



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103250077 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201180058702. X

C08J 5/18(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 06

G02F 1/1335(2006. 01)

G02F 1/13363(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-271860 2010. 12. 06 JP

(56) 对比文件

TW 201028773 A1, 2010. 08. 01,

TW 201028773 A1, 2010. 08. 01,

CN 100587526 C, 2010. 02. 03, 说明书第 22

页第 3 段—第 39 页第 1 段及表 1—2.

WO 2010/064721 A1, 2010. 06. 10, 全文.

WO 2008/034716 A1, 2008. 03. 27, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/078149 2011. 12. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/077663 JA 2012. 06. 14

审查员 谢璐雯

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 村上奈穗 清水享

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

G02B 5/30(2006. 01)

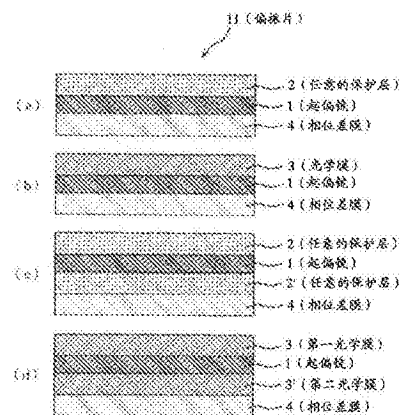
权利要求书1页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

有机 EL 显示器用防反射圆偏振片及有机 EL 显示器

(57) 摘要

本发明提供一种相位差膜,其含有经过拉伸的高分子膜,该相位差膜满足下述式(1)~(3): $0.70 < \text{Re}[450]/\text{Re}[550] < 0.97$... (1) $1.5 \times 10^3 < \Delta n < 6 \times 10^3$... (2) $1.13 < \text{NZ} < 1.50$... (3) (式中, $\text{Re}[450]$ 及 $\text{Re}[550]$ 分别是在 23℃ 下用波长 450nm 及 550nm 的光测定的相位差膜的面内的相位差值, Δn 是将相位差膜的慢轴方向、快轴方向的折射率分别设为 n_x 、 n_y 时的面内双折射 $n_x - n_y$, NZ 是将 n_z 设为相位差膜的厚度方向的折射率时的厚度方向双折射 $n_x - n_z$ 与面内双折射 $n_x - n_y$ 之比)。



1. 一种有机 EL 显示器用防反射圆偏振片,其包含:

起偏镜、以及

含有经过拉伸的高分子膜的相位差膜,

所述相位差膜满足下述式 (1) ~ (3):

$$0.70 < \text{Re}[450]/\text{Re}[550] < 0.97 \cdots (1)$$

$$1.5 \times 10^{-3} < \Delta n < 6 \times 10^{-3} \cdots (2)$$

$$1.13 < \text{NZ} < 1.50 \cdots (3)$$

式中, $\text{Re}[450]$ 及 $\text{Re}[550]$ 分别是在 23°C 下用波长 450nm 及 550nm 的光测定的相位差膜的面内的相位差值, Δn 是将相位差膜的慢轴方向、快轴方向的折射率分别设为 n_x 、 n_y 时的面内双折射 $n_x - n_y$, NZ 是将 n_z 设为相位差膜的厚度方向的折射率时的厚度方向双折射 $n_x - n_z$ 与面内双折射 $n_x - n_y$ 之比,

所述高分子膜是以高分子量体为主成分的高分子膜,所述高分子量体是脂肪族聚合物,且其主链具有拉伸取向性,在侧链具有在 $260 \sim 380\text{nm}$ 下具有吸收端的单元,并且该侧链的面与主链延伸的方向交叉。

2. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 显示器用防反射圆偏振片,其中,在 23°C 下用波长 550nm 的光测定的相位差膜的光弹性系数的绝对值为 $50 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 显示器用防反射圆偏振片,其中,在 23°C 下用波长 550nm 的光测定的相位差膜的光弹性系数的绝对值为 $10 \times 10^{-12} \sim 45 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 。

4. 一种有机 EL 显示器,其包含:

权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的有机 EL 显示器用防反射圆偏振片、以及
有机 EL 面板,

其中,所述有机 EL 显示器用防反射圆偏振片配置在所述有机 EL 面板的可视侧。

有机 EL 显示器用防反射圆偏振片及有机 EL 显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有经拉伸的高分子膜的相位差膜。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着显示器的普及,对于其中所使用的光学膜,其各种要求功能也正在增加。因此,要求开发以新型材料及新型工艺制造的膜。

[0003] 除膜的性能以外,为了与显示器的大型化、薄型化及生产量的增大相适应,需要大量生产宽幅且薄型的膜。在生产这样的薄层的膜时,在行进性方面及加工性、制品可靠性方面,膜的强度成为重要的设计参数。

[0004] 在行进性方面,由于为了大量生产而连续生产长条状的膜,因此,通常要一边使膜与各种辊接触一边进行辊输送。此时,存在在膜产生弯折及褶皱时因为在宽度方向施加力而使膜在长度方向开裂的问题。另外,膜沿辊输送时,如果其曲率大,则膜在宽度方向开裂。此外,在膜端面的狭缝加工后及对端面施加冲击时,膜同样会在宽度方向开裂。这样,为了使膜稳定地行进,需要长度方向及宽度方向均具有充分的膜强度。

[0005] 在膜的加工性方面,如果膜强度弱,则存在如下问题:在将膜切割成片状时的力、将膜彼此贴合或者将膜与面板贴合时的弯曲、以及将膜从面板返工时的弯曲等的作用下,会在膜上产生开裂等断裂的问题。

[0006] 在制品可靠性方面,在高温、高湿环境下、以及在温度、湿度变化激烈的条件下,有时无法追随起偏镜或其它叠层膜的收缩或膨胀而产生裂纹,从而使画面显示变得不均匀。

[0007] 因此,为了大量地生产宽幅且薄型的膜,需要改善行进性、加工性、制品可靠性方面的膜的脆性。

[0008] 特别是对于有机 EL 显示器而言,在有机 EL 显示器中使用具有 $\lambda/4$ 相位差板的圆偏振片以用于防反射。另外,为了使反射色为中性,需要逆波长分散型的相位差板。为了对应满足也是有机 EL 显示器的特征的高画质、薄型化且将来可能会普及的大型化,逆波长分散型的薄型的 $\lambda/4$ 相位差板需要为宽幅。为了引出逆分散性,例如在共聚物的情况下,如果调整主链和侧链的量来增加侧链的量,则膜容易变脆。因此,拉伸性也变差,难以进行用于薄型化及大型化的设计。

[0009] 作为光学膜之一,有相位差膜。作为相位差膜之一,例如如专利文献 1、2 所示,开发了具有相位差值越是用长波长的光测定越大的特性(也称为逆波长分散特性)的相位差膜,但在这些文献中未探讨关于如上所述的膜的脆度的改善。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本专利第 3984277 号

[0013] 专利文献 2:国际公开第 2010/64721 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明是为了解决上述问题而进行的,其目的在于提供一种行进性、加工性、制品可靠性优异的相位差膜。本发明是基于可利用显示相位差膜的光学特性的值来评价构成相位差膜的经过拉伸的高分子膜的耐折强度等强度的见解而完成的。

[0016] 解决问题的方法

[0017] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究的结果发现,可以通过以下所示的相位差膜来实现上述目的,以至完成了本发明。

[0018] 本发明的相位差膜是含有经过拉伸的高分子膜的相位差膜,其满足下述式(1)~(3):

$$[0019] \quad 0.70 < \text{Re}[450]/\text{Re}[550] < 0.97 \cdots (1)$$

$$[0020] \quad 1.5 \times 10^{-3} < \Delta n < 6 \times 10^{-3} \cdots (2)$$

$$[0021] \quad 1.13 < \text{NZ} < 1.50 \cdots (3)$$

[0022] (式中,Re[450]及Re[550]分别为在23℃下用波长450nm及550nm的光测定的相位差膜的面内的相位差值,Δn是将相位差膜的慢轴方向、快轴方向的折射率分别设为 n_x 、 n_y 时的面内双折射 $n_x - n_y$,NZ是将 n_z 设为相位差膜的厚度方向的折射率时的厚度方向双折射 $n_x - n_z$ 与面内双折射 $n_x - n_y$ 之比)。

[0023] 在优选的实施方式中,在23℃下用波长550nm的光测定的相位差膜的光弹性系数的绝对值(m^2/N)为 50×10^{-12} 以下。

[0024] 在优选的实施方式中,在23℃下用波长550nm的光测定的相位差膜的光弹性系数的绝对值(m^2/N)为 $10 \times 10^{-12} \sim 45 \times 10^{-12}$ 。

[0025] 在优选的实施方式中,例如由共聚物构成的所述高分子膜是以高分子量体为主成分的高分子膜,所述高分子量体是脂肪族聚合物,且其主链具有拉伸取向性,在侧链具有在260~380nm下具有吸收端的单元,并且该侧链的面与主链延伸的方向交叉。

[0026] 根据本发明的其它方式,提供一种偏振片。该偏振片至少具有上述相位差膜和起偏镜。

[0027] 在优选的实施方式中,所述偏振片为圆偏振片。

[0028] 根据本发明的其它方式,提供一种显示面板装置。该显示面板装置至少具有所述偏振片。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的相位差膜满足下式:

$$[0031] \quad 0.7 < \text{Re}[450]/\text{Re}[550] < 0.97 \cdots (1)$$

$$[0032] \quad 1.5 \times 10^{-3} < \Delta n < 6 \times 10^{-3} \cdots (2)$$

$$[0033] \quad 1.13 < \text{NZ} < 1.50 \cdots (3)$$

[0034] (式中,Re[450]及Re[550]分别为在23℃下用波长450nm及550nm的光测定的相位差膜的面内的相位差值,Δn是将相位差膜的慢轴方向、快轴方向的折射率分别设为 n_x 、 n_y 时的面内双折射 $n_x - n_y$,NZ是将 n_z 设为相位差膜的厚度方向的折射率时的厚度方向双折射 $n_x - n_z$ 与面内双折射 $n_x - n_y$ 之比),由此,可显示出逆波长分散特性,同时,行进性、加工性、制品可靠性优异。具有上述特性的相位差膜在相位差膜的生产效率及显示面板装置的显示特性的改善方面极其有用。

