



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102511017 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 201080042467. 2

G02B 5/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 22

G02F 1/133 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G02F 1/1334 (2006. 01)

2009-219643 2009. 09. 24 JP

G02F 1/1335 (2006. 01)

G02F 1/13363 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/066348 2010. 09. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02011/037119 JA 2011. 03. 31

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 海銓洋行 石黑诚

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东 谭邦会

(51) Int. Cl.

G02F 1/13 (2006. 01)

G02B 5/20 (2006. 01)

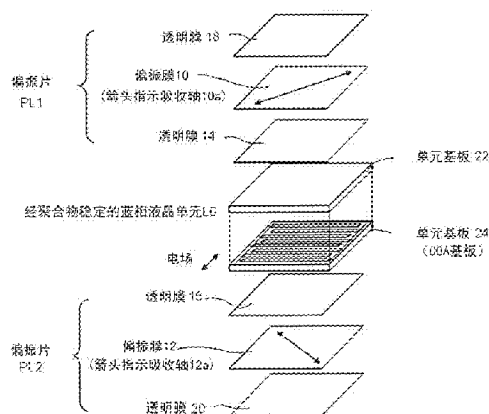
权利要求书 2 页 说明书 68 页 附图 5 页

(54) 发明名称

液晶显示装置

(57) 摘要

提供了具有高 CR 和快速的响应的液晶显示装置。公开了液晶显示装置,其按以下顺序包括:光源、第一起偏器、第一透明膜、包括一对透明基板和置于其间的经聚合物稳定的蓝相液晶层的液晶单元、第二透明膜和第二起偏器;其中该对透明基板之一是阵列基板,而在其另一透明基板上没有滤色器层。



1. 液晶显示装置,其按以下顺序包括:
光源,
第一起偏器,
第一透明膜,
液晶单元,该液晶单元包括:
一对透明基板,和
置于透明基板间的经聚合物稳定的蓝相液晶层;
第二透明膜,和
第二起偏器;
其中该对透明基板之一是阵列基板,而在该对透明基板的另一透明基板上没有滤色器层。
2. 权利要求 1 的液晶显示装置,其中所述阵列基板是在阵列基板上的滤色器。
3. 权利要求 1 或 2 的液晶显示装置,其包括依次独立发射三原色的背光单元,并且其以场序驱动方式驱动。
4. 权利要求 1-3 之一的液晶显示装置,其中所述第一透明膜在 550nm 的面内延迟 $Re(550)$ 的绝对值 $|Re(550)|$ 等于或小于 20nm;且所述第一透明膜在 550nm 沿厚度方向的延迟 $Rth(550)$ 的绝对值 $|Rth(550)|$ 等于或小于 90nm。
5. 权利要求 4 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜在 550nm 的面内延迟 $Re(550)$ 的绝对值 $|Re(550)|$ 等于或小于 10nm;且所述第一透明膜在 550nm 沿厚度方向的延迟 $Rth(550)$ 的绝对值 $|Rth(550)|$ 等于或小于 30nm。
6. 权利要求 5 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜的 $|Re(400)-Re(700)|$ 等于或小于 10nm;且所述第一透明膜的 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 等于或小于 35nm。
7. 权利要求 6 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是基于纤维素酰化物的膜。
8. 权利要求 5 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜的 $|Re(400)-Re(700)|$ 等于或小于 5nm;且所述第一透明膜的 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 等于或小于 10nm。
9. 权利要求 8 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是基于丙烯酰基的聚合物膜。
10. 权利要求 9 的液晶显示装置,其中所述基于丙烯酰基的聚合物膜包含具有至少一个选自内酯环单元、马来酸酐单元和戊二酸酐单元的单元的基于丙烯酰基的聚合物。
11. 权利要求 6 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是基于环烯烃聚合物的膜或包含基于环烯烃聚合物的膜。
12. 权利要求 1-11 之一的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是双轴膜或者包含双轴膜。
13. 权利要求 1-11 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜是单轴膜或包含单轴膜。
14. 权利要求 1-13 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜在 550nm 的面内延迟 $Re(550)$ 的绝对值 $|Re(550)|$ 等于或小于 10nm;且所述第二透明膜在 550nm 沿厚度方向的延迟 $Rth(550)$ 的绝对值 $|Rth(550)|$ 等于或小于 30nm。
15. 权利要求 1-11 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜是 $Re(550)$ 为 200-350nm、且 $Rth(550)$ 是 -88 至 88nm 的双轴膜。

16. 权利要求 1-11 之一的液晶显示装置, 其中所述第二透明膜包含 $\text{Re}(550)$ 是 20-120nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 125-225nm 的双轴膜, 及 $\text{Re}(550)$ 是 -30 至 30nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 50-150nm 的双轴膜。

17. 权利要求 1-11 之一的液晶显示装置, 其中所述第二透明膜包含 $\text{Re}(550)$ 是 60-210nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 30-105nm 的单轴膜, 及 $\text{Re}(550)$ 是 -30 至 30nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 70-170nm 的单轴膜。

18. 权利要求 1-17 之一的液晶显示装置, 其中所述光源是 LED 光源。

液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及利用经聚合物稳定的蓝相液晶的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 液晶显示元件已广泛用于光学信息处理领域。液晶显示系统包括 TN、STN、IPS、VA、OCB 等各种系统,它们的运转通常都是通过施加电场、将偏振片对之间的液晶分子的预先受控的取向变成不同的取向状态,由此改变透射光的偏振方向或状态,并且透射光的量的差异可产生显示能力。

[0003] 所有这些常规的液晶显示系统都需要表面取向处理以控制液晶分子的取向,特别是基于除 VA 外的系统的那些需要摩擦。摩擦是摩擦取向膜的表面的操作,其通过利用布等材料在将要与液晶接触的基板表面上进行涂布而形成,但是会造成屈服率 (yield ratio) 降低,继而导致成本增高以及显示质量下降。此外,上述系统利用向列型液晶,并且已达到最短约 5 毫秒的响应时间,其性能已对电影在电视上的显示造成了限制。

[0004] 近年来,已提出手性向列型液晶作为液晶显示元件的液晶 (专利文件 1 和 2 等)。另外还提出了利用经聚合物稳定的蓝相液晶 (专利文件 3 和 4) 替代常规的向列型液晶来解决上述问题。经聚合物稳定的蓝相是使其中展现蓝相的温度范围显著扩展、并且不损及它们的快速响应性能的新材料。由于经聚合物稳定的蓝相在不向其施加电场的情况下已经是光学各向同性的,因此不需要控制取向。新的系统利用在没有电场的情况下不发生延迟、而在施加的电场下引起延迟,基于此而建立显示。响应时间是约 100 μ s,其显著快于常规的液晶显示元件。还报告可在宽的视角范围内获得高的对比率 (CR),并且不造成在黑状态下可归因于延迟的漏光。已提议延迟片与经聚合物稳定的蓝相组合,以减少从偏振片的漏光,以及获得更宽的视角 (专利文件 5)。

[0005] 已提出在另一侧在阵列 (COA) 结构上的滤色器,其具有液晶单元的滤色器和在相同基板上的阵列 (专利文件 6 和 7)。但是,尚未提出在利用经聚合物稳定的蓝相的液晶单元中使用它。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文件

[0008] [专利文件 1] 特开 2003-295225

[0009] [专利文件 2] 特开 2001-316346

[0010] [专利文件 3] 特开 2003-327966

[0011] [专利文件 4] W02005/090520

[0012] [专利文件 5] 特许日本专利 4147217 (特开 2005-202383)

[0013] [专利文件 6] 特开 2005-99499

[0014] [专利文件 7] 特开 2005-258004

发明内容

[0015] 本发明要解决的问题

[0016] 本发明人对利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置进行各种研究, 结果发现, 虽然所述显示器具有上述优点, 但是与其它液晶显示模式相比, 它的缺点在于正面 (与可视面垂直的方向) CR 较低。近来, 液晶显示器的 CR 变得越来越高, 因此, 就利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置而言, 非常需要改进正面 CR。

[0017] 本发明在上述情况下完成, 因此, 本发明的一个目的是改进利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置的正面 CR。

[0018] 解决问题的手段

[0019] 为了实现上述目的, 经过不懈地研究, 本发明人结果发现, 在利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置中观察到正面 CR 低的原因之一在于, 为了产生用于稳定所述蓝相的聚合物网络, 在蓝相中进行的光致交联反应等没有进行完全。本发明人进一步的研究发现, 由于液晶单元的滤色器基板或阵列基板可阻止紫外线透射, 因此, 液晶单元的全部或部分表面没有受到紫外线的均匀照射, 故可阻止光致交联反应的进展。基于这些发现, 本发明人进一步研究发现, 通过利用其上没有滤色器层的基板作为液晶单元的阵列基板的对向基板, 并且从对向基板侧照射紫外线, 可显著改进利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置的正面 CR。依据这些发现, 本发明人完成本发明。

[0020] 解决上述问题的手段如下。

[0021] [1]、液晶显示装置, 其按以下顺序包括:

[0022] 光源,

[0023] 第一起偏器,

[0024] 第一透明膜,

[0025] 液晶单元, 其包括:

[0026] 一对透明基板, 和

[0027] 置于透明基板间的经聚合物稳定的蓝相液晶层;

[0028] 第二透明膜, 和

[0029] 第二起偏器;

[0030] 其中该对透明基板之一是阵列基板, 而在该对透明基板的另一透明基板上没有滤色器层。

[0031] [2]、[1] 的液晶显示装置, 其中所述阵列基板是在阵列基板上的滤色器。

[0032] [3]、[1] 或 [2] 的液晶显示装置, 其包含依次独立发出三原色的背光单元, 并且其以场序 (field sequential) 驱动方式驱动。

[0033] [4]、[1]–[3] 之一的液晶显示装置, 其中所述第一透明膜在 550nm 的面内延迟 $\text{Re}(550)$ 的绝对值 $|\text{Re}(550)|$ 等于或小于 20nm; 并且所述第一透明膜在 550nm 沿厚度方向的延迟 $\text{Rth}(550)$ 的绝对值 $|\text{Rth}(550)|$ 等于或小于 90nm。

[0034] [5]、[4] 的液晶显示装置, 其中所述第一透明膜在 550nm 的面内延迟 $\text{Re}(550)$ 的绝对值 $|\text{Re}(550)|$ 等于或小于 10nm; 并且所述第一透明膜在 550nm 沿厚度方向的延迟 $\text{Rth}(550)$ 的绝对值 $|\text{Rth}(550)|$ 等于或小于 30nm。

[0035] [6]、[5] 的液晶显示装置, 其中所述第一透明膜的 $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)|$ 等于或小于 10nm; 且所述第一透明膜的 $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)|$ 等于或小于 35nm。

[0036] [7]、[6] 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是基于纤维素酰化物的膜。

[0037] [8]、[5] 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜的 $|\text{Re}(400)-\text{Re}(700)|$ 等于或小于 5nm;且所述第一透明膜的 $|\text{Rth}(400)-\text{Rth}(700)|$ 等于或小于 10nm。

[0038] [9]、[8] 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是基于丙烯酰基的聚合物膜。

[0039] [10]、[9] 的液晶显示装置,其中所述基于丙烯酰基的聚合物膜包含具有至少一个选自内酯环单元、马来酸酐单元和戊二酸酐单元的单元的基于丙烯酰基的聚合物。

[0040] [11]、[6] 的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是基于环烯烃聚合物的膜或包含基于环烯烃聚合物的膜。

[0041] [12]、[1]-[11] 之一的液晶显示装置,其中所述第一透明膜是双轴膜或者包含双轴膜。

[0042] [13]、[1]-[11] 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜是单轴膜或包含单轴膜。

[0043] [14]、[1]-[13] 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜在 550nm 的面内延迟 $\text{Re}(550)$ 的绝对值 $|\text{Re}(550)|$ 等于或小于 10nm;并且所述第二透明膜在 550nm 沿厚度方向的延迟 $\text{Rth}(550)$ 的绝对值 $|\text{Rth}(550)|$ 等于或小于 30nm。

[0044] [15]、[1]-[11] 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜是 $\text{Re}(550)$ 为 200-350nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 -88 至 88nm 的双轴膜。

[0045] [16]、[1]-[11] 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜包含 $\text{Re}(550)$ 是 20-120nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 125-225nm 的双轴膜,及 $\text{Re}(550)$ 是 -30 至 30nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 50-150nm 的双轴膜。

[0046] [17]、[1]-[11] 之一的液晶显示装置,其中所述第二透明膜包含 $\text{Re}(550)$ 是 60-210nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 30-105nm 的单轴膜,及 $\text{Re}(550)$ 是 -30 至 30nm、且 $\text{Rth}(550)$ 是 70-170nm 的单轴膜。

[0047] [18]、[1]-[17] 之一的液晶显示装置,其中所述光源是 LED 光源。

[0048] 发明的技术效果

[0049] 根据本发明,通过利用经聚合物稳定的蓝相,可提供具有快速响应能力和改进的正面 CR 的液晶显示装置。

附图说明

[0050] [图 1] 所示为本发明的液晶显示装置的示例性结构的示意图。

[0051] [图 2] 所示为可用于本发明中的 COA 基板的实例的剖面示意图。

[0052] [图 3] 所示为可用于本发明中的 COA 基板的对向基板的实例的剖面示意图。

[0053] [图 4] 所示为可用于本发明中的液晶显示元件的实例的剖面图。

[0054] [图 5] 所示为可用于本发明中的液晶显示元件的实例的剖面图。

[0055] [图 6] 是可用于本发明中的液晶显示元件电极的示例结构的顶视图。

[0056] [图 7] (a) 所示为在不施加电场下显示元件的基本部分的整体结构的剖面示意图, (b) 所示为示意性整体剖面图,是可用于本发明中的液晶显示元件电极的示例性结构的顶视图。

[0057] [图 8] 所示为本发明的示例性显示装置基本部分的整体结构的框图。

[0058] [图 9] 所示为举例说明可用于本发明中的液晶显示元件电极的示例性结构的顶视图。

具体实施方式

[0059] 以下详述本发明。应注意,在本专利说明书中,采用“...-...”或“...至...”方式的任何数值表述可用来表示包括分别由在“-”之前和之后的数值表示的下限和上限的范围。

[0060] 在本说明书中, $Re(\lambda)$ (单位: nm) 和 $Rth(\lambda)$ (单位: nm) 各自表示在波长 λ 下样品、膜等的面内延迟和沿厚度方向的延迟。利用 KOBRA-21ADH 或 WR (购自 Oji Scientific Instruments), 通过在膜的法线方向上施加波长为 λ nm 的光, 测定 $Re(\lambda)$ 。

[0061] 当以单轴或双轴折射率椭球表征待测试的膜时, 则按照下述方法计算它的 $Rth(\lambda)$ 。

[0062] 将面内慢轴 (利用 KOBRA 21ADH 或 WR 测定) 视为膜的倾斜轴 (旋转轴) (在膜没有慢轴的情况下, 膜的旋转轴可以是在膜的任何面内方向), 通过从膜的倾斜方向施加波长为 λ nm 的光, 以 10° 为间隔直至相对于膜的法线方向 $+50^\circ$, 在其所有的 6 个点测定膜的 $Re(\lambda)$; 然后根据测得的延迟值、折射率的假定值和输入的厚度, 计算 $Rth(\lambda)$ 。

[0063] 将自法线方向的面内慢轴视为膜的旋转轴, 当膜在某倾角具有零延迟值时, 则在大于该倾角的倾角下的膜的延迟值的符号变成负号, 然后应用于 KOBRA21ADH 或 WR 进行计算。

[0064] 将慢轴视为倾斜轴 (旋转轴) (在膜没有慢轴的情况下, 膜的旋转轴可以是在膜的任何面内方向), 在任意倾斜的两个方向上测定膜的延迟值; 根据数据和平均折射率及输入的膜厚度, 可按照下式 (21) 和 (22) 计算 Rth :

[0065] (21):

$$[0066] \quad Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\left\{ ny \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx})) \right\}^2 + \left\{ nz \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx})) \right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{ \sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right) \right\}}$$

[0067] (22):

$$[0068] \quad Rth = \left[\frac{nx+ny}{2} - nz \right] \times d$$

[0069] 其中 $Re(\theta)$ 是指在自法线方向起倾斜角度 θ 的方向上膜的延迟值; nx 是指在慢轴方向上膜的面内折射率; ny 是指在垂直于 nx 的方向上膜的面内折射率; nz 是指在垂直于 nx 和 ny 的方向上膜的折射率; d 是膜的厚度。

[0070] 当待测试的膜不能以单轴或双轴折射率椭球表述时, 也即, 当膜没有光学轴时, 则可按照下述方法计算它的 $Rth(\lambda)$ 。

[0071] 将面内慢轴 (利用 KOBRA 21ADH 或 WR 测定) 视为膜的倾斜轴 (旋转轴), 通过从膜的倾斜方向施加波长为 λ nm 的光, 以 10° 为间隔相对于膜的法线方向从 -50° 至 $+50^\circ$, 在其所有的 11 个点测定膜的 $Re(\lambda)$ 。根据由此测得的 $Re(\lambda)$ 延迟数据、平均折射率和输入的膜厚度, 利用 KOBRA 21ADH 或 WR 计算膜的 $Rth(\lambda)$ 。

[0072] 平均折射率可采用目录中所描述的各种类型的光学膜的值。当平均折射率未知时,可用 Abbe 折射仪进行测定。主要光学膜的平均折射率如下所述:纤维素乙酸酯(1.48)、环烯烃聚合物(1.52)、聚碳酸酯(1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯(1.49)、聚苯乙烯(1.59)。

[0073] 将平均折射率和膜厚度输入 KOBRA 21ADH 或 WR 中,用其计算 n_x 、 n_y 和 n_z 。从由此算出的 n_x 、 n_y 和 n_z 数据,进一步算出 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

[0074] 本说明书中, R_e 和 R_{th} 是在波长 550nm,除非在其测定中另外明确指定波长。术语“面内慢轴”是指得出最大折射率的面内方向,术语“面内快轴”是指垂直于面内慢轴的方向。术语“可见光区”是指 380nm-780nm 的范围。

[0075] 本发明涉及采用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置,具体地涉及采用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置,其中布置阵列基板作为用于液晶单元中的基板对之一,并且布置没有滤色器层的对向基板作为该基板对的另一个。已知利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置不需要任何取向控制,并且表现出宽视角特征。但是,本发明人的研究发现,就正面 CR 而言,经聚合物稳定的蓝相逊于其它液晶显示方式。其原因之一在于取向缺陷。经聚合物稳定的蓝相具有其中蓝相被聚合物-网络稳定的结构,因此,原因在于液晶的取向易于变得不均一,并且易于发生任何取向缺陷。由于取向缺陷部分中的液晶造成的散射现象,正面(垂至于可视表面的方向)CR 可能减低。当产生的聚合物-网络较不完全时,可能更易于发生取向缺陷。经聚合物稳定的蓝相的液晶单元可通过用任何蓝相液晶填充基板对之间的空间,然后进行光致交联反应等以形成聚合物-网络而进行制备。本发明人经过不懈研究,结果发现,如此做,液晶单元的全部或部分的表面可能未受到紫外线的均匀照射,因为液晶单元的滤色器基板或阵列基板可防止紫外线的透射,因此可阻止光致交联反应的进展。因此,反应可能进行不完全,聚合物-网络的结构可能变得不完整,这可能是造成取向缺陷的一个原因。在常规的液晶单元中,布置阵列基板作为基板对之一,并且布置滤色器基板作为该基板对中的另一基板;因此,从任意一侧照射紫外线,光致交联反应等变得不完全。

[0076] 根据本发明,布置阵列基板作为基板对之一,布置没有滤色器层的对向基板作为该基板对的另一基板;并且,如果从对向基板一侧照射紫外线,则可用紫外线均匀地照射蓝相液晶,不会因任何滤色器而降低透光率。因此,光致交联反应稳定且完全地进行,由此稳定地产生用于使蓝相稳定的聚合物-网络。如果蓝相能够更多地被聚合物-网络稳定,取向缺陷会更少地发生,则可降低因取向缺陷部分中的液晶造成的光散射所致的正面 CR 减小。人们根本尚未研究经聚合物稳定的蓝相的聚合物-网络状况会影响正面 CR,而本发明人发现了这点。

[0077] 本发明的一个实施方案是具有 COA 结构的液晶显示装置,其中布置 COA 基板作为基板对之一,且布置没有滤色器层的对向基板作为该基板对的另一基板。如果从对向基板一侧照射紫外线,则紫外线可均匀地照射蓝相液晶,不会因任何滤色器或阵列而降低透光率。因此,光致交联反应稳定且完全地进行,由此稳定地产生用于使蓝相稳定的聚合物-网络。如果聚合物-网络更大程度地使蓝相稳定,则取向缺陷几乎不会发生,由此可减少因取向缺陷部分中的液晶造成的光散射所致的正面 CR 减小。

[0078] 虽然已提议将 COA 结构作为能够扩大开口率(aperture ratio)的结构,但还不知道该结构可应用于经聚合物稳定的蓝相的液晶单元。通过利用 COA 结构扩大开口率可改进

在白色状态的透光率；另一方面，正面 CR 取决于在黑色和白色状态下的两个透光率（黑亮度和白亮度），因此，通过利用 COA 结构来扩大开口率不一定会直接导致正面 CR 的改进。

[0079] 本发明的另一个实施方案是没有滤色器的液晶显示装置，其中所述液晶单元没有滤色器，并且以场序驱动的方式被驱动。根据场序驱动方式，通过使用连续独立地发射三原色（RGB）的背光单元，可在甚至没有任何滤色器的情况下实现全色显示。根据采用场序驱动方式的液晶单元，在所述阵列基板的对向基板上没有布置滤色器层，并且如果从所述对向基板侧照射紫外线，则可用紫外线均匀地照射蓝相液晶，不会因任何滤色器而降低透光率。因此，光致交联反应稳定且完全地进行，由此稳定地产生用于使蓝相稳定的聚合物-网络。如果聚合物-网络能够更大程度地使蓝相稳定，取向缺陷几乎不发生，由此可减少因取向缺陷部分中的液晶造成的光散射所致的正面 CR 的减小。人们根本尚未研究经聚合物稳定的蓝相的聚合物-网络状况会影响正面 CR，而本发明人发现了这点。

[0080] 通常，经聚合物稳定的蓝相在黑色状态变为各向同性，因此，沿着法线方向透过位于后侧（即，相对于蓝相液晶的背光侧）的起偏器的线偏振光即使在经过液晶层之后仍然保持偏振状态，并且在原理上，其被布置于正面侧（即，相对于蓝相液晶的观察侧）的起偏器的吸收轴完全吸收。即，在原理上，可假定在黑色状态下沿法线方向没有发生漏光。但是，在黑色状态下沿着法线方向的透光率不为零。已知的一个原因在于，液晶层中的液晶分子波动，而进入液晶层的光会由于此波动而发生一定程度的散射。另外，光散射的发生还由于取向缺陷部分中的液晶。

[0081] 本发明人经研究已发现，在黑色状态下的透光率不仅会受液晶层中的液晶分子波动的影响，而且还会受置于液晶单元与光源侧起偏器之间的任何元件的影响。

[0082] 来自背光的指向光可经过光源侧起偏器，并且由于光在进入液晶单元之前已经过的元件的延迟，倾斜方向的光可被转化成椭圆偏振光。其后，椭圆偏振光可进入液晶单元。其后，椭圆偏振光可进入液晶单元。本发明人经研究已发现，由于在椭圆偏振光遇到每个元件（例如液晶、滤色器、黑基体（matrix）、阵列基板的结构、对向基板的突起、对向基板上的常规电极的狭缝）时由液晶单元中的每个元件产生的光学现象，例如衍射和散射，椭圆偏振光会在法线方向散射，结果会降低正面 CR。如果线偏振光在经过起偏器后并在进入液晶单元前所经过的每个元件的延迟低，则可防止黑色状态下的透光率因液晶单元中的每个元件产生的光学现象的增大。因此，根据本发明，更优选置于光源侧起偏器和液晶层之间的透明膜的延迟较小。更具体地，根据其中置于光源侧起偏器与液晶层之间的透明膜的 $|Re(550)|$ 等于或小于 20nm、及该透明膜的 $|Rth(550)|$ 等于或小于 90nm 的实施方案，可防止在黑色状态下沿倾斜方向发生漏光，并进一步改进正面 CR。

[0083] 此外，布置在光源侧起偏器和液晶层之间的透明膜的延迟影响在黑色状态下在倾斜方向发生的着色，即，黑色着色变化（色彩偏移）。本发明人经研究发现，如果置于光源侧起偏器和液晶层之间的透明膜的 $|Re(550)|$ 不大于 10nm、且该透明膜的 $|Rth(550)|$ 不大于 30nm，则通过上述功能不仅可进一步改进正面 CR，而且可减小倾斜方向的着色。更具体地，通过将置于光源侧起偏器和液晶层之间的透明膜的光学性质调节至上述范围，不仅可实现高的正面 CR 值，即在白色和黑色状态的透光率比（亮度比），而且可减少在在黑色状态下沿倾斜方向在宽波长范围的漏光，由此减小在倾斜方向的着色变化量。

[0084] 根据本发明，通过优化置于背光侧起偏器和液晶单元之间的透明膜的面内延迟值

(Re)、沿厚度方向的延迟 (Rth), 以及优选的波长色散特征 Re 和 Rth, 可实现在黑色状态下的低漏光和沿法线方向的高 CR。

[0085] 本发明的液晶显示装置与同面切换系统相容, 并且适合用于增大液晶显示屏的尺寸及改进其质量。

[0086] 本发明的利用经聚合物稳定的蓝相液晶的液晶显示装置还具有以下优点。

[0087] 首先, 不再需要用于控制液晶材料取向的表面取向处理, 从而可省略所有的取向 / 洗涤 / 干燥步骤, 具体地是对于常规的显示元件而言不可或缺的通过涂布在基板表面上形成取向膜 / 干燥 / 热固化 / 摩擦的步骤。因为这些过程会因外来物如灰尘和颗粒的静电和摩擦而造成污染, 它们都会造成屈服比和显示性能的下降, 因此这些过程的省略可有助于避免屈服比和显示性能的下降。

[0088] 其次, 在原理上基于向列型液晶的取向状态的变化了的常规液晶显示元件本质上已受限于响应速度, 并且就电影显示性能而言逊于有竞争力的等离子显示面板、EL 显示面板等。利用能够在约 100 μ s 内响应的经聚合物稳定的蓝相液晶现在解决了问题。

