



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103097928 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201180031153. 7

G02F 1/1335(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2010-141346 2010. 06. 22 JP

JP 2009139593 A, 2009. 06. 25,

JP 2007079337 A, 2007. 03. 29,

JP 2007178679 A, 2007. 07. 12,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 24

JP 2006113500 A, 2006. 04. 27,

JP 2006317736 A, 2006. 11. 24,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/064049 2011. 06. 20

WO 2010032540 A1, 2010. 03. 25,

JP H10161108 A, 1998. 06. 19,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/162204 JA 2011. 12. 29

JP H10253824 A, 1998. 09. 25,

审查员 李卓

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 高桥庆太 森岛慎一

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

G02B 5/30(2006. 01)

B32B 7/02(2006. 01)

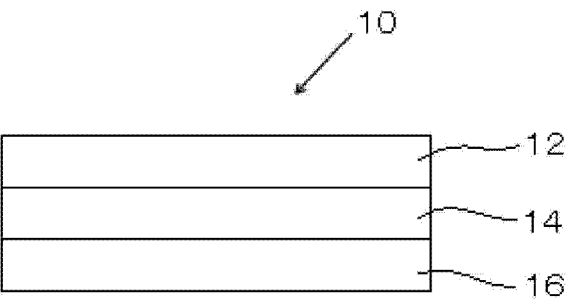
权利要求书3页 说明书55页 附图3页

(54) 发明名称

光学膜、其制备方法、和包括该光学膜的偏振片、图像显示设备和立体图像显示系统

(57) 摘要

提供了一种光学膜，该光学膜包括具有高清晰度取向图形的光学各向异性层，易于生产，并实用。所述光学膜包括：透明支撑体；经过单向取向处理的取向膜；和由一种类型的组合物形成的光学各向异性层，所述组合物主要含有带可聚合基团的液晶，其中所述光学各向异性层是具有交替布置在面内的第一延迟区和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层，并且所述第一延迟区和第二延迟区具有彼此垂直的面内慢轴。



1. 光学膜,包括:

透明支撑体;

经过单向取向处理的取向膜;和

由一种类型的组合物形成的光学各向异性层,所述组合物主要含有带可聚合基团的液晶,其中所述光学各向异性层是具有交替布置在面内的第一延迟区和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层,并且所述第一延迟区和第二延迟区具有彼此垂直的面内慢轴,

所述第一延迟区和第二延迟区的彼此垂直的慢轴中的一个与所述被实施了处理的取向膜的单向取向方向平行,并且所述彼此垂直的慢轴中的另一个与所述被实施了处理的取向膜的单向取向方向垂直。

2. 如权利要求 1 所述的光学膜,其中所述取向膜是经过单向摩擦的取向膜。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述光学膜在波长 550nm 下的面内延迟 $Re(550)$ 为 110-165nm。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述透明支撑体的 $Re(550)$ 为 0-10nm。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述光学膜在波长 550nm 下的厚度方向延迟 $Rth(550)$ 满足关系: $|Rth(550)| \leq 20$, 其中 $Rth(550)$ 是在波长 550nm 下沿厚度方向的延迟 (nm)。

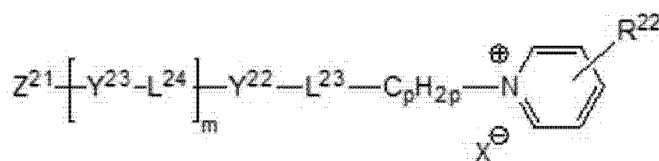
6. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述取向膜是主要由改性聚乙烯醇或未改性聚乙烯醇组成的膜。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述具有可聚合基团的液晶是盘状液晶。

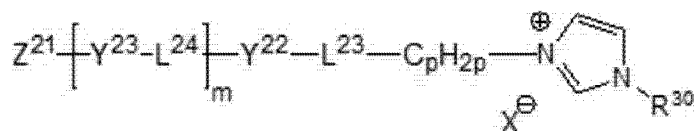
8. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述光学各向异性层还包括吡啶~~𬝓~~化合物和咪唑~~𬝓~~化合物中的至少任何一种。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,其中所述光学各向异性层还包括式 (2a) 代表的吡啶~~𬝓~~化合物或式 (2b) 代表的咪唑~~𬝓~~化合物;

式 (2a):



式 (2b):



其中 L^{23} 和 L^{24} 各自代表二价连接基团 (包括直接键); R^{22} 代表以下任意一种: 氢原子、未取代的氨基、和具有 1-20 个碳原子的经取代的氨基; 当 R^{22} 是经二烷基取代的氨基时, 两个烷基可以彼此相连形成含氮杂环; X 代表阴离子; Y^{22} 和 Y^{23} 各自代表具有 5 和 6-元环中任意一种作为部分结构的二价连接基团; m 是 1 或 2; 当 m 是 2 时, 多个 Y^{23} 和 L^{24} 可以相同或不同; Z^{21} 代表选自以下基团的一价基团: 卤代苯基、硝基取代的苯基、氰基取代的苯基、

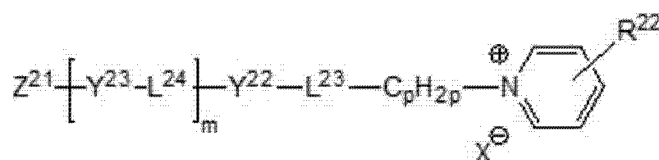
经具有 1-10 个碳原子的烷基取代的苯基、经具有 2-10 个碳原子的烷氧基取代的苯基、具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 2-20 个碳原子的炔基、具有 1-12 个碳原子的烷氧基、具有 2-13 个碳原子的烷氧基羰基、具有 7-26 个碳原子的芳氧基羰基、和具有 7-26 个碳原子的芳基羰基氧基；p 代表 1-10 的整数，并且 R^{30} 代表氢原子或具有 1-12 个碳原子的烷基。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜，其中所述光学各向异性层还包括至少一种含氟代脂族基团的共聚物。

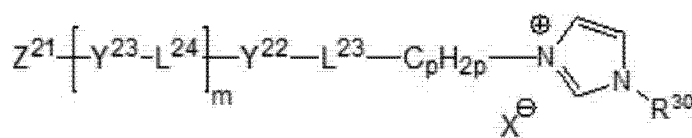
11. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜，其中所述具有可聚合基团的液晶是盘状液晶，并且所述盘状液晶分子以垂直取向状态取向在所述光学各向异性层中。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜，其中所述具有可聚合基团的液晶是盘状液晶，并且所述光学各向异性层还包括式 (2a) 代表的吡啶盐化合物或式 (2b) 代表的咪唑盐化合物；

式 (2a)：



式 (2b)：



其中 L^{23} 和 L^{24} 各自代表二价连接基团（包括直接键）； R^{22} 代表以下任意一种：氢原子、未取代的氨基、和具有 1-20 个碳原子的经取代的氨基；当 R^{22} 是经二烷基取代的氨基时，两个烷基可以彼此相连形成含氮杂环；X 代表阴离子； Y^{22} 和 Y^{23} 各自代表具有 5 和 6-元环中任意一种作为部分结构的二价连接基团；m 是 1 或 2；当 m 是 2 时，多个 Y^{23} 和 L^{24} 可以相同或不同； Z^{21} 代表选自以下基团的一价基团：卤代苯基、硝基取代的苯基、氰基取代的苯基、经具有 1-10 个碳原子的烷基取代的苯基、经具有 2-10 个碳原子的烷氧基取代的苯基、具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 2-20 个碳原子的炔基、具有 1-12 个碳原子的烷氧基、具有 2-13 个碳原子的烷氧基羰基、具有 7-26 个碳原子的芳氧基羰基、和具有 7-26 个碳原子的芳基羰基氧基；p 代表 1-10 的整数，并且 R^{30} 代表氢原子或具有 1-12 个碳原子的烷基。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜，其中所述具有可聚合基团的液晶是盘状液晶，并且所述光学各向异性层还包括至少一种含氟代脂族基团的共聚物。

14. 如权利要求 12 所述的光学膜，其中所述光学各向异性层还包括至少一种含氟代脂族基团的共聚物。

15. 偏振片，包括：

如权利要求 1 或 2 所述的光学膜；和

偏振膜，其中

所述光学各向异性层的第一和第二延迟区各自的面内慢轴的方向与所述偏振膜的吸收轴的方向成 45° 。

16. 如权利要求 15 所述的偏振片，其中所述光学膜和偏振膜用夹在其间的粘合层层

合。

17. 如权利要求 15 或 16 所述的偏振片,其中至少一种防反射膜经层合作为最外层。

18. 图像显示设备,包括:

第一偏振膜和第二偏振膜;

液晶单元,所述液晶单元布置在第一和第二偏振膜之间并包括一对基板和布置在所述基板之间的液晶层,其中所述基板中至少任意一个带有电极;和

如权利要求 1 或 2 所述的光学膜,该光学膜布置在第一偏振膜的外侧面处,其中

该光学膜的第一和第二延迟区各自的面内慢轴各自与第一偏振膜的吸收轴方向成 $\pm 45^\circ$ 。

19. 立体图像显示系统,包括:

如权利要求 18 所述的图像显示设备;和

第三偏振片,所述第三偏振片布置在光学膜的外侧面处,其中

该立体图像显示系统能够通过该第三偏振片肉眼观察到立体图像。

20. 如权利要求 1 或 2 所述的光学膜的制备方法,该方法顺序包括:

在透明支撑体上形成取向膜;

单向摩擦所述取向膜;

在所述经摩擦的取向膜上施用一种类型的主要由具有可聚合基团的液晶组成的组合物;

在温度 $T_1^\circ\text{C}$ 加热该组合物以使液晶分子取向以便其慢轴与摩擦方向垂直;

将该组合物经光掩膜用紫外线照射从而以垂直取向状态固定照射区;

在温度 $T_2^\circ\text{C}$ 加热该组合物以使在未照射区的液晶分子取向以便其慢轴与摩擦方向平行,其中 $T_1 < T_2$;和

用紫外线照射该组合物以固定该平行取向状态。

光学膜、其制备方法、和包括该光学膜的偏振片、图像显示设备和立体图像显示系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光学膜和该光学膜的制备方法,其中所述光学膜包括提供有高清晰度取向图形的光学各向异性层,易于生产并实用。本发明还涉及各自包括该光学膜的偏振片、图像显示设备、和立体图像显示系统,所述图像显示设备和立体图像显示系统能够显示立体图像。

背景技术

[0002] 用于显示立体图像的三维(3D)图像显示设备需要这样的光学部件,它将左眼和右眼的图像转变成例如分别具有反向圆偏振方向的圆偏振图像。这类光学部件的生产包括规则排列不同区域的图案化技术,其中偏振膜在不同方向分别具有吸收轴并且延迟膜在不同方向分别具有慢轴。

[0003] 例如,JP-A-10-90675 公开了一种旋光设备的制备方法,它使用光致抗蚀剂材料形成由旋转区和非旋转区组成的图像。不幸的是,该方法包括多个步骤并因此不适合一些情况下工业生产。

[0004] 例如,JP-A-10-153707 公开了一种延迟片的制备方法,它使用光致异构材料形成在不同方向分别具有快轴和慢轴的第一区和第二区。由于该方法对所用材料有限制,因此难以呈现适用于某些情况下不同应用的性能。

[0005] JP-A-2009-193014 和 JP-A-2007-71952 分别公开了可以用光取向层生产的图案化的椭圆形偏振片和光学各向异性元件。在包括使用光取向膜的工艺中,该光取向膜必需在取向处理的不同方向用光照射,这使得其生产复杂。还已知一种包括使用经摩擦的取向膜生产已图案化的光学各向异性层的工艺;然而,这种工艺总是需要在不同方向进行掩膜摩擦处理,导致工艺复杂。

发明内容

[0006] 如果已图案化的光学各向异性层的制备工艺不需要在不同方向进行取向处理的步骤,那么可以通过相当简单的方法制得已图案化的光学各向异性层,这对连续生产是有益的。一般说来,传统上相信已图案化的光学各向异性层的生产需要在不同方向经过取向处理的取向膜,例如如上所述,在不同方向用光照射的光取向膜和在不同方向经过掩膜摩擦处理的摩擦取向膜,而通常不相信仅经过单向取向处理的取向膜可用于生产光学各向异性图案化层。

[0007] 本发明的第一目的是提供一种光学膜,它包括具有高清晰度取向图形的光学各向异性层,易于生产并实用。本发明的第二目的是提供一种生产光学膜的简单方法。本发明的第三目的是提供一种图像显示设备和立体图像显示系统,它能够以低成本生产并具有高的可视性。

[0008] 本发明的目的可以通过下面方式实现:

[0009] [1] 光学膜,包括:

[0010] 透明支撑体;

[0011] 经过单向取向处理的取向膜;和

[0012] 由一种类型的组合物形成的光学各向异性层,所述组合物主要含有带可聚合基团的液晶,其中所述光学各向异性层是具有交替布置在面内的第一延迟区和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层,并且所述第一延迟区和第二延迟区具有彼此垂直的面内慢轴。

[0013] [2] 如 [1] 所述的光学膜,其中所述取向膜是经过单向摩擦的取向膜。

[0014] [3] 如 [1] 或 [2] 所述的光学膜,其中所述光学膜在波长 550nm 下的面内延迟 $Re(550)$ 为 110-165nm。

[0015] [4] 如 [1] ~ [3] 任一项所述的光学膜,其中所述透明支撑体的 $Re(550)$ 为 0-10nm。

[0016] [5] 如 [1] ~ [4] 任一项所述的光学膜,其中所述光学膜在波长 550nm 下的厚度方向延迟 $Rth(550)$ 满足关系: $|Rth(550)| \leq 20$, 其中 $Rth(550)$ 是在波长 550nm 下沿厚度方向的延迟 (nm)。

[0017] [6] 如 [1] ~ [5] 任一项所述的光学膜,其中所述取向膜是含有主要由改性聚乙烯醇或未改性聚乙烯醇组成的膜。

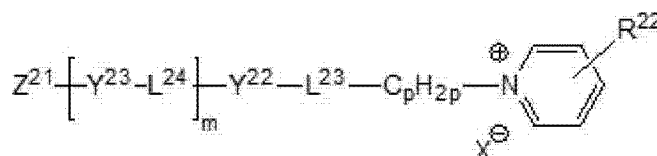
[0018] [7] 如 [1] ~ [6] 任一项所述的光学膜,其中所述具有可聚合基团的液晶是盘状液晶。

[0019] [8] 如 [1] ~ [7] 任一项所述的光学膜,其中所述光学各向异性层还包括吡啶𬝓化合物和咪唑𬝓化合物中的至少任意一种。

[0020] [9] 如 [1] ~ [8] 任一项所述的光学膜,其中所述光学各向异性层还包括式 (2a) 代表的吡啶𬝓化合物或式 (2b) 代表的咪唑𬝓化合物;

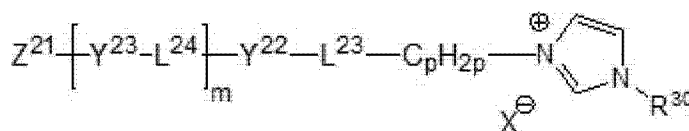
[0021] 式 (2a):

[0022]



[0023] 式 (2b):

[0024]



[0025] 其中 L^{23} 和 L^{24} 各自代表二价连接基团 (包括直接键); R^{22} 代表以下任意一种: 氢原子、未取代的氨基、和具有 1-20 个碳原子的经取代的氨基; 当 R^{22} 是经二烷基取代的氨基时, 两个烷基可以彼此相连形成含氮杂环; X 代表阴离子; Y^{22} 和 Y^{23} 各自代表具有 5 和 6-元环中任意一种作为部分结构的二价连接基团; m 是 1 或 2; 当 m 是 2 时, 多个 Y^{23} 和 L^{24} 可以相同或不同; Z^{21} 代表选自以下基团的一价基团: 卤代苯基、硝基取代的苯基、氰基取代的苯基、经具有 1-10 个碳原子的烷基取代的苯基、经具有 2-10 个碳原子的烷氧基取代的苯基、具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 2-20 个碳原子的炔基、具有 1-12 个碳原子的烷氧基、具有

2-13个碳原子的烷氧基羰基、具有7-26个碳原子的芳氧基羰基、和具有7-26个碳原子的芳基羰基氧基；p代表1-10的整数，并且 R^{30} 代表氢原子或具有1-12个碳原子的烷基。

[0026] [10]如[1]～[9]任一项所述的光学膜，其中所述光学各向异性层还包括至少一种含氟代脂族基团的共聚物。

[0027] [11]如[1]～[10]任一项所述的光学膜，其中所述具有可聚合基团的液晶是盘状液晶，并且所述盘状液晶分子以垂直取向状态取向在所述光学各向异性层中。