附图说明

[0035] [图 1] 是在本发明的优选实施方式中使用了相位差膜的偏振片的概略剖面图。

[0036] [图 2] 是示出本发明中使用的起偏镜的代表性的制造工序的概念的示意图。

[0037] [图 3] 是示出具备使用了实施例 1、比较例 1 及比较例 2 中得到的相位差膜的偏振片的显示面板装置的反射光谱的图。

[0038] [图 4] 是示出具备使用了实施例 1 及比较例 4 中得到的相位差膜的偏振片的显示面板装置的加热试验结果的照片和色度图。

[0039] 符号说明

[0040] 1 起偏镜

[0041] 2、2' 任意的保护层

[0042] 3、3' 光学膜

[0043] 4 相位差膜

[0044] 11 偏振片

[0045] 300 抽出部

[0046] 310 碘水溶液浴

[0047] 320 含有硼酸和碘化钾的水溶液浴

[0048] 330 含有碘化钾的水溶液浴

[0049] 340 干燥装置

[0050] 350 起偏镜

[0051] 360 卷取部

具体实施方式

[0052] < 1. 相位差膜 >

[0053] 本发明的相位差膜是使高分子膜拉伸而得到的膜。在本说明书中, 相位差膜是指在面内和 / 或厚度方向具有双折射的膜。

[0054] 在本说明书中, 所谓 $Re[550]$ 是指在 $23^{\circ}C$ 下用波长 $550nm$ 的光测定的面内的相位差值。 $Re[550]$ 可通过式 $Re[550] = (n_x - n_y) \times d$ 求出, 其中, 将在波长 $550nm$ 下的相位差膜的慢轴方向、快轴方向的折射率分别设为 n_x 、 n_y 、将 $d(nm)$ 设为相位差膜的厚度。需要说明的是, 所谓慢轴是指面内的折射率达到最大的方向。

[0055] 作为本发明的 $n_x - n_y$ 的面内双折射 Δn 优选为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$, 更优选为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$, 进一步优选为 $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-3}$ 。例如, 上述相位差膜用作 $\lambda/4$ 板时, 上述 Δn 优选为 3.5×10^{-3} 。上述相位差膜的制造中的拉伸工序包括固定端拉伸、例如横向拉伸工序及斜向拉伸工序, 通过调整其拉伸倍率、拉伸温度及拉伸速度等使 Δn 为上述范围, 由此, 能够制造比现有更宽的相位差膜, 可以对应于大型显示器, 因材料的有效利用也可降低成本设计。根据情况, 由于更容易通过拉伸调整 Δn , 因此, 也可适宜变更制膜条件, 例如适宜变更温度、速度、厚度等。 Δn 不在该范围时, 相位差表现性变差, 无法进行宽幅拉伸。另外, Δn 在该范围时, 容易调整为适宜的相位差, 进行适合显示装置的相位差设计, 由此可以提供正面特性及视场角特性优异的显示装置。另外, Δn 在该范围时, 可容易

地将相位差膜的厚度设计为非常薄,组装于薄型的显示装置也变得容易。相反, Δn 小于该范围时,需要使膜的厚度过度变大。

[0056] 上述相位差膜优选在 23℃ 下用波长 550nm 的光测定的面内的相位差值 (Re[550]) 比用波长 450nm 的光测定的面内的相位差值 (Re[450]) 大。具有这样的波长分散特性的相位差膜的上述比率如果为该范围,则越是长波长越表现出相位差,可以在可见区域的各波长下得到理想的相位差特性。例如,用于有机 EL 显示器时,通过制作具有这样的波长依赖性的相位差膜作为 $\lambda/4$ 板并与偏振片贴合,可以制作圆偏振片等,从而可以实现色调的波长依赖性小的中性的偏振片及显示装置。另一方面,在上述比率在所述范围外时,反射色调的波长依赖性变大,在偏振片及显示装置中产生着色的问题。另外,在用于液晶显示装置的情况下,可以改善因观看角度而产生漏光的现象及显示图像带有蓝色的现象(也称为发蓝现象)。

[0057] 上述相位差膜的 Re[550] 与 Re[450] 之比 (Re[450]/Re[550]) 优选小于 1,更优选为 0.50 ~ 0.99,特别优选为 0.70 ~ 0.97,最优选为 0.75 ~ 0.95。通过将 Re[450]/Re[550] 设为上述范围,例如在将上述相位差膜用于显示面板装置的情况下,可以得到更优异的显示特性。

[0058] 上述相位差膜优选在 23℃ 下用波长 550nm 的光测定的面内的相位差值 (Re[550]) 比用波长 650nm 的光测定的面内的相位差值 (Re[650]) 小。具有这样的波长分散特性的相位差膜在红色区域中相位差值为恒定,例如在用于液晶显示装置的情况下,可以改善因观看角度而产生漏光的现象及显示图像带有红色的现象(也称为发红现象)。

[0059] 上述相位差膜的 Re[550] 与 Re[650] 之比 (Re[650]/Re[550]) 优选大于 1,更优选为 1.01 ~ 1.20,特别优选为 1.02 ~ 1.15。通过将 Re[650]/Re[550] 设为上述范围,例如在将上述相位差膜用于有机 EL 显示器的情况下,可以得到更优异的显示特性。

[0060] 在本说明书中, R_{th} 是指厚度方向的相位差值。可通过式: $R_{th} = (n_x - n_z) \times d$ 求出,其中,将相位差膜的慢轴方向、厚度方向的折射率分别设为 n_x 、 n_z ,将 d (nm) 设为相位差膜的厚度。另外,慢轴是指面内的折射率达到最大的方向。

[0061] 上述 R_{th} 可以根据目的适宜选择恰当的值。上述 R_{th} 为 10nm 以上,优选为 50nm ~ 500nm。例如在上述相位差膜作为 $\lambda/2$ 板使用的情况下,上述 R_{th} 优选为 200nm ~ 400nm,更优选为 250nm ~ 290nm。或者,在上述相位差膜作为 $\lambda/4$ 板使用的情况下,上述 R_{th} 优选为 100nm ~ 200nm,更优选为 130nm ~ 150nm。

[0062] Re[450]、Re[550]、Re[650] 可以使用 Axometrics 公司制造的制品名“AxoScan”来进行测定。

[0063] 在本说明书中,NZ 是指厚度方向双折射 $n_x - n_z$ 与面内双折射 $n_x - n_y$ 之比(也称为 N_z 系数)。

[0064] 本发明的相位差膜的 NZ 为 1.13 ~ 1.50。优选为 1.14 ~ 1.40。上述相位差膜的制造中的拉伸工序包含固定端拉伸、例如横向拉伸工序及斜向拉伸工序,通过调整其拉伸倍率、拉伸温度及拉伸速度等使 NZ 为上述范围,由此可显著提高相位差膜的耐折强度(挠性)。由于通过拉伸更容易调整 N_z ,因此,根据情况,有时也适宜变更制膜条件、例如温度、速度、厚度等。

[0065] 例如进行通常的纵向拉伸的情况下,由于相对于膜的长度方向的拉伸,宽度方向

并未固定,因此,引起宽度收缩。因此,成为分子更在单轴方向取向的状态,作为折射率的关系,例如为 $n_x > n_y = n_z$ 。此时,作为拉伸方向的膜的长度方向的耐折强度变强,但宽度方向的耐折强度变得非常弱。为了解决该问题,通过以在与拉伸方向交叉的角度方向产生限制宽度的力的状态(例如,在横向单轴拉伸的情况,产生使相对于作为拉伸方向的膜的宽度方向为直角方向的膜的长度方向的长度恒定的力)实施拉伸,可使分子不仅在拉伸方向发生取向、而且在与拉伸方向交叉的角度方向也发生取向,作为折射率的关系,可以设为 $n_x > n_y > n_z$ 。由此,可以以较高的水平兼备拉伸方向的耐折强度和宽度方向的耐折强度。

[0066] 上述相位差膜的透射率优选为 80% 以上,更优选为 85% 以上,特别优选为 90% 以上。

[0067] 上述相位差膜在 23℃ 下的光弹性系数的绝对值 $C(m^2/N)$ 为 50×10^{-12} 以下。可防止因起偏镜的收缩应力、显示面板的热及周围的环境(耐湿、耐热)而对相位差膜施加力、从而产生的相位差值的变化,其结果,可以得到具有良好的显示均匀性的显示面板装置。上述相位差膜的 C 优选为 $10 \times 10^{-12} \sim 45 \times 10^{-12}$,特别优选为 $3 \times 10^{-12} \sim 40 \times 10^{-12}$ 以下。通过将 C 设为上述范围,可以降低在对上述相位差膜施加力时产生的相位差值的变化及不均。另外,光弹性系数和 Δn 容易成为折衷选择的关系,如果为上述光弹性系数范围,则可以保持显示品质且不会降低相位差表现性。

[0068] < 2. 相位差膜的制造方法 >

[0069] 在一个实施方式中,本发明的相位差膜通过将高分子膜进行拉伸并取向而制作。

[0070] 作为拉伸上述高分子膜的方法,可以根据目的采用任意的适当的拉伸方法。作为适于本发明的上述拉伸方法,例如可以举出:横向单轴拉伸方法、纵横同时双轴拉伸方法、纵向横向依次双轴拉伸方法等。作为进行拉伸的装置,可以使用拉幅拉伸机、双轴拉伸机等任意的适当的拉伸机。优选上述拉伸机具备温度控制装置。在进行加热拉伸的情况下,可以使拉伸机的内部温度连续变化。工序可以为 1 次,也可以分为 2 次以上。拉伸方向在膜宽度方向(TD 方向)及斜向方向进行拉伸皆可。

[0071] 对上述高分子膜进行拉伸的温度(拉伸温度)可以根据目的适宜选择恰当的值。优选拉伸在相对于高分子膜的玻璃化转变温度(T_g)为 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ 的范围内进行。通过选择这样的条件,相位差值容易变均匀,且膜不易结晶化(白浊)。具体而言,上述拉伸温度为 $90^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$,更优选为 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,特别优选为 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。另外,玻璃化转变温度可以按照基于 JIS K7121(1987)的 DSC 法求出。

[0072] 作为控制上述拉伸温度的装置,可以采用任意的适当的装置。作为上述温度控制装置,例如可以举出热风或冷风循环的空气循环式恒温烘箱、利用微波或远红外线的加热器、用于温度调节的加热的辊、热管辊、金属带等。

[0073] 对上述高分子膜进行拉伸的倍率(拉伸倍率)可以根据目的适宜选择。上述拉伸倍率优选为超过 1 倍且为 6 倍以下,进一步优选为超过 1.5 倍且为 4 倍以下,特别优选为超过 2.0 倍且为 3 倍以下。另外,拉伸时的输送速度没有特别限制,从机械精度、稳定性等方面考虑,优选为 $0.5\text{m/分} \sim 30\text{m/分}$,更优选为 $1\text{m/分} \sim 20\text{m/分}$ 。如果为上述拉伸条件,则不仅可以得到目标的光学特性,而且可以得到光学均匀性优异的相位差膜。