[0089] 本发明可使用的经聚合物稳定的蓝相液晶材料的实例包括复合液晶组合物, 其包含能够在胆甾醇相和各向同性相之间呈现蓝相的低分子量液晶, 以及在所述低分子量液晶中形成的聚合物网络。所述聚合物网络是通过非结晶或结晶单体与交联剂聚合形成的。所述经聚合物稳定的蓝相液晶材料优选地包含手性掺杂剂。手性掺杂剂相对于经聚合物稳定的蓝相液晶的量可影响经聚合物稳定的蓝相液晶所呈现的衍射的波长。还可调节所述手性掺杂剂的添加量, 以使经聚合物稳定的蓝相液晶呈现的衍射的波长在可见光区 (380-750nm) 之外。利用包含所述量的手性掺杂剂的经聚合物稳定的蓝相液晶材料的液晶显示装置可进一步降低在黑色状态下的漏光。

[0090] 可用于形成所述聚合物 - 网络的单体可选自非液晶型单体或液晶单体; 并且非液晶型单体比液晶单体更有效。

[0091] 非液晶型单体可选自能够按照光致聚合或热聚合进行聚合、并且不具有棒状的分子结构 (例如, 含有末端烷基、氰基、氟原子等的联苯基或联苯基 - 环己基的分子结构) 的单体; 此类单体的实例包括但不限于含有诸如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、环氧基、富马酸酯或肉桂酰基类的可聚合的基团的单体。

[0092] 可用于本发明中的除了所述非液晶型单体之外的单体的实例包括具有苯基或环己基的棒状或盘状结构、并且在单独状态或与其它分子的混合状态下呈现液晶性的单体。

[0093] 还可使用每个分子中含有 2 个或多个可聚合的基团的单体。

[0094] 所述非液晶型单体的优选实例包括: 含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的基于丙烯酸酯的单体; 更优选的实例包括以烷基作为侧链的支链的基于丙烯酸酯的单体。例如, 可优选使用每分子含有至少一个 C_{1-4} 烷基侧链的单体。所述基于丙烯酰基的单体的具体实例包括丙烯酸环己酯; 所述含有烷基侧链的基于丙烯酰基的单体的具体实例包括丙烯酸 (2- 乙基己基) 酯和丙烯酸 (1, 3, 3- 三甲基己基) 酯。

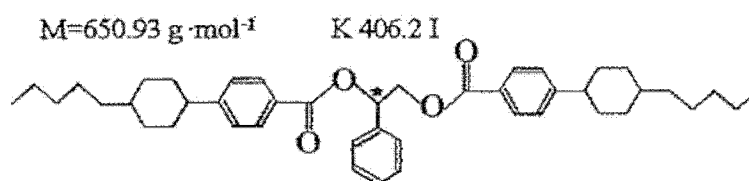
[0095] 所述聚合物网络可利用所述单体与交联剂在聚合时形成。所述交联剂可选自具有可通过与将要一起使用的单体分子连接形成网络结构的反应基团的非液晶或液晶化合物。例如, 根据其中使用基于丙烯酸酯的单体的一个优选的实施方案, 所述交联剂可选自表现出液晶性的二丙烯酸酯单体。

[0096] 另一方面,作为所述经聚合物稳定的蓝相液晶组分之一的低分子量液晶可选自能够在胆甾醇相(手性向列型相)与各向同性相之间形成蓝相的低分子量液晶。优选地,其选自其分子具有长度延长的棒状几何构型的热致液晶,并且可选已开发的用于液晶显示元件的液晶材料。此类低分子量液晶的实例包括含有联苯基、三联苯基或联苯基·三联苯基部分的化合物,并且其在单独状态下由于存在手性原子、或者在与手性材料(手性掺杂剂)的混合状态下呈现螺距等于或小于 500nm 的胆甾醇相(手性向列型相)。通常,多种所述低分子量液晶可组合使用。

[0097] 手性掺杂剂选自能够产生液晶螺旋状态的化合物,所述手性掺杂剂的实例包括在后叙实施例中使用的“ZLI-4572”、以下所示的CB15以及以下所示的具有呋喃并[3,2-b]呋喃的化合物(a)-(h)。

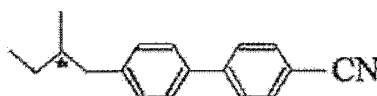
[0098] 手性掺杂剂 ZLI-4572

[0099]



[0100] 手性掺杂剂 CB15

[0101]



[0102]



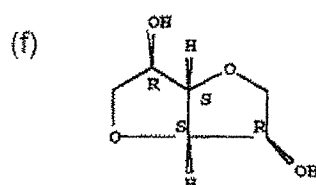
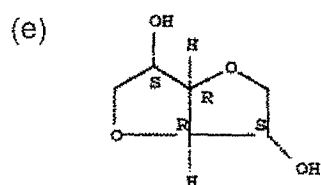
[0103] 1,4:3,6-二脱水-L-葡萄糖醇-(9CI) 1,4:3,6-二脱水-DL-葡萄糖醇-(8CI)

[0104]



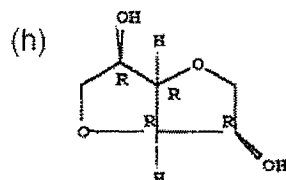
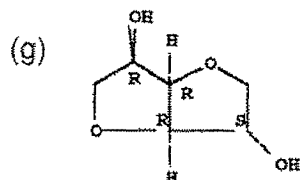
[0105] 1,4:3,6-二脱水-D-艾杜糖醇-(9CI) 1,4:3,6-二脱水-甘露糖醇-(6CI, 7CI, 8CI, 9CI)

[0106]



[0107] 1,4:3,6-二脱水-L-艾杜糖醇-(9CI) 1,4:3,6-二脱水-艾杜糖醇-(6CI,7CI,8CI,9CI)

[0108]



[0109] 1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇-(9CI) 1,4:3,6-二脱水-D-甘露糖醇-(9CI)

[0110] 一般而言,手性掺杂剂可用作能够使TN-模式的螺旋结构稳定的添加剂,或者诱导螺旋相、例如胆甾醇相或手性碟状液晶分子相的添加剂。

[0111] 根据本发明,所述螺距优选地比通常的要短;并且添加高浓度的具有大螺旋扭曲力(HTP)的手性掺杂剂为优选。因此,所述手性掺杂剂优选选自表现出大HTP并且对液晶而言溶解性高的化合物。

[0112] 蓝相可如下形成。将单体和交联剂分散在低分子量液晶中;然后在能够保持蓝相的温度下进行分散体的聚合。

[0113] 所述聚合可按照热聚合或光致聚合进行,因为热聚合可能在聚合温度上和蓝相之间的重叠方面存在限制,并且所述聚合物网络的状态可能随着加热而改变,因此优选采用紫外光的光致聚合。为了促进聚合,优选将至少一种聚合引发剂与单体、手性掺杂剂和交联剂一起分散于所述低分子量液晶中。光致聚合引发剂的实例包括基于苯乙酮的、基于二苯甲酮的、基于的苯偶姻醚的和基于噻吨酮的化合物;具体实例包括2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

[0114] 典型地可通过以下步骤调整手性掺杂剂相对于所述经聚合物稳定的蓝相液晶的量,以使由所述经聚合物稳定的蓝相液晶呈现的衍射的波长在可见光区(380-750nm)之外。

[0115] (1) 制备添加有适量手性掺杂剂的经聚合物稳定的蓝相液晶。

[0116] (2) 利用光栅光谱仪(例如,购自JASCO Corporation的显微UV/可见光光度计350),通过通用方法测定液晶表面的衍射的波长。

[0117] (3) 确定使衍射波长在可见光区之外的手性掺杂剂的量。

[0118] 按照上述测定的手性掺杂剂的量取决于手性掺杂剂的HTP(螺旋扭曲力),并且随着手性掺杂剂和液晶的种类而改变。对于液晶是JC1041-XX并且手性掺杂剂是ZLI-4572的示例情况,ZLI-4572的量为约6-10mol%,而CB15替代用作手性掺杂剂时的用量为约85-95mol%。

[0119] 图1示意性地举例说明了本发明的液晶显示装置的结构。通过置于2片偏振片PL1和PL2之间的经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件LC,构建图1中所示的液晶显示装置。由置于2片透明膜14、18之间的起偏器膜10配置偏振片PL1,由置于2片透明膜16、20之间

的起偏器膜 12 配置偏振片 PL2。在这些透明膜的两组组件中,置于更邻近经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件 LC 一侧上的透明膜 14 和 16 可能会影响显示性能,而置于远离所述经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件一侧上的透明膜 18 和 20 用作起偏器膜 10 和 12 的保护膜,并且可以不影响显示性能。图 1 中所示的液晶显示装置具有作为液晶单元的基板对之一的 COA 基板 24,而没有滤色器层的对向基板作为该基板对的另一基板。通过从对向基板 22 照射紫外光以形成聚合物网络,可完全进行交联反应,由此改进该聚合物网络中的交联度。结果,与常规的利用经聚合物稳定的蓝相的液晶显示装置相比,在黑色状态下在正面方向发生的漏光减少,并且正面 CR 有改进。

[0120] 根据实施方案,其中置于光源侧(假如在图 1 中光源布置在下侧)的透明膜 16 的 $|Re(550)|$ 等于或小于 20nm,并且其 $|Rth(550)|$ 等于或小于 90nm,就可进一步改进正面 CR。通过进一步减小透明膜 16 的延迟,或者优选地通过控制其波长色散特征 Re 和 Rth,不仅可进一步减小在黑色状态下在正面方向的漏光和改进正面 CR,还可减少在黑色状态下在倾斜方向发生的着色。更具体地,优选地,透明膜 16 的 Re 绝对值 $|Re(550)|$ 不大于 10nm,并且透明膜 16 的 Rth 绝对值 $|Rth(550)|$ 不大于 30nm。更优选地,透明膜 16 的 Re 绝对值 $|Re(550)|$ 不大于 5nm,并且透明膜 16 的 Rth 绝对值 $|Rth(550)|$ 不大于 10nm。此外,透明膜 16 的 Re 和 Rth 优选地表现出较小的波长依赖性,并且 Re 和 Rth 的绝对值优选地在整个可见光区满足上述条件。更具体地,对于透明膜 16 的波长色散特征 Re 和 Rth, $|Re(400)-Re(700)|$ 优选等于或小于 10nm,并且 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 优选等于或小于 35nm; $|Re(400)-Re(700)|$ 更优选等于或小于 5nm,并且 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 更优选等于或小于 10nm。

[0121] 透明膜 16 的 Re(400) 优选为 -5nm 至 5nm;并且透明膜 16 的 Rth(400) 优选为 -10nm 至 10nm。

[0122] 透明膜 16 的 Re(700) 优选为 -5nm 至 5nm;并且透明膜 16 的 Rth(700) 优选为 -10nm 至 10nm。

[0123] 通过控制要布置在显示板侧的透明膜 14 的光学性质,可更加改进所述装置的显示性质。

[0124] 在一个实例中,透明膜 14 还可满足透明膜 16 所需要呈现的光学性质。

[0125] 在另一个实例中,透明膜 14 可以是光学双轴膜。在该实例中,优选地,透明膜 14 的 Re 为约 200nm-约 350nm 并且 Rth 为约 -88nm 至约 88nm,更优选地,透明膜 14 的 Re 为约 250nm-约 300nm 且 Rth 为 -45nm 至 -45nm。

[0126] 在另一个实例中,透明膜 14 由 2 片光学双轴膜组成。在该实例中,优选此 2 片膜之一的 Re 为约 20-约 120nm,并且 Rth 为约 125-约 225nm,或更优选地,Re 为约 40-约 100nm,并且 Rth 为约 145-约 205nm;优选地,此 2 片膜中的另一片膜的 Re 为约 -30 至约 30nm,并且 Rth 为约 50-约 150nm,或更优选地,Re 为约 -10 至约 10nm,并且 Rth 为约 80-约 120nm。

[0127] 在另一个实例中,透明膜 14 由 2 片光学单轴膜组成。在该实例中,优选此 2 片膜之一的 Re 为约 60-约 210nm,并且 Rth 为约 30-约 105nm,或更优选地,Re 为约 110-约 160nm,并且 Rth 为约 55-约 80nm;并且优选地,此 2 片膜中的另一片膜的 Re 为约 -30 至约 30nm,并且 Rth 为约 55-约 80nm,或更优选地,Re 为约 -10 至约 10nm,并且 Rth 为约 100-约 140nm。

[0128] 透明膜 18 和 20 分别是偏振片 PL1 和 PL2 的外保护膜,并且在其上面可以具有功

能层。例如,透明膜 20 可在其背光侧表面上具有功能膜,例如防污膜、防反射膜、防眩膜和抗静电膜。与透明膜 20 相同,透明膜 18 可在其表面上具有功能膜,例如防污膜、防反射膜、防眩膜和抗静电膜。

[0129] 图 1 中所示的液晶显示装置配有置于后侧偏振片(根据图 1 中所示的实施方案的偏振片 PL2) 较远外部的背光单元(未示出)。根据本发明,背光单元中的光源优选为 LED 光源,或更优选地为直接位于下部类型的 LED 光源。通过使用 LED 光源,可降低在黑色状态的透光率,并改进正面 CR。

[0130] 液晶单元 LC 是具有一对基板 22 和 24 和封装于基板之间的经聚合物稳定的蓝相液晶材料的液晶单元,其中与基板平面平行地施加电场。优选地,通过以相互交错的方式安装的两个梳形电极向一个基板的表面施加电场。在实践中,可行的方法可以是,例如利用这两个电极中的任一个作为薄膜晶体管(TFT)的源电极,并利用另一个作为普通电极,从而能够根据 TFT 操作启动-关闭电场。更具体地,可优选地将普通电极与 TFT 电极组装至一个基板的表面,并且借助于 TFT 的启动-关闭转换,与输入信号对应地在 TFT 电极和普通电极之间施加电场。

[0131] 在液晶单元 LC 的基板对 22 和 24 中,置于光源侧的基板 24 是在阵列基板上的滤色器;并且具有在 TFT 阵列上的滤色器层,此点图中未示出。在 COA 基板中,滤色器层的厚度大于常规型滤色器的(约 1-约 2 微米),并且通常为约 2-约 4 微米。这用于防止在像素电极边缘和线路之间产生寄生容量。本发明的液晶显示装置中的滤色器层的厚度优选但不限于约 2-约 4 微米。当利用 COA 基板制作液晶单元时,需要对滤色器上的像素电极进行图案化处理;并且需要对蚀刻液或剥离液具有抗蚀性。为了达到此目的,可使用厚度被调节至某更大水平厚度的滤色器材料(有色的光致敏性组合物);或者也可使用外覆层和由普通滤色器材料形成的滤色器层的两层结构。根据本发明,可使用具有任何结构的所有 COA 基板。

[0132] 图 2 所示为举例说明图 1 中 COA 基板 24 的实例的示意性剖面图。

[0133] 图 2 中所示的 COA 基板 24 具有光学透明绝缘基板 241 如玻璃基板和切换元件 241, 以及置于与基板上的有源区相对应的区域中的每个像素中的滤色器层 243R、243G 和 243B。滤色器层 243R、243G 和 243B 由分别呈红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)的多色层组成,并且分别透过红色、绿色和蓝色的光。COA 基板还具有像素电极 244,其每一个都由光学透明金属材料如 ITO 形成,并且与其上的各切换元件 242 连接。此外,这些元件的表面覆盖有高介电常数的绝缘层 245,以使表面光滑。

[0134] 虽然 COA 结构的细节未在本说明书中描述,但是 COA 基板的详细结构可在例如上述专利文件 6 和 7 及特开 2007-240544、特开 2004-163979 和特开 2008-15375 中查到。

[0135] 在 COA 型液晶显示装置中,就增大所述聚合物网络的交联度而言,优选将黑基体置于 COA 基板中,但是,由于黑基体的影响可能小,所以黑基体可置于液晶单元中的任何位置,例如,在作为对向基板的玻璃基板处。

[0136] 图 3 所示为说明图 1 中的对向基板 22 的实例的剖面示意图。

[0137] 图 3 中所示的对向基板 22 由光学透明绝缘基板如玻璃基板形成,并且不存在阻挡光透过的元件,例如滤色器层和阵列元件。因此,在制备所述聚合物网络的过程中,如果从对向基板 22 侧照射紫外光,则可完全进行交联反应,由此稳定地形成聚合物网络。但是,对

向基板 22 的结构不限于图 3 中所示的结构,可采用任何结构,只要不布置任何滤色器层或阵列元件。

[0138] 根据本发明,在具有滤色器的实施方案中,滤色器需要布置在阵列基板上。可用于本发明中的滤色器与液晶显示装置中的普通滤色器相同,其中多种色彩(例如红、绿和蓝的三原色,以及透明色、黄色和青色)排列于每个像素中。有各种制备滤色器的方法,其一种方法实例如下:将也称为“色彩抗蚀剂(color resist)”的有色的(偶尔可能无色的)光敏性组合物、通过将着色材料(例如有机颜料/染料和炭黑)涂布于基板表面形成层,然后按照光蚀刻法形成图形来进行制备。近来,还在形成称为“延伸界线(elongation barrier)”的图形后,按照喷墨方法形成像素的色彩区。除它们之外,还已知有其它方法,包括利用有色的非光敏性组合物和正型光敏性抗蚀剂材料的组合的方法、印刷法、电沉积法和膜转印法。本发明中所用的滤色器可选自按照任何方法制得的那些。

[0139] 用于制备所述滤色器的材料没有限制。诸如染料、有机颜料和无机颜料之类的任何材料可用作着色材料。针对增大 CR 已进行了染料研究,但是,近来有机颜料的分散技术已有改进,可按照盐磨法将粉碎的颜料碾碎在微观颗粒中,或者将按照已用于增大 CR 的既有方法制备微观颜料。根据本发明,可使用任何着色材料。

[0140] 应注意的是,如上所述,根据利用所述场序驱动系统的实施方案,不需要任何滤色器。

[0141] 用作其对向基板的液晶单元的阵列基板或绝缘基板可优选为透明基板,其中可采用玻璃、塑料膜、光学结晶等。

[0142] 基板对的间距通常调节至 2- 约 100 μm 。

[0143] 要施加的电场通常为 1000- 约 100000V/cm。可能足够好的是施加基本上与基板平行(或者显示器的法线方向)的电场。

[0144] 施加电场的系统没有特别限制,因此其中一种简单结构可以是例如在一个基板的表面上以相互交错的方式组装的两个梳形电极。每个梳形电极优选具有约 2-100 根齿,长度为约 1-10000 μm ,宽度为约 1-50 μm ,并且齿与齿之间的距离为约 1-100 μm 。

[0145] 根据本发明,可将两个梳形电极以相互交错的方式组装在基板的相同平面上,并可在其间施加电压,从而产生在齿的法线方向并且与基板面平行的电场。另一基板是其上没有形成的电极的玻璃板,并且与其相对地布置间隔物,例如介于其间的薄膜。由此在该基板对之间产生相当于间隔物厚度的间隙,向间隙中注入液晶材料,以制备液晶显示元件 LC。

[0146] 当在两个相对的梳形电极之间施加电压时,产生单轴折射率各向异性,同时其光学轴的取向为电场的方向或者直至于齿的方向。

[0147] 通过将液晶显示元件 LC 置于两个偏振片 PL1 和 PL2 之间,使各偏振片 PL1 和 PL2 的吸收轴 10a 和 12a 取向为彼此正交(所谓的正交尼科耳排列),并且通过调整电场的方向从各自的吸收轴倾斜 45°,使液晶显示元件 LC 在没有电场的情况下显示出没有透射率(因为延迟为零),并且使光在施加的电场下能够透射(因为其中产生延迟的单元正如波长片般起作用)。因此,电压的开-关切换可产生在明和黑之间变动的对比。当使得延迟等于透射光波长的一半时,透射率(transmissivity)达到最大值。

[0148] 如上所述,就使延迟的效率最大化而言,最优选地,所述液晶显示元件 LC 的梳形电极的“梳”的纵向自偏振片 PL1 和 PL2 的吸收轴 10a 和 12a 起倾斜 45°。因为在施加的

电压下可形成分区,并且在方位角方向可获得更均匀的显示特征,所以可优选地提供 $+45^\circ$ 和 -45° 的两个区(domain)。例如,配置图 5 中所示的电极,以具有在右半部和左半部的两个区。或者,还可通过如后叙图 8 中所示的锯齿状梳形电极获得两个区。

[0149] 可用于本发明中的电极结构没有特别限制,只要它能够在相同平面上切换。例如,图 4 中的剖面图所示的电极结构具有普通电极和像素电极,它们都配置成梳形电极,而图 5 的剖面图中所示的电极结构具有置于片型普通电极和梳形像素电极之间的绝缘层。

[0150] 图 7(a) 是说明在没有施加的电压(OFF 的关状态)下此实施方案的显示元件的基本部分的整体结构的剖面示意图,图 7(b) 是说明在有施加电压下(ON 状态)此实施方案的显示元件的基本部分的整体结构的剖面示意图。图 7 是说明此实施方案的利用显示元件的显示装置的基本部分的示例性整体结构的框图。使用此结构的显示元件,同时为显示装置提供驱动电路。

[0151] 图 8 中所示的显示装置具有其中排列像素以形成矩阵的显示元件、作为驱动电路的源驱动器(source driver)和门驱动器、电源回路等。

[0152] 所述显示元件还配有多根数据信号线,及分别与单独数据信号线交叉的多根扫描信号线,其中各数据信号线和各扫描信号线的每个组合配有像素。

[0153] 电源回路为源驱动器和门驱动器供给在显示元件上进行显示所需的电压,由此源驱动器驱动显示元件的数据信号线,而门驱动器驱动显示元件的扫描信号线。

[0154] 各像素配有未示出的切换元件。FET(场效应晶体管)或 TFT(薄膜晶体管)可典型地用作所述切换元件,其中切换元件的门电极与各扫描信号线相连,源电极与各数据信号线相连,漏电极与未示出的各像素电极相连。在此结构中,当在单个像素中选择扫描信号线时,切换元件启动,由此取决于从未示出的控制器输入的显示数据信号的信号电压由源驱动器通过数据信号线施加于显示元件。在扫描信号线的选择期结束后,在切换元件保持断开的持续时间中,显示元件理想地保持在断开时所实现的电压。

[0155] 在此实施方案中,配置显示元件,以在有或无电场(电压)下通过利用能够呈现光学各向同性(如果在可见光区、更具体地在可见光的波长范围内或者在更大的范围内观察到各向同性,从宏观或特定的视角而言的足够的光学同性)的介质[液晶介质(液晶材料)、电介质]进行显示。

[0156] 图 7(a) 和 (b) 中所示的显示元件具有彼此相对的一对基板,以作为支撑介质的装置(用于支持光学调制层的装置);在施加电压下进行光学调制的介质(以下称为介质“A”)组成的介质层,并且支撑在基板对之间;以及分别布置在基板对的外部,即在两基板的与彼此相对的表面相反表面上的偏振片。

[0157] 该对基板中至少一个具有透光性,可由透明基板如玻璃基板等组成。在该对基板中的一个基板上,以及在其与另一基板相对表面上,可布置作为施加电场的装置(施加电场的元件)的梳形电极,该梳形电极能够向介质层施加几乎与基板 1 平行的电场(横向电场),如图 7(b) 中所示,所以,齿部分(梳形电极)如图 6 中所示地彼此啮合。或者,如图 9 中所示,相对地布置锯齿形梳形电极。

[0158] 梳形电极典型地由电极材料如包括 ITO(铟锡氧化物)的透明电极材料组成,并且被调整至线宽度为 $5\mu\text{m}$,电极间距(电极距)为 $5\mu\text{m}$,且厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 。注意,所述电极材料、和线宽度、电极间距和厚度的上述值仅是示例性的,并不限制本发明。

[0159] 根据本发明,在制作显示元件的典型方法中,可以利用未举例说明的密封材料将其上具有梳形电极的基板与另一基板粘合,同时任选地添加未举例说明的间隔物,例如塑料珠、玻璃纤维等,并且在其间形成液晶层。

[0160] 此实施方案可采用的液晶是在施加的电压下光学各向异性的程度可变的介质。被外部施加电场 E_j 的物质产生电位移 $D_{ij} = \epsilon_{ij} \cdot E_j$, 伴随着介电常数 (ϵ_{ij}) 的略微改变。因为折射率 (n) 的平方相当于在光频率下的介电常数,所以介质“A”也可被认定为在施加的电压下导致折射率改变的物质。

[0161] 常规的液晶显示元件是,例如,仅利用液晶分子的取向方向随如上所述通过施加的电压诱导的旋转而改变来进行显示的那些。因此,响应速度大大地受到液晶的特性粘数的影响,因为液晶分子要一起旋转,同时要保持它们的均一取向状态不变。相比之下,本实施方案的液晶显示装置利用介质的光学各向异性的程度的变化进行显示。因此,不同于常规的液晶显示元件,响应速度不再很大地受液晶的特性粘数影响,由此可实现快速响应。本实施方案的液晶显示装置由于其快速响应的本质,优选地还可应用于典型的基于场序彩色系统的显示装置。在可援引的特开 2005-181667、特开 2009-42446、特开 2007-322988 和日本专利特许 3996178 中详述了场序驱动系统。按照场序驱动,使用连续且独立地发射三原色光的背光单元。优选以 LED 为光源的背光单元,更优选以发射三原色红色、绿色和蓝色的 LED 装置为光源的背光单元。

[0162] 接下来说明可用于本发明中的第一和第二透明膜(图 1 中的附图标记 14 和 16)。

[0163] 就使所述液晶显示装置变薄而言,本发明的第一和第二透明膜优选用作所述偏振片的保护膜。因此,根据本发明,由可用作保护膜的各种材料形成的聚合物膜可用作所述透明膜。

[0164] [基于纤维素酰化物的膜]

[0165] 就适用于加工所述偏振片而言,优选基于纤维素酰化物的膜用作第一或第二透明膜。通过添加以下将描述的延迟减小剂,可制备满足所述第一透明膜需要具有的光学性质,即低 R_e 和低 R_{th} 的基于纤维素酰化物的膜。此外,通过添加以下将描述的波长色散控制剂,可制备呈现期望的波长色散特征 R_e 和 R_{th} , 即 $|R_e(400) - R_e(700)|$ 不大于 10nm 且 $|R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ 不大于 35nm 的基于纤维素酰化物的膜。

[0166] 另一方面,通过添加以下将描述的延迟提升剂和/或实施拉伸处理,可制备显示出光学双轴或单轴的基于纤维素酰化物的聚合物,并且此类纤维素酰化物膜可用作所述第二透明膜。

[0167] 用于纤维素酰化物的纤维素材料包括棉绒和木浆(硬木浆和软木浆),并且可使用由任何此类纤维素材料获得的纤维素酰化物。视情况而定,在此可使用那些纤维素材料的混合物。这些原料纤维素在例如“Plastic Materials Lecture(17), Cellulose Resins”(Marusawa 和 Uda 著, Nikkan Kogyo Shimbun, (1970)) 及 Hatsumei Kyokai's Disclosure Bulletin 2001-1745(pp. 7-8) 中有详述,其中所描述的那些纤维素可用于本发明。但是,所述纤维素酰化物膜不应有任何特别的限制。