[0028] [12]偏振片，包括：

[0029] 如[1]～[11]任一项所述的光学膜；和

[0030] 偏振膜，其中

[0031] 所述光学各向异性层的第一和第二延迟区各自的面内慢轴的方向与所述偏振膜的吸收轴的方向成 45° 。

[0032] [13]如[12]所述的偏振片，其中所述光学膜和偏振膜用夹在其间的粘合层层合。

[0033] [14]如[12]或[13]所述的偏振片，其中至少一种防反射膜经层合作为最外层。

[0034] [15]图像显示设备，包括：

[0035] 第一偏振膜和第二偏振膜；

[0036] 液晶单元，所述液晶单元布置在第一和第二偏振膜之间并包括一对基板和布置在所述基板之间的液晶层，其中所述基板中至少任意一个带有电极；和

[0037] 如[1]或[2]所述的光学膜，该光学膜布置在第一偏振膜的外侧面处，其中

[0038] 该光学膜的第一和第二延迟区各自的面内慢轴各自与第一偏振膜的吸收轴方向成 $\pm 45^\circ$ 。

[0039] [16]立体图像显示系统，包括：

[0040] 如[15]所述的图像显示设备；和

[0041] 第三偏振片，所述第三偏振片布置在光学膜的外侧面处，其中

[0042] 该立体图像显示系统能够通过该第三偏振片肉眼观察到立体图像。

[0043] [17]如[1]～[11]任一项所述的光学膜的制备方法，该方法顺序包括：

[0044] 在透明支撑体上形成取向膜；

[0045] 单向摩擦所述取向膜；

[0046] 在所述经摩擦的取向膜上施用一种类型的主要由具有可聚合基团的液晶组成的组合物；

[0047] 在温度 $T_1^\circ\text{C}$ 加热该层合物以使液晶分子取向以便其慢轴与摩擦方向垂直；

[0048] 将该层合物经光掩膜曝光于紫外线下从而以垂直取向状态固定该照射区；

[0049] 在温度 $T_2^\circ\text{C}$ （其中 $T_1 < T_2$ ）加热该层合物以使在未照射区的液晶分子取向以便其慢轴与摩擦方向平行；和

[0050] 用紫外线照射该层合物以固定该平行取向状态。

[0051] 本发明可以提供一种光学膜，它包括具有高清晰度取向图形的光学各向异性层，易于生产并实用。

[0052] 本发明也可以提供一种制备该光学膜的简单方法。

[0053] 本发明也可以提供一种图像显示设备和立体图像显示系统，它们可以低成本制得并具有高的可视性。

附图说明

- [0054] 图 1 是示出本发明的一个实施方案的光学膜的横截面图。
- [0055] 图 2 是示出本发明的一个实施方案的已图案化的光学各向异性层的图示俯视图。
- [0056] 图 3 是示出本发明的一个实施方案的取向膜的俯视示意图。
- [0057] 图 4 是示出本发明的一个实施方案的偏振片的横截面示意图。
- [0058] 图 5 示出了实施例制得的光学膜的光学性能的评价结果。
- [0059] 图 6 示出了实施例制得的光学膜的光学性能的评价结果。
- [0060] 图 7 示出了实施例制得的光学膜的光学性能的评价结果。
- [0061] 图 8 示出了实施例制得的另一光学膜的光学性能的评价结果。
- [0062] 图 9 示出了实施例制得的光学膜的光学性能的评价结果。
- [0063] 图 10 示出了实施例制得的光学膜的光学性能的评价结果。

具体实施方式

[0064] 下面详细描述本发明。在本说明书中,措辞“一数值~另一数值”表示的数值范围是指落入代表该范围的下限的前一数值与代表其上限的后一数值之间的范围。首先描述本说明书中所用的术语。

[0065] 在本说明书中,“可见光”是指 380nm ~ 780nm。除非另有具体说明,就本说明书中测定时的波长而言,测定波长是 550nm。

[0066] 在本说明书中,角度(例如,“90°”等)及其相关表述(例如,“垂直”、“平行”、“以 45° 相交”,等)应解释为包括本发明所属的技术领域通常可接受的误差范围。例如,这是指在精确角度 $\pm$ 小于 10° 的范围,并且所述与精确角度的误差优选是至多 5°,更优选至多 3°。

[0067] 1. 光学膜

[0068] 本发明涉及一种光学膜,它至少包括透明基板、经过单向取向处理的取向膜、和由一种类型的主要含有具有可聚合基团的液晶的组合物组成的光学各向异性层,其中所述光学各向异性层是具有交替布置在面内的第一延迟区和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层,并且所述第一延迟区和第二延迟区具有彼此垂直的面内慢轴。本发明的光学膜布置在立体图像显示设备中观察侧起偏器的外侧面处,并且通过该光学膜的第一和第二延迟区的偏振图像可以以右眼和左眼的图像通过偏振镜或其它元件肉眼观察到。优选地,该第一和第二延迟区具有相同形状以防在右眼图像和左眼图像之间形成不匀度,并且该第一和第二延迟区均匀且对称布置。

[0069] 图 1 和 2 分别是本发明的一个实施方案的光学膜的横截面示意图和俯视图。图 1 和 2 所示的光学膜 10 包括透明支撑体 16、取向膜 14、和光学各向异性层 12,并且所述光学各向异性层 12 是均匀且对称布置在图像显示设备中的具有第一和第二延迟区 12a 和 12b 的已图案化的光学各向异性层。第一和第二延迟区 12a 和 12b 分别具有垂直的面内慢轴 a 和 b。在利用圆偏振光的实施方案中,光学膜 10 优选具有 $\lambda/4$ 的 Re,特别是在 110-165nm 的范围内。该 Re 更优选在 120-145nm 的范围内,尤其优选 130-145nm。当透明支撑体 16 是延迟膜时,整个光学膜的 Re,包括透明支撑体 16 的 Re,优选在上述范围内。从降低串扰的

角度优选较小的 R_{th} ;尤其是,整个光学膜的 R_{th} 的绝对值优选不大于 20nm。

[0070] 光学膜 10 的取向膜 14 是在与第一延迟区 12a 的面内慢轴 a 和第二延迟区 12b 的面内慢轴 b 分别相应的 C1 或 C2 方向经过摩擦的摩擦取向膜。即使摩擦取向膜具有一定的厚度水平,但是由于摩擦取向膜通常可以保持它们的取向控制力,因此通过形成具有可以补偿该不匀度的厚度的取向膜可以使透明支撑体 16 的粗糙表面平面化。相比之下,光学取向膜必需具有降低的厚度用于足够的取向控制并因此没有足够使某些情况下透明支撑体的粗糙表面平面化的厚度。鉴于将透明支撑体的粗糙表面平面化以适合 生产已图案化的光学各向异性层,优选利用摩擦取向膜的本发明实施方案。

[0071] 现在详细描述用于制备本发明的光学膜及其部件的方法。

[0072] (1) 光学膜的制备方法

[0073] 例如,本发明的光学膜的一个示例性制备方法顺序包括以下步骤:

[0074] 1) 在透明支撑体上形成取向膜;

[0075] 2) 单向摩擦该取向膜;

[0076] 3) 在该摩擦取向膜上涂布一种类型的主要由具有可聚合基团的液晶组成的组合物;

[0077] 4) 在温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 下加热该层合物以使液晶分子取向以便它们的慢轴与摩擦方向垂直;

[0078] 5) 将该层合物经光掩膜曝光于紫外线下从而以垂直取向状态固定该照射区;

[0079] 6) 在温度 $T_2^{\circ}\text{C}$ (其中 $T_1 < T_2$) 下加热该层合物以使在未照射区的液晶分子取向以便它们的慢轴与摩擦方向平行;和

[0080] 7) 用紫外线照射该层合物以固定该平行取向状态。

[0081] 在该方法中,使用经过单向摩擦的取向膜形成已图案化的光学各向异性层。该摩擦取向膜具有通过摩擦处理赋予的取向控制功能,并且其取向轴是根据摩擦处理的方向和加热条件确定的。一般说来,如果使液晶分子取向在经过单向摩擦的取向膜上,那么使液晶分子取向以便它们的慢轴与摩擦方向垂直或平行。液晶分子的取向状态是由选自取向膜、液晶、和取向控制剂的材料中的一种或多种因素决定的。在上述方法中,例如,在取向膜、液晶和取向控制剂的材料中任意两种或三种之间的亲和力在不同温度下不同,从而赋予液晶分子的慢轴与摩擦方向分别垂直和平行的液晶分子的取向状态。液晶分子在温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 以垂直取向状态取向,然后用紫外线经光掩膜照射从而将该取向状态固定成预定图案,然后在温度 $T_2^{\circ}\text{C}$ (其中 $T_1 < T_2$) 将未照射区的液晶分子取向成平行取向状态。再用紫外线照射以固定该取向状态,这样能够形成具有带垂直面内慢轴的第一和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层。通过选择步骤 5) 中所用的光掩膜的形状,该第一和第二延迟区可以预定形状和排列形成。在用于立体图像显示设备 的光学膜的实施方案中,第一和第二延迟区优选具有基本上相同长度的短边的带状,并交替且连续地以图案排列。

[0082] 在上述方法中,温度从温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 升到 $T_2^{\circ}\text{C}$ 可以使取向状态从垂直取向状态偏移到平行取向状态。在温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 下,在取向膜、液晶、和取向控制剂的材料中任意两种或三种之间的相互作用可以控制取向状态,并且使液晶分子取向使得它们的慢轴与摩擦方向垂直。在高温 $T_2^{\circ}\text{C}$ 下,这种相互作用减弱,并且摩擦取向膜的摩擦方向控制取向状态,使得液晶分子平行取向从而它们的慢轴与摩擦方向平行。实现这种取向状态的温度 T_1 和 $T_2^{\circ}\text{C}$ 的优选

范围随所用材料的类型而变化并因此不能不加选择地限定。在一个实例中,温度 T_1 °C 优选范围是 60–90 °C。温度 T_2 °C 可以高于液晶化合物的各向同性相变温度,前提是可以保证取向膜的取向控制并且该温度不破坏用作支撑体的聚合物膜。一般说来,温度 T_2 °C 高于 90 °C 但不大于 180 °C。

[0083] 可以在步骤 3) 和 4) 之间加入加热步骤以使组合物中所含的溶剂挥发。加热温度可以高于或低于 T_1 °C 或者可以与 T_1 °C 相等。

[0084] 在步骤 5) 和 7) 中,用紫外线照射层合物从而促进液晶化合物的聚合反应。照射能优选范围是 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ – $10\text{J}/\text{cm}^2$,更优选 25 – $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照度优选在 10 – $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内,更优选 20 – $500\text{mW}/\text{cm}^2$,进一步优选 40 – $350\text{mW}/\text{cm}^2$ 。该光的峰值波长优选范围是 250–450nm,更优选 300–410nm。该光照射可以在惰性气体环境(例如氮气)、或者加热条件下进行,从而促进光聚合反应。所用光源的优选实例包括低压汞灯(例如,杀菌灯、荧光化学灯和黑灯)、高压放电灯(例如,高压汞灯和金属卤化物灯)、和高压短弧放电灯(例如,超高压汞灯、氙灯和汞氙灯)。

[0085] 在步骤 5) 中,液晶分子以垂直取向状态取向,然后该层合物用紫外线经光掩膜照射促进聚合,然后固定该取向状态以形成第一延迟区。在用紫外线经光掩膜照射时,曝光强度优选在约 50 – $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内,更优选约 50 – $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。为了提高该图案的分辨率,层合物优选在室温下曝光。

[0086] 然后,升温至 T_2 °C 使得液晶分子以平行取向状态取向,整个层合物接着用紫外线再次照射以促进聚合反应,然后将该取向状态固定以形成第二延迟区。在步骤 (g) 中,曝光强度优选范围是约 200 – $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选 约 500 – $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0087] 优选控制曝光温度,以便第一和第二延迟区可以具有相同的面内延迟 (Re) 和相同的厚度方向的延迟 (Rth)。例如,步骤 5) 可以在温度 T_1 °C 下进行或者可以在温度降至室温之后进行。而且,步骤 6) 可以在温度 T_2 °C 下进行或者可以在温度降至低于温度 T_2 °C 的水平下之后进行。这种情况下,曝光优选在与步骤 5) 和 6) 相同的温度下进行,从而第一和第二延迟区可以呈现相同的 Re 和 Rth。

[0088] 摩擦取向膜

[0089] 摩擦取向膜是经步骤 1) 和 2) 形成的。可用于本发明的摩擦取向膜包括经过摩擦处理以呈现控制液晶分子取向的功能的膜。摩擦取向膜具有控制液晶分子取向的取向轴,并且所述液晶分子根据取向轴取向。在本发明中,取向膜、液晶、和取向控制剂的材料经过选择使得液晶分子取向成在温度 T_1 °C 下液晶的慢轴与摩擦方向垂直的状态,然后在温度 T_2 °C ($T_1 < T_2$) 下液晶分子的取向偏移到它们的慢轴与摩擦方向平行的状态。

[0090] 该摩擦取向层通常包含聚合物作为其主要成分。至于取向层的聚合物材料,文献中描述了大量物质,并且大量商业产品可以获得。用于本发明的聚合物材料优选是聚乙烯醇或聚酰亚胺、和它们的衍生物。特别优选改性或未改性聚乙烯醇。具有不同皂化度的聚乙烯醇为已知的。在本发明中,优选使用皂化度为 85–99 左右的那些。这里可以使用商业产品,例如,“PVA103”、“PVA203”(由 Kuraray 供应)以及具有上述皂化度的 PVA 的其它产品。至于摩擦取向层,是指 W001/88574A1 第 43 页第 24 行至第 49 页第 8 行、和日本专利 JP3907735 第 [0071] ~ [0095] 段中所述的改性聚乙烯醇。优选地,摩擦取向层的厚度是 0.01–10 微米,更优选 0.01–1 微米。

[0091] 通过用纸或布以预定方向摩擦主要由聚合物形成的膜的表面几次通常可以实现该摩擦处理。摩擦处理的常规方法例如描述在“液晶手册(Liquid Crystal Handbook)”(由 Maruzen 出版, 2000 年 10 月 30 日)。

[0092] 至于改变摩擦密度的方法, 可以使用“液晶手册”(由 Maruzen 出版)中所述的方法。摩擦密度(L)是通过下式(A)量化的:

$$[0093] \quad (A) L = Nl(1 + 2\pi rn/60v)$$

[0094] 其中 N 是指摩擦频率, l 是指摩擦辊的接触长度, r 是指辊的半径, n 是辊的转速(rpm), v 是指级移动速度(/秒)。

[0095] 为了增加摩擦密度, 可以提高摩擦频率, 延长摩擦辊的接触长度, 加大辊的半径, 提高辊的转速, 降低级移动速度; 反之, 为了降低摩擦密度, 可以降低摩擦频率, 缩短摩擦辊的接触长度, 减小辊的半径, 降低辊的转速, 提高级移动速度。

[0096] 摩擦密度与取向层的预倾斜角之间的关系是, 当摩擦密度较高时, 预倾斜角较小, 但是当摩擦密度较低时, 预倾斜角较大。

[0097] 为了将取向层粘结到吸收轴处于其纵向方向的长偏振膜上, 优选地, 在聚合物膜的长支撑体上形成取向层, 然后在相对于纵向方向成 45° 的方向连续摩擦, 由此形成所需的摩擦对齐取向层。

[0098] 光学各向异性层

[0099] 在步骤 3) 中, 将制成涂布液的主要由具有可聚合基团的液晶组成的组合物施用到取向膜的摩擦表面上。可以使用任意涂布法, 并且该涂布法的实例包括常规技术如帘涂、浸涂、旋涂、印涂、喷涂、槽涂、辊涂、流涂(slide coating)、刮刀涂布、凹版涂布和绕线棒涂。

[0100] 在步骤 4) 和 6) 中, 液晶分子的慢轴分别以与摩擦方向垂直和平行的方向取向。这些步骤决定第一和第二面内慢轴的方向, 由此形成具有垂直面内慢轴的第一和第二延迟区。这些步骤中液晶分子的取向状态决定了光学各向异性层的光学特性(Re 和 Rth)。光学各向异性层优选是 $\lambda/4$ 板, 即, 具有将线性偏振光转变成圆偏振光的功能的光学各向异性层。起 $\lambda/4$ 板作用的光学各向异性层可以通过各种方法制得。例如, 一种制备方法包括以与层面平行的取向状态固定具有可聚合基团的棒状液晶化合物的慢轴或者包括以与层面垂直的取向状态固定盘状液晶分子的盘状面。优选包括以垂直取向状态固定盘状液晶分子的方法。

[0101] 例如, 光学各向异性层由含有至少一种具有可聚合基团的液晶化合物和至少一种取向控制剂的液晶组合物组成。该液晶组合物还可以含有聚合引发剂和增感剂。

[0102] 现在详细描述每一组分。

[0103] 具有可聚合基团的液晶化合物

[0104] 可用作本发明光学各向异性层的主要组分的液晶的实例, 包括棒状液晶和盘状液晶。优选盘状液晶, 并且如上所述更优选具有可聚合基团的盘状液晶。

[0105] 可聚合棒状液晶化合物的实例包括下面文献中所述的那些: Makromol. Chem., vol. 190, 第 2255 页 (1989)、Advanced Materials, vol. 5, 第 107 页 (1993)、美国专利 4683327、美国专利 5622648、美国专利 5770107、W095/22586、W095/24455、W097/00600、W098/23580、W098/52905、JPA No. 1-272551、JPA No. 6-16616、JPA No. 7-110469、JPA

No. 11-80081 和 JPA No. 2001-328973。可以组合使用多种可聚合棒状液晶化合物,并且可以使用选自这些文献中所述的任意化合物。

[0106] 低分子量棒状液晶化合物优选选自式 (X)。

[0107] 式 (X)

[0108] $Q^1-L^1-Cy^1-L^2-(Cy^2-L^3)_n-Cy^3-L^4-Q^2$

[0109] 在该式中, Q^1 和 Q^2 各自独立地代表可聚合基团; L^1 和 L^4 各自独立地代表二价连接基团; L^2 和 L^3 各自独立地代表直接键或二价连接基团; Cy^1 、 Cy^2 和 Cy^3 各自独立地代表二价环状基团;并且 n 是0、1或2。

[0110] 在该式中, Q^1 和 Q^2 各自独立地代表可聚合基团。可聚合基团的聚合反应是加聚反应(包括开环聚合反应)或缩聚反应。换句话说,可聚合基团优选是能够加聚反应或缩聚反应的官能团。