[0074] < 3. 相位差膜的用途 >

[0075] 本发明的相位差膜可以用于任意的适当用途。作为代表性的用途,可以举出:液晶

显示装置的 $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板、光学补偿膜等。此外,可以举出:液晶显示装置、有机 EL 显示器及等离子体显示器等平板显示器用防反射膜。

[0076] < 4. 用于相位差膜的高分子膜 >

[0077] 作为本发明的相位差膜,可使用以热塑性树脂为主成分的高分子膜的拉伸膜。优选使用例如以高分子量体为主成分的高分子膜的拉伸膜,所述高分子量体是由共聚物构成的脂肪族聚合物,且其主链具有拉伸取向性,在侧链具有在 260 ~ 380nm 下具有吸收端的单元,并且该侧链的面与主链延伸的方向交叉。更优选使用以下述高分子量体为主成分的高分子膜的拉伸膜,所述高分子量体是纤维素类树脂、聚酯类、聚乙烯醇类、聚乙烯醇缩醛类、聚碳酸酯类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚醚砜类、聚醚类、聚砜类、聚苯乙烯类、聚降冰片烯类、聚烯烃类、丙烯酸类、聚氨酯类、丙烯酸聚氨酯类、乙酸酯类等透明树脂等树脂,且其主链方向导入了形成长的刚直的结构或结晶性结构的链段、在侧链具有吸收端波长为 260nm ~ 380nm 的芳香族基团。在该高分子量体中,该链段、芳香族基团可以进行共聚,也可以混合。

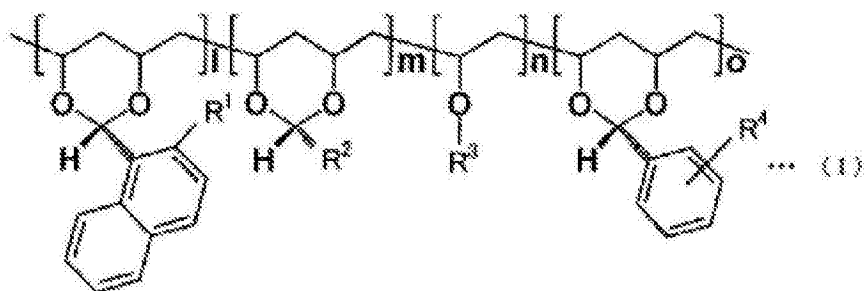
[0078] 为了使高分子膜具有权利要求 1 的式 (1) 所示的逆波长分散特性,只要具有使波长分散尖锐的单元作为侧链即可,因此,只要具有至少 1 个以上芳香族基团作为侧链即可。若吸收端波长大于 380nm,则进入可见区域,产生着色等不良情况。另外,若为比 260nm 短的短波长侧,则侧链的分散接近于平坦分散,因此,高分子量体的波长分散性变缓。因此,认为若侧链具有吸收端波长为 260nm ~ 380nm 的芳香族基团,则不会产生着色等不良情况,侧链的双折射的波长依赖性加剧,作为高分子量体整体,高效地显示逆波长分散特性。

[0079] 另外,一般而言,光弹性系数起因于材料结构的芳香性,脂环式的 COP 类(环烯烃类)的光弹性系数低,芳香族的 PC(聚碳酸酯)类的光弹性系数增高。因此,为了降低光弹性系数,只要提高聚合物的脂肪性即可,作为折衷选择,其取向性降低。因此,为了实现权利要求 1 的式 (2) 所示的取向性的高度,认为在脂肪族聚合物中也导入取向性高的结构,具体而言,在主链方向导入形成长的刚直的结构或结晶性结构的链段。需要说明的是,具有在更长波长侧存在吸收波长的侧链成分的高分子量体的取向性变大。

[0080] 需要说明的是,在本说明书中,所谓“拉伸膜”是指在适当的温度下对未拉伸的膜施加张力或对预先经过拉伸的膜进一步施加张力、从而在特定的方向提高了分子取向的塑料膜。

[0081] 在一个实施方式中,本发明的相位差膜含有至少具有下述通式 (I) 所示的重复单元的聚合物。

[0082]



[0083] 上述聚合物可通过例如使至少 2 种醛化合物和 / 或酮化合物与聚乙烯醇类树脂进行缩合反应而得到。在上述通式 (I) 所示的聚合物中, l、m、n、o 的各基本单元的排列顺序

没有特别限制,可以为交替、无规或嵌段中的任一种。

[0084] 上述通式(I)中, R^1 表示氢原子、卤原子、碳原子数1~4的直链或支链的烷基、碳原子数1~4的直链或支链的卤代烷基、碳原子数1~4的直链或支链的烷氧基、烷氧羰基、酰氧基、氨基、叠氮基、硝基、氰基或羟基(其中, R^1 不为氢原子)。上述 R^1 是在萘环的2位取代的取代基。优选上述 R^1 为甲氧基。

[0085] 上述 R^1 用于控制该取代基所键合的萘环的立体构象。更具体而言,推定该取代基通过立体位阻而容易配置在上述通式(I)中的2个氧原子之间。而且,上述的萘环的平面结构是在连结该2个氧原子的虚拟线上实质上正交取向。通过使用这样的聚合物,可以得到透明性及加工性优异的相位差膜。

[0086] 上述通式(I)中,基本单元1可以通过例如聚乙烯醇类树脂和1-萘甲醛类或1-萘酮类的缩合反应来得到。上述1-萘甲醛类可以适宜采用适当的物质。作为上述1-萘甲醛类,例如可以举出:2-甲氧基-1-萘甲醛、2-乙氧基-1-萘甲醛、2-丙氧基-1-萘甲醛、2-甲基-1-萘甲醛、2-羟基-1-萘甲醛等。上述1-萘酮类可以适宜采用适当的物质。作为上述1-萘酮类,例如可以举出:2-羟基-1-乙酰萘、8'-羟基-1'-苯甲酰萘等。其中,优选为2-甲氧基-1-萘甲醛(此时,上述通式(I)中, R^1 为甲氧基,A及B为氢原子)。

[0087] 上述1-萘甲醛类可以利用任意的适当的合成法来得到。作为上述1-萘甲醛类的合成法,例如可以举出如日本特开平9-040600号公报及日本特开平9-110775号公报中记载那样的使取代或未取代的萘甲酸与任意的醇反应,形成取代或未取代的萘甲酸酯,然后将其用二异丁基卤化铝或双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠等还原剂进行还原的方法。上述1-萘甲醛类也可以直接使用市售的产品。

[0088] 上述1-萘酮类可以利用任意的适当的合成法来得到。作为上述1-萘酮类的合成法,例如可以举出使取代或未取代的萘甲酸与适当的磷酰卤或亚硫酰氯反应,形成酰卤,然后将其进一步与适当的亲核试剂反应的方法。或者,也可以使用日本专利第2846418号的参考例1中记载的方法。

[0089] 上述通式(I)中, R^2 表示氢原子、碳原子数1~4的直链或支链烷基、碳原子数5~10的取代或未取代的环烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、或取代或未取代的杂环基。在上述 R^2 上导入有这样的取代基的聚合物在通用溶剂(例如丙酮、乙酸乙酯、甲苯等)中的溶解性优异。优选上述 R^2 为碳原子数1~4的直链或支链的烷基。

[0090] 上述通式(I)中,基本单元m可通过例如聚乙烯醇类树脂和任意的醛化合物或酮化合物的缩合反应来得到。作为醛化合物,可以举出:甲醛、乙醛、1,1-二乙氧基乙烷(缩醛)、丙醛、正丁醛、异丁醛、环己烷甲醛、5-降冰片烯-2-甲醛、3-环己烯-1-甲醛、二甲基-3-环己烯-1-甲醛、苯甲醛、2-氯苯甲醛、对二甲基氨基苯甲醛、叔丁基苯甲醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、2-硝基苯甲醛、4-氰基苯甲醛、4-羧基苯甲醛、4-苯基苯甲醛、4-氟苯甲醛、2-(三氟甲基)苯甲醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛、6-甲氧基-2-萘甲醛、3-甲基-2-噻吩甲醛、2-吡啶甲醛、吡啶-3-甲醛等。

[0091] 作为酮化合物,可以举出:丙酮、甲乙酮、二乙基酮、叔丁基酮、二丙基酮、烯丙基乙基酮、苯乙酮、对甲基苯乙酮、4'-氨基苯乙酮、对氯苯乙酮、4'-甲氧基苯乙酮、2'-羟基苯乙酮、3'-硝基苯乙酮、对(1-哌啶基)苯乙酮、苯亚甲基苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、4-硝基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、对溴二苯甲酮、环己基苯基甲酮、2-萘丁酮、1-萘乙酮等。

[0092] 上述通式(I)中, R^3 表示氢原子、碳原子数1~4的直链或支链的烷基、苄基、甲硅烷基、磷酸基、酰基、苯甲酰基或磺酰基。

[0093] 上述 R^3 通过保护残存的羟基(也称为封端处理)而用于将吸水率调整为适当的值。若减小吸水率,则例如在将上述聚合物用作相位差膜的情况下,可以得到具有高透明性、且相位差的稳定性优异的相位差膜。根据使用本发明的聚合物的用途及目的,该取代基也可以不进行封端处理(即, R^3 可以直接为氢原子)。作为上述 R^3 ,可使用例如在得到残存有羟基的聚合物之后、能够与羟基反应而形成取代基(即,可以进行封端处理)的任意的适当的基团(代表性的为保护基团)。

[0094] 上述保护基团例如可以举出:苄基、4-甲氧基苄基甲基、甲氧基甲基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙酰基、苯甲酰基、甲磺酰基、双(4-硝基苄基)亚磷酸酯等。上述 R^3 优选为三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基。通过使用这些取代基,可以得到即使在高温多湿的环境下也具有高透明性、且相位差的稳定性优异的相位差膜。

[0095] 上述封端处理的反应条件可以根据与羟基反应的取代基的种类而适宜采用适当的条件。例如烷基化、苄基化、甲硅烷基化、磷酸化、磺酰化等反应可以将残存有羟基的聚合物和目标取代基的氯化物在4-(N,N-二甲基氨基)吡啶等催化剂的存在下在25℃~100℃下搅拌1小时~20小时来进行。