[0168] 以下描述从上述纤维素材料制备纤维素酰化物。通过对纤维素中的羟基进行酰化来制备纤维素酰化物,其中取代基酰基可含有 2 个碳原子(乙酰基)-22 个碳原子。在纤维素酰化物中,纤维素中羟基的取代度没有特别限制。具体地,取代度可通过测定乙酸

和 / 或含有 3-22 个碳原子的脂肪酸取代纤维素中的羟基的键合度进行计算。可按照 ASTM D-817-91 的方法测定。

[0169] 如上所述,得到纤维素酰化物的纤维素中的羟基的取代度没有特别限定。但是,优选地,纤维素中的羟基的酰基取代度为 2.50-3.00,更优选 2.75-3.00,甚至更优选 2.85-3.00。

[0170] 在将要引入以替代纤维素中的羟基的氢原子的乙酸和 / 或含有 3-22 个碳原子的脂肪酸中,含有 2-22 个碳原子的酰基可选自脂肪族基团或芳族基团,且没有特别限制。一种或多种不同种类的此类酸可单独或组合地用于取代。所述纤维素酰化物包括,例如,纤维素的烷基羰基酯、烯基羰基酯、芳族基羰基酯或芳族基烷基羰基酯,且它们可进一步被取代。酰基的优选实例是乙酰基、丙酰基、丁酰基、庚酰基、己酰基、辛酰基、癸酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基、异丁酰基、叔丁酰基、环己烷羰基、油酰基、苯甲酰基、萘甲酰基和肉桂酰基。在这些中,更优选乙酰基、丙酰基、丁酰基、十二烷酰基、十八烷酰基、叔丁酰基、油酰基、苯甲酰基、萘甲酰基 (naphthylcarbonyl) 和肉桂酰基;甚至更优选乙酰基、丙酰基或丁酰基。

[0171] 当将要取代纤维素中的羟基的酰基取代基基本上是选自乙酰基、丙酰基和丁酰基中的至少 2 种、并且其总取代度为 2.50-3.00 时,则可降低所述基于纤维素酰化物的膜的光学各向异性。因此,为了制备将要用作所述第一透明膜的纤维素酰化物膜,优选使用酰基取代度为 2.60-3.00 (甚至更优选 2.65-3.00) 的纤维素酰化物。为了制备将要用作第二透明膜的纤维素酰化物膜,可根据期望的光学性质确定种类和酰基取代度。例如,为了制备将要用作所述第二透明膜的纤维素酰化物膜,可使用含有诸如苯基之类的芳族基团的任何纤维素酰化物。

[0172] 就其粘均聚合度而言,本发明中优选使用的纤维素酰化物的聚合度为 180-700。具体地,纤维素乙酸酯的粘均聚合度为 180-550,更优选 180-400,甚至更优选 180-350。如果聚合度太高,所述纤维素酰化物的浓液的粘度会增高,从而可能难以通过流延法来制备所述膜。但是,如果所述聚合物的聚合度太低时,由其制得的膜的强度可能降低。可通过 Uda 等人的极限粘度法 (Kazuo Uda, Hideo Saito; the Journal of the Textile Society of Japan, Vol. 18, No. 1, pp. 105-120, 1962) 测定平均聚合度。这在特开平 9-95538 中有详述。

[0173] 本发明中优选使用的纤维素酰化物的分子量分布可通过凝胶渗透色谱进行测定,并且希望的是所述聚合物的多分散指数 M_w/M_n (M_w 是重均分子量, M_n 是数均分子量) 较小,其分子量分布较窄。具体地,所述聚合物的 M_w/M_n 值优选为 1.0-3.0,更优选 1.0-2.0,最优选 1.0-1.6。

[0174] 当从其中除去低分子量组分时,则所述纤维素酰化物的平均分子量 (聚合度) 可增大,而其粘度可能低于常规的纤维素酰化物的粘度,因此,此类纤维素酰化物是有利的。可通过从以常规方法制得的纤维素酰化物除去低分子量组分,以获得小分子组分含量降低的纤维素酰化物。为了从它除去低分子量组分,可采用适合的有机溶剂洗涤纤维素酰化物。当制得小分子组分含量降低的纤维素酰化物时,适当地,相对于 100 质量份的纤维素,将乙酰化时硫酸催化剂的量控制为 0.5-25 质量份。优选地使硫酸催化剂的量在该范围内,是因为制得的纤维素酰化物可具有优选 (均一) 的分子量分布。在将其制成膜时,所述纤维素酰化物的含水量优选为至多 2 质量%,更优选至多 1 质量%,甚至更优选至多 0.7 质量%。

已知纤维素酰化物通常含水,并且其含水量为 2.5-5 质量%。为了使用于本发明的纤维素酰化物具有上述优选的含水量,必须进行干燥。干燥它的方法没有特别限制,只要经干燥的聚合物可具有期望的含水量。用于本发明的纤维素酰化物、用于它的纤维素材料以及制备它的方法在 Hatsumei Kyokai' s Disclosure Bulletin No. 2001-1745 (March 15, 2001 发行), 7-12 页中有详述。

[0175] 在此可单独或组合地使用一种或多种不同种类的纤维素酰化物。

[0176] 可将选自以下的各种添加剂(例如降低光学各向异性的化合物、波长色散-控制剂、UV 抑制剂、增塑剂、抗氧化剂、细颗粒、光学性质-控制剂)中的至少一种加入所述基于纤维素酰化物的膜中。为了制备将要用作具有低 R_e 和低 R_{th} 的第一透明膜的基于纤维素酰化物的膜,优选使用至少一种能够降低光学各向异性的化合物。此类化合物的实例包括满足以下条件的那些。

$$[0177] \quad (R_{th(A)} - R_{th(0)}) / A \leq -1.0$$

$$[0178] \quad 0.01 \leq A \leq 30$$

[0179] 在该条件中,“ $R_{th(A)}$ ”表示含有量为“A”%的能够降低光学各向异性的化合物的膜的 $R_{th}(nm)$;“ $R_{th(0)}$ ”表示根本不含所述化合物的膜的 $R_{th}(nm)$;并且“A”表示所述化合物占所述膜中所含主要聚合物质量的质量百分比(质量%)。

[0180] 所述能够降低光学各向异性的化合物优选地满足以下条件。

$$[0181] \quad (R_{th(A)} - R_{th(0)}) / A \leq -2.0$$

$$[0182] \quad 0.1 \leq A \leq 20$$

[0183] 所述降低光学各向异性的化合物可选自可与所述聚合物充分混溶并且本身不具有棒状结构和扁平结构的化合物。具体地,当所述化合物含有多个扁平的官能团如芳族基团时,则有利地如此设计所述化合物的结构,使其具有不在同一平面、而是在非平面的官能团。

[0184] 为了制备将要用作所述第一透明膜的基于纤维素酰化物的膜,如上所述,可向该膜添加化合物,该化合物能够抑制该膜中的聚合物在面内方向和厚度方向上的取向,由此降低该膜的光学各向异性。优选地,所述化合物的辛醇-水分配系数($\log P$ 值)为 0-7。 $\log P$ 值大于 7 的化合物与聚合物的混溶性差,它可使制得的膜白化或者可使所述膜发灰。另一方面, $\log P$ 值小于 0 的化合物为高度亲水性的,它可使制得的膜的防水性变差。更优选地,所述化合物的 $\log P$ 值为 1-6,甚至更优选 1.5-5。

[0185] 辛醇-水分配系数($\log P$ 值)可按照 JIS, Nippon Industrial Standards Z7260-107 (2000) 中所述的烧瓶浸泡法来确定。代替实际测量,辛醇-水分配系数($\log P$ 值)可按照计算化学法或者经验方法估算。至于计算方法,优选 Crippen 碎片法(J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))、Viswanadhan 碎片法(J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989))、Broto 碎片法(Eur. J. Med. Chem. -Chim. Theor., 19, 71 (1984));更优选 Crippen 碎片法(J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))。当依据所用的测定方法或计算方法化合物具有不同的 $\log P$ 值时,优选可依据 Crippen 碎片法判断该化合物是否在本发明的范围内。

[0186] 所述能够降低光学各向异性的化合物可含有或不含有芳族化合物。优选地,所述能够降低光学各向异性的化合物的分子量为 150-3000,更优选 170-2000,甚至更优选

200-1000。分子量在所述范围内的所述化合物可具有特定的单体结构,或者可具有包含多个键合的此类单体单元的低聚物结构或聚合物结构。所述能够降低光学各向异性的化合物优选地是在 25℃ 下呈液态或者是熔点为 25-250℃ 的固体,更优选地是在 25℃ 呈液态或者是熔点为 25-200℃ 的固体。此外还优选所述能够降低光学各向异性的化合物在制膜的浓液流延和干燥过程中不蒸发。

[0187] 向所述膜添加的降低光学各向异性的化合物的量优选占该膜固含量(基本上是所述聚合物)的 0.01 质量% -30 质量%,更优选 1 质量% -25 质量%,甚至更优选 5 质量% -20 质量%。

[0188] 可单独地使用一种所述降低光学各向异性的化合物,或者可使用通过以任何比例混合的两种或更多种所述化合物制得的任何混合物。

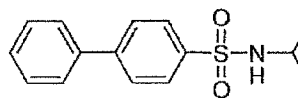
[0189] 当由聚合物溶液(浓液)制备所述膜时,可在配制浓液时的任何时间添加所述化合物。例如,可将其在最终配制浓液的过程中加至所述浓液中。

[0190] 至于所述降低光学各向异性的化合物在透明膜中的含量,所述化合物在自所述膜的至少一侧的表面起占总厚度的 10% 的部分中的平均含量,是所述化合物在所述膜的中间部分中的平均含量的 80% -99%。所述化合物在本发明的膜中的含量可按照特开平 8-57879 中所述的红外光谱法,通过测量所述化合物在表面区和所述化合物在中间部分中的量进行测定。

[0191] 所述能够降低光学各向异性的化合物的实例包括下式 (13)。

[0192] 式 (13)

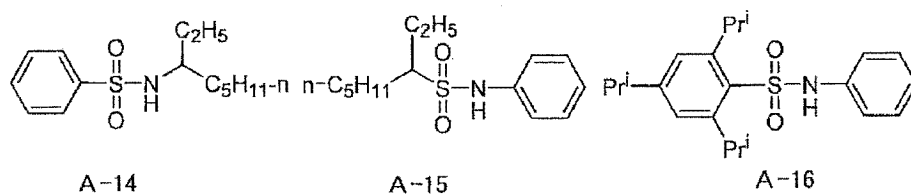
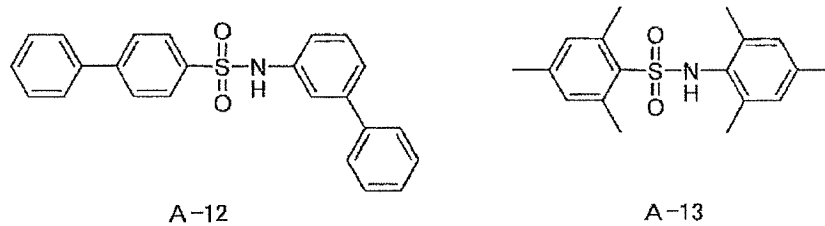
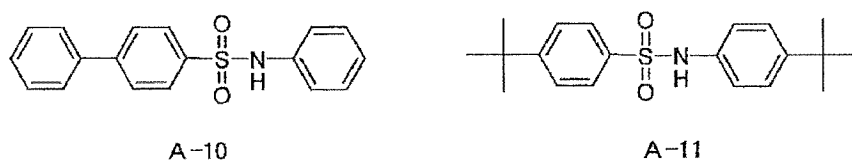
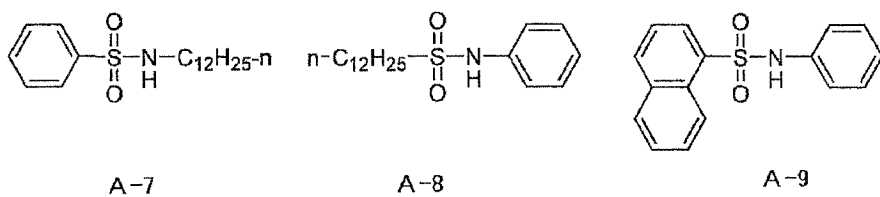
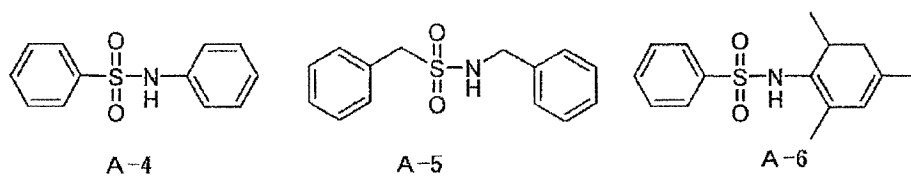
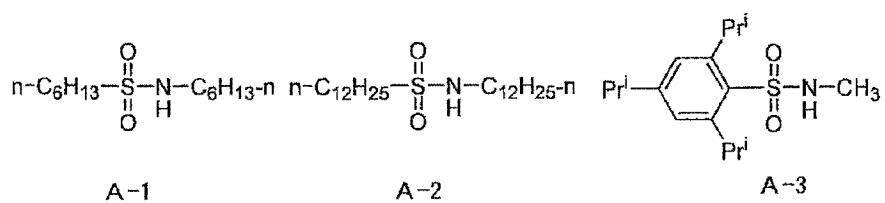
[0193]



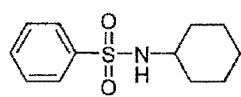
[0194] 在式 (13) 中, R^{11} 表示烷基或芳基; R^{12} 和 R^{13} 的每一个独立地表示氢原子、烷基或芳基。特别优选地, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 的所有碳原子数为至少 10。所述的烷基和芳基可具有取代基。至于所述取代基,优选的实例包括氟原子、烷基、芳基、烷氧基、砜基和亚磺酰氨基;更优选的实例包括烷基、芳基、烷氧基、砜基和亚磺酰氨基。所述烷基可以是直链、支链或环状的,优选含有 1-25 个碳原子,更优选 6-25 个碳原子,特别优选 6-20 个碳原子(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、环己基、庚基、辛基、双环辛基、壬基、金刚烷基、癸基、叔辛基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二癸基)。所述芳基优选含有 6-30 个碳原子,更优选 6-24 个碳原子(例如苯基、联苯基、三联苯基、萘基、联萘基、三苯基苯基)。

[0195] 以下提及式 (13) 的化合物的优选的实例,但本发明不应限于此。应注意式中的“Pr¹”表示异丙基(以下相同)。

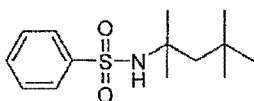
[0196]



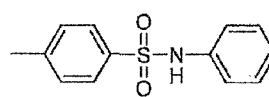
[0197]



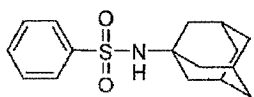
A-17



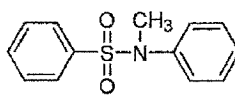
A-18



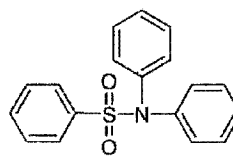
A-19



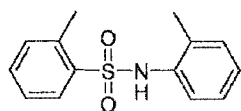
A-20



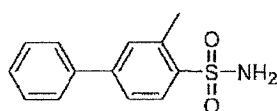
A-21



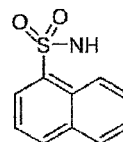
A-22



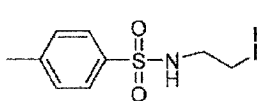
A-23



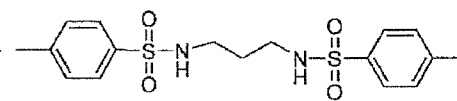
A-24



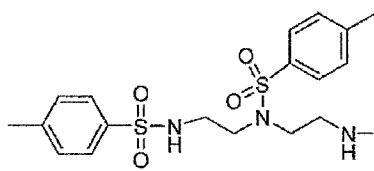
A-25



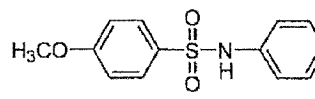
A-26



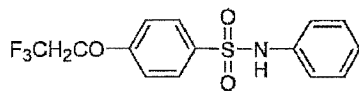
A-27



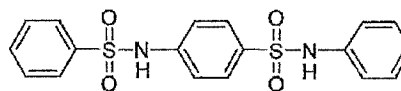
A-28



A-29

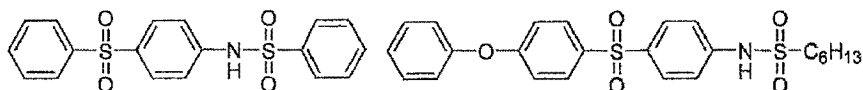


A-30



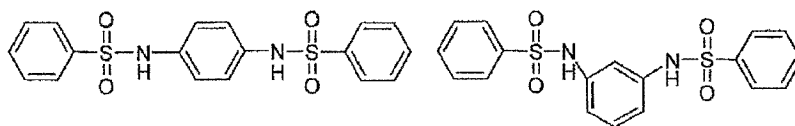
A-31

[0198]



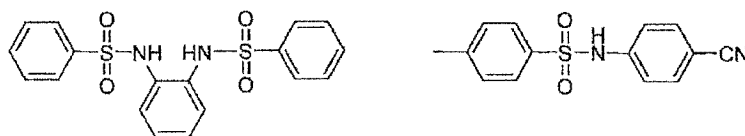
A-32

A-33



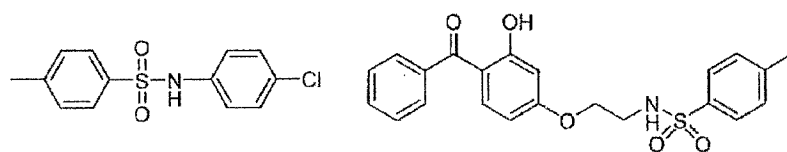
A-34

A-35



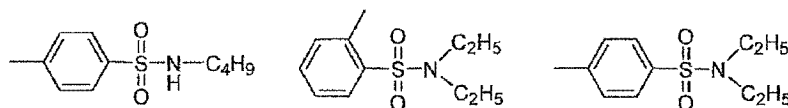
A-36

A-37



A-38

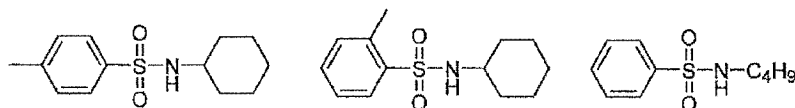
A-39



A-40

A-41

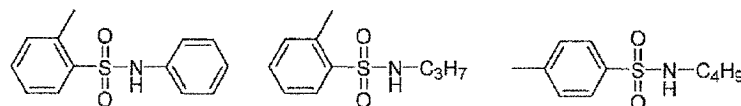
A-42



A-43

A-44

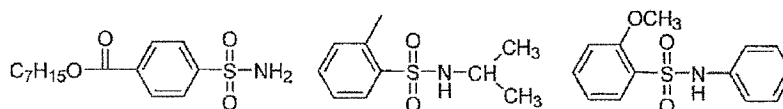
A-45



A-46

A-47

A-48



A-49

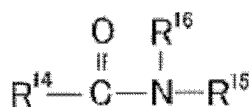
A-50

A-51

[0199] 所述能够降低光学各向异性的化合物的实例包括下式 (18)。

[0200] 式 (18)

[0201]



[0202] 在式 (18) 中, R^{14} 表示烷基或芳基; R^{15} 和 R^{16} 的每一个独立地表示氢原子、烷基或芳基。 R^{14} 优选地表示苯基或环烷基。 R^{15} 和 R^{16} 的每一个表示苯基或烷基。所述烷基优选为

环状或直链的烷基。

[0203] 这些基团可含有至少一个取代基。至于所述取代基,优选氟原子、烷基、芳基、烷氧基、砜基和亚磺酰氨基;更优选烷基、芳基、烷氧基、砜基和亚磺酰氨基。

[0204] 在由式表示的化合物(18)中,优选由式表示的化合物(19)。

[0205] 式(19)

[0206]

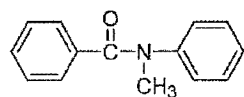


[0207] 在式(19)中, R^{114} 、 R^{115} 和 R^{116} 的每一个独立地表示烷基或芳基。所述烷基可以是环状或直链;并且所述芳基可以是苯基。

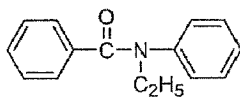
[0208] 由式(18)或(19)表示的化合物的实例包括但不限于以下所示的那些。在下式中,“ Bu^i ”表示异丁基。

[0209]

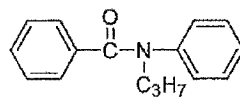
FA-1



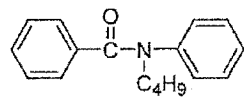
FA-2



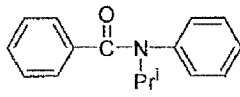
FA-3



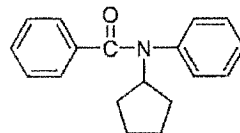
FA-4



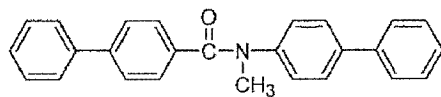
FA-5



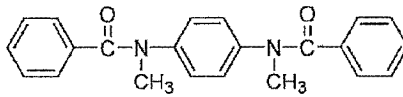
FA-6



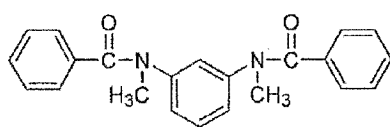
FA-7



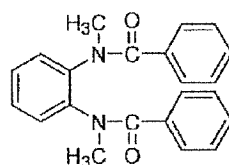
FA-8



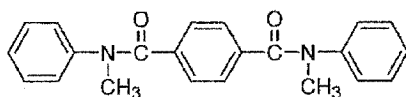
FA-9



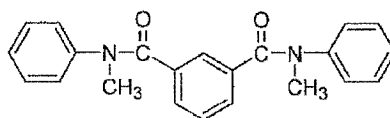
FA-10



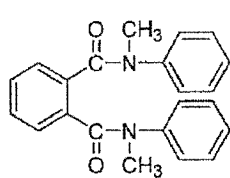
FA-11



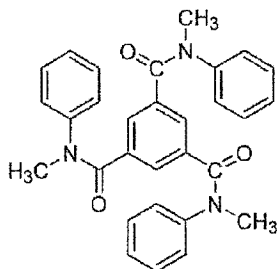
FA-12



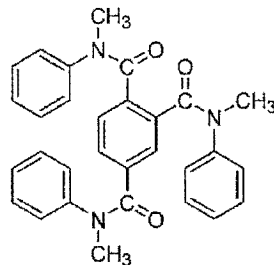
FA-13



FA-14

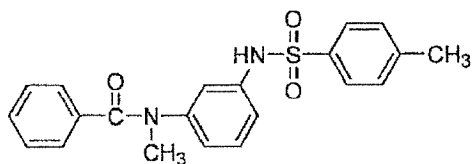


FA-15

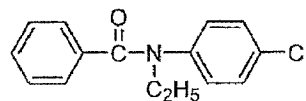


[0210]

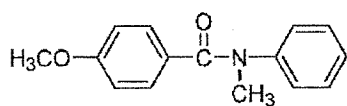
FA-16



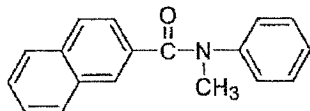
FA-17



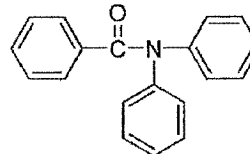
FA-18



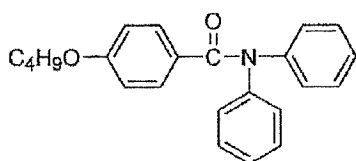
FA-19



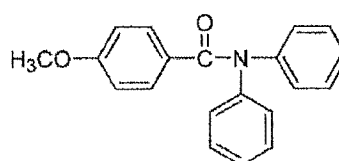
FA-20



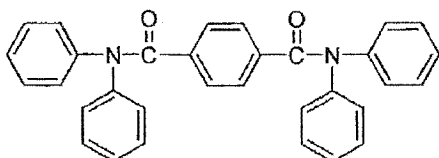
FA-21



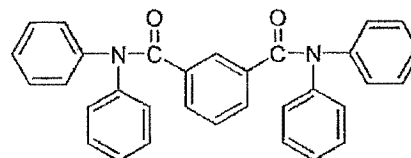
FA-22



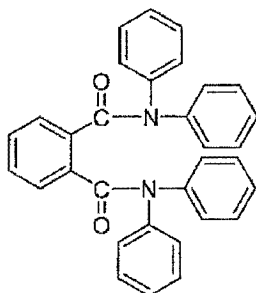
FA-23



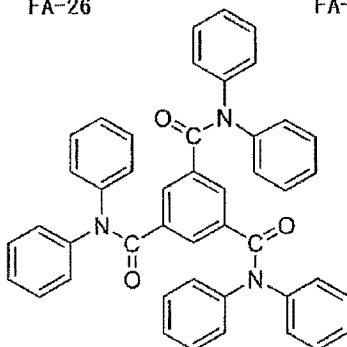
FA-24



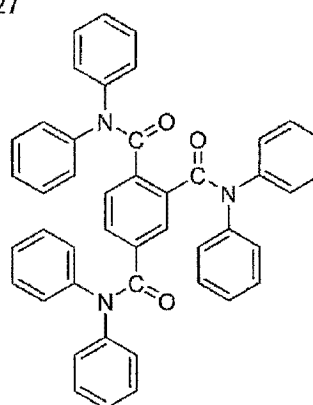
FA-25



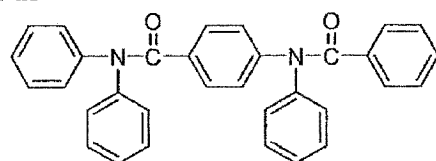
FA-26



FA-27

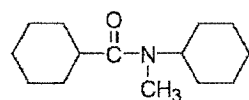


FA-28

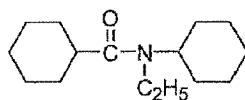


[0211]

