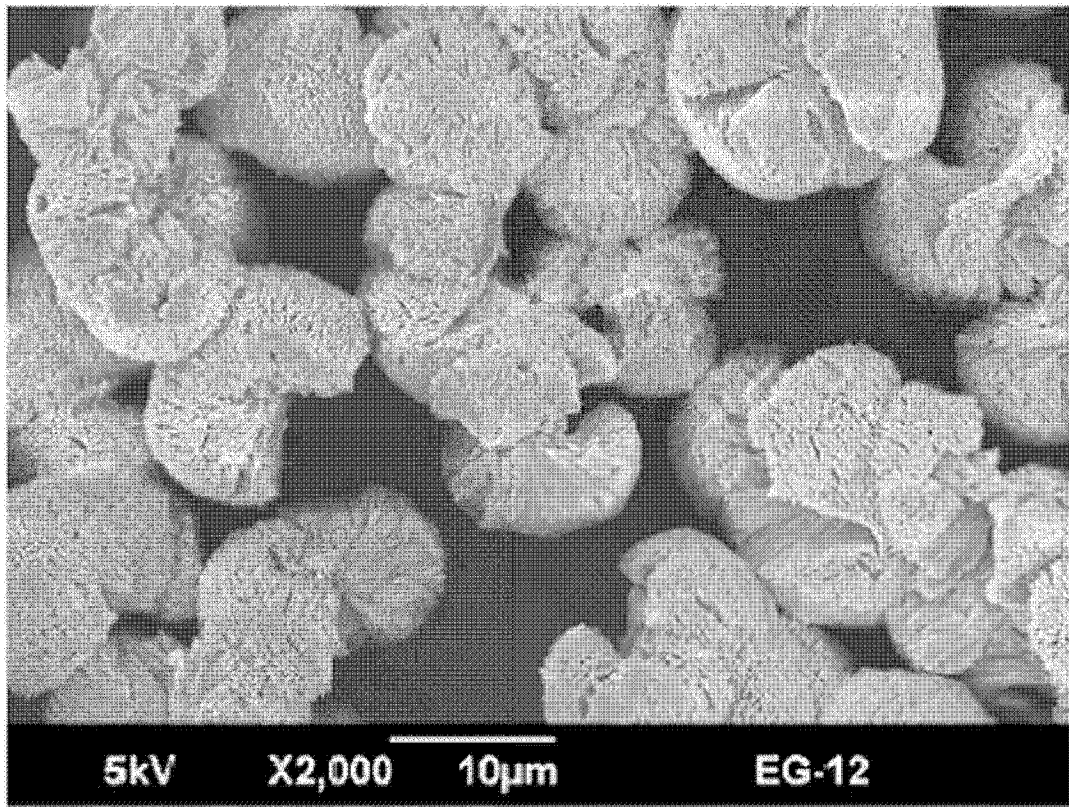


图 8

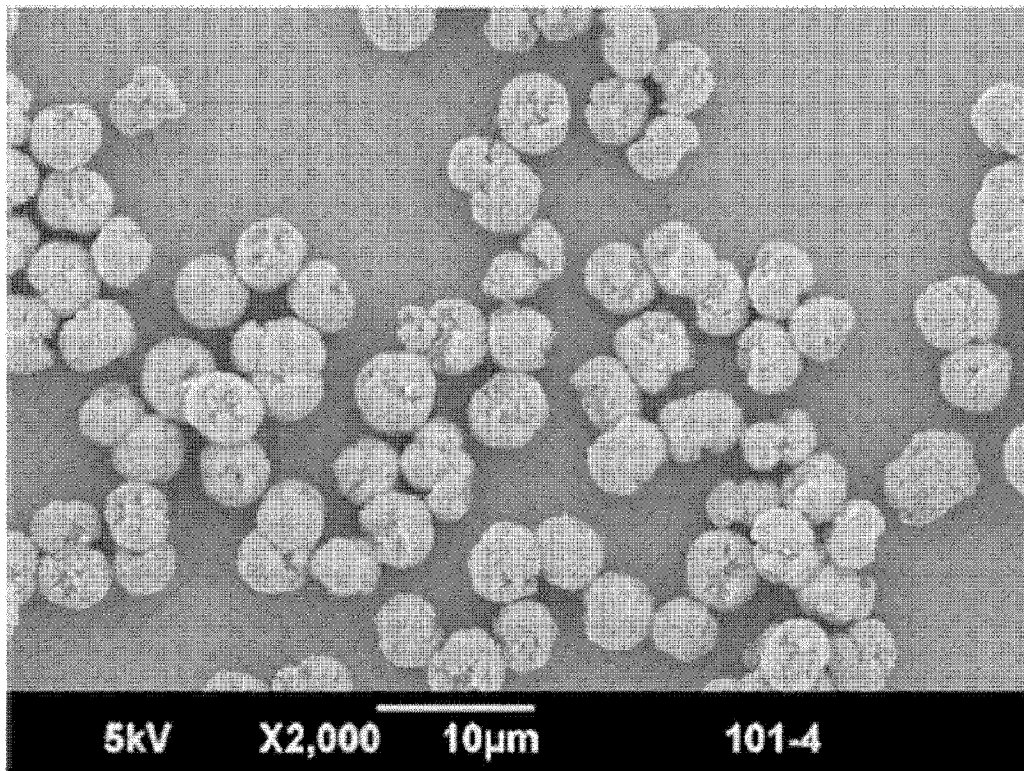


图 9