[0096] 上述通式(I)中,基本单元o例如可以使用作为醛化合物的取代或未取代的苯甲醛导入。通过使用这样的聚合物,可以得到透明性更优异的相位差膜。

[0097] 上述通式(I)中, R^4 表示氢原子、卤原子、碳原子数1~4的直链或支链的烷基、碳原子数1~4的直链或支链的卤代烷基、碳原子数1~4的直链或支链的烷氧基、烷氧羰基、酰氧基、氨基、硝基、氰基或羟基。上述 R^4 是在苯环的邻位、间位或对位上进行了取代的取代基。

[0098] 上述通式(I)中,基本单元l、m、n及o的比率可以根据目的适宜选择适当的值。上述基本单元l的比率优选为1摩尔%~20摩尔%,更优选为5摩尔%~15摩尔%。上述基本单元m的比率优选为25摩尔%~50摩尔%,更优选为30摩尔%~50摩尔%。上述基本单元n的比率优选为10摩尔%~55摩尔%,更优选为15摩尔%~50摩尔%。上述基本单元o的比率优选为1摩尔%~20摩尔%,更优选为5摩尔%~15摩尔%。

[0099] 此外,结构单元l与结构单元m及o的合计的比率 $[1/(m+o)]$ (摩尔/摩尔)优选为0.10~0.50,更优选为0.12~0.40,特别优选为0.15~0.30。通过将基本单元l、m、n及o的比率设为上述范围,例如含有上述聚合物的相位差膜显示兼备透明性、相位差的表现性、逆波长分散特性的优异特性。

[0100] 上述聚合物的重均分子量优选为1,000~1,000,000,更优选为3,000~500,000,特别优选为5,000~300,000。通过将重均分子量设为上述范围,可以得到机械强度优异的相位差膜。需要说明的是,上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯为标准试料算出。作为分析装置,可以使用TOSOH制“HLC-8120GPC”(柱:TSKgel SuperHM-H/H4000/H3000/H2000、柱尺寸:各6.0mm I.D.×150mm、洗脱液:四氢呋喃、流量:0.6ml/min、检测器:RI、柱温:40℃、注入量:20μl)。

[0101] 上述聚合物的玻璃化转变温度优选为90℃~190℃,更优选为100℃~170℃,特

别优选为 $110^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。通过将玻璃化转变温度设为上述范围,可以得到耐热性优异的相位差膜。需要说明的是,玻璃化转变温度可以利用依据 JIS K7121 (1987) 的 DSC 法求出。

[0102] 含有上述聚合物的高分子膜可以进一步含有任意的适当的添加剂。作为上述添加剂,例如可以举出:增塑剂、热稳定剂、光稳定剂、润滑剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、防静电剂、增溶剂、交联剂及增稠剂等。上述添加剂的使用量可以根据目的适宜选择适当的值。相对于上述聚合物 100 重量份,上述添加剂的使用量优选为超过 0 且为 10 (重量比) 以下,更优选为超过 0 且为 5 (重量比) 以下。

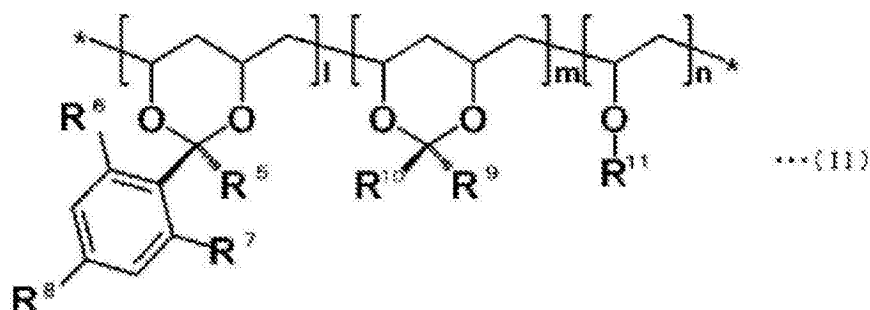
[0103] 上述高分子膜的厚度可以根据目的适宜设定为适当的值。上述厚度优选为 $10\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$,更优选为 $20\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$,特别优选为 $30\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 。若为上述范围,则可以得到机械强度及厚度均匀性优异的高分子膜。

[0104] 上述高分子膜的透射率优选为 85% 以上,更优选为 90% 以上。

[0105] 上述高分子膜的光弹性系数的绝对值 ($\text{C}(\text{m}^2/\text{N})$) 优选为 $1 \times 10^{12} \sim 50 \times 10^{12}$,进一步优选为 $10 \times 10^{12} \sim 45 \times 10^{12}$ 。通过使用光弹性系数的绝对值为上述范围的高分子膜,例如可以得到显示均匀性优异的液晶显示装置。

[0106] 在其它实施方式中,本发明的相位差膜是以下述通式 (II) 表示的结构的聚乙烯醇缩醛类树脂为主成分的高分子膜的拉伸膜。该聚乙烯醇缩醛类树脂可以使用聚乙烯醇类树脂与 2 种以上的醛、2 种以上的酮或至少 1 种醛和至少 1 种酮通过缩合反应 (也称为缩醛化) 来得到。如果是含有下述通式 (II) 所示的结构的聚乙烯醇缩醛类树脂为主成分的高分子膜的拉伸膜,则可以得到显示逆波长分散特性、成型加工性、拉伸性、相位差值的稳定性优异的相位差膜。另外,由于拉伸取向性也优异,因此,可以减薄相位差膜的厚度。

[0107]



[0108] (通式 (II) 中, R^5 、 R^9 及 R^{10} 分别独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的直链状、支链状或环状的烷基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的萘基、任选具有取代基的蒽基或任选具有取代基的菲基。 R^6 、 R^7 及 R^8 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的直链状、支链状或环状的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷氧基、卤原子、卤代烷基、硝基、氨基、羟基、氰基或硫醇基。其中, R^6 及 R^7 不同时为氢原子。 R^{11} 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 8 的直链状、支链状或环状的烷基、苄基、甲硅烷基、磷酸基、酰基、苯甲酰基或磺酰基。 l 、 m 、及 n 表示 1 以上的整数。)

[0109] 上述通式 (II) 中, R^9 及 R^{10} 取代基用于更致密地控制相位差膜的波长分散特性,所述相位差膜是将以含有上述通式 (II) 所示结构的聚缩醛类树脂为主成分的高分子膜进行拉伸而得到的。更具体而言,通过向 R^9 及 R^{10} 导入取代基,在对该高分子膜进行拉伸时,可以使该取代基相对于拉伸方向大致平行地取向。本发明的相位差膜的波长分散特性被认为

是通过在与连结上述的 2 个氧原子的虚拟线大致正交的方向取向的苯环的波长分散特性、主链结构的波长分散特性和导入到在此叙述的 R^9 及 R^{10} 的取代基的波长分散特性的相互作用而得到。另外,还可以进一步提高该高分子膜的成型加工性、拉伸性、相位差值的稳定性及拉伸取向性。

[0110] 上述 R^9 及 R^{10} 例如可根据得到上述聚乙烯醇缩醛类树脂时与醇反应的醛(代表性的为苯甲醛类)或酮(代表性的为苯乙酮类或二苯甲酮类)的种类适宜选择。作为醛及酮的具体例子,如上所述。

[0111] 作为上述 R^9 , 优选为氢原子或甲基, 最优选为氢原子。作为上述 R^{10} , 优选为甲基或乙基, 最优选为乙基。通过导入这样的取代基, 可以得到成型加工性、拉伸性、相位差值的稳定性及拉伸取向性极其优异的相位差膜。

[0112] 上述通式 (II) 中, R^{11} 的取代基通过保护残存的羟基(也称为封端处理)而用于将吸水率调整为适当的值并提高树脂在溶剂中的溶解性、成型加工性及相位差值的稳定性。因此, 根据得到的相位差膜的吸水率及光学特性、以及使用本发明的相位差膜的用途, R^{11} 可以不进行封端处理, 也可以直接为氢原子。

[0113] 上述 R^{11} 例如可以通过使用在得到残存有羟基的聚乙烯醇缩醛类树脂后形成现有公知的与羟基反应而形成取代基的基团(代表性的为保护基团)进行封端处理来得到。作为上述保护基团的具体例子, 可以举出: 苄基、4-甲氧基苄基甲基、甲氧基甲基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙酰基、苯甲酰基、甲磺酰基、双(4-硝基苯基)亚磷酸酯等。作为封端处理的反应条件, 可以根据与羟基反应的取代基的种类适宜采用适当的反应条件。例如, 烷基化、苄基、甲硅烷基化、磷酸化、磺酰化等反应可以将残存有羟基的聚乙烯醇缩醛类树脂和目标取代基的氯化物在 4-(N, N-二甲基氨基)吡啶等催化剂的存在下在 $25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1 小时 $\sim$ 20 小时来进行。作为上述 R^{11} , 优选为选自三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基及叔丁基二甲基甲硅烷基中的 1 种甲硅烷基。通过使用这些取代基, 可以得到即使在高温多湿等环境下也保持高透明性、且相位差值的稳定性优异的相位差膜。

[0114] 上述通式 (II) 中, 1、m、及 n 的比率可以根据取代基的种类及目的适宜选择。在将 1、m 及 n 的合计设为 100(摩尔%)的情况下, 优选 1 为 5 $\sim$ 30(摩尔%)、m 为 20 $\sim$ 80(摩尔%)、n 为 1 $\sim$ 70(摩尔%), 特别优选 1 为 10 $\sim$ 28(摩尔%)、m 为 30 $\sim$ 75(摩尔%)、n 为 1 $\sim$ 50(摩尔%), 最优选 1 为 15 $\sim$ 25(摩尔%)、m 为 40 $\sim$ 70(摩尔%)、n 为 10 $\sim$ 40(摩尔%)。通过设为上述范围, 可以得到显示逆波长分散特性、成型加工性、拉伸性、相位差值的稳定性及拉伸取向性非常优异的相位差膜。

[0115] < 5. 高分子膜的制造方法 >

[0116] 含有上述聚合物的高分子膜可以通过任意的适当的成型加工法来得到。作为上述成型加工法, 例如可以举出: 压缩成型法、移模法、注塑成型法、挤出成型法、吹塑成型法、粉末成型法、FRP 成型法、溶剂浇铸法等。上述成型加工法优选为溶剂浇铸法或挤出成型法。具体而言, 上述溶剂浇铸法是如下方法: 例如, 将溶剂中溶解有含有作为主成分的聚合物及添加剂的组合物的高浓度溶液(胶浆)进行脱泡、在环形不锈钢带或转鼓的表面上流延成片状, 使溶剂蒸发而形成膜的方法。另外, 具体而言, 上述挤出成型法是如下方法, 例如, 将含有作为主成分的聚合物及添加剂的组合物进行加热熔融、使用 T 型模头等在浇铸辊的表面将其