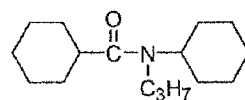
FB-1



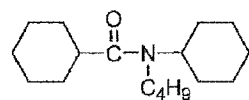
FB-2



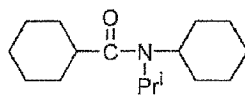
FB-3



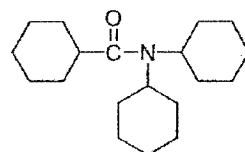
FB-4



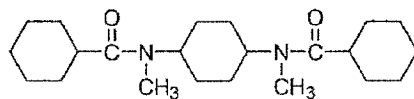
FB-5



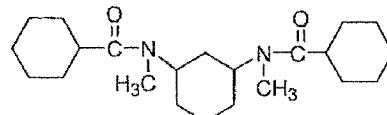
FB-6



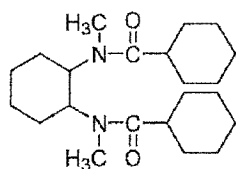
FB-7



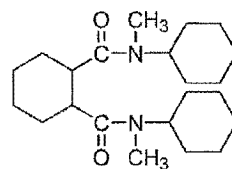
FB-8



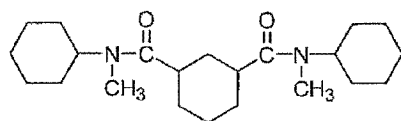
FB-9



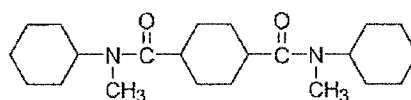
FB-10



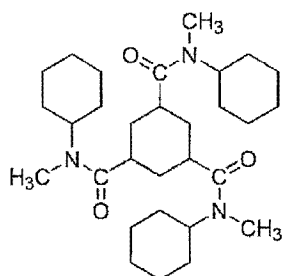
FB-11



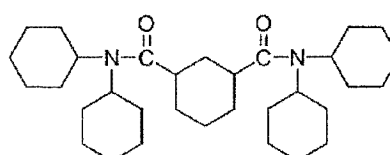
FB-12



FB-13

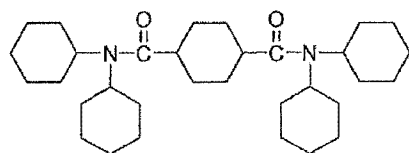


FB-14

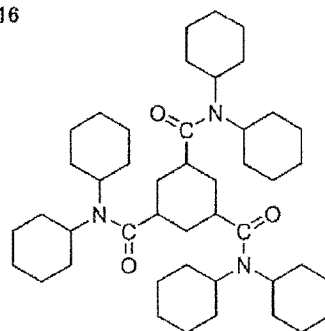


[0212]

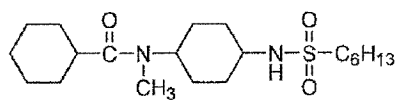
FB-15



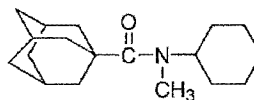
FB-16



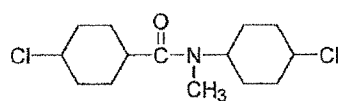
FB-17



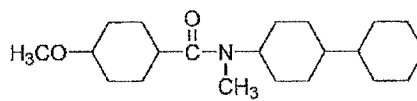
FB-18



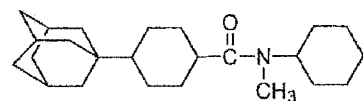
FB-19



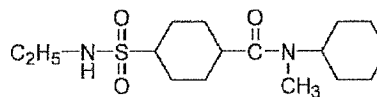
FB-20



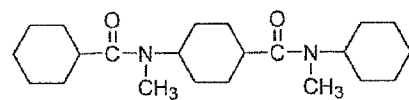
FB-21



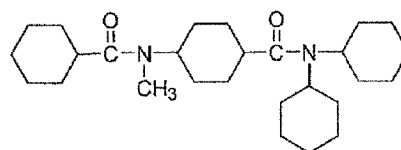
FB-22



FB-23

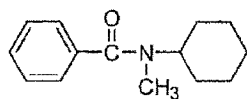


FB-24

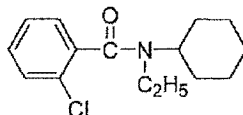


[0213]

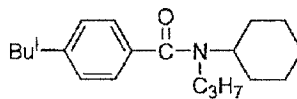
FC-1



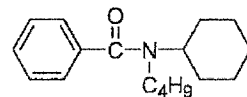
FC-2



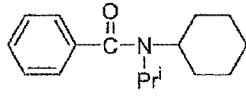
FC-3



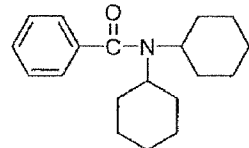
FC-4



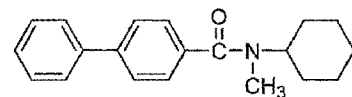
FC-5



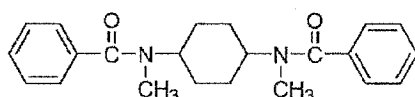
FC-6



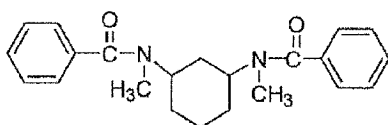
FC-7



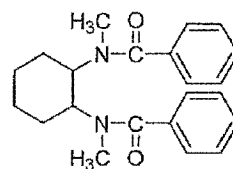
FC-8



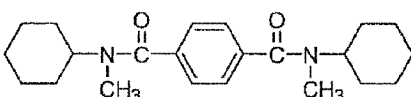
FC-9



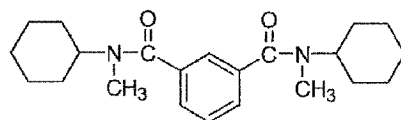
FC-10



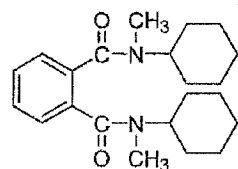
FC-11



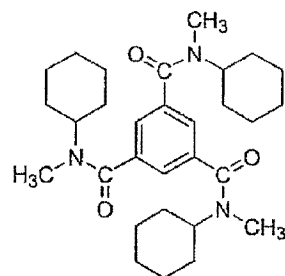
FC-12



FC-13

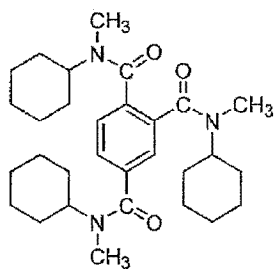


FC-14

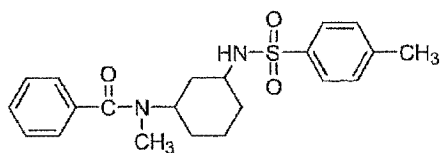


[0214]

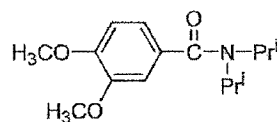
FC-15



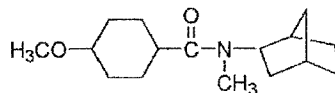
FC-16



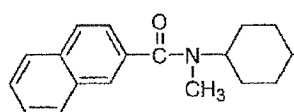
FC-17



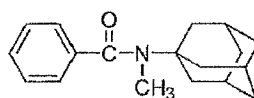
FC-18



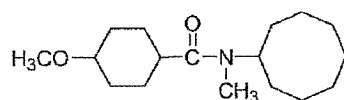
FC-19



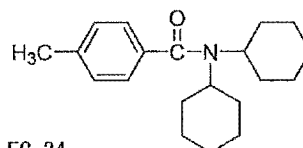
FC-20



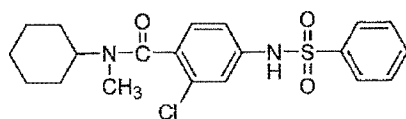
FC-21



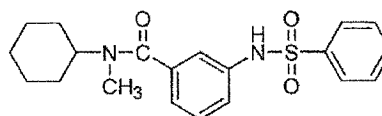
FC-22



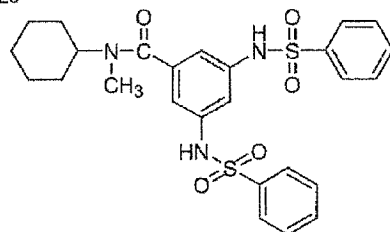
FC-23



FC-24

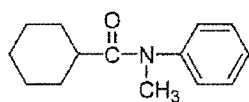


FC-25

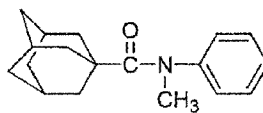


[0215]

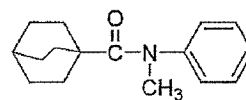
FD-1



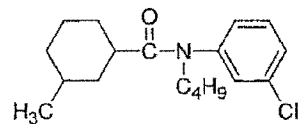
FD-2



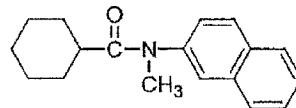
FD-3



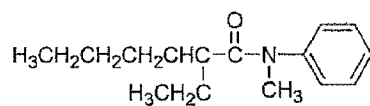
FD-4



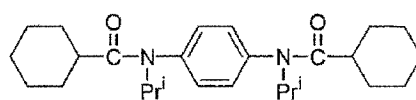
FD-5



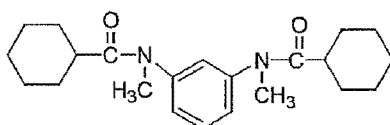
FD-6



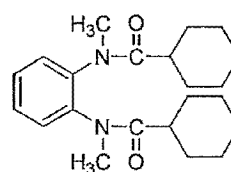
FD-7



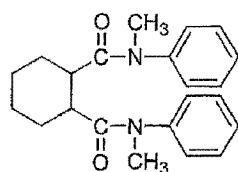
FD-8



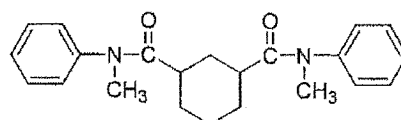
FD-9



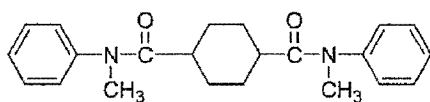
FD-10



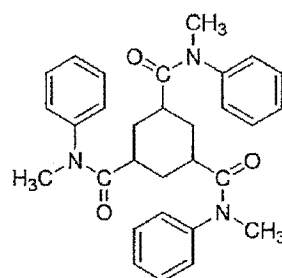
FD-11



FD-12

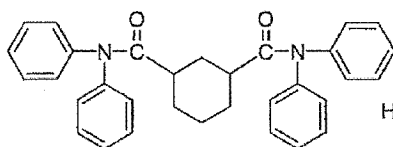


FD-13

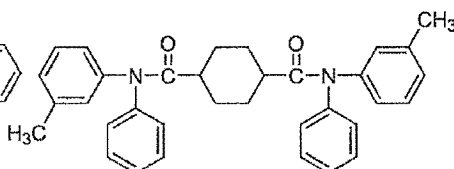


[0216]

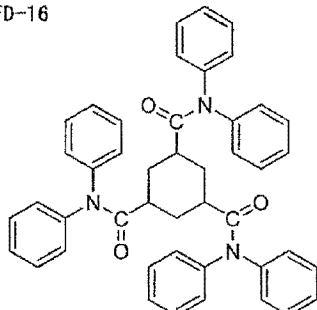
FD-14



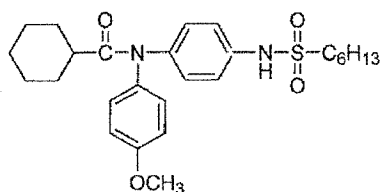
FD-15



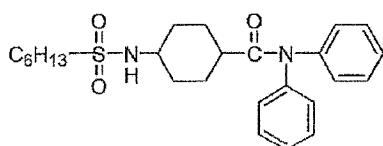
FD-16



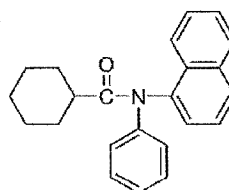
FD-17



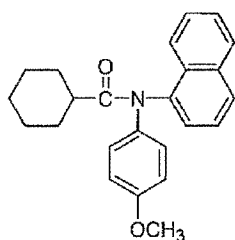
FD-18



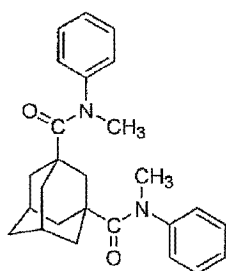
FD-19



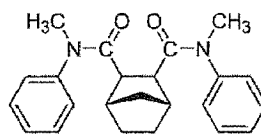
FD-20



FD-21



FD-22



[0217] 为了制备将要用作所述第一透明膜的纤维素酰化物膜,优选使用至少一种能够调节延迟的波长色散的化合物(此类化合物以下有时称为“波长色散控制剂”)。为了将 R_{th} 的波长色散特征调节至上述优选范围,所述纤维素酰化物膜优选地包含至少一种能够降低 R_{th} 的波长色散的化合物,由式(VII) $\Delta R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ 表达的 R_{th} 波长色散在满足以下两式的范围内。

$$[0218] \quad (\Delta R_{th(B)} - \Delta R_{th(0)})/B \leq -2.0$$

$$[0219] \quad 0.01 \leq B \leq 30$$

[0220] 应注意, ΔR_{th} 定义为 $\Delta R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$; “ $\Delta R_{th(B)}$ ”表示包含“B”% 量的能够调节延迟的波长色散特征的化合物的膜的 $\Delta R_{th}(nm)$; “ $R_{th(0)}$ ”表示根本不包含所述化合物的膜的 $\Delta R_{th}(nm)$ 。

[0221] 所述波长色散-控制剂更优选地满足以下条件。

$$[0222] \quad (\Delta R_{th(B)} - \Delta R_{th(0)})/B \leq -3.0$$

$$[0223] \quad 0.05 \leq B \leq 25$$

[0224] 所述波长色散-控制剂甚至更优选地满足以下条件。

$$[0225] \quad (\Delta R_{th(B)} - \Delta R_{th(0)})/B \leq -4.0$$

$$[0226] \quad 0.1 \leq B \leq 20$$

[0227] 所述波长色散-控制剂可选自具有在紫外区 200-400nm 内的吸收峰,并且能够减小 $|Re(400)-Re(700)|$ 和 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 的值的任何化合物;并且,此类化合物的添加量相对于纤维素酰化物的固体含量可以是 0.01 质量%-30 质量%。

[0228] 具体地,纤维素酰化物膜的 Re 和 Rth 的特征在于,它们的波长色散通常在长波长侧大于短波长侧。因此,可通过使在短波长侧相对小的 Re 和 Rth 值增大,使所述膜的波长色散平滑。另一方面,在 UV 区 200-400nm 具有吸收的化合物的特征在于,它的吸收的波长色散通常在长波长侧大于短波长侧。当所述化合物本身各向同性地存在于透明膜内时,所述化合物本身具有双折射性,因此,Re 和 Rth 的波长色散在短波长侧可能较大,正如吸收度的波长色散。

[0229] 因此,当在 UV 区 200-400nm 有吸收、并且 Re 和 Rth 的波长色散在短波长侧较大的化合物用于纤维素酰化物膜时,可控制所述纤维素酰化物膜的 Re 和 Rth 的波长色散。为此,能够控制波长色散的化合物必须可与所述膜的纤维素酰化物完全均匀地混合。优选地,所述化合物在 UV 区中的吸收带范围为 200-400nm,更优选 220-395nm,甚至更优选 240-390nm。

[0230] 要用作波长色散控制剂的化合物可不必使纤维素酰化物膜的光谱透射系数(spectral transmittance)增大。满意为要用作所述透明膜的纤维素酰化物膜具有良好的光谱透射系数。优选地,所述透明膜在波长为 380nm 时的光谱透射系数为 45%-95%,并且在波长为 350nm 时的光谱透射系数为至多 10%。

[0231] 优选地,所述波长色散-控制剂在制备所述纤维素酰化物膜的任何阶段中都不挥发;并且例如,优选地,当按照溶液-流延法制膜时,所述波长色散-控制剂在流延或干燥浓液的步骤中不挥发。

[0232] 从其挥发性角度来看,满意为本发明中优选使用的波长色散-控制剂的分子量为 250-1000,更优选 260-800,甚至更优选 270-800,尤其更优选 300-800。分子量在上述范围内的化合物可具有特定的单体结构,或者可具有包含多个此类单体单元的组合的低聚物结构或聚合物结构。

[0233] 所述波长色散-控制剂的量,相对于所述纤维素酰化物,优选为 0.01 质量%-30 质量%,更优选 0.1 质量%-20 质量%,甚至更优选 0.2 质量%-10 质量%。至于所述波长色散-控制剂,可单独使用一种或多种不同的化合物,或者以任何期望的比例组合使用。

[0234] 至于向所述膜添加波长色散-控制剂的时机,所述化合物可在配制浓液的任何阶段加至浓液中,或者可在最终配制所述浓液的步骤之后加入。

[0235] 用于本发明的波长色散-控制剂的优选实例是苯并三唑化合物、二苯甲酮化合物、含氰基的化合物、氧基二苯甲酮化合物、水杨酸酯化合物、镍络合物化合物。但是,本发明不应限于这些化合物。

[0236] 可用作所述波长色散-控制剂的苯并三唑化合物的实例包括由下式 (101) 表示的化合物:

[0237] 式 (101) $Q^{11}-Q^{12}-OH$

[0238] 在所述式中, Q^{11} 表示含氮的芳族杂环,并且 Q^{12} 表示芳香环。

[0239] Q^{11} 表示含氮的芳族杂环,并且由 Q^{11} 表示的含氮的芳族杂环优选为 5 元至 7 元含氮的芳族杂环,更优选 5 元或 6 元的含氮芳族杂环,其中其实例包括咪唑、吡唑、三唑、四唑、噻唑、噁唑、硒唑、苯并三唑、苯并噻唑、苯并噁唑、苯并硒唑、噻二唑、噁二唑、蔡并噻唑、蔡并

噁唑、氮杂苯并咪唑、嘌呤、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、三氮杂茛和四氮杂茛。其中,优选 5 元含氮的芳族杂环,其具体实例包括咪唑、吡唑、三唑、四唑、噻唑、噁唑、苯并三唑、苯并噻唑、苯并噁唑、噻二唑和噁二唑。特别优选苯并三唑。

[0240] 由 Q^{12} 表示的芳香环可以是芳香烃环或者可以是芳族杂环。所述芳香环可以是单环,或者还可与其它环形成稠环。

[0241] 所述芳香烃环优选为碳原子数为 6-30 的单环或双环芳香烃环(例如苯环、萘环),更优选碳原子数为 6-20 的芳香烃环,尤其更优选碳原子数为 6-12 的芳香烃环,进一步更优选苯环。

[0242] 所述芳族杂环优选为含氮原子的或含硫原子的芳族杂环。所述芳族杂环的具体实例包括噻吩、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、三唑、三嗪、吡啶、吡唑、噻唑、噁唑、噻二唑、噁唑、噁二唑、喹啉、异喹啉、酞嗪、naphthylidine、喹啉、喹唑啉、噌啉、蝶啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、四唑、苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并三唑和四氮杂茛。所述芳族杂环优选为吡啶、三嗪或喹啉。

[0243] Q^{12} 优选表示芳香烃环,更优选表示萘环或苯环,特别优选表示苯环。

[0244] Q^{11} 和 Q^{12} 的每一个还可含有优选选自以下取代基 T 的取代基。

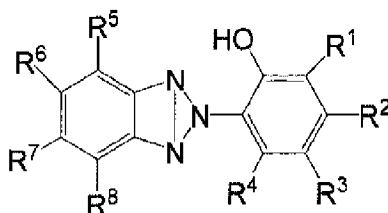
[0245] 取代基 T 包括:烷基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-12} ,甚至更满意为 C_{1-8} 烷基),例如,甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正辛基、正癸基、正十六烷基、环丙基、环戊基或环己基;烯基(满意为 C_{2-20} ,更满意为 C_{2-12} ,甚至更满意为 C_{2-8} 烯基),例如,乙烯基、烯丙基、2-丁烯基或 3-戊烯基;炔基(满意为 C_{2-20} ,更满意为 C_{2-12} ,甚至更满意为 C_{2-8} 炔基),例如炔丙基或 3-戊炔基;芳基(满意为 C_{6-30} ,更满意为 C_{6-20} ,甚至更满意为 C_{6-12} 芳基),例如苯基、对甲苯基或萘基;芳烷基(满意为 C_{7-30} ,更满意为 C_{7-20} ,甚至更满意为 C_{7-12} 芳烷基),例如苄基、苯乙基或 3-苯基丙基;取代的或未取代的氨基(满意为 C_{0-20} ,更满意为 C_{0-10} ,甚至更满意为 C_{0-6} 氨基),例如未取代的氨基、甲基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基或苯胺基;烷氧基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-10} 烷氧基),例如甲氧基、乙氧基或丁氧基;烷氧基羰基(满意为 C_{2-20} ,更满意为 C_{2-16} ,甚至更满意为 C_{2-10} 烷氧基羰基),例如甲氧基羰基或乙氧基羰基;酰氧基(满意为 C_{2-20} ,更满意为 C_{2-16} ,甚至更满意为 C_{2-10} 酰氧基),例如乙酰氧基或苯甲酰氧基;酰氨基(满意为 C_{2-20} ,更满意为 C_{2-16} ,甚至更满意为 C_{2-10} 酰氨基),例如乙酰胺基或苯甲酰胺基;烷氧基羰基氨基(满意为 C_{2-20} ,更满意为 C_{2-16} ,甚至更满意为 C_{2-12} 烷氧基羰基氨基),例如甲氧基羰基氨基;芳氧基羰基氨基(满意为 C_{7-20} ,更满意为 C_{7-16} ,甚至更满意为 C_{7-12} 芳氧基羰基氨基),例如苯氧基羰基氨基;磺酰基氨基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-12} 磺酰基氨基),例如甲磺酰基氨基或苯磺酰基氨基;氨磺酰基(满意为 C_{0-20} ,更满意为 C_{0-16} ,甚至更满意为 C_{0-12} 氨磺酰基),例如未取代的氨磺酰基、甲基氨磺酰基、二甲基氨磺酰基或苯基氨磺酰基;氨基甲酰基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-12} 氨基甲酰基),例如未取代的氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、二乙基氨基甲酰基或苯基氨基甲酰基;烷硫基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-12} 烷硫基),例如甲硫基或乙硫基;芳硫基(满意为 C_{6-20} ,更满意为 C_{6-16} ,甚至更满意为 C_{6-12} 芳硫基),例如苯硫基;磺酰基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-12} 磺酰基),例如甲磺酰基或苯磺酰基;亚磺酰基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-12} 亚磺酰基),例如甲亚磺酰基或苯亚磺酰基;脲基(满意为 C_{1-20} ,更满意为 C_{1-16} ,甚至更满意为 C_{1-12} 脲基),例如未取

代的脲基、甲基脲基或苯基脲基；磷酰胺（满意为 C_{1-20} ，更满意为 C_{1-16} ，甚至更满意为 C_{1-12} 磷酰胺），例如二乙基磷酰胺或苯基磷酰胺；羟基、巯基、卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；氰基、磺基、羧基、硝基、异羟肟酸、亚磺酸基、肼基、亚氨基、杂环基（满意为 C_{1-30} 和更满意为 C_{1-12} 的包含至少一个杂原子（例如氮、氧或硫）的杂环），例如咪唑基、吡啶基、喹啉基、呋喃基、哌啶基、吗啉基、苯并噁唑基、苯并咪唑基或苯并噻唑基；以及甲硅烷基（满意为 C_{3-40} ，更满意为 C_{3-30} ，甚至更满意为 C_{3-24} 甲硅烷基），例如三甲基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基。这些取代基可被至少一个选自这些的取代基取代。当选择两个取代基时，它们可以彼此相同或不同。如果合理，两个或多个取代基可彼此键合形成环。

[0246] 在由式 (101) 表示的化合物中，优选由式 (101-A) 表示的三唑化合物。

[0247] 式 (101-A)

[0248]



[0249] 在上式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 分别表示氢原子或取代基。

[0250] 由 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 表示的取代基选自上述取代基 T。所述取代基可被至少一个取代基取代，或通过彼此键合而形成稠环。

[0251] 优选 R^1 和 R^3 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子；更优选地 R^1 和 R^3 分别表示氢原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素原子；甚至更优选地 R^1 和 R^3 分别表示氢原子或 C_{1-12} 烷基；尤其更优选地 R^1 和 R^3 分别表示 C_{1-12} （优选 C_{4-12} ）烷基。

[0252] 优选地 R^2 和 R^4 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子；更优选地 R^2 和 R^4 分别表示氢原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素原子；甚至更优选地 R^2 和 R^4 分别表示氢原子或 C_{1-12} 烷基；尤其更优选地 R^2 和 R^4 分别表示氢原子或甲基；最优选地 R^2 和 R^4 分别表示氢原子。

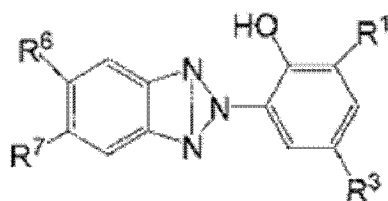
[0253] 优选地 R^5 和 R^8 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子；更优选地 R^5 和 R^8 分别表示氢原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素原子；甚至更优选地 R^5 和 R^8 分别表示氢原子或 C_{1-12} 烷基；尤其更优选地 R^5 和 R^8 分别表示氢原子或甲基；最优选地 R^5 和 R^8 分别表示氢原子。

[0254] 优选地 R^6 和 R^7 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子；更优选地 R^6 和 R^7 分别表示氢原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素原子；甚至更优选地 R^6 和 R^7 分别表示氢原子或卤素原子；尤其更优选地 R^6 和 R^7 分别表示氢原子或氯。

[0255] 在由式 (101) 表示的化合物中，更优选由下式 (101-B) 表示的化合物。

[0256] 式 (101-B)

[0257]

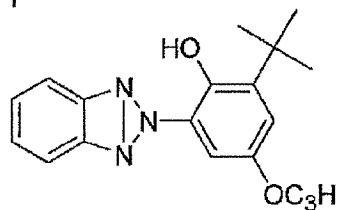


[0258] 在上式中, R^1 、 R^3 、 R^6 和 R^7 分别与式 (101-A) 中的那些相同, 并且它们的优选的范围也相同。

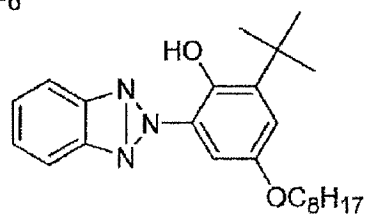
[0259] 由式 (101) 表示的化合物的实例包括但不限于下示的那些。

[0260]