[0111] 可用于本发明作为光学各向异性层的主要成分的盘状液晶优选选自如上所述的具有可聚合基团的盘状液晶化合物。

[0112] 该盘状液晶优选选自式 (I) 代表的化合物。

[0113] (I) : $D(-L-H-Q)_n$

[0114] 在该式中, D 代表盘状核心; L 代表二价连接基团; H 代表二价芳香环或杂环; Q 是含有可聚合基团的基团;并且 n 是3-12的整数。

[0115] 盘状核心(D)优选是苯环、萘环、苯并菲环、蒽醌环、truxene环、吡啶环、嘧啶环或三嗪环,或者尤其优选苯环、苯并菲环、吡啶环、嘧啶环或三嗪环。

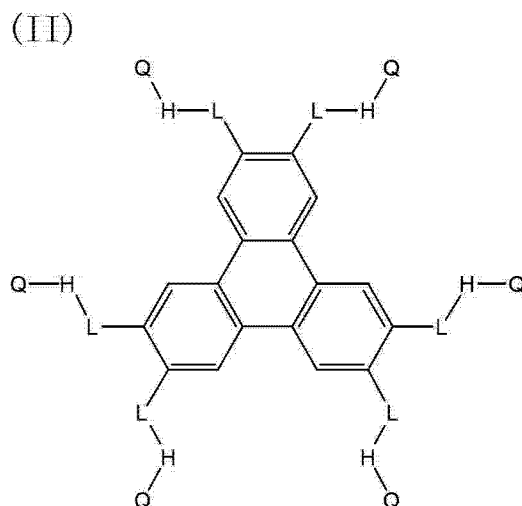
[0116] L 优选选自以下的二价连接基团: $*-O-CO-$ 、 $*-CO-O-$ 、 $*-CH=CH-$ 、 $*-C \equiv C-$ 及其任意组合,或者尤其优选含有 $*-CH=CH-$ 和 $*-C \equiv C-$ 中至少一种的二价连接基团。符号“*”是与式(I)的 D 相连的位置。

[0117] H 代表的芳香环优选是苯环或萘环,或者更优选苯环。 H 代表的杂环优选是吡啶环或嘧啶环,或者更优选吡啶环。优选地, H 是芳香环。

[0118] 基团 Q 中可聚合基团的聚合反应是加聚反应(包括开环聚合反应)或缩聚反应。换句话说,该可聚合基团优选是能够加聚反应或缩聚反应的官能团。其中,优选(甲基)丙烯酸酯或环氧基。

[0119] 式 (I) 代表的盘状液晶优选选自式 (II) 或 (III)。

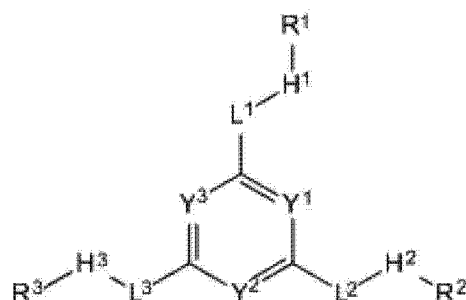
[0120]



[0121] 在该式中, L、H 和 Q 的定义分别与式 (I) 中 L、H 和 Q 的相同; 并且其优选实例分别与式 (I) 中 L、H 和 Q 的相同。

[0122]

(III)



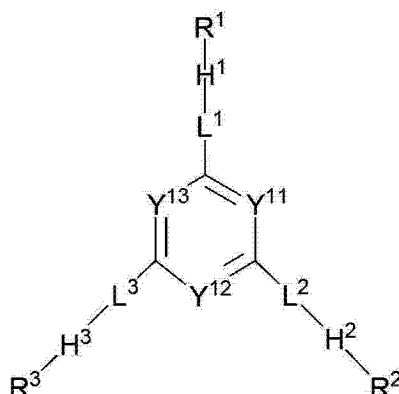
[0123] 在该式中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 的定义分别与后面所述的式 (IV) 中 Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 的相同, 并且其优选实例分别与式 (IV) 中 Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 的相同。或者 L^1 、 L^2 、 L^3 、 H^1 、 H^2 、 H^3 、 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义分别与后面所述的式 (IV) 中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 H^1 、 H^2 、 H^3 、 R^1 、 R^2 和 R^3 的相同, 并且其优选实例分别与后面所述的式 (IV) 中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 H^1 、 H^2 、 H^3 、 R^1 、 R^2 和 R^3 的相同。

[0124] 正如后面所述的, 具有多个芳香环的盘状液晶(例如式 (I)、(II) (III) 或 (IV) 代表的化合物) 可以与𬞟盐(例如吡啶𬞟或咪唑𬞟化合物) 通过 $\pi-\pi$ 分子作用相互作用取向控制剂, 由此实现垂直取向。特别是, 例如, 式 (II) 代表的化合物, 其中 L 代表含有选自 $^*\text{-CH=CH-}$ 和 $^*\text{-C}\equiv\text{C-}$ 中至少一种的二价连接基团, 或者式 (III) 代表的化合物, 其中多个芳香环或杂环经直接键彼此相连, 因为该键的自由旋转可能受到该连接基团的强烈约束, 因此它们可以保持分子的线性。因此, 可以改善该化合物的液晶性, 并且通过较强的分子间 $\pi-\pi$ 相互作用, 该化合物可以实现更稳定的垂直取向。

[0125] 盘状液晶优选选自式 (IV) 代表的化合物

[0126]

(IV)



[0127] 在该式中, Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 各自独立地代表次甲基或氮原子。

[0128] 当每个 Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 各自是次甲基时, 次甲基的氢原子可以用取代基取代。次甲基的取代基的实例包括烷基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧基羰基氨基、烷硫基、芳硫基、卤原子、和氰基。其中, 优选烷基、烷氧基、烷氧基羰基、酰氧基、卤原子和氰基; 更优选具有 1-12 个碳原子的烷基、具有 1-12 个碳原子的烷氧基、具有 2-12 个碳原子的烷氧基羰基、具有 2-12 个碳原子的酰氧基、卤原子和氰基。

[0129] 考虑到容易制备该化合物,优选地, Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 都是次甲基,更优选未取代的次甲基。

[0130] 在该式中, L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表直接键或二价连接基团。

[0131] 该二价连接基团优选选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、二价环状基团、及其组合。 R^7 代表具有1-7个碳原子的烷基、或氢原子,优选具有1-4个碳原子的烷基、或氢原子,更优选甲基、乙基或氢原子,甚至更优选氢原子。

[0132] L^1 、 L^2 和 L^3 的二价环状基团优选是5-元、6-元或7-元基团,更优选5-元或6-元基团,或者甚至更优选6-元基团。环状基团中的环可以是稠环。然而,就其而言单环优于稠环。该环状基团中的环可以是芳香环、脂族环或杂环中的任意环。芳香环的实例有苯环和萘环。脂族环的实例有环己烷环。杂环的实例有吡啶环和嘧啶环。优选地,该环状基团含有芳香环或杂环。根据本发明,该二价环状基团优选是由环状结构组成的二价连接基团(但是该环状结构可以具有任意一个或多个取代基),并且同样适用于后者。

[0133] L^1 、 L^2 或 L^3 所代表的二价环状基团中,具有苯环的环状基团优选是1,4-亚苯基。具有萘环的环状基团优选是萘-1,5-二基或萘-2,6-二基。具有吡啶环的环状基团优选是吡啶-2,5-二基。具有嘧啶环的环状基团优选是嘧啶-2,5-二基。

[0134] L^1 、 L^2 和 L^3 的二价环状基团可以具有取代基。取代基的实例有卤原子、氰基、硝基、具有1-16个碳原子的烷基、具有2-16个碳原子的烯基、具有2-16个碳原子的炔基、具有1-16个碳原子的经卤原子取代的烷基、具有1-16个碳原子的烷氧基、具有2-16个碳原子的酰基、具有1-16个碳原子的烷硫基、具有2-16个碳原子的酰氧基、具有2-16个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有2-16个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有2-16个碳原子的酰氨基。

[0135] 在该式中, L^1 、 L^2 和 L^3 优选是直接键、 $^*-O-CO-$ 、 $^*-CO-O-$ 、 $^*-CH=CH-$ 、 $^*-C \equiv C-$ 、 $^*-$ “二价环状基团”-、 $^*-O-CO-$ “二价环状基团”-、 $^*-CO-O-$ “二价环状基团”-、 $^*-CH=CH-$ “二价环状基团”-、 $^*-C \equiv C-$ “二价环状基团”-、 $^*-$ “二价环状基团”- $O-CO-$ 、 $^*-$ “二价环状基团”- $CO-O-$ 、 $^*-$ “二价环状基团”- $CH=CH-$ 、或 $^*-$ “二价环状基团”- $C \equiv C-$ 。更优选地,它们是直接键、 $^*-CH=CH-$ 、 $^*-C \equiv C-$ 、 $^*-CH=CH-$ “二价环状基团”-或 $^*-C \equiv C-$ “二价环状基团”-,甚至更优选直接键。在这些实例中,“*”代表该基团与含有 Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 的式(IV)中6-元环相连的位置。

[0136] 在式(I)中, H^1 、 H^2 和 H^3 各自独立地代表下式(IV-A)或(IV-B):

[0137]

(IV-A)



[0138] 在式(IV-A)中, YA^1 和 YA^2 各自独立地代表次甲基或氮原子;

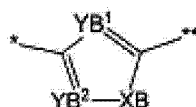
[0139] XA代表氧原子、硫原子、亚甲基或亚氨基;

[0140] *代表该式与 L^1 至 L^3 中任意基团相连的位置;并且

[0141] **代表该式与 R^1 至 R^3 中任意基团相连的位置。

[0142]

(IV-B)



[0143] 在式 (IV-B) 中, YB¹和 YB²各自独立地代表次甲基或氮原子;

[0144] XB 代表氧原子、硫原子、亚甲基或亚氨基;

[0145] * 代表该式与 L¹至 L³中任意基团相连的位置;并且

[0146] ** 代表该式与 R¹至 R³中任意基团相连的位置。

[0147] 在该式中, R¹、R²和 R³各自独立地代表下式 (IV-R):

[0148] (IV-R): *-(-L²¹-Q²)_{n1}-L²²-L²³-Q¹

[0149] 在式 (IV-R) 中, * 代表该式与式 (IV) 中的 H¹、H²或 H³相连的位置。

[0150] L²¹代表直接键或二价连接基团。当 L²¹是二价连接基团时,它优选选自 -O-、-S-、-C(=O)-、-NR⁷-、-CH=CH-、-C≡C-、及其组合。R⁷代表具有 1-7 个碳原子的烷基、或氢原子,优选具有 1-4 个碳原子的烷基、或氢原子,更优选甲基、乙基或氢原子,甚至更优选氢原子。

[0151] 在该式中, L²¹优选是直接键、**-O-CO-、**-CO-O-、**-CH=CH- 或 **-C≡C- (其中 ** 代表式 (DI-R) 的 L²¹的左侧)。更优选它是直接键。

[0152] 在该式中, Q²代表具有至少一个环状结构的二价环状连接基团。该环状结构优选是 5-元环、6-元环、或 7-元环,更优选 5-元环或 6-元环,甚至更优选 6-元环。该环状结构可以是稠环。然而,就其而言单环比稠环优选。该环状环中的环可以是芳香环、脂族环、或杂环中的任意环。芳香环的实例有苯环、萘环、蒽环、和菲环。脂族环的实例有环己烷环。杂环的实例有吡啶环和嘧啶环。

[0153] Q²的具有苯环的基团优选是 1,4-亚苯基或 1,3-亚苯基。具有萘环的基团优选是萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、萘-1,6-二基、萘-2,5-二基、萘-2,6-二基、或萘-2,7-二基。具有环己烷环的基团优选是 1,4-亚环己基。具有吡啶环的基团优选是吡啶-2,5-二基。具有嘧啶环的基团优选是嘧啶-2,5-二基。更优选地, Q²是 1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、或 1,4-亚环己基。

[0154] 在该式中, Q²可以具有取代基。取代基的实例有卤原子 (例如,氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、具有 1-16 个碳原子的烷基、具有 1-16 个碳原子的烯基、具有 2-16 个碳原子的炔基、具有 1-16 个碳原子的经卤原子取代的烷基、具有 1-16 个碳原子的烷氧基、具有 2-16 个碳原子的酰基、具有 1-16 个碳原子的烷硫基、具有 2-16 个碳原子的酰氧基、具有 2-16 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-16 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-16 个碳原子的酰氨基。取代基优选是卤原子、氰基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤原子取代的烷基,更优选卤原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的经卤原子取代的烷基,甚至更优选卤原子、具有 1-3 个碳原子的烷基、或三氟甲基。

[0155] 在该式中, n1 代表 0-4 的整数。n1 优选是 1-3 的整数,或者更优选 1 或 2。

[0156] 在该式中, L²²代表 **-O-、**-O-CO-、**-CO-O-、**-O-CO-O-、**-S-、**-NH-、**-SO₂-、**-CH₂-、**-CH=CH- 或 **-C≡C-, 并且 “*” 代表与 Q²侧相连的位置。优选地, L²²代表 **-O-、**-O-CO-、**-CO-O-、**-O-CO-O-、**-CH₂-、**-CH=CH- 或 **-C≡C-, 或者更优

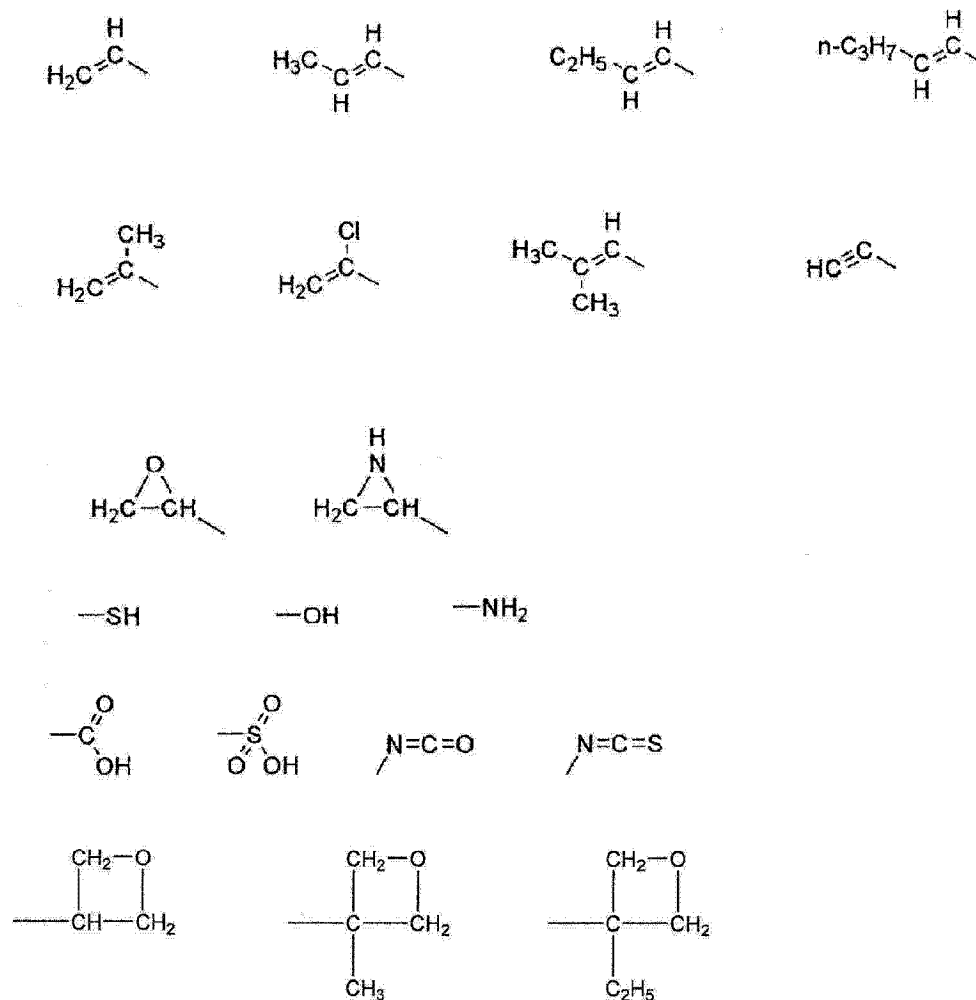
选, L^{22} 代表 $**\text{-O-}$ 、 $**\text{-O-CO-}$ 、 $**\text{-CO-O-}$ 、 $**\text{-O-CO-O-}$ 、或 $**\text{-CH}_2\text{-}$ 。当上述的基团具有氢原子时, 该氢原子可以用取代基代替。取代基的实例有卤原子、氰基、硝基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤原子取代的烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 2-6 个碳原子的酰基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 2-6 个碳原子的酰氧基、具有 2-6 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-6 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-6 个碳原子的酰氨基。尤其优选卤原子、和具有 1-6 个碳原子的烷基。

[0157] 在该式中, L^{23} 代表选自 -O- 、 -S- 、 -C(=O)- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、 -NH- 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 -CH=CH- 和 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 、和通过连接其中的两种或多种形成的基团的二价连接基团。 -NH- 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 和 -CH=CH- 中的氢原子可以被任意其它取代基代替。取代基的实例有卤原子、氰基、硝基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤原子取代的烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 2-6 个碳原子的酰基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 2-6 个碳原子的酰氧基、具有 2-6 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-6 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-6 个碳原子的酰氨基。尤其优选卤原子、和具有 1-6 个碳原子的烷基。取代有取代基的基团改善了式 (IV) 的化合物在溶剂中的溶解度, 并因此组合物能够容易地制成涂布液。