挤出为片状、使其冷却而形成膜的方法。通过采用上述方法,可以得到厚度均匀性优异的高分子膜。

[0117] < 6. 偏振片 >

[0118] 在一个实施方式中,本发明的偏振片至少具有上述相位差膜和起偏镜。图 1 是在本发明的优选的实施方式中使用了相位差膜的偏振片的概略剖面图。图 1(a) 的偏振片在起偏镜 1 的一侧具备任意的保护层 2、在另一侧具备相位差膜 4。图 1(b) 的偏振片在起偏镜 1 的一侧具备光学膜 3、在另一侧具备相位差膜 4。图 1(c) 的偏振片在起偏镜 1 的一侧具备任意的保护层 2、在另一侧具备任意的保护层 2', 在该保护层 2' 的与具备该起偏镜 1 的一侧的相反侧进一步具备相位差膜 4。图 1(d) 的偏振片在起偏镜 1 的两侧具备光学膜 3 及 3', 在该光学膜 3' 的与具备该起偏镜 1 的一侧的相反侧进一步具备相位差膜 4。上述任意的保护层 2 及 2' 可以分别相同,也可以不同。另外,上述光学膜 3 及 3' 可以分别相同,也可以不同。

[0119] 作为本发明的偏振片的一个例子,上述偏振片的上述起偏镜的吸收轴方向和相位差膜的慢轴方向为实质上平行或实质上正交。在本说明书中,所谓“实质上平行”包含起偏镜的吸收轴方向与相位差膜的慢轴方向所成的角度为 $0^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 的情况,优选为 $0^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$,更优选为 $0^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 。另外,“实质上正交”包含起偏镜的吸收轴方向和相位差膜的慢轴方向所成的角度为 $90^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ 的情况,优选为 $90^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$,更优选为 $90^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 。根据这样的方式,在正面方向中,相位差膜的双折射对液晶显示装置的显示特性造成的影响消失,另一方面,在斜向方向中,通过相位差膜的双折射来光学性地补偿液晶单元。其结果,可以得到正面方向及斜向方向对比度均高的液晶显示装置。

[0120] 作为本发明的偏振片的一个例子,上述偏振片的上述起偏镜的吸收轴方向与相位差膜的慢轴方向实质上为 45° 。在本说明书中,所谓“实质上 45° ”包含起偏镜的吸收轴方向与相位差膜的慢轴方向所成的角度为 $45^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$ 的情况,优选为 $45^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$,更优选为 $45^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 。根据这样的方式,可以得到在可见光的较宽区域、能够将直线偏振光转换为圆偏振光(或将圆偏振光转换为直线偏振光)的优异的圆偏振片。

[0121] 实用上,在上述起偏镜和与其邻接的各部件(任意的保护层、光学膜、相位差膜)之间设有粘接层或粘合层(未图示),将起偏镜和各部件粘贴。这样,通过在起偏镜的至少一侧配置本发明的相位差膜,可以得到例如显示均匀性优异的显示装置。

[0122] 上述起偏镜只要可将自然光或偏振光转换为直线偏振光,则可以适宜采用适当的起偏镜。上述起偏镜优选以含有碘或二色性染料的聚乙烯醇类树脂为主成分的拉伸膜。

[0123] 上述二色性物质可以采用任意的适当的物质。在本说明书中,所谓“二色性”是指在光学轴方向和与其正交的方向这 2 个方向光的吸收不同的光学各向异性。

[0124] 本发明中使用的以聚乙烯醇类树脂为主成分的高分子膜也可以直接使用市售的膜。作为市售的以聚乙烯醇类树脂为主成分的高分子膜,例如可以举出:KURARAY 公司制造的商品名“KURARAY VINYLON FILM”、TOHCELLO 公司制造的商品名“TOHCELLO VINYLON FILM”、日本合成化学工业株式会社制造的商品名“日合 Vinyon Film”等。

[0125] 参照图 2 对起偏镜的制造方法的一个例子进行说明。图 2 为示出用于本发明的起偏镜的代表性的制造工序的概念的示意图。例如,以聚乙烯醇类树脂为主成分的高分子膜 301 从抽出部 300 抽出,浸渍于碘水溶液浴 310 中,一边用速度比不同的辊 311 及 312 在膜

长度方向赋予张力,一边供于溶胀及染色工序。接着,浸渍在含有硼酸和碘化钾的水溶液的浴 320 中,一边用速度比不同的辊 321 及 322 在膜的长度方向赋予张力,一边供于交联处理。经交联处理的膜利用辊 331 及 332 浸渍于含有碘化钾的水溶液浴 330 中,供于水洗处理。经水洗处理的膜用干燥装置 340 进行干燥,由此,将水分率调节为例如 10%~30%,用卷取部 360 卷取。起偏镜 350 可以通过经过这些工序将以上述聚乙烯醇类树脂为主成分的高分子膜拉伸为原长的 5 倍~7 倍来得到。

[0126] 作为上述任意的保护层,可以适宜采用适当的保护层。上述保护层用于防止起偏镜收缩或膨胀、或防止紫外线引起的劣化。作为这样的膜的主成分的材料的具体例子,可以举出:三乙酸纤维素(TAC)等纤维素类树脂及聚酯类、聚乙烯醇类、聚碳酸酯类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚醚砜类、聚砜类、聚苯乙烯类、聚降冰片烯类、聚烯烃类、丙烯酸类、乙酸酯类等透明树脂等。另外,也可以举出:丙烯酸类、聚氨酯类、丙烯酸聚氨酯类、环氧类、聚硅氧烷类等热固化型树脂或紫外线固化型树脂等。除此之外,例如也可举出硅氧烷类聚合物等玻璃质类聚合物。另外,各自的保护层可以相同,也可以不同。

[0127] 上述保护层优选透明且无着色。具体而言,厚度方向的相位差优选为 $-90\text{nm} \sim +90\text{nm}$,进一步优选为 $-80\text{nm} \sim +80\text{nm}$,最优选为 $-70\text{nm} \sim +70\text{nm}$ 。

[0128] 作为上述保护层的厚度,只要可得到上述优选的厚度方向的相位差,则可以采用任意的适当厚度。具体而言,保护层的厚度优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $80\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0129] 参照图 1,可在任意的保护层 2 及 2' 以及光学膜 3 及 3' 的表面形成任意的表面处理层。作为上述表面处理层,可使用实施了硬涂处理、防静电处理、防反射处理(也称为抗反射处理)、防散射处理(也称为防眩处理)等的处理层。这些表面处理层是为了防止画面的污染及损伤、或防止室内的荧光灯及太阳光线映入画面而引起难以辨识显示图像而使用的。一般而言,上述表面处理层可使用在基膜的表面粘固有用于形成上述的处理层的处理剂而得到的层。上述基膜可以兼作上述的保护层或光学膜。此外,上述表面处理层例如可以为在防静电处理层上叠层了硬涂处理层这样的多层结构。上述表面处理层也可以直接使用市售的表面处理层。作为实施了硬涂处理及防静电处理的市售的膜,例如可以举出柯尼卡美能达精密光学(株)制造的商品名“KC8UX-HA”。作为实施了防反射处理的市售的表面处理层,例如可以举出日本油脂(株)制造的 ReaLook 系列。

[0130] < 7. 显示面板装置 >

[0131] 在一个实施方式中,本发明的显示面板装置具有上述偏振片、以及液晶显示面板或有机 EL 显示面板这样的显示面板。偏振片和显示面板可以直接粘接,也可以隔着触摸面板或其它光学部件这样的任意部件进行配置。

[0132] 实施例

[0133] 使用以下的实施例对本发明进一步进行说明。另外,本发明并不仅限于这些实施例。需要说明的是,实施例中使用的各分析方法如下所述。

[0134] (1) 组成比的测定:

[0135] 使用核磁共振光谱仪[日本电子株式会社制造,制品名“LA400”](测定溶剂:氘代 DMSO、频率:400MHz、观测核:1H、测定温度:70℃)求出。

[0136] (2) 厚度的测定方法:

[0137] 厚度小于 10 μm 时,使用薄膜用分光光度仪 [大塚电子株式会社制造,制品名“瞬时多点测光系统(瞬間マルチ測光システム)MCPD-2000”] 进行测定。厚度为 10 μm 以上时,使用 Anritsu 公司制造的数字测微仪“KC-351C 型”进行测定。

[0138] (3) 膜的折射率的测定方法:

[0139] 使用阿贝折射率仪 [Atago 公司制造,制品名“DR-M4”]、由在 23°C 下用波长 589nm 的光测定的折射率求出。

[0140] (4) 相位差值 (Re、Rth) 的测定方法:

[0141] 使用 [Axometrics 公司制造,制品名“AxoScan”]、在 23°C 的室内进行测定。

[0142] (5) 透射率的测定方法:

[0143] 使用分光光度仪 [株式会社村上色彩技术研究所制造,制品名“DOT-3”]、在 23°C 下用波长 550nm 的光进行测定。

[0144] (6) 耐折强度 (次) 的测定方法:依据 JIS P8115,相对于样品尺寸 100mm $\times$ 15mm,使用 [TESTER SANYO Co., Ltd. 制造, BE202MIT 耐折度试验机] 以负载 200g 对由拉伸膜在膜的长度方向 (MD 方向) 切出长边的情况、以及将在膜的宽度方向 (TD 方向) 切出长边的情况的 2 个方向进行测定。

[0145] (7) 光弹性系数的绝对值 (C[550]) 的测定方法:

[0146] 使用分光椭圆偏振器 [日本分光株式会社制造,制品名“M-220”],夹持样品 (尺寸 2cm $\times$ 10cm) 的两端,一边施加应力 (5~15N),一边测定样品中央的相位差值 (23°C),由应力和相位差值的函数的斜率算出。

[0147] (8) 显示面板装置的反射光谱的测定方法:

[0148] 使用分光测色仪 [Konica Minolta Sensing 公司制造,制品名“CM-2600d”]、在 23°C 的室内测定反射分光光谱。

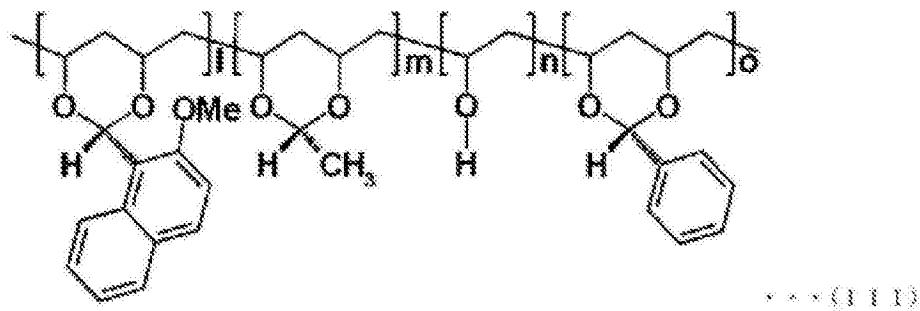
[0149] (9) 显示面板装置的加热试验的测定方法:

[0150] 在加热试验之前,利用分光测色仪 [Konica Minolta Sensing 公司制造,商品名“CM-2600d”] 测定显示面板装置的显示画面上的 45 点的色度 (反射色调)。测定点为将显示画面上均匀地以纵、横分别分割 5、9 划而制作的 45 分割的区域 (中心部分)。另外,通过肉眼评价显示画面整体的反射色的均匀性。然后,将该显示面板装置在 85°C 的恒温烘箱中保管 96 小时 (加热试验) 后,同样地测定显示画面上的 45 点的色度。进而,通过肉眼评价显示画面整体的反射色的均匀性。

[0151] [实施例 1]

[0152] 使 8.8g 聚乙烯醇类树脂 [日本合成化学株式会社制造,商品名“NH-18” (聚合度 = 1800、皂化度 = 99.0%)] 在 105°C 下干燥 2 小时,然后溶解于 167.2g 的二甲亚砜 (DMSO) 中。向其中加入 2.98g 的 2-甲氧基-1-萘甲醛及 0.80g 对甲苯磺酸 1 水合物,在 40°C 下搅拌 1 小时。在反应溶液中加入 3.18g 苯甲醛,在 40°C 下搅拌 1 小时,然后再加入 4.57g 二甲基乙缩醛,在 40°C 下搅拌 3 小时。然后,加入 2.13g 三乙胺,使反应结束。得到的粗生成物用 1L 甲醇进行了再沉淀。将经过滤的聚合物溶解于四氢呋喃,再次用甲醇进行再沉淀。将其过滤、干燥,得到 11.9g 白色的聚合物。该聚合物用 $^1\text{H-NMR}$ 进行了测定,其结果,具有下述式 (III) 所示的重复单元,且 1:m:n:o 的比率 (摩尔比) 为 10:25:52:11。另外,光弹性系数的绝对值 (C) 为 $27 \times 10^{12} (\text{m}^2/\text{N})$ 。

[0153]



[0154] 将上述聚合物溶解在甲乙酮 (MEK) 中, 用涂布器涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (厚度 $70\ \mu\text{m}$) 上, 在 130°C 的空气循环式干燥烘箱中使其干燥, 然后从聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上剥下, 制作了厚度 $135\ \mu\text{m}$ 的膜。将该膜用拉伸机在 130°C 的空气循环式干燥烘箱内横向单向拉伸至 2.1 倍, 制作了拉伸膜 (相位差膜) A-1。将得到的相位差膜 A-1 的特性示于表 1。

[0155]

	波长分散性 Re[450]/Re[550]	Δn [$\times 10^{-3}$]	NZ	光弹性系数C [10^{-13} m ² /N]	反射色	耐折强度 (次)		宽度方向 的拉伸倍率	加热试验后的反射 色的均匀性
						MD方向	TD方向		
实施例 1	0.89	2.3	1.18	27	黑	160	550	2.1	○
实施例 2	0.89	2.1	1.40	27	黑	190	550	2.2	○
实施例 3	0.89	3.1	1.14	27	黑	155	556	2.8	○
实施例 4	0.89	4.9	1.21	27	黑	165	540	2.7	○
实施例 5	0.89	1.9	1.30	27	黑	173	562	1.9	○
实施例 6	0.97	4.2	1.20	27	黑	161	554	2.5	○
实施例 7	0.76	1.8	1.40	27	黑	198	532	2.1	○
实施例 8	0.91	2.5	1.30	39	黑	124	420	2.1	○
实施例 9	0.91	4.2	1.22	39	黑	119	400	2.4	○
实施例 10	0.84	1.9	1.35	20	黑	180	550	2.1	○
比较例 1	1.01	1.6	1.40	27	蓝	184	530	2.0	○
比较例 2	0.89	1.4	1.50	27	红	200	520	1.4	○
比较例 3	0.89	2.0	1.12	27	黑	712	20	NA	○
比较例 4	0.90	2.5	1.00	59	黑	690	4	NA	×

[表 1]

[0156] [实施例 2]

[0157] 将拉伸前的膜的厚度设为 150 μ m 来代替 135 μ m, 将拉伸温度设为 133℃来代替

135℃,将拉伸倍率设为2.2倍来代替2.1倍,除此之外,采用与实施例1同样的方法制作了拉伸膜(相位差膜)A-2。将得到的相位差膜A-2的特性示于表1。

[0158] [实施例3]

[0159] 将拉伸前的膜的厚度设为130 μm来代替135 μm,将拉伸温度设为130℃来代替135℃,将拉伸倍率设为2.8倍来代替2.1倍,除此之外,采用与实施例1同样的方法制作了拉伸膜(相位差膜)A-3。将得到的相位差膜A-3的特性示于表1。

[0160] [实施例4]

[0161] 将膜的制膜温度设为90℃来代替130℃,将拉伸前的膜的厚度设为100 μm来代替135 μm,将拉伸温度设为125℃来代替135℃,将拉伸倍率设为2.5倍来代替2.1倍,除此之外,采用与实施例1同样的方法制作了拉伸膜(相位差膜)A-4。将得到的相位差膜A-4的特性示于表1。

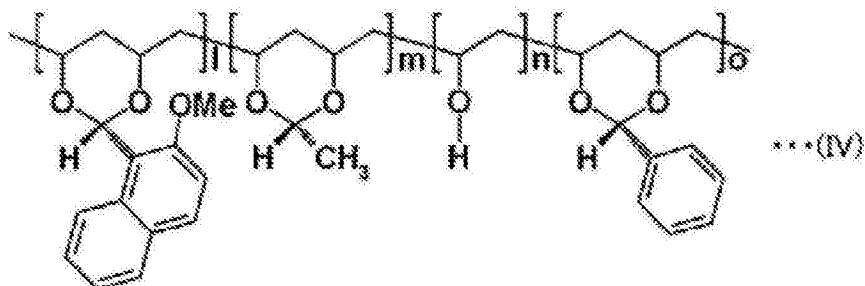
[0162] [实施例5]

[0163] 将拉伸前的膜的厚度设为142 μm来代替135 μm,将拉伸温度设为139℃来代替135℃,将拉伸倍率设为1.9倍来代替2.1倍,除此之外,采用与实施例1同样的方法制作了拉伸膜(相位差膜)A-5。将得到的相位差膜A-5的特性示于表1。

[0164] [实施例6]

[0165] 加入8.81g乙醛来代替二甲基乙缩醛,将2-甲氧基-1-萘甲醛的使用量设为2.89g,除此之外,采用与实施例1同样的方法得到了11.7g白色的聚合物。该聚合物用¹H-NMR进行了测定,其结果,具有下述式(IV)所示的重复单元,且l:m:n:o的比率(摩尔比)为11:54:28:7。

[0166]



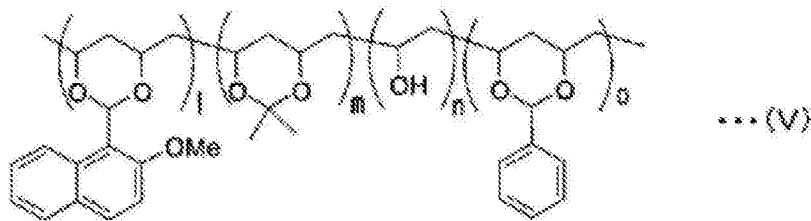
[0167] 将上述聚合物溶解在甲乙酮(MEK)中,用涂布器涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度70 μm)上,在空气循环式干燥烘箱中使其干燥,然后从聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上剥下,制作了厚度95 μm的膜。将该膜用拉伸机在130℃的空气循环式干燥烘箱内横向单向拉伸至2.5倍,制作了拉伸膜(相位差膜)B。将得到的相位差膜B的特性示于表1。

[0168] [实施例7]

[0169] 使8.8g聚乙烯醇类树脂[日本合成化学株式会社制造,商品名“NH-18”(聚合度=1800、皂化度=99.0%)]在105℃下干燥2小时,然后溶解在167.2g二甲亚砜(DMSO)中。向其中加入2.98g的2-甲氧基-1-萘甲醛及0.80g对甲苯磺酸1水合物,在40℃下搅拌1小时。在反应溶液中加入3.18g苯甲醛,在40℃下搅拌1小时之后,再加入10.4g的2,2-二甲氧基丙烷,在40℃下搅拌3小时。然后,加入2.13g三乙胺使反应结束。得到的粗生成物用1L的甲醇进行了再沉淀。将经过滤的聚合物溶解于四氢呋喃,再次用甲醇进行再沉淀。将其进行过滤、干燥,得到了18.8g的白色的聚合物。该聚合物用¹H-NMR进行了测定,其结

果,具有下述式(V)所示的重复单元,且 $l:m:n:o$ 的比率(摩尔比)为13:31:43:13。

[0170]



[0171] 将上述聚合物溶解在甲乙酮(MEK)中,用涂布器涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度 $70\mu\text{m}$)上,在 130°C 的空气循环式干燥烘箱中使其干燥,然后从聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上剥下,制作了厚度 $170\mu\text{m}$ 的膜。将该膜用拉伸机在 130°C 的空气循环式干燥烘箱内横向单向拉伸至2.1倍,制作了拉伸膜(相位差膜)C。将得到的相位差膜C的特性示于表1。

[0172] [实施例8]

[0173] 将环己烷二甲醇(以下简称为CHDM)67.35份、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴(以下简称为BCF)90.94份、碳酸二苯酯154.61份及作为催化剂的四甲基氢氧化铵 1.8×10^2 份和氢氧化钠 1.6×10^4 份在氮氛围下加热至 180°C ,使其熔融。然后,经30分钟将减压度调整为13.4kPa。然后,以 $60^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度升温至 260°C ,在该温度下保持10分钟后,经1小时使减压度为133Pa以下。在搅拌下进行合计6小时反应。

[0174] 反应结束后,添加催化剂量4倍摩尔的十二烷基苯磺酸四丁基磷盐,使催化剂失活后,从反应槽的底部在氮加压下放出,一边在水槽中冷却一边用造粒机切割,得到颗粒(共聚碳酸酯)。