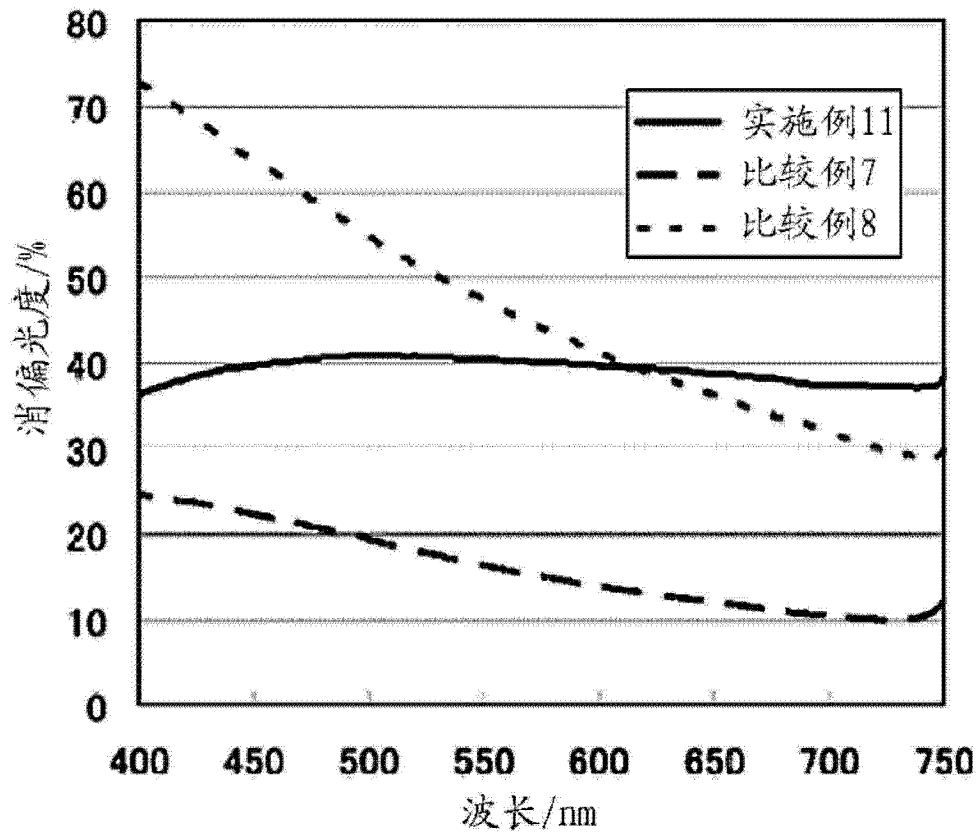


图 10

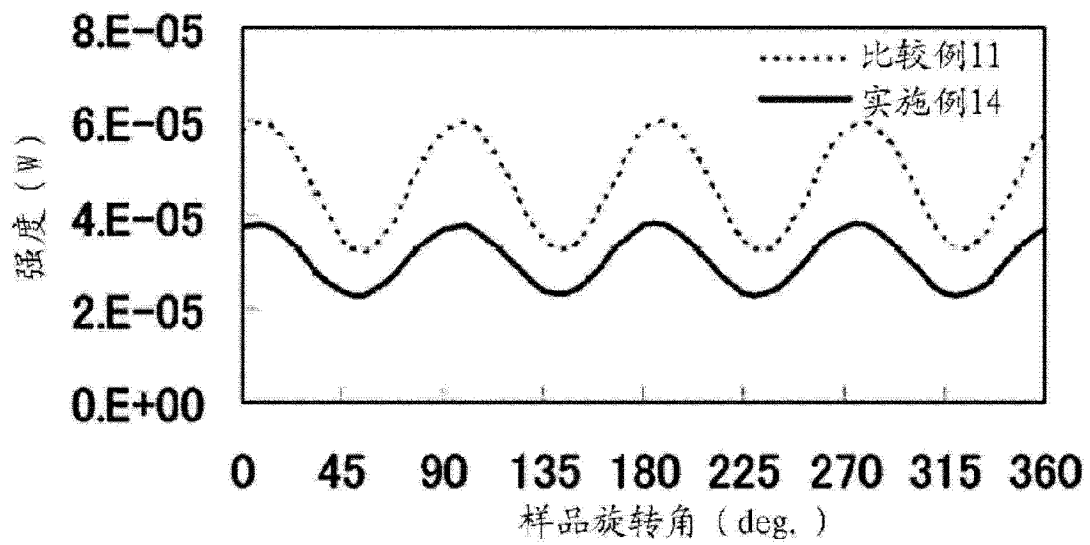


图 11