[0158] 在该式中, L^{23} 优选是选自 -O- 、 -C(=O)- 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 -CH=CH- 和 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 、和通过连接其中的两种或多种形成的基团的连接基团。 L^{23} 优选具有 1-20 个碳原子, 更优选 2-14 个碳原子。优选地, L^{23} 具有 1-16 个 $(\text{-CH}_2\text{-})$, 更优选具有 2-12 个 $(\text{-CH}_2\text{-})$ 。

[0159] 在该式中, Q^1 代表可聚合基团或氢原子。当该液晶化合物用于制备不需要通过加热改变延迟的光学膜例如光学补偿膜时, Q^1 优选是可聚合基团。该基团的聚合反应优选是加聚反应 (包括裂环聚合) 或缩聚反应。换句话说, 该可聚合基团优选具有能够加聚反应或缩聚反应的官能团。下面示出了可聚合基团的实例。

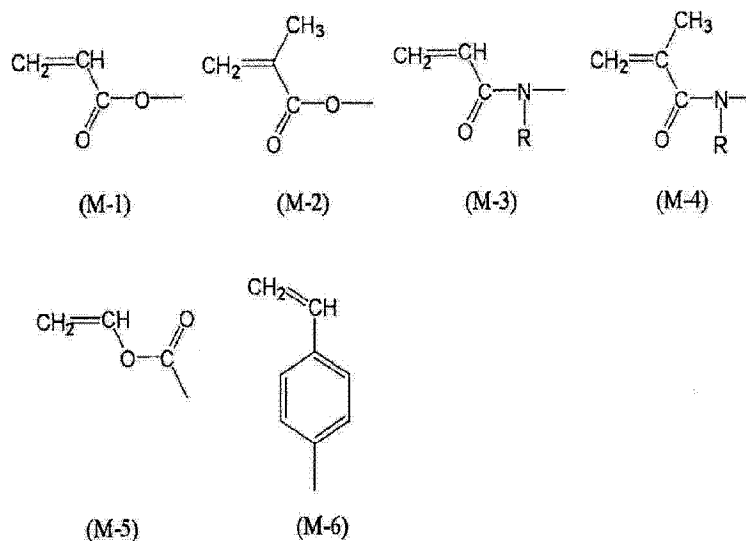
[0160]



[0161] 更优选地,该可聚合基团是加聚反应的官能团。这类可聚合基团优选是可聚合的烯键式不饱和基团或可裂环聚合基团。

[0162] 该聚合烯键式不饱和基团的实例有下面的 (M-1) ~ (M-6) :

[0163]



[0164] 在式 (M-3) 和 (M-4) 中, R 代表氢原子或烷基。R 优选是氢原子或甲基。

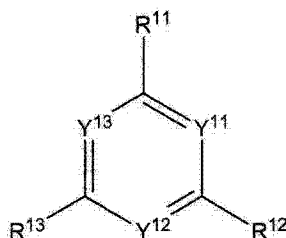
[0165] 式 (M-1) ~ (M-6) 中, 优选式 (M-1) 和 (M-2), 并且更优选式 (M-1)。

[0166] 可裂环聚合基团优选是环状醚基, 或者更优选环氧基或氧杂环丁烷基。

[0167] 式 (IV) 代表的化合物中,更优选式 (IV') 代表的化合物。

[0168]

(IV')

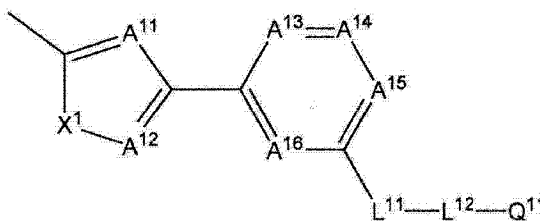


[0169] 在式 (DIV) 中, Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 各自独立地代表次甲基或氮原子。优选地, Y^{11} 、 Y^{12} 和 Y^{13} 都是次甲基,更优选未取代的次甲基。

[0170] 在该式中, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地代表下式 (IV' -A)、(IV' -B) 或 (IV' -C) 所代表的下列式子。当需要双折射的小波长色散时,优选地, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自代表下式 (IV' -A) 或 (IV' -C),更优选下式 (IV' -A)。优选地, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同 ($R^{11}=R^{12}=R^{13}$)。

[0171]

(IV' -A)



[0172] 在式 (VI' -A) 中, A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 和 A^{16} 各自独立地代表次甲基或氮原子。

[0173] 优选地, A^{11} 和 A^{12} 中至少一个是氮原子;更优选两个都是氮原子。

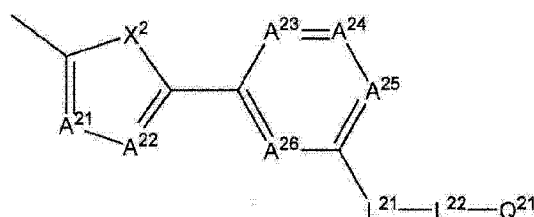
[0174] 优选地, A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 和 A^{16} 中至少三个是次甲基;更优选地,它们都是次甲基。更优选是未取代的次甲基。

[0175] A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 或 A^{16} 所代表的次甲基可以具有的取代基的实例 有卤原子 (氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、具有 1-16 个碳原子的烷基、具有 2-16 个碳原子的烯基、具有 2-16 个碳原子的炔基、具有 1-16 个碳原子的经卤素取代的烷基、具有 1-16 个碳原子的烷氧基、具有 2-16 个碳原子的酰基、具有 1-16 个碳原子的烷硫基、具有 2-16 个碳原子的酰氧基、具有 2-16 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-16 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-16 个碳原子的酰氨基。其中,优选卤原子、氰基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤素取代的烷基;更优选卤原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的经卤素取代的烷基;甚至更优选卤原子、具有 1-3 个碳原子的烷基、三氟甲基。

[0176] 在该式中, X^1 代表氧原子、硫原子、亚甲基或亚氨基,但是优选是氧原子。

[0177]

(IV' -B)



[0178] 在式 (IV' -B) 中, A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} 和 A^{26} 各自独立地代表次甲基或氮原子。

[0179] 优选地, A^{21} 或 A^{22} 中至少一个是氮原子;更优选两个都是氮原子。

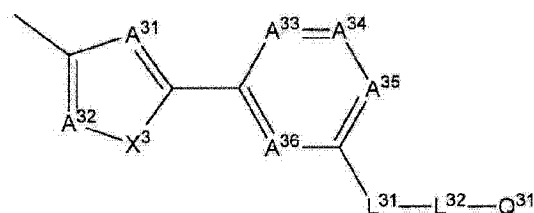
[0180] 优选地, A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} 和 A^{26} 中至少三个是次甲基;更优选地, 它们都是次甲基。

[0181] A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} 或 A^{26} 所代表的次甲基可以具有的取代基的实例有卤原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、具有 1-16 个碳原子的烷基、具有 2-16 个碳原子的烯基、具有 2-16 个碳原子的炔基、具有 1-16 个碳原子的经卤素取代的烷基、具有 1-16 个碳原子的烷氧基、具有 2-16 个碳原子的酰基、具有 1-16 个碳原子的烷硫基、具有 2-16 个碳原子的酰氧基、具有 2-16 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-16 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-16 个碳原子的酰氨基。其中, 优选卤原子、氰基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤素取代的烷基;更优选卤原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的经卤素取代的烷基;甚至更优选卤原子、具有 1-3 个碳原子的烷基、三氟甲基。

[0182] 在该式中, X^2 代表氧原子、硫原子、亚甲基或亚氨基, 但是优选是氧原子。

[0183]

(IV' -C)



[0184] 在式 (IV' -C) 中, A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} 和 A^{36} 各自独立地代表次甲基或氮原子。

[0185] 优选地, A^{31} 或 A^{32} 中至少一个是氮原子;更优选两个都是氮原子。

[0186] 优选地, A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} 和 A^{36} 中至少三个是次甲基;更优选地, 它们都是次甲基。

[0187] 当 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} 和 A^{36} 是次甲基时, 次甲基的氢原子可以用取代基代替。该次甲基可以具有的取代基的实例有卤原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氰基、硝基、具有 1-16 个碳原子的烷基、具有 2-16 个碳原子的烯基、具有 2-16 个碳原子的炔基、具有 1-16 个碳原子的经卤素取代的烷基、具有 1-16 个碳原子的烷氧基、具有 2-16 个碳原子的酰基、具有 1-16 个碳原子的烷硫基、具有 2-16 个碳原子的酰氧基、具有 2-16 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-16 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-16 个碳原子的酰氨基。其中, 优选卤原子、氰基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤素取代的烷基;更优选卤原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的经卤素取代的烷基;

甚至更优选卤原子、具有 1-3 个碳原子的烷基、三氟甲基。

[0188] 在该式中, X^3 代表氧原子、硫原子、亚甲基或亚氨基,但是优选是氧原子。

[0189] 式 (IV'-A) 中的 L^{11} 、式 (IV'-B) 中的 L^{21} 和式 (IV'-C) 中的 L^{31} 各自独立地代表 -O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-、-CH=CH- 或 -C≡C-; 优选 -O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-CH₂-、-CH=CH- 或 -C≡C-; 更优选 -O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O- 或 -C≡C-。考虑到双折射的小波长色散, 式 (VI'-A) 中的 L^{11} 尤其优选是 O-、-CO-O- 或 -C≡C-; 其中, 更优选 -CO-O-, 这是由于可以在加高温度下形成盘状向列相。当上述基团具有氢原子时, 该氢原子可以用取代基代替。取代基的优选实例有卤原子、氰基、硝基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤原子取代的烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 2-6 个碳原子的酰基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 2-6 个碳原子的酰氧基、具有 2-6 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-6 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-6 个碳原子的酰氨基。尤其优选卤原子、和具有 1-6 个碳原子的烷基。

[0190] 式 (IV'-A) 中的 L^{12} 、式 (IV'-B) 中的 L^{22} 和式 (IV'-C) 中的 L^{32} 各自独立地代表选自 -O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH- 和 -C≡C-、和通过连接其中的两种或多种形成的基团的二价连接基团。-NH-、-CH₂- 和 -CH=CH- 中的氢原子可以用取代基代替。取代基的优选实例有卤原子、氰基、硝基、羟基、羧基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 1-6 个碳原子的经卤原子取代的烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 2-6 个碳原子的酰基、具有 1-6 个碳原子的烷硫基、具有 2-6 个碳原子的酰氧基、具有 2-6 个碳原子的烷氧基羰基、氨基甲酰基、具有 2-6 个碳原子的经烷基取代的氨基甲酰基、和具有 2-6 个碳原子的酰氨基。更优选卤原子、羟基和具有 1-6 个碳原子的烷基; 和尤其优选卤原子、甲基和乙基。

[0191] 优选地, L^{12} 、 L^{22} 和 L^{32} 各自独立地代表选自 -O-、-C(=O)-、-CH₂-、-CH=CH- 和 -C≡C-、和通过连接其中的两种或多种形成的基团的二价连接基团。

[0192] 优选地, L^{12} 、 L^{22} 和 L^{32} 各自独立地具有 1-20 个碳原子, 更优选 2-14 个碳原子。优选地, L^{12} 、 L^{22} 和 L^{32} 各自独立地具有 1-16 个 (-CH₂-), 更优选具有 2-12 个 (-CH₂-)。

[0193] 构成 L^{12} 、 L^{22} 或 L^{32} 的碳原子的数量既可以影响液晶相变温度又可以影响化合物的溶解度。通常, 碳原子数多的化合物具有较低的相变温度, 在该温度下发生从盘状向列相 (Nd 相) 向各向同性液体转变的相变。而且, 通常, 碳原子数较大的化合物在溶剂中的溶解度得到较大改善。

[0194] 式 (IV'-A) 中的 Q^{11} 、式 (IV'-B) 中的 Q^{21} 和式 (IV'-C) 中的 Q^{31} 各自独立地代表可聚合基团或氢原子。优选地, Q^{11} 、 Q^{21} 和 Q^{31} 各自代表可聚合基团。该基团的聚合反应优选是加聚反应 (包括裂环聚合) 或缩聚反应。换句话说, 聚合基团优选具有能够加聚反应或缩聚反应的官能团。可聚合基团的实例与上面所列的相同。

[0195] 式 (IV) 代表的化合物的实例包括 JP-A-2006-76992 第 0052 栏中所述的以“化合物 13”-“化合物 43”列出的化合物; 和 JP-A-2007-2220 第 0040-0063 栏中所述的以“化合物 13”-“化合物 36”列出的化合物。

[0196] 这些化合物可以根据任意方法制得。例如, 这些化合物可以按照 JP-A-2007-2220 第 0064-0070 栏中所述的方法制得。

[0197] 用于本发明的液晶化合物呈现的液晶相包括柱状相和盘状向列相 (ND 相)。这些液晶相中, 优选具有良好单畴性能的盘状向列相 (ND 相)。

[0198] 盘状液晶化合物中,优选在温度 20℃ -300℃ 下形成液晶相的化合物。更优选在温度 40℃ -280℃ 下形成液晶相的化合物,并且甚至更优选在温度 60℃ -250℃ 下形成液晶相的化合物。在温度 20℃ -300℃ 下形成液晶相的化合物包括形成液晶相的温度范围在于包含 20℃ (例如温度范围是 10℃ -22℃) 的任意化合物,并且也包括形成液晶相的温度范围在于包含 300℃ (例如,温度范围是 298℃ -310℃) 的任意化合物。同样也适用于温度范围 40℃ -280℃ 和 60℃ -250℃。

[0199] 具有多个芳香环的式 (IV) 代表的盘状液晶可以与后面所述的吡啶~~衍~~或咪唑~~衍~~化合物经分子间 $\pi-\pi$ 相互作用来相互作用,这样可以增加该盘状液晶在与取向层临近的区域的倾斜角。特别是,其中多个芳香环或杂环经直接键彼此相连的式 (IV') 代表的盘状液晶可以保持其分子的线性,这是由于该键的自由旋转会受到连接基团的强烈限制。因此,具有多个芳香环的式 (IV') 代表的盘状液晶可以与吡啶~~衍~~或咪唑~~衍~~化合物经较强的分子间 $\pi-\pi$ 相互作用来相互作用,这样可以更显著地增加盘状液晶在取向层附近区域的倾斜角,从而实现垂直取向。

[0200] 按照使用任意棒状液晶化合物的实施方案,优选棒状液晶水平取向。应理解的是本说明书中的术语“水平取向”是指液晶分子的长轴方向与层面平行,其中严格平行不总是必需的;并且在本说明书中是指液晶分子的长轴的平均方向相对该水平面的倾斜角小于 10°。倾斜角优选是 0-5°,更优选 0-3°,甚至更优选 0-2°,或者最优选 0-1°。

[0201] 组合物优选含有能够促进液晶水平取向的添加剂,并且该添加剂的实例包括 JP-A-2009-223001 第 0055-0063 栏所述的那些。

[0202] 根据使用任意盘状液晶化合物的实施方案,优选盘状液晶垂直取向。应理解的是本说明书中的术语“垂直取向”是指盘状液晶的盘状面与层面垂直,其中严格垂直不总是必需的;并且本说明书中是指液晶分子相对水平面的倾斜角等于或大于 70°。倾斜角优选是 85-90°,更优选 87-90°,甚至更优选 88-90°,或者最优选 89-90°。

[0203] 组合物优选含有能够促进垂直取向的添加剂,并且该添加剂的实例如上所述。

[0204] θ_1 ,是在光学各向异性膜表面的倾斜角(在光学各向异性膜内盘状或棒状液晶分子的物理对称轴与该层的界面之间的角度),和 θ_2 ,是光学各向异性薄膜膜另一面上的倾斜角,对它们的精确且直接的测定是很难的。因此,在本说明书中,如下计算 θ_1 和 θ_2 :该方法不能精确表示实际对齐取向状态,但是可以有助于表示光学薄膜膜的一些光学特性的相对关系。

[0205] 在该方法中,为了便于计算假定下面两点,并测定在光学各向异性膜的两个界面处的倾斜角。

[0206] 1. 假定光学各向异性膜是多层结构,包括含有一种或多种盘状或棒状化合物的层。还假定构成该结构的最小单元层(假定液晶化合物分子的倾斜角在层内是均匀的)是光学单轴层。

[0207] 2. 假定每层的倾斜角为光学各向异性层的厚度方向的线性函数而单一变化。

[0208] 具体计算方法如下:

[0209] (1) 在面内,其中每层的倾斜角作为光学各向异性膜的厚度方向的线性函数单一变化,施加到光学各向异性膜上的光的入射角变化,并在 3 个或更多角度下测定延迟。为了简化该测定和计算,理想地在相对于与光学各向异性膜的法线方向为 0° 角的三个角

度 -40° 、 0° 和 $+40^{\circ}$ 下测定延迟。为了测定,例如,使用 KOBRA-21ADH 和 KOBRA-WR(由 Oji Scientific Instruments 制造),和透射椭圆仪 AEP-100(由 Shimadzu 制造)、M150 和 M520(由 Nippon Bunko 制造)和 ABR10A(由 Uniopito 制造)。

[0210] (2) 在以上模型中,每层对法线光的折射率用 n_0 表示;其非法线光的折射率用 n_e 表示(所有层中的 n_e 和 n_0 都相同);并且多层结构的整个厚度用 d 表示。假定每层的倾斜方向和该层的单轴光轴方向相同,将光学各向异性层一面的倾斜角 θ_1 和其另一面的倾斜角 θ_2 调整为变量以便光学各向异性层的延迟的角度依赖性的计算数据能够与其实测数据相同,并由此计算 θ_1 和 θ_2 。

[0211] 其中, n_0 和 n_e 可以是文献和目录中已知的。当它们未知时, 可以用 Abbe' s 折射计测定。光学各向异性膜的厚度可以用光学干涉厚度计测定或者在显示通过扫描电子显微镜拍摄的层的横截面的照片上测定。