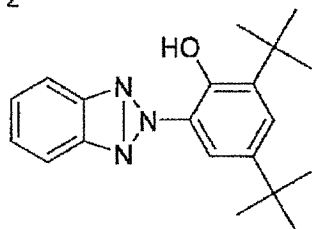
UV-1



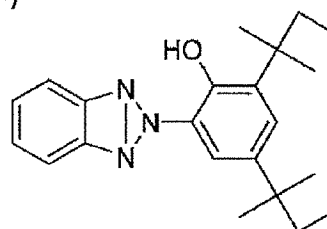
UV-6



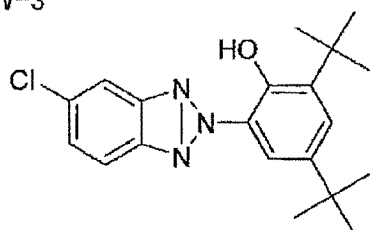
UV-2



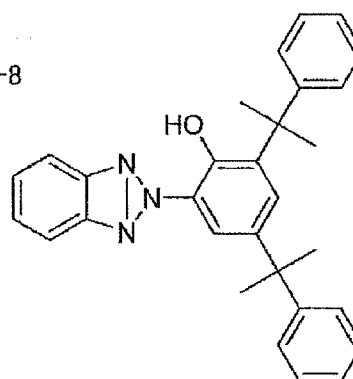
UV-7



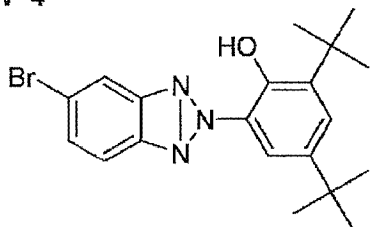
UV-3



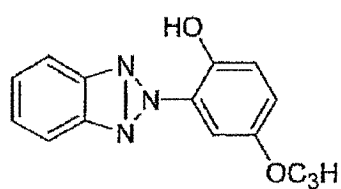
UV-8



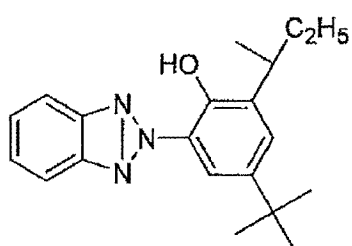
UV-4



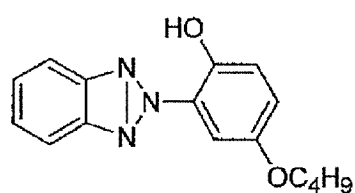
UV-9



UV-5

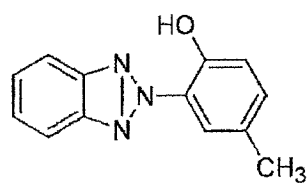


UV-10

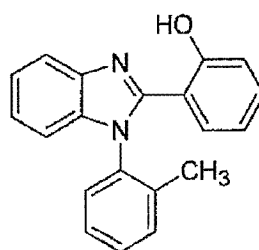


[0261]

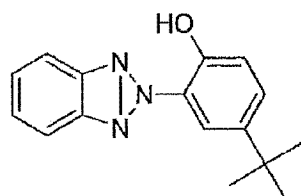
UV-11



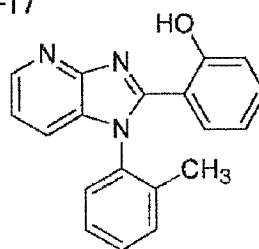
UV-16



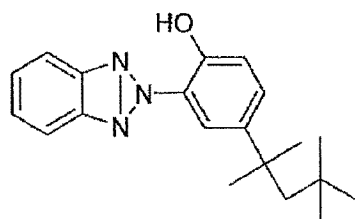
UV-12



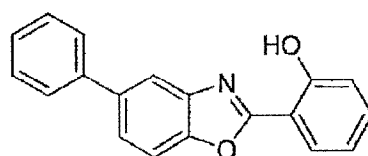
UV-17



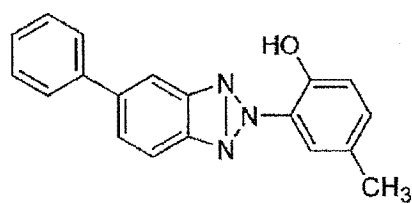
UV-13



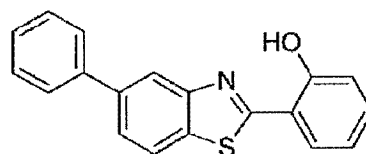
UV-18



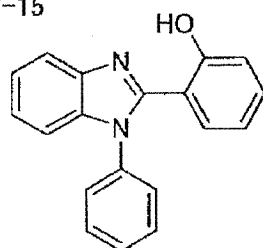
UV-14



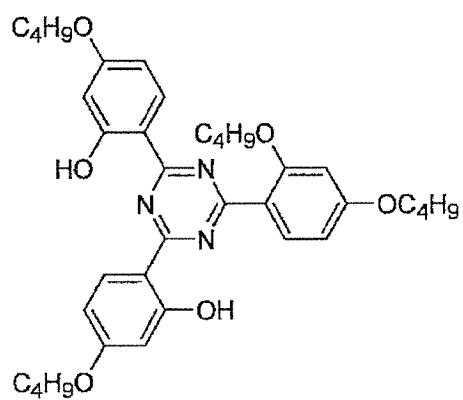
UV-19



UV-15

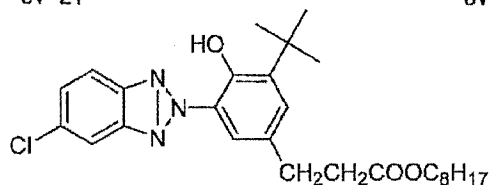


UV-20

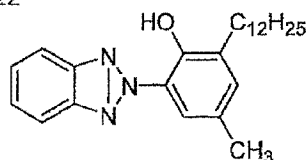


[0262]

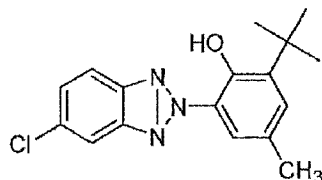
UV-21



UV-22



UV-23

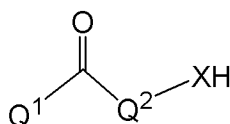


[0263] 在以上作为实例所示的苯并三唑化合物中,从保留性 (retention) 的角度考虑,分子量大于 320 的化合物优选用于制备所述纤维素醚化物膜。

[0264] 波长色散控制剂的其它优选的实例之一是由下式 (102) 表示的化合物。

[0265] 式 (102)

[0266]



[0267] 在上式中, Q¹ 和 Q² 独立地表示芳香环, 且 X 表示 NR (R 是氢原子或取代基)、氧原子或硫原子。

[0268] 由 Q¹ 和 Q² 表示的芳香环可以是芳香烃环或者可以是芳族杂环。所述芳香环可以是单环, 或者还可与其它环形成稠环。

[0269] 由 Q¹ 和 Q² 表示的芳香烃环优选碳原子数为 6-30 的单环或双环的芳香烃环 (例如苯环、萘环), 更优选碳原子数为 6-20 的芳香烃环, 尤其更优选碳原子数为 6-12 的芳香烃环, 进一步更优选苯环。

[0270] 由 Q¹ 和 Q² 表示的芳族杂环可以是芳族杂环, 优选地包含氧原子、氮原子和硫原子中的至少一个。所述杂环的具体实例包括呋喃、吡咯、噻吩、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、三唑、三嗪、𫫇唑、𫫇唑、噻唑、噻唑、噻二唑、噁唑、噁唑、噁二唑、喹啉、异喹啉、酞嗪、naphthylidine、喹喔啉、喹啉、噌啉、蝶啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、四唑、苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并三唑和四氮杂茛。所述芳族杂环优选为吡啶、三嗪或喹啉。

[0271] Q¹ 和 Q² 的每一个优选表示芳香烃环,更优选碳原子数为 6-10 的芳香烃环,甚至更优选取代的或未取代的苯环。

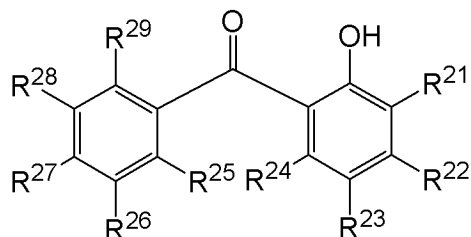
[0272] Q¹和Q²的每一个还可含有取代基。所述取代基可优选地选自以上列出的取代基T,但是不包含羧酸、磷酸或季铵盐。多个所述取代基可彼此相连形成环结构。

[0273] X 优选为 NR (R 表示氢原子或取代基。上述取代基 T 可适用于所述取代基)、氧原子 (O) 或硫原子 (S), 其中 X 优选为 NR (R 优选为酰基或磺酰基, 并且这些取代基还可进一步被取代), 或 O, 特别优选 O。

[0274] 在由式(102)表示的化合物中,优选由式(102-A)表示的二苯甲酮化合物。

[0275] 式 (102-A)

[0276]



[0277] 在上式中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 分别表示氢原子或取代基。

[0278] 由 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 或 R^{29} 表示的取代基选自上述取代基 T。所述取代基可被至少一个取代基取代, 或通过彼此键合形成稠环。

[0279] 优选地 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 和 R^{29} 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子; 更优选地 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 和 R^{29} 分别表示氢原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素原子; 甚至更优选地 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 和 R^{29} 分别表示氢原子或 C_{1-12} 烷基; 尤其更优选地 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 和 R^{29} 分别表示氢原子或甲基; 最优选地 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 和 R^{29} 分别表示氢原子。

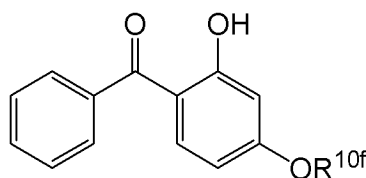
[0280] 优选地 R^{22} 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子; 更优选地 R^{22} 表示氢原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{0-20} 氨基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-12} 芳氧基或羟基; 甚至更优选地 R^{22} 表示 C_{1-20} 烷氧基; 尤其更优选地 R^{2f} 表示 C_{1-12} 烷氧基。

[0281] 优选地 R^{27} 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子; 更优选地 R^{27} 表示氢原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{0-20} 氨基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-12} 芳氧基或羟基; 甚至更优选地 R^{27} 表示氢原子或 C_{1-20} (满意为 C_{1-12} , 更满意为 C_{1-8} , 甚至更满意为甲基) 烷基; 尤其更优选地 R^{27} 表示氢原子或甲基。

[0282] 在由式 (102) 表示的化合物中, 更优选由式 (102-B) 表示的化合物。

[0283] 式 (102-B)

[0284]



[0285] 在上式中, R^{10} 表示氢原子、烷基、烯基、炔基或芳基。

[0286] R^{10} 表示氢原子、烷基、烯基、炔基或芳基, 并且该基团可含有取代基。所述取代基可选自以上所示出的取代基 T。

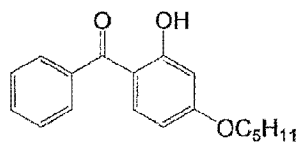
[0287] 优选地 R^{10} 表示烷基; 更优选地 R^{10} 表示 C_{5-20} 烷基; 甚至更优选地 R^{10} 表示 C_{5-12} 烷基, 例如正己基、2-乙基己基、正辛基、正癸基、正十二烷基或苄基; 进一步更优选地, R^{10} 表示取代的或未取代的 C_{6-12} 烷基, 例如 2-乙基己基、正辛基、正癸基、正十二烷基或苄基。

[0288] 由式 (102) 表示的化合物可通过日本专利特许公开“Tokkaihei”11-12219 中公开的公知方法合成。

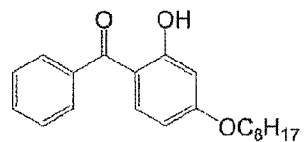
[0289] 以下列举由式 (102) 表示的化合物的具体实例, 其中本发明绝不限于以下具体实例。

[0290]

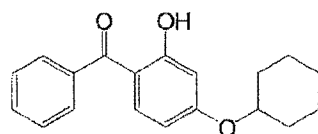
UV-101



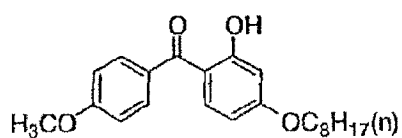
UV-102



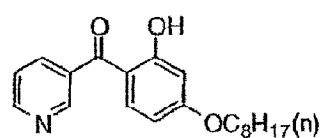
UV-103



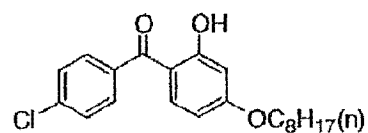
UV-104



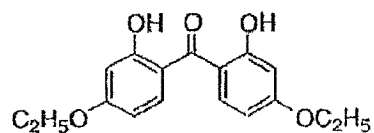
UV-108



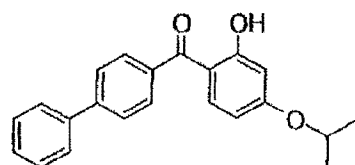
UV-105



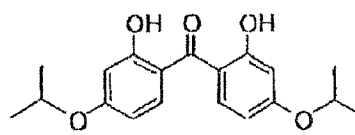
UV-109



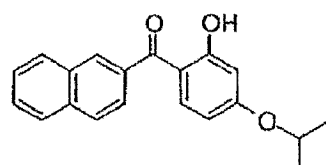
UV-106



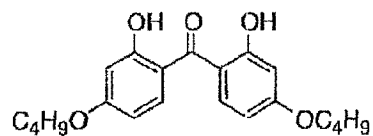
UV-110



UV-107

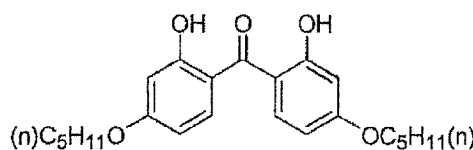


UV-111

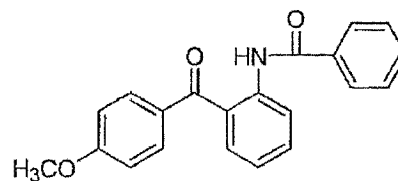


[0291]

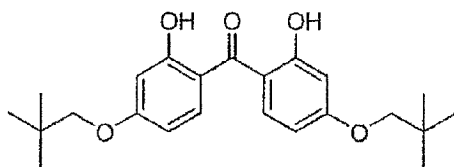
UV-112



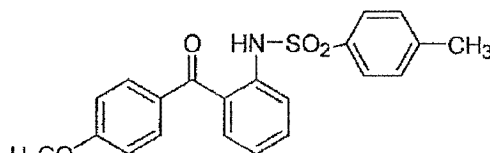
UV-117



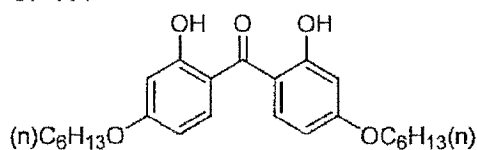
UV-113



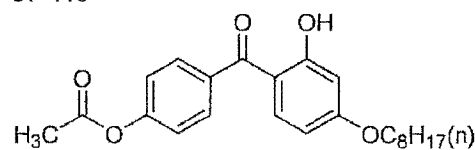
UV-118



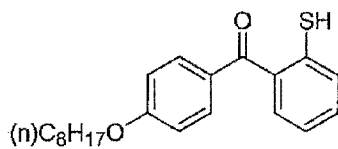
UV-114



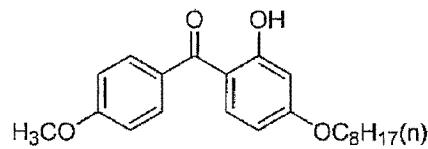
UV-119



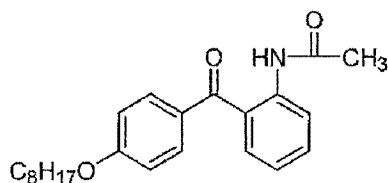
UV-115



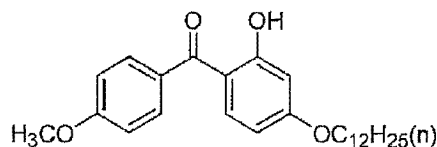
UV-120



UV-116



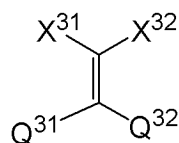
UV-121



[0292] 波长色散控制剂的其它优选实例之一是由下式 (103) 表示的含有氰基的化合物。

[0293] 式 (103)

[0294]



[0295] 在上式中, Q^{31} 和 Q^{32} 独立地表示芳香环。 X^{31} 和 X^{32} 的每一个表示氢原子或取代基, 其中至少一个表示氰基、羰基、磺酰基或芳族杂环。

[0296] 由 Q^{31} 和 Q^{32} 表示的芳香环可以是芳香烃环或芳族杂环。这些可以是单环, 或者可进一步与其它环形成稠环。

[0297] 所述芳香烃环优选碳原子数为 6-30 的单环或双环的芳香烃环 (例如苯环、萘环), 更优选碳原子数为 6-20 的芳香烃环, 更优选碳原子数为 6-12 的芳香烃环, 甚至更优选苯环。

[0298] 所述芳族杂环优选为含氮原子的或含硫原子的芳族杂环。所述杂环的具体实例包括：噻吩、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、三唑、三嗪、吡啶、吡唑、噻吩、噻唑、噻二唑、噻唑啉、噻唑、噻二唑、噻啉、异噻啉、酞嗪、naphthylidine、噻啉、噻啉、噻啉、蝶啶、吡啶、菲咯啉、吩嗪、四唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并噻唑、苯并三唑和四氮杂茚。所述芳族杂环优选为吡啶、三嗪或噻啉。

[0299] Q^{31} 和 Q^{32} 的每一个优选地表示芳香烃环，更优选苯环。

[0300] Q^{31} 和 Q^{32} 的每一个还可含有取代基，其中所述取代基优选地选自上述取代基 T。

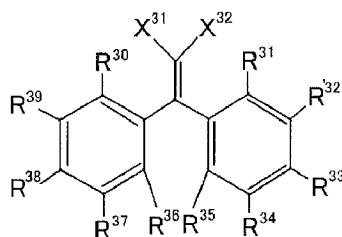
[0301] X^{31} 和 X^{32} 的每一个表示氢原子或取代基，其中至少一个表示氰基、羰基、磺酰基或芳族杂环。上述取代基 T 可适用于由 X^{31} 和 X^{32} 表示的取代基。由 X^{31} 和 X^{32} 表示的取代基还可被其它取代基取代，或者 X^{31} 和 X^{32} 可彼此稠合，由此形成环结构。

[0302] X^{31} 和 X^{32} 的每一个优选为氢原子、烷基、芳基、氰基、硝基、羰基、磺酰基或芳族杂环，更优选氰基、羰基、磺酰基或芳族杂环，尤其更优选氰基或羰基，特别优选氰基或烷氧基羰基 ($-C(=O)OR$ ，其中 R 是碳原子数为 1-20 的烷基，碳原子数为 6-12 的芳基，及它们的组合)。

[0303] 在由式 (103) 表示的化合物中，优选由式 (103-A) 表示的化合物。

[0304] 式 (103-A)

[0305]



[0306] 在上式中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子或取代基。 X^{31} 和 X^{32} 分别与式 (103) 中的那些相同，并且优选的范围也相同。

[0307] 在上式中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子或取代基。所述取代基选自上述取代基 T。所述取代基可被至少一个取代基取代，或者通过彼此键合形成稠环。

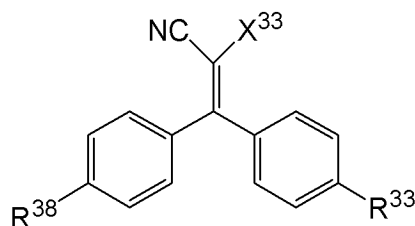
[0308] 优选地 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子；更优选地 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素原子；甚至更优选地 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子或 C_{1-12} 烷基；尤其更优选地 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子或甲基；最优选地 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{30} 分别表示氢原子。

[0309] 优选地 R^{33} 和 R^{38} 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、羟基或卤素原子；更优选地 R^{33} 和 R^{38} 分别表示氢原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{0-20} 氨基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-12} 芳氧基或羟基；甚至更优选地 R^{33} 和 R^{38} 分别表示氢原子、 C_{1-12} 烷基或 C_{1-12} 烷氧基；最优选地 R^{33} 和 R^{38} 分别表示氢原子。

[0310] 在由式 (103) 表示的化合物中，更优选由式 (103-B) 表示的含有氰基的化合物。

[0311] 式 (103-B)

[0312]



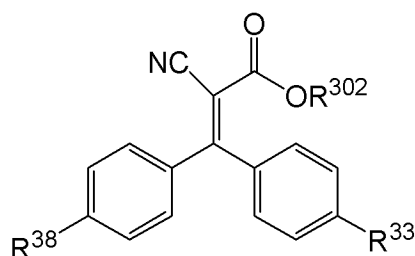
[0313] 在上式中, R^{33} 和 R^{38} 分别与式 (103-A) 中的那些相同, 并且优选的范围也相同。 X^{33} 表示氢原子或取代基。

[0314] X^{33} 表示氢原子或取代基。所述取代基选自上述取代基 T。所述取代基可被至少一个取代基取代, 或者彼此相连形成稠环。优选地 X^{33} 表示氢原子、烷基、芳基、氰基、硝基、羰基、磺酰基或芳基杂环; 更优选地 X^{33} 表示氰基、羰基、磺酰基或芳基杂环; 甚至更优选地 X^{33} 表示氰基或羰基; 尤其更优选地 X^{33} 表示氰基或烷氧基羰基, 或者换言之 $-C(=O)OR^{301}$, 其中 R^{301} 表示 C_{1-20} 烷基、 C_{6-12} 芳基或者它们的组合。

[0315] 在由式 (103) 表示的化合物中, 尤其更优选由式 (103-C) 表示的化合物。

[0316] 式 (103-C)

[0317]



[0318] 在上式中, R^{33} 和 R^{38} 分别与式 (103-A) 中的那些相同, 并且优选的范围也相同。 R^{302} 表示 C_{1-20} 烷基。

[0319] 当 R^{33} 和 R^{38} 都是氢原子时, R^{302} 优选地表示 C_{2-12} 烷基, 更优选表示 C_{4-12} 烷基, 甚至更优选表示 C_{6-12} 烷基, 尤其更优选正辛基、叔辛基、2-乙基己基、正癸基或正十二烷基, 最优选地表示 2-乙基己基。

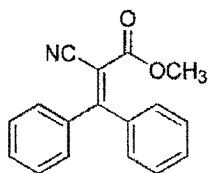
[0320] 当 R^{33} 和 R^{38} 都不是氢原子时, R^{302} 优选地选自含有 20 或更多个碳原子的烷基, 以使由式 (103-C) 表示的化合物的分子量不小于 300。

[0321] 由式 (103) 表示的化合物可通过 Journal of American Chemical Society, Vol. 63, p. 3452, (1941) 中所述的方法合成。

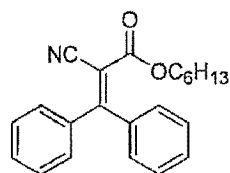
[0322] 以下列举由式 (103) 表示的化合物的具体实例, 其中本发明绝不限于以下具体实例。

[0323]

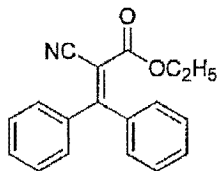
UV-201



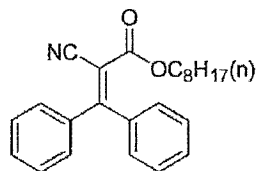
UV-206



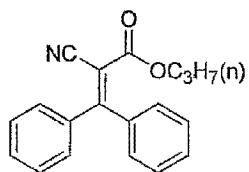
UV-202



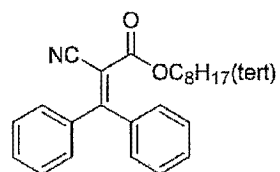
UV-207



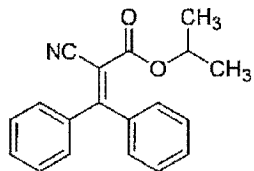
UV-203



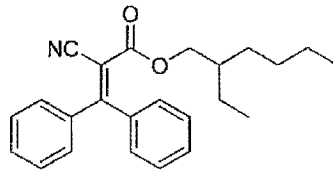
UV-208



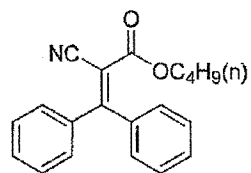
UV-204



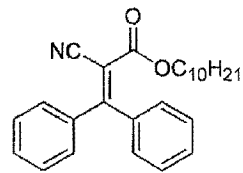
UV-209



UV-205

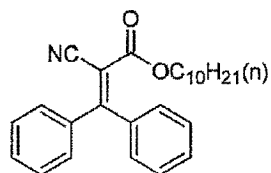


UV-210

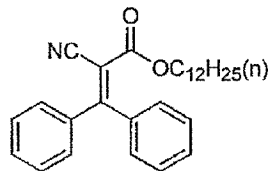


[0324]

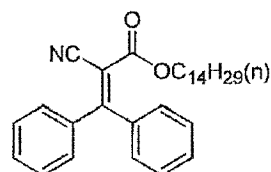
UV-211



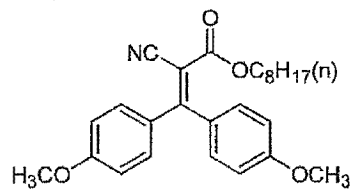
UV-212



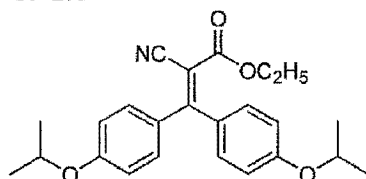
UV-213



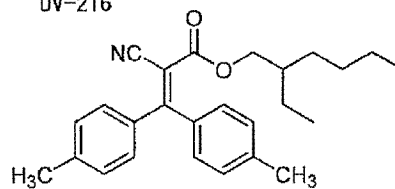
UV-214



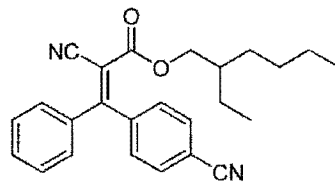
UV-215



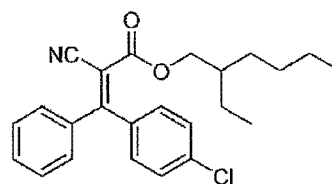
UV-216



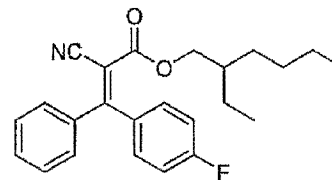
UV-217



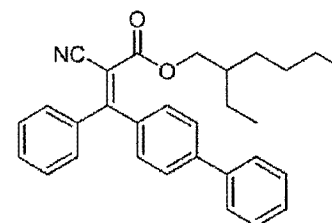
UV-218



UV-219

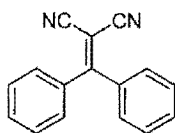


UV-220

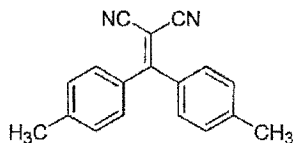


[0325]