[0175] 接着,在Technovel公司制造的 $15\phi\text{mm}$ 双螺杆挤压机中安装宽度150mm、模唇宽度 $500\mu\text{m}$ 的T型模头和膜牵引装置,将得到的共聚碳酸酯进行膜成型,由此得到厚度为 $120\mu\text{m}$ 的透明的挤出膜。将该膜用拉伸机在 126°C 的空气循环式干燥烘箱内横向单向拉伸至2.1倍,制作了拉伸膜(相位差膜)D-1。将得到的相位差膜D-1的特性示于表1。

[0176] [实施例9]

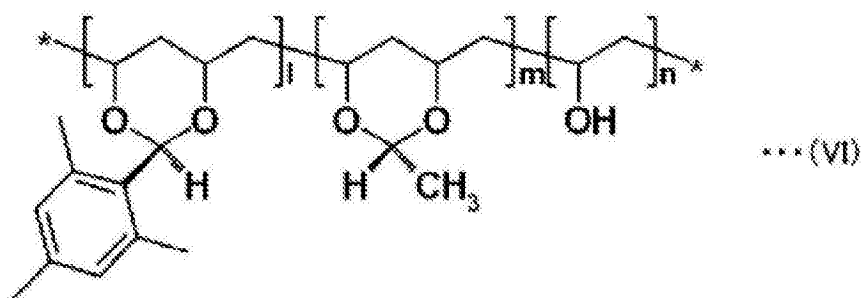
[0177] 将拉伸前的膜的厚度设为 $160\mu\text{m}$ 来代替 $120\mu\text{m}$,将拉伸温度设为 118°C 来代替 126°C ,将拉伸倍率设为2.4倍来代替2.1倍,除此之外,采用与实施例8同样的方法制作了拉伸膜(相位差膜)D-2。将得到的相位差膜D-2的特性示于表1。

[0178] [实施例10]

[0179] 使5.0g聚乙烯醇类树脂[日本合成化学株式会社制造,商品名“NH-18”(聚合度:1800、皂化度:99.0%)]在 105°C 下干燥2小时,然后溶解于95ml的二甲亚砜(DMSO)中。向其中加入2.02g的2,4,6-三甲基苯甲醛(均三甲基苯甲醛)及0.44g对甲苯磺酸1水合物,在 40°C 下搅拌2小时。向其中加入13.41g的1,1-二乙氧基乙烷(缩醛),进一步在 40°C 下搅拌2小时。然后,加入1.18g三乙胺使反应结束。在甲醇溶液中滴加所得到的反应生成物(聚合物),进行了再沉淀。使该聚合物沉降,通过倾析除去上清液后,再加入甲醇/水=1/1(体积/体积)清洗该聚合物。将其进行过滤,并使所得到的聚合物干燥,得到了7.50g白色聚合物。利用 $^1\text{H-NMR}$ 对上述白色聚合物进行了测定,结果为下述式(VI)

所示结构 (l:m:n = 21:58:21) 的聚乙烯醇缩醛类树脂。

[0180]



[0181] 将得到的聚乙烯醇缩醛类树脂 (17.7 重量份) 溶解在甲苯 (100 重量份) 中, 用逗号刮刀涂布机均匀地涂布于厚度 $75\ \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 [东丽株式会社制造, 商品名 “lumirror S27-E”] 的表面, 在多室型的空气循环式干燥烘箱中, 在 80°C 下 20 分钟、在 120°C 下 20 分钟、在 140°C 下 30 分钟从低温缓慢地一边升温一边干燥, 干燥后的厚度为 $160\ \mu\text{m}$ 。将该膜用拉伸机在 141°C 的空气循环式干燥烘箱内横向单向拉伸至 2.1 倍, 制作了拉伸膜 (相位差膜) E。将得到的相位差膜 E 的特性示于表 1。

[0182] [比较例 1]

[0183] 将厚度 $130\ \mu\text{m}$ 的环烯烃类树脂膜 [JSR (株) 制造, 商品名 “ARTON 膜 FEKP130”] 用拉伸机在 147°C 的空气循环式干燥烘箱内横向单向拉伸至 2.0 倍, 制作了拉伸膜 (相位差膜) F。将得到的相位差膜 F 的特性示于表 1。

[0184] [比较例 2]

[0185] 将拉伸前的膜的厚度设为 $140\ \mu\text{m}$ 来代替 $135\ \mu\text{m}$, 将拉伸温度设为 145°C 来代替 135°C , 将拉伸倍率设为 1.4 倍来代替 2.1 倍, 除此之外, 采用与实施例 1 同样的方法制作了拉伸膜 (相位差膜) G。将得到的相位差膜 G 的特性示于表 1。

[0186] [比较例 3]

[0187] 将拉伸前的膜的厚度设为 $100\ \mu\text{m}$ 来代替 $135\ \mu\text{m}$, 将拉伸温度设为 130°C 来代替 135°C , 将拉伸方向及倍率设为 2.0 倍的纵向单向拉伸来代替 2.1 倍的横向单向拉伸, 除此之外, 采用与实施例 1 同样的方法制作了拉伸膜 (相位差膜) H。将得到的相位差膜 H 的特性示于表 1。

[0188] [比较例 4]

[0189] 将聚碳酸酯类树脂 [帝人化成株式会社, 商品名 “Pureace “WR(S)”] 在二氯甲烷中溶解, 制成溶液后, 涂布在 PET 上, 在 130°C 下干燥后, 得到了厚度 $130\ \mu\text{m}$ 的膜。将该膜用拉伸机在 150°C 的空气循环式干燥烘箱内纵向单向拉伸至 1.8 倍, 制作了拉伸膜 (相位差膜) I。将得到的相位差膜 I 的特性示于表 1。

[0190] 将以上的实施例 1 ~ 10 及比较例 1 ~ 4 中得到的相位差膜分别和偏振片 [日东电工株式会社制造, 商品名 “NPF TEG1465DUHC”] (除去粘合剂层后的层厚度为 $112\ \mu\text{m}$) 以相位差膜的慢轴与起偏镜的吸收轴成 45° 的方式通过丙烯酸类粘合剂 ($20\ \mu\text{m}$) 贴合, 由此制作了圆偏振片。将该圆偏振片通过同样的丙烯酸类粘合剂 ($20\ \mu\text{m}$) 贴合在有机 EL 面板 [LG 显示器公司制造, 商品名 “15EL9500”] 的可视侧, 制作了显示面板装置。使用分光测色仪 [Konica Minolta Sensing 公司制造, 商品名 “CM-2600d”] 对所得到的显示面板装置的反射分光光谱进行了测定。需要说明的是, 用于评价的有机 EL 面板是将贴合在表面的防

反射膜预先剥离后使用。将其结果示于表 1, 以及, 对于实施例 1 和比较例 1、2, 示于图 3。另外, 对于所得到的显示面板装置, 利用分光测色仪 [Konica Minolta Sensing 公司制造, 商品名“CM-2600d”] 测定了显示画面上的 45 点的色度 (反射色调)。测定点设为将显示画面上均匀地以纵、横分别分割 5、9 划而制作的 45 分割的区域的中心部分。另外, 将该显示面板装置在 85℃ 的恒温烘箱中保管 96 小时 (加热试验) 后, 同样地测定了显示画面上的 45 点的色度。进而, 通过肉眼评价了显示画面整体的反射色的均匀性。将其结果示于表 1, 对于实施例 1 和比较例 4, 在图 4 中利用 x、y 色度图及照片表示。图 4 所示的 x、y 色度图将显示画面上的 45 点的色度作为色度坐标 (x、y) 标绘, 该标绘的变化越大, 显示画面内的色度的变化越大, 作为显示装置越不优选。

[0191] [评价]

[0192] 如图 3 所示, 可知实施例 1 在全部可见光区域中抑制了反射, 外观的反射色为黑色, 具有作为用于显示器的防反射用圆偏振片的相位差膜的优异的特性。

[0193] 另外, 对于其它的实施例 2 ~ 10, 也得到同样的结果。另一方面, 可知在比较例 1、2 中分别是短波长侧、长波长侧的反射大, 外观的反射色为蓝色、红色, 不适合作为用于显示器的防反射用圆偏振片的相位差膜。

[0194] 如表 1 所示, 可知在实施例 1 ~ 10 中, 相位差膜的耐折强度在 MD 方向及 TD 方向均超过 100 次, 但在比较例 3 及 4 中, 相位差膜在 TD 方向的耐折强度大幅度低于 100 次, 膜较脆。另外可知, 在实施例 1 ~ 9 中, 相位差膜在宽度方向的拉伸倍率为 1.5 倍以上, 宽度方向的有效使用率大且成本价值高, 但在比较例 2 中, 在宽度方向的拉伸倍率低于 1.5 倍, 成本效益低。

[0195] 如图 4 所示, 在比较例 4 中, 通过加热试验, 色度坐标 (x、y) 由 (0.3、0.3) 附近的中性色调变化至坐标数值小的蓝色色调, 在显示画面内色度的变化大。另一方面, 在实施例 1 中, 加热试验后, 色度坐标 (x、y) 的标绘的变化也小, 在显示画面内将色度的变化抑制为较小。对于其它的实施例 2 ~ 10, 也得到同样的结果。此外, 如照片所示, 在比较例 4 中, 由于加热使反射色在显示画面内变得不均匀, 与此相对, 在实施例 1 中, 即使进行加热也均匀地保持显示画面内的反射色。对于其它的实施例 2 ~ 10, 也得到同样的结果。根据以上情况可知, 实施例 1 ~ 10 具有作为用于显示器的防反射用圆偏振片的相位差膜的优异特性。

[0196] 以上, 对于特定的实施方式进行了图示且对本发明进行了详细说明, 但本发明的保护范围不局限于图示的实施方式的细微部分, 是由通过权利要求书的记载而规定的范围来限定的。