[0212] [鎗 盐化合物 (在取向层中控制取向的试剂)]

[0213] 根据本发明,优选加入任意𬞟盐化合物来实现具有可聚合基团的液晶化合物(或者特别是,具有可聚合基团的盘状液晶)的垂直取向。𬞟盐可以位于取向层界面,并且可以起增加液晶分子在取向层附近区域的倾斜角的作用。

[0214] 作为盐化合物, 优选式 (1) 代表的化合物。

[0215] 式 (1)

[0216] $Z-(Y-L)_nCy^+ \cdot X^-$

[0217] 在该式中, Cy 代表 5-元或 6-元环状碳基团; L、Y、Z 和 X 的定义与后面所述的式 (2a) 或 (2b) 中的 L^{23} 、 L^{24} 、 Y^{22} 、 Y^{23} 、 Z^{21} 和 X 的相同, 并且这些优选实例与它们在式 (2a) 或 (2b) 中的相同; 且 n 代表等于或大于 2 的整数。

[0218] 5-元或6-元杂环基团(Cy)优选是吡唑杂环、咪唑杂环、三唑杂环、四唑杂环、吡啶杂环、嘧啶杂环或三嗪杂环,或者更优选咪唑杂环或吡啶杂环。

[0219] 5- 或 6- 元杂基团 (Cy) 优选具有与取向层的材料的基团亲和力。优选地, 杂盐化合物在温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 下与取向层的材料的亲和力高, 并且所述杂盐化合物在温度 $T_2^{\circ}\text{C}$ 下与取向层的材料的亲和力低。在温度范围 (室温至 150°C) 内氢键既可以变成键合状态也可以变成非键合状态, 其中可以使液晶取向, 并因此, 优选使用因氢键而存在的亲和力。然而, 本发明并不限于使用因氢键而存在的亲和力的实施方案。

[0220] 例如,根据使用聚乙烯醇作为取向层的材料的实施方案,盐优选具有能够形成氢键的基团以与聚乙烯醇的羟基形成氢键。已报道了氢键合的理论解释,例如,在 Journal of American Chemical Society, vol. 99, 第 1316-1332 页, 1977, H. Uneyama 和 K. Morokuma 中。氢键合的具体模式列举在“Intermolecular and Surface Forces (Bunshikanryoku to Hyoumenn Chohryoku)”, Jacob Nissim Israelachvili 编写, Tamotsu Kondoh 和 Hiroyuki Ohshima 翻译成日语, McGraw-Hill Company 于 1991 年出版中所述的第 98 页的图 17 中。氢键合的实例包括 Angewante Chemistry International Edition English, col. 34, 00, 2311, 1955, G. R. Desiraju 中所述的那些。

[0221] 具有氢键合基团的 5- 元或 6- 元环状 **脒** 基团, 通过与聚乙烯醇的氢键合以及 **脒** 基团的亲和力效果一起, 可以增加在取向层界面处的定位并促进相对于聚乙烯醇主链的垂直取向。氢键合基团的优选实例包括氨基、尿素基、磺酰氨基、酰氨基、脲基、氨基甲酸酯

基、羧基、磺基、含氮杂环基团（例如咪唑基、苯并咪唑基、吡唑基、吡啶基、1,3,5-三嗪基(triazyl)、嘧啶基、哒嗪基(pyridazyl)、醌基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、琥珀酰亚氨基、苯邻二甲酰亚氨基、马来酰亚氨基、尿嘧啶基、硫尿嘧啶基、巴比妥酸基、乙内酰脲基、马来酰肼基、靛红基和氨基巴比妥酸基)。氢键合的更优选实例包括氨基和吡啶基。

[0222] 例如,与其中嵌入具有能够形成氢键合的基团的氮原子的咪唑𬝓环一样,也优选其中嵌入具有能够形成氢键合的基团的任意一个或多个原子的 5-元或 6-元𬝓环。

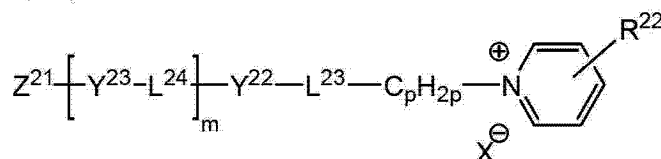
[0223] 在该式中,n 优选是 2-5 的整数,更优选 3 或 4,或者最优选 3。多个 L 和 Y 可以彼此各自相同或不同。其中 n 不小于 3 的式 (1) 代表的𬝓盐具有 3 个或更多个 5-元或 6-元环,它可以通过分子间 $\pi-\pi$ 相互作用与盘状液晶相互作用,而且特别是在聚乙烯醇取向层上,从而可以相对于聚乙烯醇主链实现正交-垂直取向。

[0224] 式 (1) 代表的𬝓盐优选选自式 (2a) 代表的吡啶𬝓化合物或式 (2b) 代表的咪唑𬝓化合物。

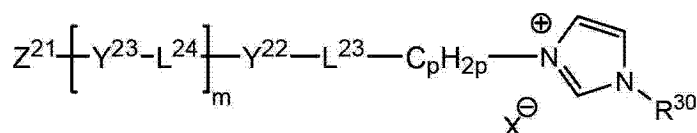
[0225] 式 (2a) 或 (2b) 代表的化合物主要可以添加到式 (I)-(IV) 中任意一个代表的盘状液晶中用于控制液晶化合物在取向层界面处的取向,并且可以具有提高盘状液晶分子在取向层界面附近区域的倾斜角的功能。

[0226]

(2a)



(2b)



[0227] 在该式中, L^{23} 和 L^{24} 分别代表二价连接基团。

[0228] L^{23} 优选是直接键、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-C $\equiv$ C-、-CH=CH-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-O-AL-O-、-O-AL-O-CO-、-O-AL-CO-O-、-CO-O-AL-O-、-CO-O-AL-O-CO-、-CO-O-AL-CO-O-、-O-CO-AL-O-、-O-CO-AL-O-CO-或-O-CO-AL-CO-O-,并且AL是 C_{1-10} 亚烷基。 L^{23} 更优选是直接键、-O-、-O-AL-O-、-O-AL-O-CO-、-O-AL-CO-O-、-CO-O-AL-O-、-CO-O-AL-O-CO-、-CO-O-AL-CO-O-、-O-CO-AL-O-、-O-CO-AL-O-CO-或-O-CO-AL-CO-O-,甚至更优选直接键或-O-,或者最优选-O-。

[0229] L^{24} 优选是直接键、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-C $\equiv$ C-、-CH=CH-、-CH=N-、-N=CH-或-N=N-,或者更优选-O-CO-或-CO-O-。如果n等于或大于2,那么多个 L^{24} 分别优选代表-O-CO-或-CO-O-。

[0230] R^{22} 代表氢原子、未取代的氨基或经取代的 C_{1-20} 氨基。

[0231] 如果 R^{22} 是经二烷基取代的氨基,那么两个烷基可以彼此相连形成含氮杂环。该含氮杂环优选是5-元或6-元环。 R^{22} 优选代表氢原子、未取代的氨基或 C_{2-12} 二烷基取代的氨基,或者甚至更优选地,氢原子、未取代的氨基或 C_{2-8} 二烷基取代的氨基。如果 R^{22} 是未取代的或经取代的氨基,那么优选吡啶𬝓的4-位经取代。

[0232] X 代表阴离子。

[0233] X 优选代表一价阴离子。阴离子的实例包括卤素离子（例如氟离子、氯离子、溴离子和碘离子）和磺酸根离子（例如甲磺酸根离子、对甲苯磺酸根离子和苯磺酸根离子）。

[0234] Y^{22} 和 Y^{23} 分别代表具有 5- 元或 6- 元环作为部分结构的二价连接基团。

[0235] 5- 元或 6- 元环可以具有至少一个取代基。优选地， Y^{22} 和 Y^{23} 中至少一个是具有至少一个取代基的 5- 元或 6- 元环作为部分结构的二价连接基团。优选地， Y^{22} 和 Y^{23} 各自独立地代表具有 6- 元环作为部分结构的二价连接基团，所述 6- 元环可以具有至少一个取代基。6- 元环包括脂环族环、芳香环（苯环）和杂环。6- 元脂环族环的实例包括环己烷环、环己烷环和环己二烯环。6- 元杂环的实例包括吡喃环、二噁烷环、二噻烷环、thiin 环、吡啶环、哌啶环、噁嗪环、吗啉环、噻嗪环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌嗪环和三嗪环。可以将其它一个或多个 6- 元或 5- 元环与该 6- 元环稠合。

[0236] 取代基的实例包括卤原子、氰基、 C_{1-12} 烷基和 C_{1-12} 烷氧基。该烷基或烷氧基可以具有至少一个 C_{2-12} 酰基或 C_{2-12} 酰氧基。取代基优选选自 C_{1-12} （更优选 C_{1-6} ，甚至更优选 C_{1-3} ）烷基。5- 元或 6- 元环可以具有两个或多个取代基。例如，如果 Y^{22} 和 Y^{23} 是苯基，那么它们可以具有 1-4 个 C_{1-12} （更优选 C_{1-6} ，或者甚至更优选 C_{1-3} ）烷基。

[0237] 在该式中，m 是 1 或 2，或者优选是 2。如果 m 是 2，那么多个 Y^{23} 和 L^{24} 可以各自彼此相同或不同。

[0238] 在该式中， Z^{21} 是选自以下基团的一价基团：卤代苯基、硝基取代的苯基、氰基取代的苯基、经 C_{1-10} 烷基取代的苯基、经 C_{2-10} 烷氧基取代的苯基、 C_{1-12} 烷基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-12} 烷氧基、 C_{2-13} 烷氧基羰基、 C_{7-26} 芳氧基羰基和 C_{7-26} 芳基羰基氧基。

[0239] 如果 m 是 2，那么 Z^{21} 优选是氰基、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基，或者更优选 C_{4-10} 烷氧基。

[0240] 如果 m 是 1，那么 Z^{21} 优选是 C_{7-12} 烷基、 C_{7-12} 烷氧基、 C_{7-12} 经酰基取代的烷基、 C_{7-12} 经酰基取代的烷氧基、 C_{7-12} 经酰氧基取代的烷基或 C_{7-12} 经酰氧基取代的烷氧基。

[0241] 酰基用 $-CO-R$ 表示，酰氧基用 $-O-CO-R$ 表示，并且 R 代表脂族基团（包括烷基、经取代的烷基、烯基、经取代的烯基、炔基和经取代的炔基）、或芳香基团（包括芳基和经取代的芳基）。R 优选是脂族基团，或者更优选烷基或烯基。

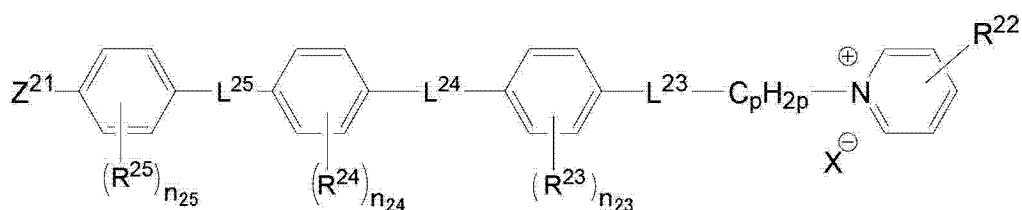
[0242] 在该式中，p 是 1-10 的整数，或者优选 1 或 2。 C_pH_{2p} 代表其中可以具有支化结构的亚烷基链。 C_pH_{2p} 优选是直链亚烷基链 $-(CH_2)_p-$ 。

[0243] 在式 (2b) 中， R^{30} 代表氢原子或 C_{1-12} （优选 C_{1-6} ，或者更优选 C_{1-3} ）烷基。

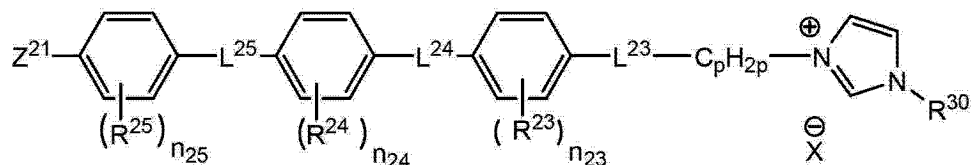
[0244] 在式 (2a) 或 (2b) 代表的化合物中，优选式 (2a') 或 (2') 代表的化合物。

[0245]

(2a')



(2b')



[0246] 在式 (2a') 或 (2b') 的符号中, 相同符号具有与式 (2) 中找到的相同的定义, 并且其优选实例与式 (2) 中的相同。优选地, L^{24} 和 L^{25} 代表 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$; 或者更优选, L^{24} 是 $-O-CO-$ 且 L^{25} 是 $-CO-O-$ 。

[0247] R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 分别代表 C_{1-12} (更优选 C_{1-6} , 或者甚至更优选 C_{1-3}) 烷基。在该式中, n_{23} 是 0-4、 n_{24} 是 1-4, 并且 n_{25} 是 0-4。优选地, n_{23} 和 n_{25} 都是 0, 并且 n_{24} 是 1-4 (更优选 1-3)。

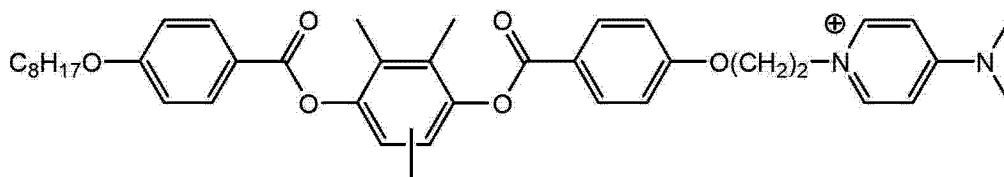
[0248] 优选地, R^{30} 代表 C_{1-12} (更优选 C_{1-6} , 或者甚至更优选 C_{1-3}) 烷基。

[0249] 式 (1) 代表的化合物的实例包括 JPA-2006-113500 第 [0058]-[0061] 栏所述的那些。

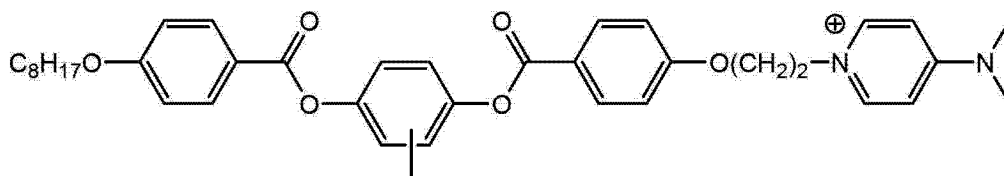
[0250] 式 (2') 代表的化合物的具体实例包括, 但不限于, 下面所示的那些。省去阴离子 (X^-) 的说明。

[0251]

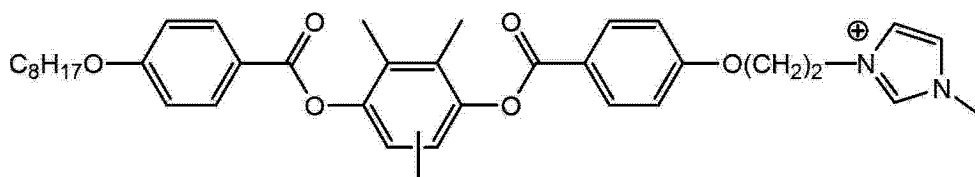
(2a-1)



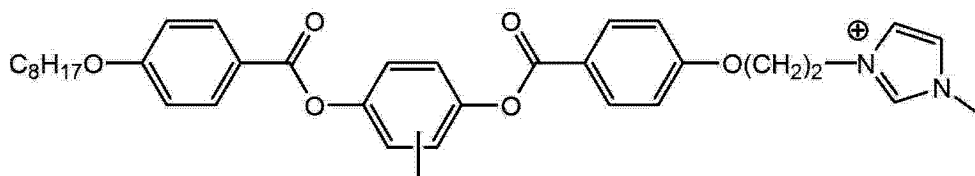
(2a-2)



(2b-1)



(2b-2)



[0252] 式 (2a) 或 (2b) 代表的化合物可以按照常规方法制得。例如,通常,可以按照其中将吡啶环进行烷基化的方法 (Menschutkin 反应) 制备吡啶盐衍生物。

[0253] 相对于液晶化合物的量,盐的量可以是不大于 5 质量%,或者优选约 0.1-约 2 质量%。

[0254] 由于吡啶盐或咪唑盐基团亲水,因此式 (2a) 或 (2b) 代表的盐可以位于亲水聚乙烯醇取向层的表面。特别是,吡啶盐基团,或者咪唑盐基团,具有为氢原子的受体的氨基 (在式 (2a) 或 (2a') 中, R^{22} 是未取代的氨基或 C_{1-20} 经取代的氨基), 可以与聚乙烯醇形成分子间氢键合,可以密集地位于取向层的表面,并且可以与吡啶盐衍生物一起相对于摩擦方向促进液晶的垂直取向,通过氢键合的作用所述吡啶盐衍生物沿与聚乙烯醇主链垂直的方向取向。具有多个芳香环的吡啶盐衍生物可以与液晶 (特别是盘状液晶) 通过强的分子间 $\pi-\pi$ 相互作用来相互作用,并且可以诱导盘状液晶在取向层临近区域垂直取向。特别是,如式 (2a') 代表的,其中亲水吡啶盐基团与疏水芳香环相连的化合物可以通过疏水性具有诱导垂直取向的作用。

[0255] 而且,在也使用式 (2a) 或 (2b) 代表的盐的实施方案中,其中液晶经取向使得其慢轴与摩擦方向平行的水平取向状态,当施加大于一定温度的加热时可以得到促进。这可能是由于与聚乙烯醇的氢键合受到加热引起的热能而破坏,盐将均匀分散,盐在取向层表面的密度降低,并且所述液晶受到摩擦取向层自身的取向控制力而取向。