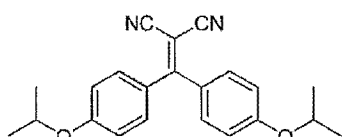
UV-221



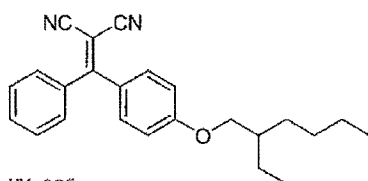
UV-222



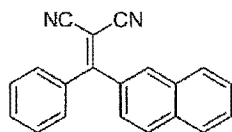
UV-223



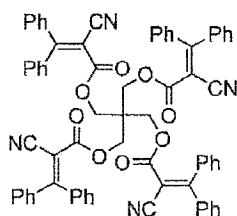
UV-224



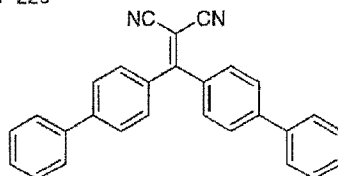
UV-225



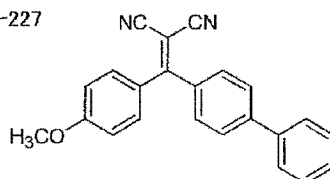
UV-231



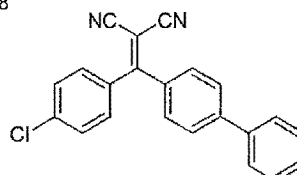
UV-226



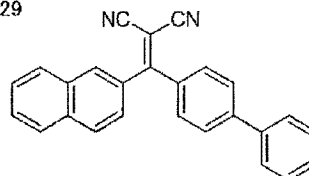
UV-227



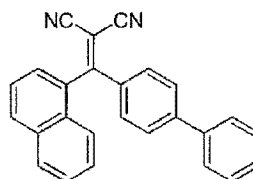
UV-228



UV-229



UV-230



[0326] (延迟提升剂)

[0327] 如上所述,在本发明中,将要用作所述第二透明膜的膜的实例包括单轴或双轴膜。具有如此光学性质的基于纤维素酰化物的膜可通过向其添加延迟提升剂来制备。

[0328] 能够增大基于纤维素酰化物的膜的延迟的延迟提升剂的实例包括特开 2004-50561, 11-14 页中所述的棒状芳族化合物。

[0329] 能够增大基于纤维素酰化物的膜的延迟的延迟提升剂的实例还包括特开 2002-277632, [0016]-[0024] 中所述的那些。

[0330] 能够增大基于纤维素酰化物的膜的延迟的延迟提升剂的实例还包括特开 2002-182215, [0033]-[0041] 中所述的那些。

[0331] 一种或两种或更多种化合物可用作所述延迟提升剂。相对于 100 质量份的纤维素酰化物,所述延迟提升剂的量优选为 0.1 质量%-20 质量%,更优选 0.5 质量%-10 质量%。

[0332] (消光剂细颗粒)

[0333] 待用于本发明中的透明膜的基于纤维素酰化物的膜可包含作为消光剂的细颗粒。

可用于本发明中的细颗粒是：二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、滑石、粘土、煅烧高岭土、煅烧硅酸钙、硅酸钙水合物、硅酸铝、硅酸镁和磷酸钙。优选所述细颗粒包含硅，因为它们能有效地降低膜的雾度。特别优选地，它们是二氧化硅。满意地所述二氧化硅细颗粒的初级平均粒度为至多 20nm，且表观比重为至少 70g/升。更优选地，所述初级颗粒的平均粒度小，是 5-16nm，因为它们可以有效地降低所述膜的雾度。更优选地，表观比重为 90-200g/升，甚至更优选 100-200g/升。表观比重较大的颗粒可使它更易于形成浓度更高的分散体，并且它们能降低膜的雾度，阻止在所述膜中形成颗粒的聚集体，因此是满意的。

[0334] 所述细颗粒通常形成平均粒度为 0.1-3.0 μm 的二级颗粒，并且它们以它们的初级颗粒的聚集体形式存在于膜中，因此在膜表面中形成尺寸为 0.1-3.0 μm 的突起物。二级平均粒度优选为 0.2 μm -1.5 μm ，更优选 0.4 μm -1.2 μm ，最优选 0.6 μm -1.1 μm 。初级和二级粒度是利用扫描电子显微镜观察到的所述膜中的颗粒的外接圆的直径。具体地，对在不同位置的 200 个颗粒进行观察和分析，将其平均值作为平均粒度。

[0335] 作为二氧化硅的细颗粒，可使用例如商品的 Aerosil R972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（均购自 Nippon Aerosil 生产）。作为氧化锆的细颗粒，可使用例如商品的 Aerosil R976 和 R811（均购自 Nippon Aerosil）。

[0336] 在那些二氧化硅中，Aerosil 200V 和 Aerosil R972V 是初级平均粒度为至多 20nm 且表观比重为至少 70g/升的二氧化硅细颗粒，特别优选这些，因为它们可有效地降低光学膜的摩擦系数，同时使膜的雾度保持低。

[0337] 为了将所述消光剂与其它组分混合，可使用在线混合器。优选地，为了制备所述颗粒的分散体，混合并分散于溶剂中的二氧化硅细颗粒的浓度为 5 质量%-30 质量%，更优选 10 质量%-25 质量%，最优选 15 质量%-20 质量%。所述分散体浓度优选地较高，因为相对于在分散体中所述颗粒的量，液体浊度可能会更小，所以所述膜的雾度可能更小，并且所述膜中的聚集物的含量可能更小。所述消光剂最终在所述聚合物浓液溶液中的量优选为 0.001 质量%-1.0 质量%，更优选 0.005 质量%-0.5 质量%，甚至更优选 0.01 质量%-0.1 质量%。

[0338] （制备基于纤维素酰化物的膜的方法）

[0339] 制备将要用作所述第二透明膜的纤维素酰化物膜的方法没有限制，可按照任何制膜成型制备。例如，所述膜可按照溶剂流延法或熔体挤出法进行制备。优选溶剂流延法。

[0340] [基于丙烯酰基的聚合物膜]

[0341] 接着，以下描述可用作第一或第二透明膜的丙烯酰基聚合物膜。已知包含基于丙烯酰基的聚合物主要组分的基于丙烯酰基的聚合物表现出高的透光率和低的双折射性。此类基于丙烯酰基的聚合物膜可表现出第一透明膜需要呈现的低 R_e 和低 R_{th} 。此外，所述基于丙烯酰基的聚合物膜表现出适度的波长色散特征，并且呈现出适合于所述第一透明膜的波长色散特征，换言之，利用所述基于丙烯酰基的聚合物作为主要组分，可制得如下的膜，其 $|R_e(400)-R_e(700)|$ 等于或小于 10nm，并且 $|R_{th}(400)-R_{th}(700)|$ 等于或小于 35nm，更优选地， $|R_e(400)-R_e(700)|$ 等于或小于 5nm，并且 $|R_{th}(400)-R_{th}(700)|$ 等于或小于 10nm。

[0342] 基于丙烯酰基的聚合物膜是包含作为主要组分的含有至少一个衍生自（甲基）丙烯酸酯的重复单元的基于丙烯酰基的聚合物的膜。基于丙烯酰基的聚合物的优选实例包括含有至少一个选自内酯单元、马来酸酐单元和戊二酸酐单元的单元、及衍生自（甲基）丙烯

酸酯的重复单元的基于丙烯酰基的聚合物。此类基于丙烯酰基的聚合物在可援引的特开 2008-9378 中有详述。

[0343] [其它聚合物膜]

[0344] 除了上述聚合物膜之外,具有正内禀延迟分量和负内禀延迟分量的聚合物膜可在本发明中用作透明膜。

[0345] 改性的聚碳酸酯膜,例如购自 Teijin Limited 的‘PURE-ACE’、以及日本专利特开公开 2003-292639 和 2003-321535 中所述的基于降冰片烯的聚合物膜也可在本发明中用作所述透明膜。

[0346] 基于环烯烃的聚合物膜,例如基于降冰片烯的聚合物膜可显示出低的透湿性和高的透光率。

[0347] 通过控制其制备过程中的条件,例如,制形成条件和拉伸条件,基于环烯烃的聚合物膜可表现出低 R_e 和低 R_{th} 或单轴或双轴性,其可在本发明中用作所述第一透明膜或第二透明膜。

[0348] 第二透明膜的一个实例是 N_z 为约 0.5 的透明膜,条件是 N_z 的定义如下: $N_z = R_{th}(550)/R_e(550) + 0.5$ 。具有所述 N_z 值并且表现出延迟的相反波长色散特征的膜是优选的。换言之,在较长波长下具有较大延迟的膜是优选的。更优选表现出与波长成比例的延迟的膜。通过利用此类膜作为第二透明膜,可降低在黑状态中与宽可见光区相关的漏光度。

[0349] N_z 各为约 0.5 的两个透明膜可用于本发明。该两个膜均可具有约 $1/4\lambda$ 的延迟。或者该两个膜可具有彼此不同的延迟,在此情况下,该两个膜的总延迟优选为约 $1/2\lambda$ 。根据这些实施方案,可使该两个膜各自的延迟的绝对值更小。通常,具有不太大延迟的膜可以以良好的生产率制备,并且在此类膜中几乎不会产生缺陷,例如表面不均性。此外,可降低所述膜的厚度,因此还可降低制备所述膜的成本。

[0350] 或者,延迟为 $1/2\lambda$ 的两种透明膜可用于本发明,其之一具有约 0.25 的 N_z ,另一个具有约 0.75 的 N_z 。通过利用这两种透明膜,可补偿因膜的波长色散特征产生的漏光,并且降低在黑状态中在整个可见光区的漏光。

[0351] 或者,所述透明膜,特别是第二透明膜可以是由液晶组合物形成的光学各向异性层,或是所述层与聚合物膜的任何层压物。所述光学各向异性层可利用单种或多种液晶材料如棒状和盘状液晶制备。例如,可使用通过固化取向状态,例如,含棒状液晶化合物的可固化液晶组合物的垂直取向状态,而制得的光学各向异性膜。

[0352] [拉伸处理]

[0353] 可用于本发明中的透明膜,特别是第二透明膜,可以是经过拉伸处理的膜。通过进行拉伸处理,所述膜可显示出期望范围内的延迟。拉伸步骤可沿着膜的横向进行,换言之,可进行沿横向的拉伸(称为“TD 拉伸”)。使用横向拉伸的膜,按照卷对卷的方法,就可制备偏振片,其中偏振膜的透射轴与透明膜的慢轴相互平行。

[0354] 在例如特开昭 62-115035、特开平 4-152125、特开平 4-284211、特开平 4-298310 和特开平 11-48271 的中描述了横向拉伸的方法。

[0355] 在室温或者在加热下进行膜拉伸。可对膜进行拉伸同时干燥,在膜中残留溶剂的情况下,干燥拉伸特别有效。在沿横向拉伸时,输送所述膜同时用拉幅机固定,以使拉幅机宽度逐渐变宽,并可沿横向拉伸所述膜。干燥后,可利用拉伸器拉伸所述膜(优选长拉伸

器的单轴拉伸)。

[0356] 在拉伸所述膜时的拉伸比(相对于未拉伸膜的伸长率)优选为1%-200%,更优选5%-150%。

[0357] 或者,作为所述透明膜,可使用按照包括收缩步骤(在收缩步骤中,使膜收缩,同时沿着横向固定)的方法制得的膜。

[0358] 根据包括横向拉伸膜的拉伸步骤和纵向收缩膜的收缩步骤的方法,所述膜可沿着横向拉伸和沿着纵向收缩,同时用缩放仪-或线性电动机式拉幅机将其固定,其中夹子的间距逐渐缩小。

[0359] 可利用拉伸器,例如 ICHIKIN 供应的“FITZ”来进行上述拉伸步骤(在所述步骤中,膜沿着纵向或横向被拉伸,同时沿着另一方向收缩,同时,膜的厚度增大)。所述拉伸器在特开 2001-38802 中有详述。

[0360] 根据期望的正面延迟 R_e 和沿厚度的延迟 R_{th} 值,可任意地确定拉伸步骤中的拉伸比和收缩步骤中的收缩比。根据一个优选的实例,所述步骤可在拉伸比等于或大于 10% 且收缩比等于或大于 5% 下进行。

[0361] 应注意,术语“收缩比”是指,经过收缩处理后的膜沿收缩方向的长度与在收缩处理之前膜沿该方向的长度之比。收缩比优选为 5%-40%。更优选 10%-30%。

[0362] [透明膜的厚度]

[0363] 本发明中所用的透明膜的厚度没有限制。通常所述厚度优选为 10-200 μm ,更优选 20-150 μm ,更优选 30-100 μm 。

[0364] [皂化处理]

[0365] 可对本发明中所用的透明膜,特别是基于纤维素酰化物的透明膜进行皂化处理。通过进行皂化处理,膜可表现出对偏振膜例如聚乙烯醇膜的粘附能力,并且优选地用作偏振片的保护膜。

[0366] 可如下进行皂化处理。将膜表面浸入碱性溶液中,然后用酸性溶液中和碱,用水洗涤并干燥。碱溶液的实例包括氢氧化钾溶液和氢氧化钠溶液。碱溶液中氢氧根离子的浓度优选为 0.1-5.0 mol/L,更优选 0.5-4.0 mol/L。碱溶液的温度优选为常温至 90°C,更优选 40-70°C。

[0367] 实施例

[0368] 以下参照实施例更具体地描述本发明。应注意,在不脱离本发明的精神的情况下,可对任何材料、试剂、物质的量和比例、操作等进行适当改变。因此,本发明不限于下述具体的实施例。

[0369] 1. 制备经聚合物稳定的蓝相液晶单元

[0370] (1) 制备液晶材料

[0371] 将作为含氟的混合液晶的 JC1041-XX(购自 CHISSO Corporation)、4-氰基-4'-苯基联苯基(5CB)(购自 Aldrich)、和作为手性试剂的 ZLI-4572(购自 Merck)在加热下混合。各组分的混合比为 37.2/37.2/5.6(mol%)。为了将蓝相的衍射波长控制在 380nm 或更低,向(JC1041-XX/5CB/ZLI-4572)混合液晶中进一步加入手性试剂 CB15(购自 Aldrich)。将添加的比例调节至 20(mol%)。还向混合液体以 7:3 的比例进一步添加单官能的丙烯酸(2-乙基己基)酯(EHA)(购自 Aldrich)和双官能的 RM257(购自 Merck),作为用于形成

聚合物网络的可光致聚合的单体。将添加的比例调节至 6.5(mol%)。此外,加入 2,2-二甲氧基苯基苯乙酮(DMPAP)(购自 Aldrich)作为光致聚合引发剂。将添加的比例调节至 0.33(mol%)。由此制得混合的液体。

[0372] (2) 制备 COA 基板

[0373] (1)-1 制备 VA- 型液晶单元 1:

[0374] 根据特开 2009-141341 中所述的实施例 20,在玻璃基板上形成 TFT 元件,并在 TFT 元件上进一步形成保护膜。

[0375] 然后,利用按照特开 2009-144126 中的实施例 3、8 和 10 制得的着色光敏性组合物,并且根据特表 2008-516262[0099]-[0103] 中的实施例 9a 的方法,制备阵列(COA)基板上的滤色器。但是,其中用于每个像素的着色光敏性树脂组合物中的颜料浓度减半,并且控制涂布组合物的量,从而使黑色像素的厚度可为 $4.2\mu\text{m}$,红色像素、绿色像素和蓝色像素的厚度可以各为 $3.5\mu\text{m}$ 。此外,在滤色器中形成接触孔,然后在滤色器上形成用于电连接至 TFT 元件的 ITO(铟锡氧化物)透明像素电极,如图 4 中所示。接着,根据特开 2006-64921 中的实施例 1,在与隔板(黑基体)的上部对应的区域中,在 ITO 膜上形成间隔物。

[0376] 而后,根据分配器系统,将可 UV 固化的树脂密封剂涂布于与置于外围的黑基体框对应的位置上,以包围滤色器的 RGB 像素组,然后将其胶粘至对向基板。对如此胶粘的基板进行 UV 照射和热处理,以固化密封剂。

[0377] 通过将玻璃基板和如上制得的 COA 基板合并以制备 COA 型玻璃单元。单元的厚度为 25 微米。

[0378] 另一方面,分别与上述方式相同地制备 TFT 基板(阵列基板)和滤色器基板,并通过合并它们制备非 COA 型玻璃单元。

[0379] (3) 制备液晶单元

[0380] 借助于毛细现象,将保持在各向同性相中的混合液体注入 COA 型或非 COA 型玻璃单元中。由此制得的混合液体呈现的液晶相,自较高温度侧起按照出现的顺序是蓝相 II、蓝相 I 和手性向列型相。

[0381] 接着,通过光致聚合制备经聚合物稳定的蓝相。在比偏光显微镜下观察到的 BP/ N^* 相转化温度高 2K 的温度下照射 UV 光。对于 COA 型玻璃单元,从玻璃基板侧(即,COA 基板的对向基板)照射 UV 光;对于非 COA 型液晶单元,从 TFT 基板侧(即阵列基板)照射 UV 光。在照射时,使玻璃单元的温度恒定地保持在所述复合系统呈现 BP-I 的温度范围内,并且以 1.5mWcm^{-2} (365nm) 的辐射强度照射 UV 光,由此制备经聚合物稳定的蓝相。

[0382] 在施加电场之前和之后,在偏光显微镜下在 293K 观测由此制得的经聚合物稳定的蓝相。在白色状态中使用频率为 100kHz、强度为 $4.9\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ 的正弦波 AC 电场作为要施加的电场。因为即使在经过光学各向同性的经聚合物稳定的蓝相之后,入射光的偏振状态仍保持不变,所以在没有施加电场下,在黑色状态下在偏光显微镜下观察到暗场成像。施加电场(b)的玻璃单元表现出透射光能量的显著增大,这表明在电极之间的经聚合物稳定的蓝相中引起延迟,并且证实它成功地被光转换成液晶显示装置。由此制得经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件。

[0383] 制造用于场序驱动是经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件。更具体地,将非 COA 型玻璃单元中所用的阵列基板和没有滤色器层的透明基板组合成基板对,以形成玻璃单元,

并且除了使用由此获得的玻璃单元之外,以与上述方式相同的方式制作经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件。在形成聚合物-网络时,从对向基板侧进行紫外光照射。

[0384] 除了图4中所示的和此实施例中所述的电极结构之外,还对图5中所示的电极结构进行相似的试验,相似地证实转换能力。

[0385] 还对图6和8中所示的电极结构进行相似的试验,并且相似地证实转换能力。

[0386] 2. 透明膜1的制备

[0387] 可商购的纤维素乙酸酯膜(Fujitac TD80UF,购自FUJIFILM Corporation,以下称为‘TAC膜’)被用作透明膜1。其光学特征如下:

[0388] $Re(550) = 1nm$;

[0389] $Rth(550) = 38nm$;

[0390] $Re(400) = 0.6nm$;

[0391] $Rth(400) = 22nm$;

[0392] $Re(700) = 1.4nm$;

[0393] $Rth(700) = 42nm$;

[0394] $|Re(400)-Re(700)| = 0.8nm$;并且

[0395] $|Rth(400)-Rth(700)| = 20nm$ 。

[0396] 3. 透明膜2的制备

[0397] (制备纤维素乙酸酯溶液)

[0398] 将以下组分之一置于混合槽中,搅拌以溶解各个组分,由此配制纤维素乙酸酯溶液D。

[0399] 纤维素乙酸酯溶液D的配方

[0400] 乙酰化度为2.86的纤维素乙酸酯 100.0 质量份

[0401] 二氯甲烷(第一溶剂) 402.0 质量份

[0402] 甲醇(第二溶剂) 60.0 质量份

[0403] (制备消光剂分散体)

[0404] 将20质量份的平均粒度为16nm的二氧化硅颗粒(AEROSIL R972,购自Nippon Aerosil Co., Ltd.)和80质量份甲醇在搅拌下充分混合30分钟,由此配制二氧化硅颗粒分散体。

[0405] 将所述分散体与以下组分一起置于分散器中,进一步搅拌混合物以溶解各个组分,由此配制消光剂分散体。

[0406] 消光剂分散体的配方

[0407]

平均粒度为16nm的二氧化硅颗粒的分散体 10.0 质量份

二氯甲烷(第一溶剂) 76.3 质量份

甲醇(第二溶剂) 3.4 质量份

纤维素乙酸酯溶液D 10.3 质量份

[0408] (制备添加剂溶液)

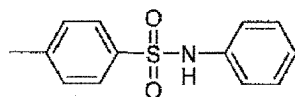
[0409] 将以下组分置于混合槽中,并且在加热下搅拌以溶解各个组分,由此配制添加剂溶液。分别使用下示的降低光学各向异性的化合物(延迟减小剂)和波长色散-控制剂。

[0410] 添加剂溶液的配方

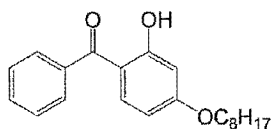
[0411]

下示化合物 A-19 (延迟减小剂)	49.3 质量份
UV-102 (波长色散控制剂)	7.6 质量份
二氯甲烷(第一溶剂)	58.4 质量份
甲醇(第二溶剂)	8.7 质量份
纤维素乙酸酯溶液 D	12.8 质量份

[0412]



A-19



UV-102

[0413] (制备纤维素乙酸酯膜样品 2)

[0414] 在分别被过滤后,将 94.6 质量份的纤维素乙酸酯溶液 D、1.3 质量份的消光剂溶液和 4.1 质量份的添加剂溶液混合,并利用带式流延机将混物流延。相对于纤维素乙酸酯,添加剂化合物(化合物 A-19 和 UV-102)的总量占组合物的比例为 13.6 质量%。

[0415] 然后,从所述带分离残留溶剂含量为 30% 的膜,在 140℃ 下干燥 40 分钟,由此制得纤维素乙酸酯膜的样品 2。由此获得的纤维素乙酸酯膜 2 经测定残留溶剂含量为 0.2%,并且厚度为 40 μm。

[0416] 由此制得的纤维素酰化物膜 2 的光学性质如下:

[0417] $\text{Re}(550) = 0.3\text{nm}$,

[0418] $\text{Rth}(550) = 3.2\text{nm}$,

[0419] $\text{Re}(400) = 1.4\text{nm}$;

[0420] $\text{Rth}(400) = -3.5\text{nm}$;

[0421] $\text{Re}(700) = 0.2\text{nm}$;

[0422] $\text{Rth}(700) = 4\text{nm}$;

[0423] $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| = 1.2\text{nm}$, 以及

[0424] $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| = 7.5\text{nm}$ 。

[0425] 所述纤维素酰化物膜满足第一透明膜所需具有的光学性质。

[0426] 4. 透明膜 3 的制备

[0427] 制备含有马来酸酐单元的基于丙烯酰基的聚合物 MA-2:

[0428] 按照日本专利特许公开 2007-113109 的 [0049] 段中所述的‘耐热性丙烯酰基树脂(heat-resistant acryl resin)’,合成由 10mol% 马来酸酐、16mol% 苯乙烯和 74mol% 甲基丙烯酸甲酯组成的聚合物。测得树脂的 $T_g = 112^\circ\text{C}$ 。

[0429] 在真空干燥器中在 90℃ 下干燥由此制得的基于丙烯酰基的聚合物 MA-2, 以使含水量降至 0.03% 或更低, 添加 0.3 重量% 的稳定剂 (Irganox 1010, 购自 CIBA-GEIGY Limited), 在 230℃ 下在氮气流下从带排气的双螺杆捏合机 / 挤出机以料条的形式挤入水中, 然后切割获得直径 3mm、长 5mm 的颗粒。

[0430] 将这些颗粒在真空干燥器中在 90℃ 下干燥, 以使含水量降至 0.03% 或以下, 然后利用单螺杆捏合机 / 挤出机在以下“条件”中所列的温度下捏合和挤出。而后将 300 目筛滤波器布置于挤出机和齿轮泵之间。其后, 使熔体在以下“条件”下经过齿轮泵, 使其经过过滤度为 7 μm 的叶盘式过滤器, 从模头挤出, 然后在以下“条件”下流延。注意, 以下“条件”中所列的“齿轮泵之前和之后的压差”定义为用前阶段的压力减去后阶段的压力, “熔体附着 (landing) 点从接触辊与流延辊之间的中点的位移”定义为在接触辊侧的正附着和在流延辊侧的负附着。

[0431] 然后在三重流延辊上挤出熔体 (熔融的树脂)。在此方法中, 使接触辊与流延辊 (冷却辊) 在最上游侧在以下“条件”中所列的表面压力下接触。在此所用的接触辊是例如日本专利特许公开 11-235747 的实施例 1 中所描述的 (与所述的双压机辊相同, 但是具有厚度 2mm 的变薄的金属套), 并且在 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 的温度下在下表中所列的接触压力下使用。将包括冷却辊的三重流延辊的温度、流延辊 (第一辊) 与接触辊在最上游侧接触的温度调节至以下“条件”中所列的 (流延辊温度 - 接触辊温度), 将下一流延辊 (第二辊) 的温度调节至 (第一辊温度 -5°C), 再下一流延辊 (第三辊) 的温度调节至 (第一辊温度 -10°C)。

[0432] 在两个边缘剪裁所述膜 (全幅宽均为 5cm), 然后立即卷绕, 然后在两边缘按照宽 10mm 和厚 20 μm 压花。以 30m/min 的速度制备并卷绕宽 1.5m 长 3000m 的膜。经流延而未被拉伸的膜的厚度为 60 μm 。

[0433] 使在最上游侧的流延辊与接触辊在以下“条件”中所列的表面压力下接触。以下显示各种条件, 例如, 螺杆的温差、出料量、齿轮泵之前和之后的压差、在流延辊上熔体的上部与背部之间的温度差、熔体附着点与接触辊和流延辊的中点之间的间隙、接触辊的接触压力、膜宽度的差异以及平均膜宽度。

[0434] (条件)

[0435] • 螺杆的温度差 (出口 - 入口): 30°C

[0436] • 出料量: 200kg/hr

[0437] • 齿轮泵之前和之后的压差 (前压 - 后压): -3MPa

[0438] • 流延辊和接触辊之间的温度差: -5°C

[0439] • 熔体附着点与接触辊和流延辊的中点之间的间距: -3mm

[0440] • 接触辊的接触压力: 0.1MPa

[0441] • 膜宽度的差异: 6%

[0442] • 平均膜宽度: 25m

[0443] 由此制得的基于丙烯酰基的聚合物膜的光学性质如下。

[0444] $\text{Re}(550) = 2\text{nm}$;

[0445] $\text{Rth}(550) = -2\text{nm}$;

[0446] $\text{Re}(400) = 2.1\text{nm}$;

[0447] $\text{Rth}(400) = -2.6\text{nm}$;

[0448] $\text{Re}(700) = 1.99\text{nm}$;