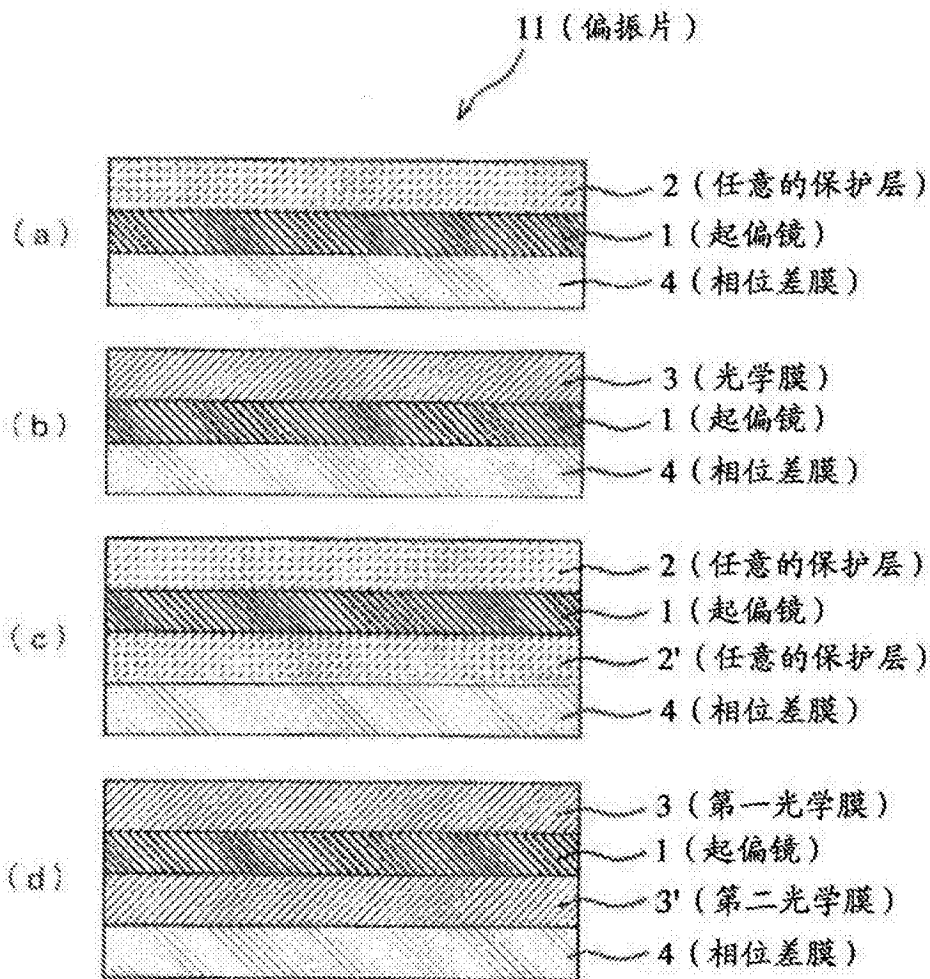


图 1

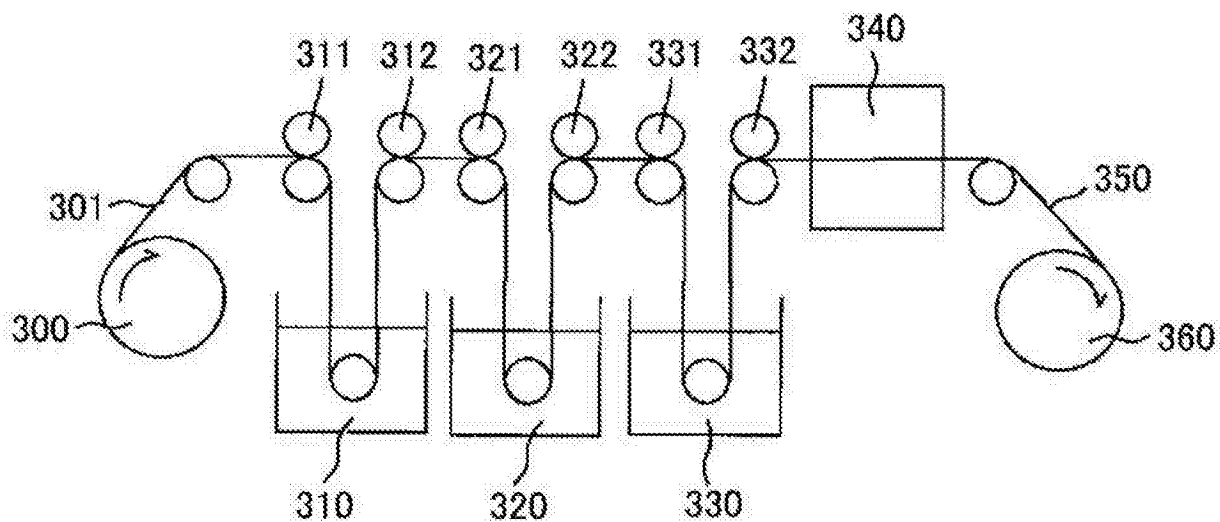


图 2

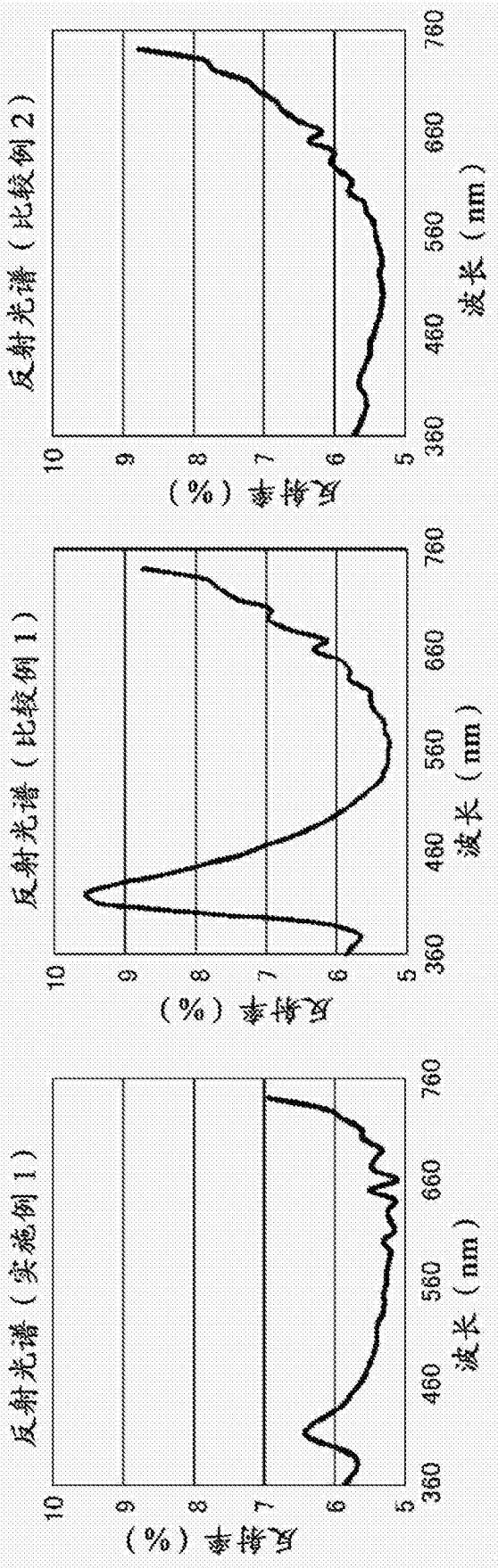


图 3

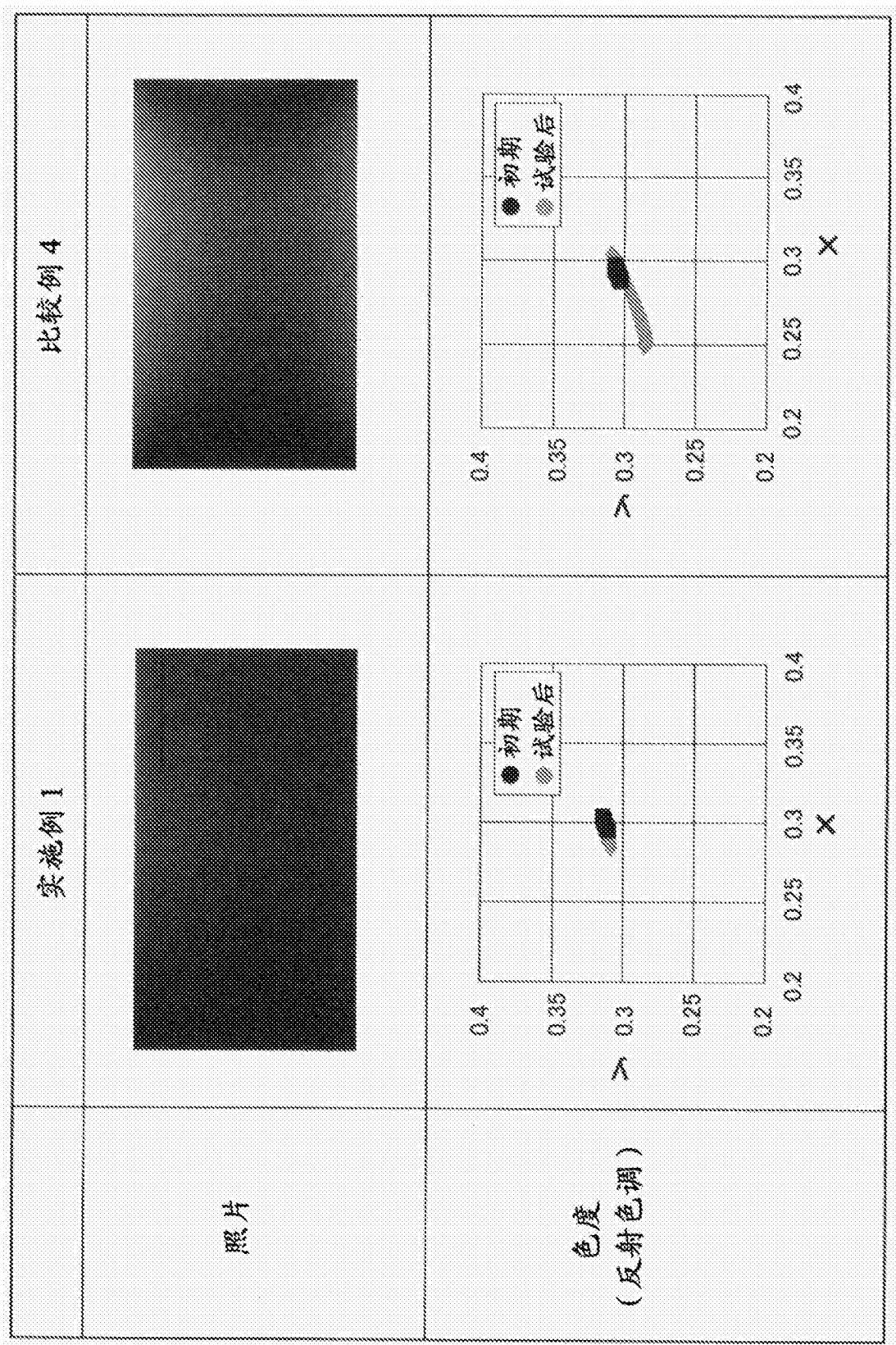


图 4