[0256] [含氟代脂族基团的共聚物(在空气界面的控制取向剂)]

[0257] 含氟代脂族基团的共聚物可以加入到液晶中用于控制式(I)代表的盘状液晶在空气界面的取向,并且可以具有增加液晶分子在空气界面附近区域的倾斜角的功能。并且该共聚物也可以具有改善涂布性能例如不匀度或排斥的作用。

[0258] 可用于本发明的含氟代脂族基团的共聚物的实例包括 JP-A-2004-333852、JP-A-2004-333861、JP-A-2005-134884、JP-A-2005-179636 和 JP-A-2005-181977 中所述的那些。优选 JP-A-2005-179636 和 JP-A-2005-181977 中所述的具有氟脂族基团和至少一个选自羧基(-COOH)、磺基(-SO₃H)、磷酸氧基{-OP(=O)(OH)₂}及其任意盐的亲水基团的聚合物。

[0259] 相对于液晶化合物的量,含氟代脂族基团的共聚物小于 2 质量%,或者优选 0.1-1 质量%。

[0260] 含氟代脂族基团的共聚物因氟脂族基团的疏水作用可以位于空气界面,并且可以在空气界面提供低表面能区域,并且液晶化合物(特别是盘状液晶化合物)在该区域的倾斜角可以得到提高。而且,通过使用具有选自以下基团的亲水基团的共聚物:羧基(-COOH)、磺基(-SO₃H)、磷酸氧基{-OP(=O)(OH)₂}及其任意盐,通过共聚物的阴离子与液晶的 π 电子之间的电荷斥力可以实现液晶的垂直取向。

[0261] [溶剂]

[0262] 用于制备光学各向异性层的组合物优选制成涂布液。优选使用有机溶剂作为制备涂布液所用的溶剂。有机溶剂的实例包括酰胺类(例如,N,N-二甲基甲酰胺)、亚砷类(例如,二甲亚砷)、杂环化合物(例如,吡啶)、烃类(例如,苯、己烷)、烷基卤化物(例如,氯仿、二氯甲烷)、酯类(例如,乙酸甲酯、乙酸丁酯)、酮类(例如,丙酮、甲基乙基酮),和醚类(例如,四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷)。优选烷基卤化物和酮类。可以将两种或多种有机溶剂组合。

[0263] [聚合引发剂]

[0264] 含有具有一个或多个可聚合基团的液晶的组合物(例如涂布液)以任意取向状态取向,然后,该取向状态优选在上述 e 和 g 过程中经过其聚合反应固定。该固定优选通过加入到液晶化合物的可聚合基团之间的聚合反应进行。聚合反应的实例包括使用热聚合引发剂的热聚合反应和使用光聚合引发剂的光聚合反应,其中更优选光聚合反应。光聚合引发剂的实例包括 α -羰基化合物(美国专利 2367661 和 2367670 中所述的那些)、偶姻醚类(美国专利 2448828 中所述的那些)、 α -烃取代的芳香偶姻化合物(美国专利 2722512 中所述的那些)、多核醌化合物(美国专利 3046127 和 2951758 中所述的那些)、三芳基咪唑二聚物和 p-氨基苯基酮的组合(美国专利 3549367 中所述的那些)、吡啶和吩嗪化合物(日本特开专利公报 S60-105667 和美国专利 4239850 中所述的那些)和噻二唑化合物(美国专利 4212970 中所述的那些)。阳离子光聚合引发剂的实例包括有机铊盐、碘盐和磷酸盐,优选有机铊盐,并且尤其优选三苯基铊盐。其抗衡离子的优选实例包括六氟锑酸根和六氟磷酸根。

[0265] 相对于涂布液的固体含量,光聚合引发剂的用量优选是 0.01-20 质量%,或者更优选 0.5-5 质量%。

[0266] [增感剂]

[0267] 为了强化感光度,可以将任意增感剂与聚合引发剂一起使用。增感剂的实例包括正丁基胺、三乙胺、三正丁基膦和噻吨酮。光聚合引发剂可以与一种或多种其它光聚合引发剂组合使用。相对于涂布液的固体含量,光聚合引发剂的量优选是 0.01-20 质量%,或者更优选 0.5-5 质量%。为了进行液晶化合物的聚合反应,优选使用紫外线照射。

[0268] [其它添加剂]

[0269] 与可聚合液晶化合物一起,组合物可以含有任意一种或多种可聚合的非液晶单体。可聚合单体的优选实例包括具有乙烯基、乙烯基氧基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基的任意化合物。使用具有两个或多个可聚合基团的任意多官能单体,例如氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷丙烯酸酯,可以有助于改善耐用性,因此是优选的。相对于液晶化合物的量,非液晶可聚合单体的用量优选小于 40 质量%,或者更优选 0-20 质量%。

[0270] 光学各向异性层的厚度没有限制,并且优选 0.1-10 微米,或者更优选 0.5-5 微米。

[0271] 透明支撑体:

[0272] 本发明的光学膜具有支撑上述光学各向异性层的透明支撑体。作为透明支撑体,优选使用具有正 R_{th} 的聚合物膜。作为透明支撑体,也优选使用具有低 R_e 和低 R_{th} 的聚合物膜。

[0273] 形成可用于本发明的透明支撑体的材料包括,例如:聚碳酸酯聚合物;聚醚聚合物例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等;丙烯酸类聚合物例如聚甲基丙烯酸甲酯等;苯乙烯类聚合物例如聚苯乙烯、丙烯腈/苯乙烯共聚物(AS 树脂)等。作为可用于本发明的材料的其它实例,也可以提及的有:聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯等;聚烯烃类聚合物例如乙烯/丙烯共聚物等;氯乙烯聚合物;酰胺聚合物例如尼龙、芳香族聚酰胺类等;酰亚胺聚合物;砜聚合物;聚醚砜聚合物;聚醚醚酮聚合物;聚苯硫醚聚合物;二氯乙烯聚合物;乙烯醇聚合物;乙烯基丁缩醛聚合物;芳基化物聚合物、聚甲醛聚合物;环氧聚合物;通过混合上述聚合物制得的混合聚合物。本发明的聚合物膜可以形成紫外线可固化的或者可热固化的树脂的固化层,所述树脂例如丙烯酸、聚氨酯、丙烯酰基聚氨酯、环氧、硅酮等树脂。

[0274] 作为形成透明支撑体的材料,也优选使用热塑性降冰片烯树脂。作为热塑性降冰片烯树脂,提及的有 Nippon Zeon 的 Zeonex 和 Zeonox;JSR 的 Arton,等。

[0275] 构成透明支撑体的材料的优选实例,也包括纤维素系列聚合物(下面偶尔称之为纤维素酰化物)例如传统上用作偏振片的透明保护膜的纤维素三乙酸酯。

[0276] 作为透明支撑体的材料的实例,主要详细描述纤维素酰化物。然而,下面所述的纤维素酰化物膜的技术工艺可适用于其它聚合物膜。

[0277] 纤维素酰化物的原料纤维素包括棉绒和木浆(硬木浆、软木浆)等;并且本文可以使用由任意原料纤维素获得的任意纤维素酰化物。视情况而定,可以将不同原料纤维素混合用于本发明。原料纤维素材料例如详细描述在“Plastic Material Lecture (17), Cellulosic Resin”(Marusawa & Uda 撰写, Nikkan Kogyo Shinbun 出版, 1970), 以及描述在 Hatsumeikyokai Disclosure Bulletin No. 2001-1745, 第 7-8 页。可以将它们中所述的任意纤维素材料用于本发明,没有特别的限制。

[0278] 用于本发明的纤维素酰化物例如是,由纤维素通过酰基化其中的羟基基团制得的,其中所述用于酰基化的取代基可以是具有 2-22 个碳原子的任意酰基基团。用于本发明

的纤维素酰化物的纤维素中的羟基基团的取代度没有特别的限制。测定用于取代纤维素中羟基基团的乙酸和 / 或具有 3-22 个碳原子的脂肪酸的结合度,并且纤维素酰化物的取代度可以通过计算确定。为了测定,可以使用 ASTM D-817-91 的方法。

[0279] 在纤维素酰化物中,纤维素中羟基基团的取代度没有特别的限制,但是优选地,纤维素中羟基基团的酰基取代度是 2.50-3.00,更优选 2.75-3.00,甚至更优选 2.85-3.00。

[0280] 在乙酸和 / 或具有 3-22 个碳原子的脂肪酸内并且将要取代纤维素中的羟基基团的具有 2-22 个碳原子的酰基基团,可以含有脂族基团或芳基,并且可以是一种基团或两种或多种不同基团的混合物。例如,可以提及纤维素烷基羰基酯类、烯基羰基酯类、芳香羰基酯类、芳香烷基羰基酯类,等。它们还可以取代。这些酰基基团的优选实例包括乙酰基基团、丙酰基基团、丁酰基基团、庚酰基基团、己酰基基团、辛酰基基团、癸酰基基团、十二烷酰基基团、十三烷酰基基团、十四烷酰基基团、十六烷酰基基团、十八烷酰基基团、异丁酰基基团、叔丁酰基基团、环己烷羰基、油酰基基团、苯甲酰基基团、萘基羰基、肉桂酰基基团,等。其中,优选乙酰基基团、丙酰基基团、丁酰基基团、十二烷酰基基团、十八烷酰基基团、叔丁酰基基团、油酰基基团、苯甲酰基基团、萘基羰基、肉桂酰基基团,等;并且更优选乙酰基基团、丙酰基基团、和丁酰基基团。

[0281] 当代替上述纤维素中羟基基团的酰基取代基包括乙酰基基团、丙酰基基团和丁酰基基团中的至少两种时,取代基的总取代度优选是 2.50-3.00,这样可以降低纤维素酰化物膜的光学各向异性。更优选地,酰基取代度是 2.60-3.00,甚至更优选 2.65-3.00。或者当代替上述纤维素中羟基基团的酰基取代基仅是乙酰基基团时,取代基的总取代度优选是 2.80-2.99,这样不仅能够降低纤维素酰化物膜的光学各向异性,而且能够改善与一种或多种其它添加剂的相容性和在有机溶剂中的溶解度。更优选地,乙酰基取代度是 2.85-2.95。

[0282] 至于作为原料用于本发明的纤维素酰化物的聚合度,优选地,粘度平均聚合度是 180-700。更优选地,纤维素乙酸酯的粘度平均聚合度是 180-550,甚至更优选 180-400,甚至更优选 180-350。当该聚合度不高于预定水平时,可以防止纤维素酰化物的浓液的粘度增加太高并且可以有效地防止通过流延成膜变得困难。当聚合度不低于预定水平时,可以有效地防止形成的膜的强度降低。聚合度可以按照例如 Uda 等的极限粘度法 (Kazuo Uda, Hideo Saito, Sen' i Gakkaishi by the Society of Fiber Science and Technology, Japan, Vol. 18, No. 1, pp. 105-120, 1962) 测定。该方法详细描述在 JP-A 9-95538 中。

[0283] 优选用于本发明作为原料的纤维素酰化物的分子量分布可以通过凝胶渗透色谱法评价,并且其多分散指数 M_w/M_n (M_w : 质量平均分子量, M_n : 数均分子量) 优选较小,或者即,其分子量分布优选较窄。具体地说, M_w/M_n 的值优选是 1.0-3.0,更优选 1.0-2.0,甚至更优选 1.0-1.6。

[0284] 当除去低分子组分时,平均分子量(聚合度)会增加,但是粘度会低于常规纤维素酰化物的,并因此这种情况在此是有益的。低分子组分含量低的纤维素酰化物可以通过从按照普通方法制得的纤维素酰化物中除去低分子组分制得。该低分子组分可以通过用合适的有机溶剂洗涤纤维素酰化物而除去。当制备低分子组分的含量低的纤维素酰化物时,优选地,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在 0.5-25 质量份。当将硫酸催化剂的量控制在上述范围内时,可以制得在其分子量分布方面有益的纤维素酰化物(即,具有均匀分子量分布)。优选地,用于本发明的纤维素酰化物的水分含量是最高 2 质

量%，更优选最高 1 质量%，甚至更优选最高 0.7 质量%。一般说来，纤维素酰化物含有水，并且已知其水分含量是 2.5-5 质量%。为了控制纤维素酰化物的水分含量在上述范围内，必须将纤维素酰化物干燥，并且所述干燥方法没有特别的限制，只要经干燥的纤维素酰化物能够具有所需的水分含量。原料棉和满足上述各种特性的纤维素酰化物的制备方法详细描述在 Hatsumei Kyokai Disclosure Bulletin No. 2001-1745 (2001 年 3 月 15 日由 Hatsumei Kyokai 出版) 第 7-12 页中。

[0285] 作为纤维素酰化物膜的原料，优选使用单一纤维素酰化物或两种或多种不同类型的纤维素酰化物的混合物，其取代基、取代度、聚合度和分子量分布各自落入上述范围内。

[0286] 纤维素酰化物膜可以按照溶液流延法制得。在制备过程中可以根据其用途向纤维素酰化物溶液（浓液）中加入各种添加剂（例如，能够降低光学各向异性的化合物、波长色散特性控制剂、细粒、增塑剂、紫外线抑制剂、抗氧化剂、分离剂、光学特性控制剂，等）。添加剂可以在浓液制备过程的任意阶段加入。添加剂可以在浓液制备过程结束时加入。

[0287] 通过调整一种或多种添加剂的量，可以制备满足以下条件的纤维素酰化物膜： $0\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 10\text{nm}$ 。并且通过使用这种纤维素酰化物膜作为支撑体，可以将第一和第二延迟区的 Re 调整至范围 $110\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 165\text{nm}$ 。Re 值优选满足 $120\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 145\text{nm}$ ，或者更优选满足 $130\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 145\text{nm}$ 。

[0288] 在与后面所述的光学各向异性层的关系中，为了满足透明支撑体和光学各向异性层（ $\lambda/4$ 板）的总 Rth 满足条件 $|\text{Rth}| \leq 20\text{nm}$ 的条件，支撑体优选满足条件 $-150\text{nm} \leq \text{Rth}(630) \leq 100\text{nm}$ 。

[0289] 根据优选实施方案，纤维素酰化物膜含有至少一种能够降低光学各向异性的化合物。

[0290] 详细描述能够降低纤维素酰化物膜的光学各向异性的化合物。能够降低光学各向异性的化合物优选选自能够与纤维素酰化物充分相同并且既没有任意棒状结构也没有任意平面结构的化合物。更具体地说，如果化合物具有多个平面官能团例如芳香族基团，那么优选官能团在于面彼此不同，而不是在相同面内。

[0291] 为了制备具有低延迟的纤维素酰化物膜，该化合物，作为能够防止纤维素酰化物在膜内取向由此降低膜的光学各向异性的化合物，这里优选使用辛醇-水分配系数（ $\log P$ 值）为 0-7 的化合物。当使用 $\log P$ 值为最高 7 的化合物时，化合物更易与纤维素酰化物混溶并且可以有效地防止膜雾度和白垩化。当使用 $\log P$ 值为至少 0 的化合物时，该化合物高度亲水并因此可以更有效地防止纤维素酰化物膜的防水性降低。更优选地， $\log P$ 值是 1-6，甚至更优选 1.5-5。

[0292] 辛醇-水分配系数（ $\log P$ 值）可以按照 JIS (Japanese Industrial Standards) Z7260-107 (2000) 中所述的烧瓶浸渍法测定。替代实际测定它，可以根据计算化学法或经验法估算辛醇-水分配系数（ $\log P$ 值）。就该算法而言，优选 Crippen 的碎裂法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))、Viswanadhan 的碎裂法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989))、Broto 的碎裂法 (Eur. J. Med. Chem. — Chim. Theor., 19, 71 (1984))；并且更优选 Crippen 的碎裂法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987))。当化合物具有不同 $\log P$ 值时，根据所用测定方法或计算方法，可以优选根据 Crippen 的碎裂法判断它是否落入本发明的范围内来确定该化合物。本说明书中所述的 $\log P$ 值是按照 Crippen 的碎裂

法 (J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).) 计算的。

[0293] 能够降低光学各向异性的化合物可以有或者可以没有芳香化合物。优选地,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。只要分子量落入该范围内,化合物可以具有特定单体结构或者可以具有包括多个结合的这种单体单元的低聚物结构或聚合物结构。

[0294] 能够降低光学各向异性的化合物优选在 25℃ 下为液体或者为熔点 25-250℃ 的固体,更优选在 25℃ 下为液体或者为熔点 25-200℃ 的固体。还优选地,能够降低光学各向异性的化合物在浓液流延和纤维素酰化物成膜的干燥过程中不蒸发。

[0295] 相对于纤维素酰化物的量,能够降低光学各向异性的化合物的添加量优选是 0.01-30 质量%,更优选 1-25 质量%,或者甚至更优选 5-20 质量%。

[0296] 能够降低光学各向异性的化合物可以单独使用或者可以两种或多种不同类型的所述化合物以任意所需比例结合的混合物使用。

[0297] 能够降低光学各向异性的化合物可以在浓液制备过程中的任意时间加入,并且可以在制备浓液的步骤结束时加入。

[0298] 至于降低光学各向异性的化合物在纤维素酰化物膜中的含量,优选地,化合物在距离膜的至少一侧的表面为整个厚度的 10% 的部分中的平均含量是化合物在膜的中心部分的平均含量的 80-99%。存在于膜中的降低光学各向异性的化合物的量可以通过测定化合物在表面区域和在膜的中心区域的量、按照 JP-A 8-57879 中的红外线光谱测定法确定。