[0449] $\text{Rth}(700) = -1.5\text{nm}$;

[0450] $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| = 0.11\text{nm}$;并且

[0451] $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| = 1.1\text{nm}$ 。

[0452] 所述膜被用作透明膜 3, 并且透明膜 3 显示出第一透明膜所需具有的光学性质。

[0453] 5. 透明膜 4 的制备

[0454] (聚合物溶液的制备)

[0455] 1) 纤维素酰化物

[0456] • 纤维素酰化物“A”:

[0457] 使用取代度为 2.94 的纤维素乙酸酯粉末。纤维素酰化物“A”的粘均聚合度为 300, 乙酰基在 6- 位置的取代度为 0.94。

[0458] 2) 溶剂

[0459] 使用下述溶剂“A”。溶剂“A”的含水量测得为 0.2 质量%或更低。

[0460] • 溶剂“A”:二氯甲烷 / 甲醇 / 丁醇 = 83/15/2(质量比)

[0461] 3) 添加剂

[0462] • 添加剂“A”

[0463] 二氧化硅颗粒 (粒度 = 20nm, 莫氏硬度 = 约 7) (0.08 质量份)

[0464] 4) 溶解

[0465] 在配有搅拌螺旋桨和使冷却水围绕其循环的 400- 升不锈钢槽中, 搅拌并分散上述溶剂和添加剂, 同时逐渐加入上述纤维素酰化物。加料完成后, 在室温下搅拌混合物 2 小时, 并使其溶胀 3 小时, 再次搅拌, 由此获得纤维素酰化物溶液。

[0466] 4) 溶解

[0467] 在配有搅拌螺旋桨和使冷却水围绕其循环的 400- 升不锈钢槽中, 搅拌并分散上述溶剂和添加剂, 同时逐渐加入上述纤维素酰化物。加料完成后, 在室温下搅拌混合物 2 小时, 并使其溶胀 3 小时, 再次搅拌, 由此获得纤维素酰化物溶液。

[0468] 利用能够以 15m/sec 的圆周速度 (剪切应力 = $5 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2$ [$4.9 \times 10^5 \text{N/m/sec}^2$]) 搅拌的溶解器型偏心搅拌轴, 和能够以 1m/sec 的圆周速度 (剪切应力 = $1 \times 10^4 \text{kgf/m/sec}^2$ [$9.8 \times 10^4 \text{N/m/sec}^2$]) 搅拌的具有锚式桨叶的中心搅拌轴进行搅拌。进行溶胀, 同时插入高速搅拌轴, 但是将配有锚式桨叶的搅拌轴的圆周速度调节至 0.5m/sec。

[0469] 从槽中取出溶胀的溶液, 利用夹套管加热至 50℃, 为了完全溶解, 在 2MPa 的压力下进一步加热至 90℃。加热的持续时间为 15 分钟。在工艺中所用的任何暴露于高温的过滤器、外罩和管道都是由 hastelloy 构成、且耐腐蚀性优异的那些, 并且具有使保温和升温用的热介质循环于其中的夹套。

[0470] 然后使溶液冷却至 36℃, 由此获得纤维素酰化物溶液。

[0471] 5) 过滤

[0472] 通过绝对过滤度 10 μm 的滤纸 (#63, 购自 Toyo Roshi Co., Ltd.) 过滤由此获得的纤维素酰化物溶液, 并进一步通过绝对过滤度为 2.5 μm 的烧结金属过滤器 (FH025, 购自 PALL Corporation) 进行过滤, 由此获得聚合物溶液。

[0473] (制备膜)

[0474] 将纤维素酰化物溶液加热至 30℃,并通过流延 geeser(特开平 11-314233 中所述)流延在设定为 15℃、长 60m 的带成型镜面不锈钢基板上。将流延速度调节至 50m/min,并将涂布宽度调节至 200cm。将在整个流延区的环境温度调节至 15℃。在流延区终点之前 50cm 处通过旋转从所述带剥离流延和传送的纤维素酰化物膜,并用干燥的空气在 45℃下吹风。将膜在 110℃下进一步干燥 5 分钟,再在 140℃下干燥 10 分钟,由此获得厚 65 μm 的透明纤维素酰化物膜。

[0475] (初步拉伸)

[0476] 利用辊式拉伸器将制得的纤维素酰化物膜沿着纵向(MD)单轴拉伸。在此所用的辊式拉伸器的辊是具有镜面饰面的带感应加热夹套的辊,并且其配置为能够独立调节温度。拉伸区被外罩覆盖,并且保持在表 1 中所列的温度。设定位于拉伸区之前的辊以逐渐加热至 160℃的拉伸温度。拉伸比设定为 40%,其通过调整夹辊的圆周速度进行控制。将纵横比(夹辊间距/基板入口宽度)调节至 0.5,并将拉伸速度调节至 10%/min 的拉伸辊间距。

[0477] 通过在垂直于进料方向的方向上以规则的间隔在膜上标记标记线,并且测量在退火之前和之后的间隔,按照以下方程式确定膜的初步拉伸比:

[0478] 膜的初步拉伸比(%) = $100 \times (\text{退火后标记线的间隔} - \text{退火前标记线的间隔}) / \text{退火前标记线的间隔}$

[0479] (退火)

[0480] 使用拉幅机夹具在两边缘固定由此获得的膜,并使其经过 260℃的加热区。通过改变拉幅机的膨胀比来调整横向的尺寸变化率。根据加热区的温度和上述方法,确定横向的尺寸变化率为 -12%。

[0481] (再拉伸)

[0482] 使用拉幅机夹具在两边缘固定由此获得的膜,然后在加热区中在垂直于进料方向的方向上拉伸。将加热区的温度调节至 260℃,通过拉幅机将拉伸比调节至 2%。注意,对于采用退火的情况下,用拉幅机夹具在退火区入口处固定膜,然后转移至再拉伸区,同时保持拉幅机夹具固定。

[0483] 由此制得透明膜的透明膜 4 的光学特征在此测得为, $\text{Re}(550) = 140\text{nm}$ 并且 $\text{Rth}(550) = -2\text{nm}$ 。

[0484] 6. 透明膜 4' 的制备

[0485] 除了通过调整流延模头,将纤维素酰化物膜的厚度调节至 125 μm 之外,与透明膜 4 相似地制备透明膜。

[0486] 由此制得的透明膜 4' 的光学特征在此测得为, $\text{Re}(550) = 287\text{nm}$, 并且 $\text{Rth}(550) = -8\text{nm}$ 。

[0487] 7. 透明膜 5 的制备

[0488] 合成基于环烯烃的树脂(树脂 A1):

[0489] 在用氮气置换的反应器中,加入 250 份 8-甲基-8-甲氧基羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二碳烯(特定单体)、18 份 1-己烯(分子量调节剂)和 750 份甲苯(用于开环聚合反应的溶剂),将溶液加热至 60℃。接下来,向反应器中的溶液添加 0.62 份作为聚合催化剂的三乙基铝甲苯溶液(1.5mol/l)和 3.7 份叔丁醇和甲醇变性的六氯化钨(叔

丁醇：甲醇：钨 = 0.35mol : 0.3mol : 1mol) 甲苯溶液 (0.05mol/l), 在 80℃ 加热下搅拌系统 3 小时以进行开环聚合反应, 由此获得开环聚合物溶液。在此聚合反应中聚合转化率为 97%, 所得的开环聚合物在氯仿中在 30℃ 下测定时的特性粘度 (η_{inh}) 为 0.75dl/g。

[0490] 将 4000 份由此获得的开环聚合物溶液置于高压釜中, 向其加入 0.48 份 $RuHCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$, 并在氢气压力为 100kg/cm² 和反应温度为 165℃ 的条件下搅拌混合物 3 小时, 由此进行氢化反应。

[0491] 冷却所得的反应溶液 (氢化的聚合物溶液), 排出氢气。将反应溶液倒入大量甲醇中, 分离并收集沉淀物, 然后干燥获得氢化的聚合物 (以下称为 ‘树脂 A1’)。

[0492] 制备树脂膜 (a1-1) :

[0493] 将树脂 A1 溶于甲苯中, 并将浓度调节至 30 % (溶液在室温下的粘度为 30,000mPa · s), 以 0.1 重量份 /100 重量份聚合物, 添加作为抗氧剂的四 [3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯, 然后通过购自 PALL Corporation 的过滤度为 5 μm 的烧结金属纤维过滤器过滤混合物, 同时控制溶液的流速以使压差为 0.4MPa。

[0494] 利用安装在 1000 级清洁室中的购自 Inoue Metalworking Industry Co., Ltd. 的 INVEX Labocoater, 将由此获得的聚合物溶液涂布于 PET 膜上 (Lumirror U94, 购自 Toray Industries, Inc.), 所述膜由经基于丙烯酸酯的试剂亲水化 (粘附性增强) 的厚 100 μm 的基膜组成, 从而达到干厚度 200 μm , 在 50℃ 下进行初步干燥, 而后在 90℃ 下进行二级干燥。从 PET 膜剥离的树脂膜称为 (a1-1)。测得由此获得的膜的残留溶剂含量为 0.5%, 并且全光透射率为 93%。

[0495] 利用压敏性粘合剂将在拉伸温度 180℃ ($T_g+10^\circ C$) 下呈现 30% 的收缩率的聚酯膜胶粘在树脂膜 (a1-1) 的表面上, 以使收缩方向取向为垂至于拉伸方向, 然后以 2.0 倍的拉伸比和 300% /min 的拉伸速度拉伸产物。再将产物冷却至 150℃ ($T_g-20^\circ C$), 并在此气氛中保持 1 分钟, 进一步冷却至室温, 取出, 从聚酯膜剥离, 由此获得透明膜 5。

[0496] 在此测得由此制得的透明膜 5 的光学特征为, $Re(550) = 125nm$ 并且 $Rth(550) = 60nm$ 。

[0497] 8. 透明膜 5' 的制备

[0498] 将 “TOPAS#6013 ($T_g = 136^\circ C$) 颗粒在 110℃ 下干燥大于 2 小时, 利用单螺杆捏合机 / 挤出机挤出。同时, 将筛过滤器、齿轮泵和叶盘式过滤器以此顺序布置于挤出机和模头之间, 并且这些通过管线连接。将熔体以 1900nm 的宽度和 1mm 的模唇间距在 260℃ 的挤出温度 (出料温度) 下从模头挤出。

[0499] 其后, 使熔体经过冷却辊和接触辊之间的中心部分。直径为 400mm 并且宽度为 2000mm 的涂有 HCr 的由金属制成的辊作为冷却辊; 并且将特开平 11-235747 所描述的实施例 1 中所用的双固定辊用作接触辊, 其金属包覆层的厚度为 2mm, 直径为 350mm, 宽度为 1700mm。

[0500] 使用这些辊, 并且将辊的温度设定为 $T_g-5^\circ C$ 。在 25℃ 和 RH60% 的气氛下进行制模步骤。

[0501] 在两个边缘剪裁所述膜 (全幅宽均为 5cm), 然后立即卷绕, 然后在两边缘按照宽 10mm 和厚 20 μm 压花。制得宽 1540mm 和长 450m 的膜。

[0502] 由此制得的基于环烯烃聚合物的膜的光学性质如下。

[0503] $\text{Re}(550) = 2\text{nm}$;

[0504] $\text{Rth}(550) = 4\text{nm}$;

[0505] $\text{Re}(400) = 2.3\text{nm}$;

[0506] $\text{Rth}(400) = 4.5\text{nm}$;

[0507] $\text{Re}(700) = 1.8\text{nm}$;

[0508] $\text{Rth}(700) = 3.5\text{nm}$;

[0509] $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| = 0.5\text{nm}$, 并且

[0510] $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| = 1\text{nm}$ 。

[0511] 基于环烯烃聚合物的膜满足所述第一透明膜所需具有的光学性质,所述膜被用作透明膜 5'。

[0512] 9. 透明膜 6 的制备

[0513] 皂化透明膜 5 的表面,并且利用 #14 线棒用具有以下配方的用于形成取向膜的涂布液连续涂布。通过热空气在 60°C 下干燥经涂布的膜 60 秒,进一步通过热空气在 100°C 下干燥 120 秒,由此形成取向膜。

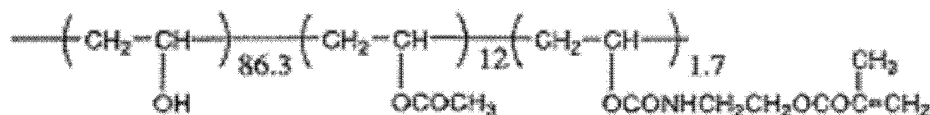
[0514] 形成取向膜的涂布液的配方

[0515]

下示的改性的聚乙烯醇	10 质量份
水	371 质量份
甲醇	119 质量份
戊二醛	0.5 质量份

[0516] 改性的聚乙烯醇

[0517]



[0518] 利用 #46 线棒,将具有以下所示配方的含有棒状液晶化合物的涂布液连续涂布于以上制得的取向膜上。将膜的供给速度调节至 $20\text{m}/\text{min}$ 。在将膜从室温连续加热至 90°C 的过程中,干燥溶剂,然后将膜在加热区中在 90°C 下加热 90 秒,由此使棒状液晶化合物取向。其后使膜保持在 60°C 下,照射 UV 光以固定液晶化合物的取向,由此形成光学各向异性层。将与具有光学各向异性层 B1 的表面相反的纤维素乙酸酯膜表面连续皂化,由此制得透明膜,即透明膜 6。

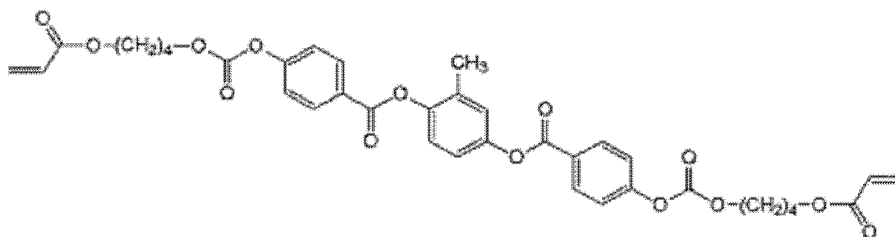
[0519] 含有棒状液晶化合物的涂布液 (S1) 的配方

[0520]

下示的棒状液晶化合物(I)	100 质量份
光聚合引发剂 (Irgacure 907, 购自 CIBA-GEIGY Limited)	3 质量份
敏化剂 (Kayacure DETX, 购自 Nippon Kayaku Co., Ltd.)	1 质量份
下示的含氟聚合物	0.4 质量份
下示的吡啶盐	1 质量份
丁酮	172 质量份

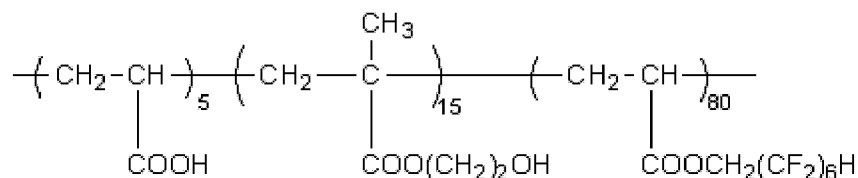
[0521] 棒状液晶化合物 (I)

[0522]



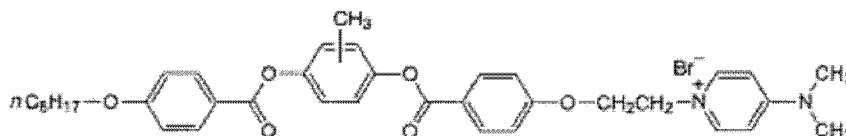
[0523] 含氟聚合物

[0524]



[0525] 吡啶盐

[0526]



[0527] 从由此制得的透明膜、即透明膜 6 仅仅剥离含有棒状液晶化合物的光学各向异性层,并且测定其光学特征。仅测定光学各向异性层 B1 在 550nm 的 $\text{Re}(0)$, 测得为 0mm, 并且 R_{th} 测得为 -130nm。证实获得了具有光学各向异性层的透明膜 6, 其中棒状液晶分子的取向基本上垂直于膜表面。

[0528] 10. 透明膜 7 的制备

[0529] 将下示组分置于混合槽中, 在加热下搅拌以溶解各个组分, 由此制得纤维素乙酸酯溶液。通过可保留粒度为 $4\mu\text{m}$ 、且滤水时间为 35 秒的滤纸 (63 号, 购自 Advantec Co., Ltd.), 在 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更低的压力下过滤溶液。

[0530] 纤维素乙酸酯溶液的配方

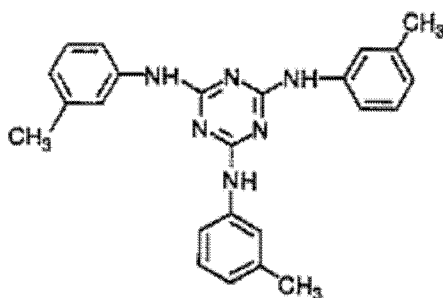
[0531]

乙酰化度 60.9%的纤维素乙酸酯 (聚合度=300, Mn/Mw=1.5)	100 质量份
磷酸三苯酯(增塑剂)	7.8 质量份
磷酸联苯基二苯酯(增塑剂)	3.9 质量份
二氯甲烷(第一溶剂)	300 质量份
甲醇(第二溶剂)	54 质量份
1-丁醇(第三溶剂)	11 质量份

[0532] 在另一个混合槽中,加入 8 质量份的下示延迟提升剂“A”、10 质量份的延迟提升剂“B”、0.28 质量份的二氧化硅颗粒(平均粒度:0.1 μm)、80 质量份的二氯甲烷和 20 质量份的甲醇,并在加热下搅拌混合物,由此获得延迟提升剂溶液(和颗粒分散体)。向 474 质量份的纤维素乙酸酯溶液中加入 40 质量份的延迟提升剂溶液,充分搅拌混合物,由此制得浓液。

[0533] 延迟提升剂 A

[0534]



[0535] 延迟提升剂 B

[0536]



[0537] 利用带式流延机流延由此获得的浓液。利用拉幅机以 20% 的拉伸比在 130℃ 下横向拉伸残留溶剂含量为 15 质量%的膜,在 50℃ 下保持 30 秒,同时保持在拉伸结束时达到的宽度,然后从夹具取下,由此获得纤维素乙酸酯膜。在拉伸结束时残留溶剂含量测得为 5 质量%。进一步干燥膜以使残留溶剂含量降至低于 0.1 质量%,由此制得透明膜,即透明膜 7。

[0538] 由此获得的膜 7 的厚度测得为 80 μm 。利用自动双折射仪(KOBRA-21ADH,购自 Oji Scientific Instruments)测定 Re 对光入射角的依赖性,表明以上制得的第一延迟区 1 呈现出 $\text{Re} = 70\text{nm}$, $\text{Rth} = 175\text{nm}$,因此 $\text{Nz} = 3.0$ 。

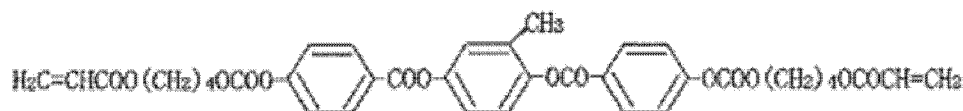
[0539] 皂化以上制得的透明膜的表面,并用线棒式涂布器以 2.4 mL/m^2 将按 1 : 1 比例被丁酮稀释的商购的垂直取向剂(JALS-204R,购自 JSR 公司)涂布于其上。立即通过热空气在 120℃ 下干燥被涂布的膜 120 秒。

[0540] 接下来制备溶液,溶液包含 3.8g 的下示的棒状液晶化合物、0.06g 光致聚合引发剂(Irgacure 907,购自 CIBA-GEIGY Limited)、0.02g 敏化剂(Kayacure DETX,购自 Nippon

Kayaku Co., Ltd.) 和 0.002g 下示用于空气界面侧的垂直取向剂, 将它们都溶于 9.2g 丁酮中。利用 #3.6 线棒式涂布器, 将溶液涂布于膜上形成的取向膜上。在金属框上拉伸产品, 在恒温箱中在 100℃ 下干燥 2 分钟, 由此使棒状液晶化合物取向。然后利用 120-W/cm 高压汞灯将膜在 80℃ 下照射 UV 光 20 秒, 以使棒状液晶化合物交联, 而后冷却至室温, 由此制得延迟层。

[0541] 棒状液晶化合物

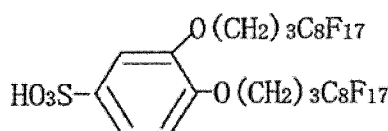
[0542]



[0543] 用于空气界面侧的垂直取向剂

[0544] 日本专利申请 2003-119959 中所描述的实例化合物 (II-4)

[0545]



[0546] 利用自动双折射仪 (KOBRA-21ADH, 购自 Oji Scientific Instruments), 测定由此制得的膜的 Re 对光入射角的依赖性, 并从其中减去初步测得的基膜的贡献, 以测定可仅归于所述膜的透明部分的光学特征。测得透明区呈现 $R_e = 0\text{nm}$ 和 $R_{th} = -180\text{nm}$, 由此证明了棒状液晶几乎垂直取向。如此获得了透明膜 7。

[0547] 11. 偏振片 A 至 L 的制备

[0548] < 偏振片 A 的制备 >

[0549] 通过使拉伸的聚乙烯醇膜吸附碘来制备起偏器膜。皂化可商购获得的透明膜 1, 然后利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的两个表面, 由此形成偏振片, 即偏振片 A。

[0550] < 偏振片 B 的制备 >

[0551] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1, 并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 2 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面, 由此形成偏振片, 即偏振片 B。

[0552] < 偏振片 C 的制备 >

[0553] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1, 并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 3 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面, 由此形成偏振片, 即偏振片 C。

[0554] < 偏振片 D 的制备 >

[0555] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1, 并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 4 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面, 由此形成偏振片, 即偏振片 D。

[0556] < 偏振片 E 的制备 >

[0557] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1, 并利用基于聚乙烯醇的粘合剂

将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 4' 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面,由此形成偏振片,即偏振片 E。

[0558] < 偏振片 F 的制备 >

[0559] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1,并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 5 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面,由此形成偏振片,即偏振片 F。

[0560] < 偏振片 G 的制备 >

[0561] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1,并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 6 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面,由此形成偏振片,即偏振片 G。

[0562] < 偏振片 H 的制备 >

[0563] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1,并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 7 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面,由此形成偏振片,即偏振片 H。

[0564] < 偏振片 I 的制备 >

[0565] 除了在透明膜 6 和起偏器膜之间粘合透明膜 1 之外,与偏振片 G 相似地制备偏振片 I。

[0566] < 偏振片 J 的制备 >

[0567] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1,并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 8 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面,由此形成偏振片,即偏振片 J。

[0568] < 偏振片 L 的制备 >

[0569] 与上文中所述相似地制备起偏器膜。皂化透明膜 1,并利用基于聚乙烯醇的粘合剂将其胶粘至起偏器膜的一个表面。将以上制得的透明膜 5' 相似地胶粘至起偏器膜的另一表面,由此形成偏振片,即偏振片 L。

[0570] 偏振片 A-L 的结构示于下表中。外保护膜指在用于制作下述液晶显示装置时置于外部的透明膜;内保护膜指置于内部、即液晶单元侧的透明膜。

[0571] [表 1]

[0572]

	外保护膜	内保护膜
偏振片 A	透明膜 1	透明膜 1
偏振片 B	透明膜 1	透明膜 2
偏振片 C	透明膜 1	透明膜 3
偏振片 D	透明膜 1	透明膜 4
偏振片 E	透明膜 1	透明膜 4'

偏振片 F	透明膜 1	透明膜 5
偏振片 G	透明膜 1	透明膜 6
偏振片 H	透明膜 1	透明膜 7
偏振片 I	透明膜 1	透明膜 1+ 透明膜 6
偏振片 L	透明膜 1	透明膜 5'

[0573] 12. 液晶显示装置的制作

[0574] 将后侧偏振片胶粘至经聚合物稳定的蓝相液晶显示元件的一个表面，从而使起偏器膜的吸收轴自液晶显示元件中的梳形电极的纵向起倾斜 45°。然后将另一偏振片胶粘至液晶显示元件的另一表面，从而获得相对于偏振片的正交尼科尔排列，由此制得液晶显示装置。偏振片的组合示于下表中。偏振片的所处方向示于上表中。在下表中，“液晶单元”列中的“COA”是指具有 COA 结构的液晶单元，该列中的“非 COA”是指具有非 COA 结构的液晶单元。它们的制备方法如上所述。

[0575] [表 2]

[0576]

	后侧偏振片	液晶单元	前侧偏振片
对比例 1	偏振片 A	非 COA	偏振片 A
对比例 2	偏振片 A	非 COA	偏振片 E
对比例 3	偏振片 A	非 COA	偏振片 G
对比例 4	偏振片 A	非 COA	偏振片 H
对比例 5	偏振片 A	非 COA	偏振片 I
实施例 1	偏振片 A	COA	偏振片 A
实施例 2	偏振片 A	COA	偏振片 E

[0577]

实施例 3	偏振片 A	COA	偏振片 G
实施例 4	偏振片 A	COA	偏振片 H
实施例 5	偏振片 A	COA	偏振片 I
对比例 6	偏振片 B	非 COA	偏振片 A
对比例 7	偏振片 B	非 COA	偏振片 B
对比例 8	偏振片 B	非 COA	偏振片 E
对比例 9	偏振片 B	非 COA	偏振片 G
对比例 10	偏振片 B	非 COA	偏振片 H
对比例 11	偏振片 B	非 COA	偏振片 I
实施例 6	偏振片 B	COA	偏振片 A
实施例 7	偏振片 B	COA	偏振片 B
实施例 8	偏振片 B	COA	偏振片 E
实施例 9	偏振片 B	COA	偏振片 G
实施例 10	偏振片 B	COA	偏振片 H
实施例 11	偏振片 B	COA	偏振片 I
对比例 12	偏振片 C	非 COA	偏振片 A
对比例 13	偏振片 C	非 COA	偏振片 C
对比例 14	偏振片 C	非 COA	偏振片 E
对比例 15	偏振片 C	非 COA	偏振片 G
对比例 16	偏振片 C	非 COA	偏振片 H
对比例 17	偏振片 C	非 COA	偏振片 I
实施例 12	偏振片 C	COA	偏振片 A
实施例 13	偏振片 C	COA	偏振片 C
实施例 14	偏振片 C	COA	偏振片 E
实施例 15	偏振片 C	COA	偏振片 G
实施例 16	偏振片 C	COA	偏振片 H
实施例 17	偏振片 C	COA	偏振片 I
对比例 18	偏振片 L	非 COA	偏振片 A
实施例 18	偏振片 L	COA	偏振片 A

[0578] 13. 液晶显示装置的评价

[0579] (1) 正面 CR

[0580] 测定实施例和对比例的各液晶显示装置在白色和黑色状态下的正面（可视表面的法线方向）透光率，并计算正面 CR。正面 CR 由“（在白色状态的透光率）/（在黑色状态的透光率）”。