[0299] 能够降低纤维素酰化物膜的光学各向异性的化合物的具体实例描述在 JP-A 2006-199855 第 0035-0058 栏,并且可用于本发明,然而,本发明并不限于此。

[0300] 本发明的光学膜可以布置在观察侧,并且会容易受到外来光(特别是紫外线)的影响。因此,优选将任意紫外线(UV)吸收剂加入到聚合物膜等中用作透明支撑体。

[0301] 在 UV 吸收剂中,优选对波长范围为 200-400nm 的紫外线具有吸收性并且能够降低 $|Re(400)-Re(700)|$ 和 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 的值的化合物。该化合物的用量优选是 0.01-30 质量%。

[0302] 根据液晶显示设备例如 TV、笔记本电脑和移动电话,为了用较小的电流消耗提高亮度,用于液晶显示设备的光学元件要求透明度优异。从这一点来说,含有对波长范围为 200-400nm 的紫外线具有吸收性并且能够降低 $|Re(400)-Re(700)|$ 和 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 的值的化合物的纤维素酰化物,要求光谱透光率优异。在波长 380nm 下纤维素酰化物膜的光谱透光率优选不低于 45% 且不大于 95%,并且在波长 350nm 下不大于 10%。

[0303] 考虑到挥发,UV 吸收剂的分子量优选是 250-1000,更优选 260-800,甚至更优选 270-800,或者尤其优选 300-800。只要分子量落入该范围内,该化合物可以具有特定单体结构或可以具有包括多个这种单体单元相连的低聚物结构或聚合物结构。

[0304] UV 吸收剂优选在包含在纤维素酰化物膜的制备过程中的浓液流延步骤或浓液干燥步骤期间不挥发。

[0305] 纤维素酰化物膜的 UV 吸收剂的实例包括 JPA-2006-199855 第 0059-0135 栏中所述的那些。

[0306] 优选地,细粒作为消光剂添加到纤维素酰化物膜中。用于本发明的细粒包括二氧

化硅（硅石）、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、碳酸钙、滑石、粘土、烧结高岭土、烧结硅酸钙、硅酸钙水合物、硅酸铝、硅酸镁和磷酸钙。这些细粒中，由于含硅的细粒可以降低膜的雾度，因此优选含硅的细粒，并且更优选二氧化硅。优选地，用于本发明的二氧化硅的细粒的初始平均粒径不大于 20nm 并且表观比重为至少 70g/l。更优选初始粒子的平均粒径为 5-16nm 的那些，这是由于用它们能够降低膜的雾度。表观比重优选是 90-200g/l 或更大，更优选 100-200g/l 或更大。只要具有较大表观比重，那么这些粒子可以形成高浓度的分散液，并且由于它们能够降低膜的雾度且能够改进它们的聚集体，因此优选它们。

[0307] 细粒通常形成平均粒径为 0.1-3.0 μm 的次级粒子，并且所述细粒可以它们的初始粒子的聚集体存在于膜内，因此在膜表面形成大小为 0.1-3.0 μm 的细小凹凸。次级平均粒径优选是 0.2 μm ~ 1.5 μm ，更优选 0.4 μm ~ 1.2 μm ，甚至更优选 0.6 μm ~ 1.1 μm 。本发明所述的初级或次级粒径是指通过用扫描电子显微镜观察膜内粒子并测定在粒子周围画线的圆的直径确定的粒径。以这种方式分析并测定 200 个不同位置的不同粒子，并且它们的平均值是平均粒径。

[0308] 就二氧化硅的细粒而言，例如，本发明可以使用商业产品 AEROSILR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（都得自 Nippon Aerosil）。氧化锆的细粒可以例如 AEROSIL R976 和 R811（都得自 Nippon Aerosil）商购获得，并且它们都可用于本发明。

[0309] 其中，尤其优选 AEROSIL200V 和 AEROSILR972V，这是由于它们是初始平均粒径最高为 20nm 并且表观比重为至少 70g/l 的二氧化硅细粒，并且它们对降低光学膜的摩擦系数特别有效，同时保持膜的雾度低。

[0310] 在本发明中，为了获得含有次级平均粒径小的粒子的纤维素酰化物膜，可以使用粒子的分散液。可以提及各种方法制备粒子分散液。例如，可以使用包括以下步骤的方法：预先制备粒子在溶剂中的微粒分散液，将所述微粒分散液与少量已单独制成溶液的纤维素酰化物溶液一起搅拌，然后将该溶液与主要纤维素酰化物浓液溶液混合。

[0311] 优选这种制备方法是因为能够真正分散微粒二氧化硅并因此难以再聚集。除了这种方法之外，还可以使用包括以下步骤的方法：将一溶液与少量纤维素酯搅拌制得溶液，用分散机将该溶液与微粒物料分散制得其中加入有粒子的溶液，然后使用在线混合器将加入有粒子的溶液与浓液溶液充分混合。这些方法没有特别的限制，只要二氧化硅细粒与溶剂混合形成分散液，二氧化硅的浓度优选是 5-30 质量%，更优选 10-25 质量%，甚至更优选 15-20 质量%。优选浓度较高的分散液，这是由于用它能够降低膜的雾度并能够使其聚集体优化。具体地说，当将相同量的浓度较高的分散液加入到膜中时，膜可以具有较低的雾度。消光剂在最终纤维素酰化物浓液中的浓度优选是 0.01-1.0g/m³，更优选 0.03-0.3g/m³，或者甚至更优选 0.08-0.16g/m³。

[0312] 所用低级醇优选是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇。除低级醇之外的溶剂没有限制，并且也可以使用可用于纤维素酰化物成膜时能够使用的溶剂。

[0313] 根据其应用，在纤维素酰化物膜中可以加入除了降低光学各向异性的化合物之外的任意一种或多种添加剂（例如，增塑剂、紫外线抑制剂、抗降解剂、脱膜剂、红外线吸收剂）或 UV 吸收剂，并且所述添加剂可以选自固体或油材料。即，这些添加剂在熔点或沸点方面没有限制。例如，可以分别使用熔点不高于 20℃ 和不低于 20℃ 的 UV 吸收剂的任意混

合物,并且可以使用 JP-A-2001-151901 中所述的增塑剂的任意混合物。红外线吸收剂的实例描述在 JP-A-2001-194522。这些添加剂可以在浓液制备步骤期间的任意时间加入,并且优选在浓液制备步骤结束时加入。而且,添加剂的量没有限制,只要该添加剂可以起到其自身的作用。在纤维素酰化物膜具有多层结构的实施方案中,在不同层之间的添加剂的类型或量可以不同。其技术已知如 JP-A-2001-151902 中所述。技术的细节描述在 Hatsumei Kyokai Disclosure Bulletin No. 2001-1745 (2001 年 3 月 15 日由 Hatsumei Kyokai 出版) 第 16-22 页。

[0314] 在实施例所示的纤维素酰化物膜中可以添加或者不添加增塑剂。一些能够降低光学各向异性的化合物也可以起增塑剂的作用;并因此,在含有任意这些化合物的膜中可以不加增塑剂。

[0315] 纤维素酰化物膜优选按照任意溶液成膜法用纤维素酰化物溶液制备。用于制备纤维素酰化物溶液的溶解方法没有限制,该溶解可以在室温下进行,或者可以进行低温溶解法、高温溶解法或其组合。至于纤维素酰化物溶液的制备步骤、溶液的浓缩步骤以及溶解步骤和过滤步骤,其细节描述在 Hatsumei Kyokai Disclosure Bulletin No. 2001-1745 (2001 年 3 月 15 日由 Hatsumei Kyokai 出版) 第 22-25 页,优选将其用于本发明。

[0316] 纤维素酰化物溶液的浓液-透明度优选等于或大于 85%。它更优选等于或大于 88%,或者甚至更优选等于或大于 90%。根据本发明,优选将添加剂溶解在纤维素酰化物溶液中。浓液-透明度的具体计算方法如下。将一 1cm²玻璃比色皿中填充纤维素酰化物浓液,并用分光计(例如,UV-3150,购自 Shimazu)测定 550nm 下的吸光度。至于仅使用溶剂,测定其在 550nm 下的吸光度作为空白,并以纤维素酰化物溶液的吸光度与空白的吸光度之比计算浓液-透明度。

[0317] 可以通过常规溶液流延成膜的方法使用常规用于溶液流延成膜的设备制备纤维素酰化物膜。将溶解机器(罐)中制得的浓液(纤维素酰化物溶液)一次性地贮藏在贮存罐中,并在消除该浓液中含有的泡沫之后,对浓液进行最终的制备。然后将浓液从浓液出口倒出,并经过例如能够加入浓液的恒压齿轮泵根据转速以恒定流速高精度地加入到压模中;在流延段将浓液从压模喷嘴(裂缝)均匀流延到以环状方式连续运转的金属支撑体上;并在一个周期金属支撑体基本上为圆形的剥离点,将半干浓液膜(也称作料板)从金属支撑体上剥离下来。用拉幅机夹住所得料板两端并在保持宽度下边运输边干燥。接着,在干燥器中将所得膜用一组辊机械运输至停止干燥,然后用卷起机以卷状卷起至预定长度。拉幅机和一组辊的干燥器的组合随目的不同而不同。在为本发明的纤维素酰化物膜的主要应用的液晶显示设备的光学元件的功能保护膜成膜用的溶液流延成膜过程中,除了溶液流延成膜设备之外,经常加入涂布设备以便在膜表面上涂布并形成涂布层例如胶层、防静电层、防光晕层和保护层(涂布工艺)。它们详细描述在 Journal of Technical Disclosure, No. 2001-1745, 第 25-30 页,由 Japan Institute of Invention and Innovation 发表于 2001 年 3 月 15 日,并分成流延(包括共流延)、金属支撑体、干燥、脱模(剥离)等。它们可优选用于本发明。

[0318] 纤维素酰化物膜的厚度优选是 10-120 微米,更优选 20-100 微米,或者甚至更优选 30-90 微米。

[0319] 用作透明支撑体的聚合物膜的材料：

[0320] 下面详细描述用作本发明的透明支撑体的聚合物膜的优选性能。

[0321] <Re 和 Rth>

[0322] 本说明书中, $\text{Re}(\lambda)$ 和 $\text{Rth}(\lambda)$ 分别是在波长 λ 下的面内延迟 (nm) 和沿厚度方向的延迟 (nm)。 $\text{Re}(\lambda)$ 是通过在膜的法线方向对膜施加波长 λ nm 的光, 用 KOBRA 21ADH 或 WR (购自 Oji Scientific Instruments) 测定的。测定波长的选择可以根据波长选择性滤光器的手动更换进行或者根据程序更换测定值进行。

[0323] 当待分析的膜用单轴或双轴折射率椭球表示时, 如下计算膜的 $\text{Rth}(\lambda)$ 。

[0324] 基于 6 个 $\text{Re}(\lambda)$ 值、假定平均折射率值、和将膜厚度值输入的值通过 KOBRA 21ADH 或 WR 计算 $\text{Rth}(\lambda)$, 这 6 个 $\text{Re}(\lambda)$ 值是使用由 KOBRA 21ADH 确定的面内慢轴作为倾斜轴 (旋转轴; 如果膜没有面内慢轴就以任意面内方向定义) 相对于样品膜的法线方向以 10° 梯度旋转从 0° 到 50° 确定的 6 个方向入射波长 λ nm 的光测定的。

[0325] 在以上内容中, 围绕相对于法线方向的面内慢轴作为旋转轴, 向当待分析的膜具有在某一倾斜角下延迟值为零的方向时, 以倾斜角大于赋予零延迟的倾斜角的延迟值变为负数, 然后用 KOBRA 21ADH 或 WR 计算膜的 $\text{Rth}(\lambda)$ 。

[0326] 围绕慢轴作为膜的倾斜角 (旋转角) (当膜没有慢轴时, 其旋转轴可以是膜的任意面内方向), 以任意所需的两个倾斜方向测定延迟值, 并基于该数据、和平均折射率的估计值和输入的膜厚度值, 可以按照式 (11) 和 (12) 计算 Rth ：

[0327] (11)

[0328]

$$\text{Re}(\theta) = \left[n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\{n_y \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2 + \{n_z \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))}$$

[0329] $\text{Re}(\theta)$ 代表从法线方向以角度 θ 倾斜的方向上的延迟值; n_x 代表面内慢轴方向的折射率; n_y 代表与 n_x 垂直的面内方向的折射率; 且 n_z 代表与 n_x 和 n_y 垂直的方向上的折射率。并且“d”是膜厚度。

[0330] (12): $\text{Rth} = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$

[0331] 在该式中, n_x 代表面内慢轴方向的折射率; n_y 代表与 n_x 垂直的面内方向的折射率; 且 n_z 代表与 n_x 和 n_y 垂直的方向的折射率。并且“d”是膜厚度。

[0332] 当待分析的膜不用单轴或双轴折射率椭球表示时, 或者即, 当膜没有光轴时, 可以如下计算膜的 $\text{Rth}(\lambda)$ ：

[0333] 围绕慢轴 (由 KOBRA 21ADH 或 WR 判断) 作为面内倾斜轴 (旋转轴), 相对于膜的法线方向以 10° 的间隔从 -50° 上升到 $+50^\circ$ 度, 在共计 11 个点用以倾斜方向施加的波长为 λ nm 的光, 测定膜的 $\text{Re}(\lambda)$; 并基于由此测定的延迟值、平均折射率的估计值和输入的膜厚度值, 可以通过 KOBRA21ADH 或 WR 计算膜的 $\text{Rth}(\lambda)$ 。

[0334] 在上述测定中, 平均折射率的假定值可以从 Polymer Handbook (John Wiley & Sons, Inc.) 中各种光学膜的目录中所列的值获得。平均折射率未知的那些膜可以使用 Abbe 折射计测定。下面列出了一些主要光学膜的平均折射率：

[0335] 纤维素酰化物 (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) 和聚苯乙烯 (1.59)。通过输入这些平均折射率的假定值和膜厚度, KOBRA 21ADH 或 WR 计算 n_x 、 n_y 和 n_z 。基于由此计算的 n_x 、 n_y 和 n_z , 进一步计算 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

[0336] 用作透明支撑体的一个聚合物膜的实例是 R_e 为 0-10nm 且 R_{th} 的绝对值为不大于 20nm 的低延迟膜。

[0337] < 湿度膨胀系数 >

[0338] 聚合物膜的湿度膨胀系数可以根据与热膨胀系数的组合确定, 优选是 $3.0 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6} / \%RH$, 更优选是 $4.0 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6} / \%RH$, 甚至更优选 $5.0 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6} / \%RH$, 或者最优选 $5.0 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} / \%RH$ 。

[0339] 热膨胀系数可以根据“ISO11359-2”如下测定。将膜样品从室温加热到 $80^\circ C$, 然后冷却至温度 $60^\circ C - 50^\circ C$ 。基于冷却期间膜样品长度的斜率计算该系数。

[0340] 为了测定湿度膨胀系数, 将长度 (它是测定方向) 为 25cm 且宽度为 5cm 的膜样品由长膜中沿长的方向切割, 使得具有最大弹性模量的方向是长的方向。在膜样品中打间隔为 20cm 的针孔, 并将膜样品在环境 $25^\circ C$ 和 10%RH 中静置 24 小时, 然后用销规测定孔的间距 (测定值 L_0)。接下来, 将膜样品在环境 $25^\circ C$ 和 80%RH 中静置 24 小时, 然后用销规测定孔的间距 (测定值 L_1)。基于这些测定值按照下式计算膜样品的湿度膨胀系数 ($\%RH$)。

[0341] 湿度膨胀系数 = $\{(L_1 - L_0) / L_0\} / (R_1 - R_0)$

[0342] < 弹性模量 >

[0343] 聚合物膜的弹性模量没有限制, 优选是 1-50GPa, 更优选 5-50GPa, 或者甚至更优选 7-20GPa。可以通过选择聚合物的种类、添加剂的种类或量或者拉伸处理将弹性模量调整至优选范围。

[0344] 如下测定弹性模量。制得长 150mm 且宽 10mm 的膜样品, 并将其在环境 $25^\circ C$ 和 60%RH 中静置 24 小时, 然后在如下条件下根据标准“ISO527-3:1995”进行测定: 初始样品长度是 100mm 和拉伸率是 10mm/min。基于应力-应变曲线的初始斜率, 计算拉伸弹性模量, 它是本说明书中的弹性模量。通常, 弹性模量可以随该方向是膜的纵向方向还是宽度方向而变化, 并在本说明书中, 弹性模量定义为对沿具有最大值的方向制得的样品测定的值。如果沿具有最大声波速率的方向的弹性模量定义为 E_1 并将沿与该方向垂直的方向的弹性模量定义为 E_2 , 那么为了保持膜的柔性并减少膜的尺寸变化, 其比例 (E_1/E_2) 优选是 1.1-5.0, 或者更优选 1.5-3.0。

[0345] 根据本发明, 如下获得具有最大声波速率的方向。将待分析的膜在 $25^\circ C$ 和相对湿度 60% 的环境下调理 24 小时, 然后使用取向分析器 (SST-2500, 购自 Nomura Shoji), 获得具有最大声波速率的方向作为具有传输超声脉冲的纵波的最大速率的方向。

[0346] < 总透光率或雾度 >

[0347] 根据本发明, 将样品在 $25^\circ C$ 和相对湿度 60% 下调理 24 小时, 然后使用雾度仪 (NDH 2000, 购自 Nippon Denshoku), 测定雾度和总透光率的值。

[0348] 考虑到从光源发出的光的效率并降低面板的电流消耗, 更优选总透光率较高的聚合物膜。并且总透光率优选等于或大于 85%, 更优选等于或大于 90% 或者甚至更优选等于或大于 92%。膜的雾度优选等于或小于 5%, 更优选等于或小于 3%, 甚至更优选等于或小于 3%, 或者尤其优选等于或小于 0.5%。