[0581] 结果示于下表中。

[0582] (2) 在黑色状态下的色彩偏移

[0583] 使实施例和对比例的各液晶显示装置处于黑色状态，并且通过利用亮度色度计（BM-5，TOPCON 制造），由相对于偏振片的吸收角呈 45 度的方位角所定义的方向测定其着色，其在相对于法线方向 60 度倾角处彼此垂直；根据所得的数据评价黑色状态的色彩变化量。根据沿着相对于法线方向以 60 度倾角在 0-360 度方位角的方向上测得的色度 u' v' 的最大值和最小值计算而得距离，定义为黑色状态的色彩变化量。

[0584] 结果示于下表中。

[0585] [表 3]

[0586]

	正面 CR	黑色状态着色的变化量
对比例 1	682	0.131
对比例 2	696	0.121
对比例 3	688	0.187
对比例 4	680	0.120
对比例 5	675	0.129
实施例 1	820	0.132
实施例 2	830	0.12
实施例 3	823	0.183
实施例 4	814	0.125
实施例 5	808	0.13
对比例 6	718	0.047
对比例 7	726	0.043
对比例 8	733	0.063
对比例 9	741	0.109

[0587]

对比例 10	741	0.084
对比例 11	733	0.102
实施例 6	867	0.048
实施例 7	864	0.043
实施例 8	884	0.062
实施例 9	891	0.113
实施例 10	888	0.086
实施例 11	887	0.1
对比例 12	742	0.024
对比例 13	733	0.026
对比例 14	741	0.045
对比例 15	749	0.077
对比例 16	789	0.091
对比例 17	757	0.078
实施例 12	893	0.025
实施例 13	875	0.032
实施例 14	894	0.044
实施例 15	901	0.081
实施例 16	937	0.089
实施例 17	911	0.075
对比例 18	723	0.041
实施例 18	872	0.042

[0588] 由上述结果可以理解,其中使用 COA 基板并且对向基板没有滤色器的实施例的具有 COA 结构的液晶显示装置,与其中使用阵列基板并且其对向基板是滤色器基板的对比例的具有常规结构的液晶显示装置相比,呈现出在黑色状态下较低的透射率和较高的正面 CR。这可能是因为交联反应完全进行,并且在制备聚合物-网络过程中通过从对向基板侧照射紫外光,从而在具有 COA 结构的液晶单元中形成稳定的聚合物网络。相反,因为在对比例的具有非 COA 结构的液晶显示装置中,从阵列基板侧照射的紫外光的透过被阵列阻挡,所以交联反应没有完全进行,没有形成稳定的聚合物网络,故可导致正面 CR 降低。

[0589] 可理解,实施例 6-11、12-17 和 18 的液晶显示装置具有显著更高的正面 CR 和显著降低的黑色状态的色彩偏移,其中偏振片 B、C 和 L 分别被用作光源侧偏振片,并且 $|Re(550)|$ 为 10nm 或更小、 $|Rth(550)|$ 为 30nm 或更小的透明膜 2、3 和 5' 分别用作单元侧

的保护膜。

[0590] 虽然在上述实施例和对比例中, CCFL 用作光源, 但是除了使用直接下置型白色 LED 光源之外, 分别以与上述相同的方式制作液晶显示装置, 并且分别以与以上所述相同的方式进行评价。

[0591] [表 4]

[0592]

	正面 CR	黑色状态着色的变化量
对比例 1'	845	0.122
对比例 2'	851	0.164
对比例 3'	850	0.164
对比例 4'	840	0.112
对比例 5'	856	0.123
实施例 1'	984	0.133
实施例 2'	996	0.115
实施例 3'	988	0.18
实施例 4'	977	0.123
实施例 5'	970	0.128
对比例 6'	921	0.052
对比例 7'	924	0.048
对比例 8'	886	0.067
对比例 9'	884	0.107
对比例 10'	952	0.075
对比例 11'	921	0.084
实施例 6'	1040	0.047
实施例 7'	1037	0.042
实施例 8'	1061	0.06

[0593]

实施例 9'	1069	0.112
实施例 10'	1066	0.087
实施例 11'	1064	0.101
对比例 12'	955	0.033
对比例 13'	952	0.034
对比例 14'	924	0.054
对比例 15'	892	0.078
对比例 16'	960	0.091
对比例 17'	980	0.066
实施例 12'	1072	0.023
实施例 13'	1050	0.031
实施例 14'	1073	0.041
实施例 15'	1081	0.08
实施例 16'	1124	0.086
实施例 17'	1093	0.074
对比例 18'	924	0.048
实施例 18'	1046	0.04

[0594] 现证实,通过使用 LED 作为光源,正面 CR 变得更高。

[0595] 通过使用图 5、图 6 或图 9 中所示的电极结构,以与上述相同的方式实施实施例及其评价,证实在黑色状态下的透射率低,正面 CR 高,并且黑色状态的色彩变化量小。

[0596] 分别通过将按照上述方法制得的场序驱动液晶单元(没有配置滤色器)与偏振片 A-L 中的任一个按照下表中所示组合来制作液晶显示装置。各偏振片的粘合方向(binding direction)示于上表 1 中。作为背光,使用以场序驱动方式驱动、并且连续独立地发射三原色的背光。对各液晶显示装置,以与上述相同的方式评价正面 CR 和黑色状态的色彩变化量。结果示于下表中。在下表中,还示出于上表 4 中的对比例的结果。即,每个对比例是利用非 COA 型液晶单元(配有滤色器)和由 LED 光源提供的背光的组合的液晶显示装置,其中聚合物网络是通过从阵列基板侧照射紫外光来形成的。

[0597] [表 5]

[0598]

	后侧偏振片	液晶单元	前侧偏振片
对比例 1''	偏振片 A	非 COA	偏振片 A
对比例 2''	偏振片 A	非 COA	偏振片 E
对比例 3''	偏振片 A	非 COA	偏振片 G
对比例 4''	偏振片 A	非 COA	偏振片 H
对比例 5''	偏振片 A	非 COA	偏振片 I
实施例 1''	偏振片 A	无 CF	偏振片 A
实施例 2''	偏振片 A	无 CF	偏振片 E
实施例 3''	偏振片 A	无 CF	偏振片 G
实施例 4''	偏振片 A	无 CF	偏振片 H
实施例 5''	偏振片 A	无 CF	偏振片 I
对比例 6''	偏振片 B	非 COA	偏振片 A
对比例 7''	偏振片 B	非 COA	偏振片 B
对比例 8''	偏振片 B	非 COA	偏振片 E
对比例 9''	偏振片 B	非 COA	偏振片 G
对比例 10''	偏振片 B	非 COA	偏振片 H
对比例 11''	偏振片 B	非 COA	偏振片 I
实施例 6''	偏振片 B	无 CF	偏振片 A
实施例 7''	偏振片 B	无 CF	偏振片 B
实施例 8''	偏振片 B	无 CF	偏振片 E
实施例 9''	偏振片 B	无 CF	偏振片 G
实施例 10''	偏振片 B	无 CF	偏振片 H
实施例 11''	偏振片 B	无 CF	偏振片 I
对比例 12''	偏振片 C	非 COA	偏振片 A
对比例 13''	偏振片 C	非 COA	偏振片 C
对比例 14''	偏振片 C	非 COA	偏振片 E
对比例 15''	偏振片 C	非 COA	偏振片 G
对比例 16''	偏振片 C	非 COA	偏振片 H
对比例 17''	偏振片 C	非 COA	偏振片 I

[0599]

实施例 12''	偏振片 C	无 CF	偏振片 A
实施例 13''	偏振片 C	无 CF	偏振片 C
实施例 14''	偏振片 C	无 CF	偏振片 E
实施例 15''	偏振片 C	无 CF	偏振片 G
实施例 16''	偏振片 C	无 CF	偏振片 H
实施例 17''	偏振片 C	无 CF	偏振片 I
对比例 18''	偏振片 L	非 COA	偏振片 A
实施例 18''	偏振片 L	无 CF	偏振片 A

[0600] [表 6]

[0601]

	正面 CR	黑色状态着色的变化量
对比例 1''	845	0.122
对比例 2''	851	0.164
对比例 3''	850	0.164
对比例 4''	840	0.112
对比例 5''	856	0.123
实施例 1''	1082	0.13
实施例 2''	1096	0.113
实施例 3''	1086	0.178
实施例 4''	1074	0.12
实施例 5''	1067	0.124
对比例 6''	921	0.052
对比例 7''	924	0.048
对比例 8''	886	0.067
对比例 9''	884	0.107
对比例 10''	952	0.075
对比例 11''	921	0.084
实施例 6''	1144	0.045
实施例 7''	1140	0.04
实施例 8''	1167	0.06

[0602]

实施例 9''	1176	0.111
实施例 10''	1172	0.086
实施例 11''	1171	0.099
对比例 12''	955	0.033
对比例 13''	952	0.034
对比例 14''	924	0.054
对比例 15''	892	0.078
对比例 16''	960	0.091
对比例 17''	980	0.066
实施例 12''	1179	0.021
实施例 13''	1155	0.032
实施例 14''	1180	0.038
实施例 15''	1189	0.082
实施例 16''	1237	0.089
实施例 17''	1203	0.074
对比例 18''	924	0.048
实施例 18''	1151	0.037

[0603] 由上表所示的结果可理解,就正面 CR 和在黑色状态的色彩变化量而言,本发明的实施例与场序系统的组合也有改进。

[0604] 附图标记说明

[0605] 10,12 :起偏器膜 ;

[0606] 10a,12a :起偏器膜的吸收轴 ;

[0607] 14 :第二透明膜 ;

[0608] 16 :第一透明膜 ;

[0609] 18,20 :透明膜 ;

[0610] 22 :单元基板

[0611] 24 :单元基板 (COA 基板)

[0612] 241 :绝缘透明基板

[0613] 242 :切换元件

[0614] 243G 243B,243R :滤色器层

[0615] 244 :像素电极

[0616] 245 绝缘层

[0617] LC :液晶显示元件

[0618] PL1, PL2 :偏振片。

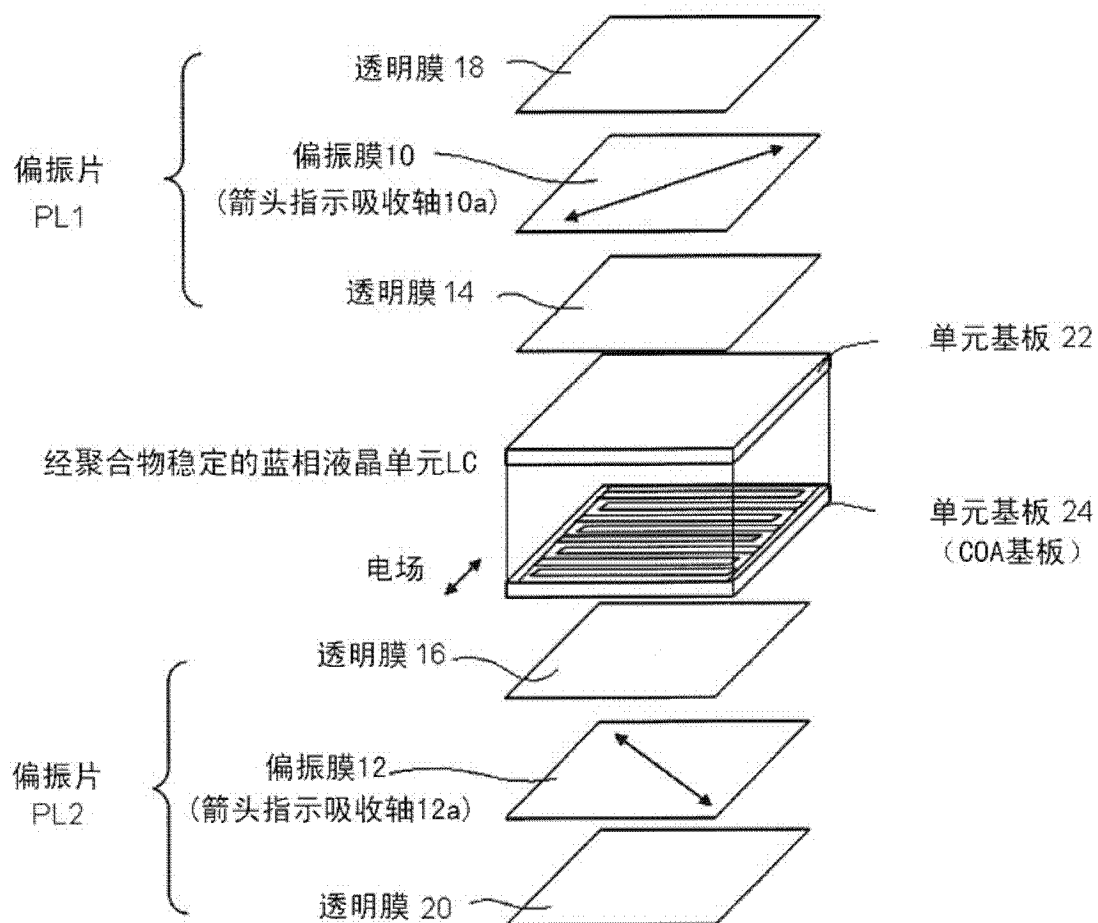


图 1

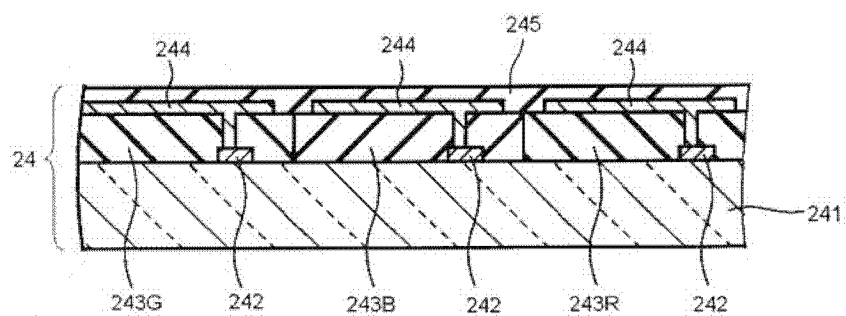


图 2

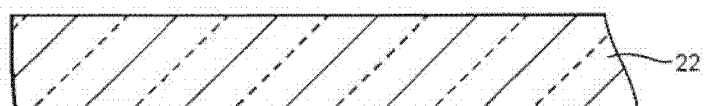


图 3

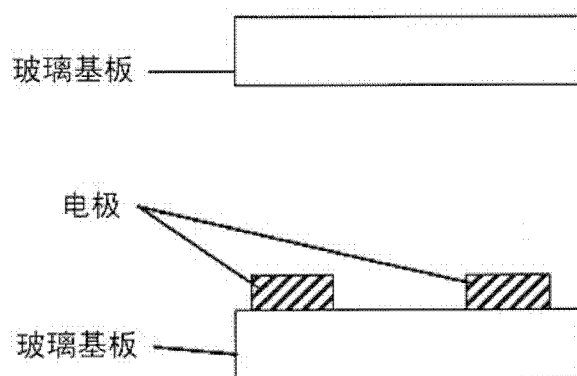


图 4

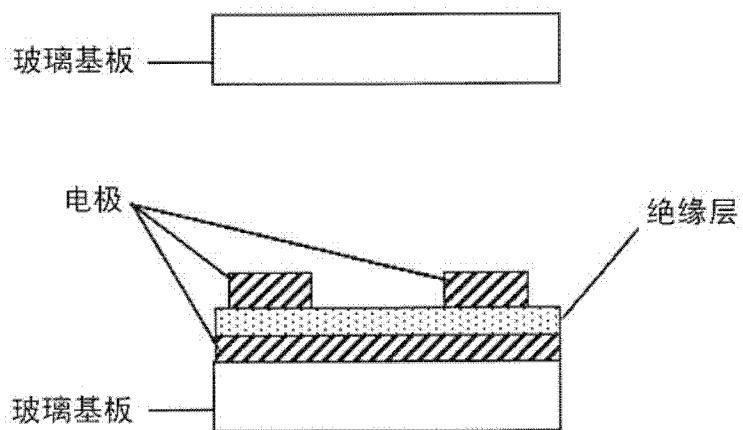


图 5

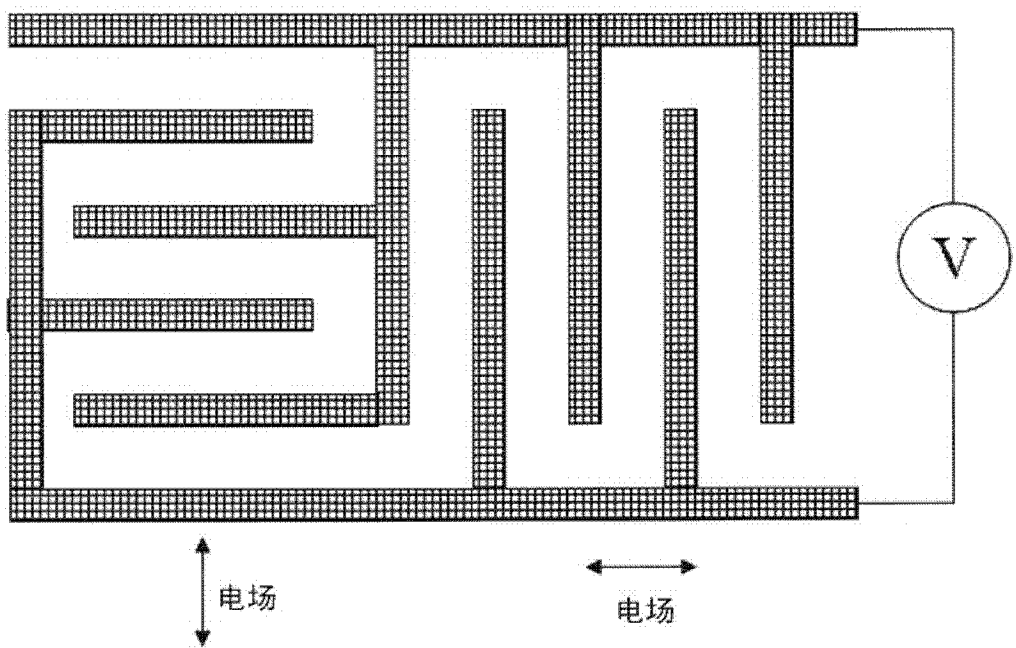


图 6

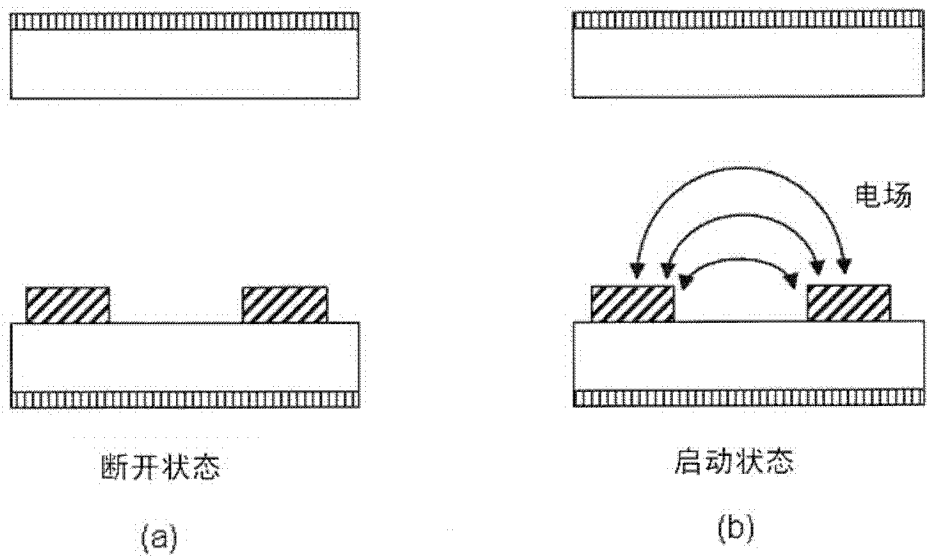


图 7

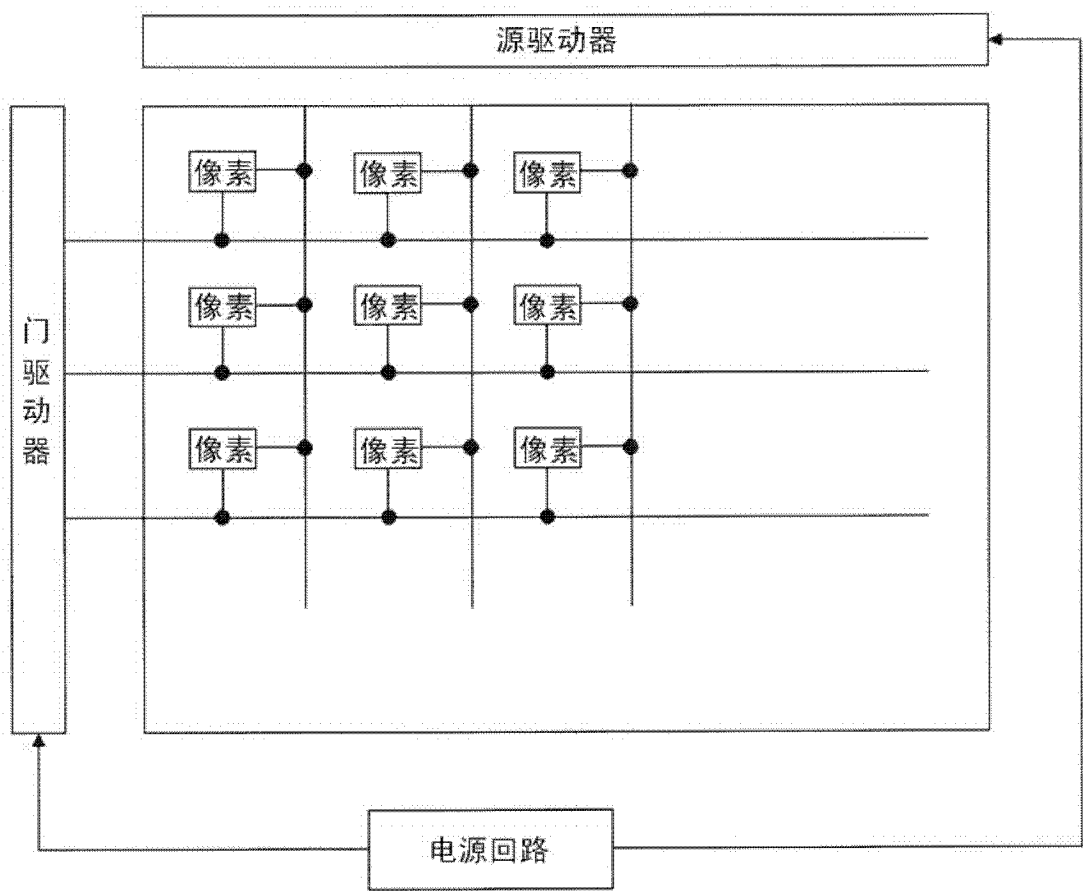


图 8

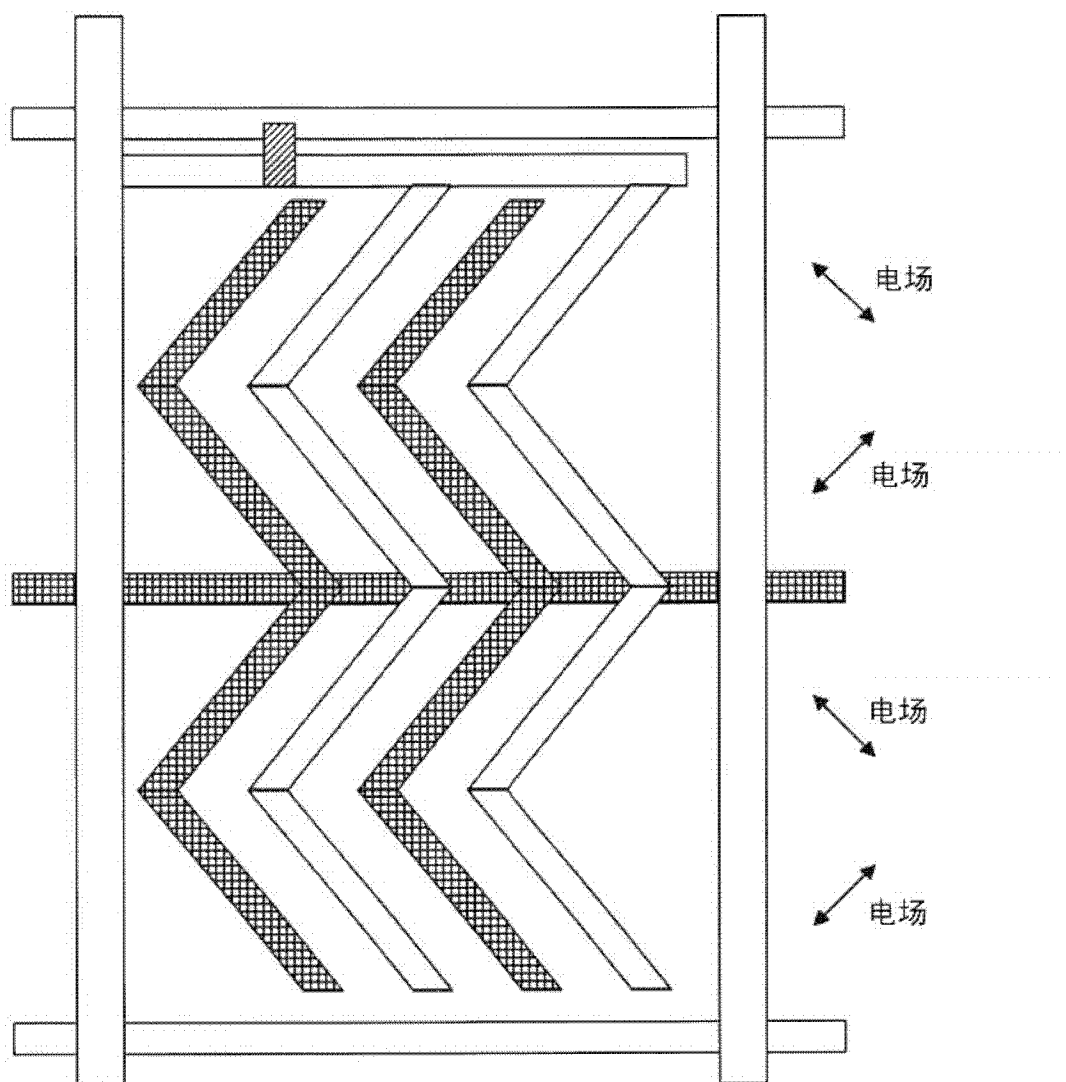


图 9