[0349] < 撕裂强度 >

[0350] 根据本发明,如下进行撕裂强度实验(Ermendorf 撕裂法)。分别沿与膜的慢轴方向平行和垂直的方向将尺寸为64mm×50mm的膜样品从长膜中切割,并在环境25℃和60%RH下静置2小时,然后使用轻载荷撕裂强度测定仪(light-load tear strength tester)进行测定。将较小的值定义为撕裂强度。

[0351] 考虑到膜的脆度,聚合物膜的撕裂强度优选是3-50g,更优选5-40g,或者甚至更优选10-30g。

[0352] < 厚度 >

[0353] 考虑到减少制造成本,聚合物膜的厚度优选是10-1000微米,更优选40-500微米,或者甚至更优选40-200微米。

[0354] 2. 偏振片

[0355] 本发明还涉及一种具有本发明的光学膜的偏振片。本发明的偏振片的一个实施方案包括本发明的光学膜和偏振膜,其中所述第一和第二延迟区的面内慢轴相对于偏振膜的吸收轴分别沿45°的方向。本发明的偏振片可以布置在显示3D图像的显示器的观察侧使得光学膜面对观察侧。

[0356] 本发明的偏振片的实施方案不仅包括可以直接加入的膜状实施方案,而且包括以连续生产获得的长带状和卷状实施方案(例如,卷长等于或长于2500m或3900m)。当偏振片用于大屏幕显示器上时,偏振片的宽度优选等于或大于1470mm。

[0357] 偏振片的层构造没有限制。偏振片可以具有常规的层构造。偏振片的一个特征在于它具有本发明的光学膜。图4是示出本发明的偏振片的一个实例的框格的横截面图。图4所示的偏振片20具有偏振膜22、在其一个表面上的本发明的光学膜、和在其另一表面上的保护膜24。用作保护膜24的聚合物膜的实例与用作光学膜10的透明支撑体的聚合物膜的那些实例相同。

[0358] 偏振片的制备方法

[0359] 本发明的偏振片的一个示例性制备方法包括:

[0360] 运输一为透明支撑体的长聚合物膜,例如纤维素酰化物膜,并在运输期间在其上依次形成取向膜;

[0361] 接着以与膜运输方向成约45°的方向摩擦该取向膜;

[0362] 在该取向膜的摩擦面上施用包含具有可聚合基团的液晶化合物的组合物;

[0363] 在温度 T_1 ℃下加热该层合物以使液晶分子取向成垂直取向状态,其中它们的慢轴与摩擦方向垂直;

[0364] 布置条纹状光掩膜使得在屏蔽位置和透射位置之间的界线与膜运输方向平行,然后用紫外线经光掩膜照射层合物以固定垂直取向状态从而形成第一延迟区;

[0365] 在温度 T_2 ℃(其中 $T_1 < T_2$)下加热该层合物以使液晶分子取向成平行取向状态,其中它们的慢轴与摩擦方向平行;

[0366] 将整个层合物暴露在光下以将平行取向状态固定形成第二延迟区;和

[0367] 通过辊对辊法层合所得层合物和在宽度方向具有透射轴的长偏振膜。

[0368] 与常规加工方法相比,可以低成本连续加工方法制得本发明的偏振片。由于摩擦方向是与膜运输方向成约45°,卷起的偏振片不需要倾斜冲孔。这可以降低偏振片的生产

成本。

[0369] 偏振膜：

[0370] 偏振膜可以选自常用的偏振膜。例如，可以使用用碘或二色性染料染色的聚乙烯醇膜形成的偏振膜。

[0371] 粘合层：

[0372] 本发明的偏振片可以具有布置在光学膜和偏振膜之间的粘合层。用于粘结光学膜和偏振膜的粘合层可以由 G'' 与 G' 之比 ($\tan \delta = G''/G'$) 为 0.001-1.5 的材料形成，其中 G'' 和 G' 是通过动态粘弹性测定设备测定的。这种材料的实例包括粘合剂和容易蠕变的材料。粘合材料的实例包括聚乙烯醇类粘合剂。

[0373] 防反射层：

[0374] 在液晶单元的相对侧上布置的偏振片的表面上优选形成任意功能层，例如防反射层。特别是，根据本发明，优选具有在透明保护膜上依次形成的光散射层和低折射率层的层合层的防反射层或者具有在透明保护膜上依次形成的中间折射率层、高折射率层和低折射率层的层合层的防反射层。防反射层可以有效地防止因外来光反射发生闪烁，特别是当显示 3D 图像时。现在详细描述其优选实例。

[0375] 现在描述包括透明保护膜、光散射层、和低折射率层的防反射层的优选实例，其中光散射层和低折射率层叠放在透明保护膜上。

[0376] 消光粒子分散在光散射层中，并且除了消光粒子之外的光散射层的材料优选具有折射率 1.50-2.00。低折射率层优选具有折射率 1.35-1.49。该光散射层具有防眩光和硬涂功能并且可以具有单层结构或多层结构，例如，包括 2-4 层。

[0377] 防反射层具有粗糙表面，其中中心线平均粗糙度 R_a (0.08-0.40 μm)、10 点平均粗糙度 R_z (不大于 10 倍 R_a)、平均峰-谷距离 S_m (1-100 μm)、从最深点测定的峰高度的标准偏差 (不大于 0.5 μm)、基于中心线的平均峰-谷距离的标准偏差 S_m (不大于 20 μm)、和倾斜角 0-5° 的平面的比例 (不小于 10%)，通过肉眼观察这样可以显现足够的防眩光功能并提供均匀的消光质地；因此优选这种防反射层。

[0378] C 发光体的反射光的色调优选是中性的，其中反射光的色调值 a^* 为 -2 ~ 2 和 b^* 为 -3 ~ 3 并且在波长 380-780nm 下最小折射率与最大折射率之比为 0.5-0.99。也优选从 C 发光体透射的光的 b^* 值在 0-3 的范围内，它可以在包括该防反射层的显示设备的白色显示模式下减少黄色着色。

[0379] 优选地，在表面发光体和防反射膜之间插入 120 μm × 40 μm 的栅格以降低观察到的亮度分布的标准偏差至 20 或更小，这是由于可以降低包括本发明的膜的高清晰度面板的眩光。

[0380] 防反射层优选具有以下光学特性：镜面反射率不大于 2.5%、光透光率不小于 90%、和 60° 光泽度不大于 70%，这样可以降低外来光的反射并强化可视性。尤其是，镜面反射率更优选是不大于 1%，最优选不大于 0.5%。为了防止高清晰度液晶显示 (LCD) 面板上的眩光并减少字母模糊，优选雾度值在 20-50% 的范围内、内部雾度值与总雾度值之比在 0.3-1 的范围内、形成光散射层之后的雾度值与形成低折射率层之后的雾度值之间的降低量不大于 15%，透射图像在梳宽 0.5mm 下的可视性在 20-50% 的范围内，并且垂直透射光与从该垂直方向倾斜 2° 的方向的光的透光率在 1.5-5.0 的范围内。

[0381] 低折射率层的折射率为 1.20-1.49,更优选 1.30-1.44。考虑到减少反射,低折射率层优选满足式 (IX) :

[0382] 式 (IX) : $(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3$

[0383] 在式 (IX) 中, m 代表正奇数, n_1 代表低折射率层的折射率,并且 d_1 代表低折射率层的厚度 (nm)。此外, λ 代表在 500-550nm 的范围内的波长。

[0384] 低折射率层含有氟化聚合物作为低折射率粘合剂。优选的氟化聚合物的动摩擦系数为 0.03-0.20,与水的接触角为 $90^\circ \sim 120^\circ$,并且纯水滚动角 (pure water sliding angle) 不大于 70° ,并经加热或暴露于电离辐射下交联。当将本发明的防反射膜加入到图像显示设备中时,低折射率层优选从可商购获得的粘合带上剥离的力小,这是由于粘结在防反射膜上的封口或记事簿能够容易地除去。剥离力优选不大于 500gf,更优选不大于 300gf,并且最优选不大于 100gf。用微表面测定计 (micro surfacetester) 测定的表面硬度越高,越耐损坏。表面硬度优选不低于 0.3GPa,更优选不低于 0.5GPa。

[0385] 加入到低折射率层中的氟化聚合物的实例包括通过水解或脱水缩合含全氟烷基基团的硅烷化合物 [例如, (十七氟 -1, 1, 2, 2- 四氢癸基) 三乙氧基硅烷] 和由氟化单体单元和可交联单元组成的氟化共聚物获得的产物。

[0386] 氟化单体的具体实例包括氟烯烃类 (例如, 氟乙烯、二氟乙烯、四氟乙烯、全氟辛基乙烯、六氟丙烯和全氟 -2, 2- 二甲基 -1, 3- 二氧杂环戊烯)、(甲基)丙烯酸的部分或完全氟化的烷基酯衍生物 [例如, VISCOAT 6FM (由 OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD. 制造) 和 M-2020 (由 Daikin Industries, Ltd. 制造)], 和完全或部分氟化的乙烯基醚。其中, 优选全氟烯烃; 从折射率、溶解度、透明度和可获得性的角度, 尤其优选六氟丙烯。

[0387] 可交联单元的实例包括: 通过聚合在其分子内最初具有可自交联基团的单体获得的构成单元, 例如缩水甘油基 (甲基) 丙烯酸酯和缩水甘油基乙烯基醚; 可以通过聚合具有羧基、羟基、氨基、和磺基的单体获得的构成单元 [例如, (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸羟甲酯、(甲基) 丙烯酸羟基烷基酯、丙烯酸烯丙酯、羟基乙基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、马来酸和巴豆酸]; 和通过聚合反应在这些构成单元中加入交联反应基团, 例如 (甲基) 丙烯酰基, 获得的构成单元 (例如, 交联反应基团可以通过使丙烯酰氯作用于羟基上加入)。

[0388] 除了氟化单体单元和赋予交联反应性的构成单元之外, 考虑到在溶剂中的溶解度和膜的透明度, 可以共聚合无氟单体。可以组合使用的单体单元的实例包括, 但不限于, 烯烃 (例如, 乙烯、丙烯、异戊二烯、氯乙烯和二氯乙烯)、丙烯酸酯类 (例如, 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2- 乙基己酯)、甲基丙烯酸酯类 (例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丁酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯)、苯乙烯衍生物类 (例如, 苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯和 α - 甲基苯乙烯)、乙烯基醚类 (例如, 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚和环己基乙烯基醚)、乙烯基酯类 (例如, 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯)、丙烯酰胺类 (例如, N- 叔丁基丙烯酰胺和 N- 环己基丙烯酰胺)、甲基丙烯酰胺类和丙烯腈衍生物。

[0389] 这些聚合物可以适当地与固化剂组合使用, 如 JP-A-10-25388 和 JP-A-10-147739 中公开的。

[0390] 形成光散射层从而赋予膜一定功能, 例如因表面散射和 / 或内部散射引起的光漫射功能和用于强化膜耐磨性的硬涂功能。光散射层因此由赋予硬涂功能的粘合剂、用于赋

予光漫射功能的消光粒子,以及如果需要的话,有助于折射率提高、防止交联收缩并提高强度的无机填料组成。

[0391] 为了赋予硬涂功能并抑制卷曲的发生和脆度增加,光散射层的厚度优选在 1-10 μm 范围内,并且更优选 1.2-6 μm 。

[0392] 用于光散射层的优选粘合剂是具有饱和烃链或聚醚链作为主链的聚合物,更优选具有饱和烃链作为主链的聚合物。而且,粘合剂聚合物优选具有交联结构。具有饱和烃链作为主链的优选的粘合剂聚合物是烯键式不饱和单体的聚合物。具有饱和烃链作为主链和具有交联结构的优选的粘合剂聚合物是具有两个或多个烯键式不饱和基团的单体的(共)聚物。可以使用具有高折射率的粘合剂聚合物,它具有芳香环或者在上述单体结构中含有至少一个选自除氟之外的卤原子、硫原子、磷原子、和氮原子的原子。

[0393] 具有两个或多个烯键式不饱和基团的单体的实例包括多元醇和(甲基)丙烯酸酯[例如,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,2,3-环己烷四甲基丙烯酸酯、聚氨酯聚丙烯酸酯类和聚酯聚丙烯酸酯类];其氧化乙烯改性的产物;乙烯基苯和其衍生物(例如,1,4-二乙烯基苯、4-乙烯基苯甲酸 2-丙烯酰基乙酯和 1,4-二乙烯基环己酮);乙烯基砜类(例如,二乙烯基砜);丙烯酰胺类(例如,亚甲基双丙烯酰胺);和甲基丙烯酰胺类。这些单体可以组合使用。

[0394] 高折射率单体的具体实例包括双(4-甲基丙烯酰基硫代苯基)硫醚、乙烯基萘、乙烯基苯基硫醚和 4-甲基丙烯酰氧基苯基-4'-甲氧基苯基硫醚。这些单体也可以组合使用。

[0395] 这些含烯键式不饱和基团的单体可以在有光自由基引发剂或热自由基引发剂的情况下通过暴露于电离辐射下或者通过加热聚合。

[0396] 尤其是,防反射膜可以通过如下步骤形成:制备含有含烯键式不饱和基团的单体、光自由基引发剂或热自由基引发剂、消光粒子、和无机填料的涂布液;将该涂布液施用到透明支撑体上;然后通过暴露于电离辐射下或加热经聚合反应固化该产物。典型的光自由基引发剂可用于形成防反射膜。

[0397] 具有聚醚主链的优选聚合物是多官能环氧化合物的开环聚合物。该多官能环氧化合物的开环聚合反应可以在有光产酸剂或热产酸剂下通过暴露于电离辐射下或加热进行。

[0398] 尤其是,防反射膜可以通过如下形成:制备由多官能环氧化合物、光产酸剂或热产酸剂、消光粒子、和无机填料组成的涂布液;将该涂布液施用到透明支撑体上;然后通过聚合反应经暴露于电离辐射下或加热固化该产物。

[0399] 代替具有两个或多个烯键式不饱和基团的单体,或者除了具有两个或多个烯键式不饱和基团的单体之外,可以借助含有可交联基团的单体然后使该可交联基团反应,通过将可交联基团加入到聚合物中将交联结构加入到粘合剂聚合物中。

[0400] 可交联基团的实例包括异氰酸酯基团、环氧基、氮丙啶基团、噻唑啉基团、醛基团、羰基、肼基团、羧基基团、羟甲基基团、和活性亚甲基基团。乙烯基磺酸、酸酐、氰基丙烯酸酯衍生物、蜜胺、醚化甲醇(etherified methylol)、酯、尿烷和金属醇盐(例如,四甲氧基硅烷)也可用作加入交联结构的单体。也可以使用通过分解反应具有交联性能的官能

团,例如嵌段异氰酸酯基团。换句话说,在本发明中,可交联基团在分解反应之后可以具有反应性,代替直接反应性。

[0401] 可以将具有这种可交联基团的粘合剂聚合物施用然后加热形成交联结构。

[0402] 为了呈现防眩光功能,光散射层含有消光粒子,该消光粒子大于填料粒子并且平均粒径为 $1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$,优选 $1.5\text{--}7.0\text{ }\mu\text{m}$,所述消光粒子例如无机化合物粒子或树脂粒子。

[0403] 优选的消光粒子的具体实例包括无机化合物粒子(例如,二氧化硅粒子和 TiO_2 粒子)和树脂粒子(例如,丙烯酸类粒子、交联丙烯酸类粒子、聚苯乙烯粒子、交联苯乙烯粒子、蜜胺树脂粒子和苯胍胺树脂粒子)。其中,尤其优选交联苯乙烯粒子、交联丙烯酸类粒子、交联丙烯酸-苯乙烯粒子和二氧化硅粒子。消光粒子可以具有球形或者具有无定形。

[0404] 可以将两种或多种类型具有不同粒径的消光粒子组合使用。具有较大粒径的消光粒子可以呈现防眩光功能,而具有较小粒径的消光粒子可以呈现不同的光学特性。

[0405] 最优选地,消光粒子呈现单分散粒径分布,并且单个粒子具有尽可能多的相同粒径。例如,假设粒径比平均粒径大 20% 的粒子定义为粗粒子,那么相对于整个粒子,该粗粒子优选占不大于 1%,更优选不大于 0.1%,进一步优选不大于 0.01%。呈现这种粒径分布的消光粒子可以通过在常规合成反应之后通过分类获得,并且增加分离步骤的数量或者提高分类要求可有利于制得具有更优选粒径分布的消光剂。

[0406] 将消光粒子加入到光散射层中使得形成的光散射层中消光粒子含量优选范围是 $10\text{--}1000\text{mg}/\text{m}^2$,更优选 $100\text{--}700\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0407] 消光粒子的粒径分布是用 Coulter 计数计测定的,并将测定的分布转换成粒子数分布。

[0408] 为了提高光散射层的折射率,除了消光粒子之外,光散射层优选含有由至少一种选自如下的金属的氧化物组成的无机填料:钛、锆、铝、镉、锌、锡和锑,该无机填料的平均粒径不大于 $0.2\text{ }\mu\text{m}$,优选不大于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$,并且更优选不大于 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0409] 相比之下,为了实现与消光粒子大的折射率差异,优选将硅氧化物用于含有高折射率消光粒子的光散射层中,这样可以保持光散射层的低折射率。优选的粒径与上述无机填料的相同。

[0410] 可用于光散射层的无机填料的具体实例包括 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO 和 SiO_2 。其中,考虑到增加折射率,尤其优选 TiO_2 和 ZrO_2 。无机填料的表面优选用硅烷偶联剂或钛偶联剂处理。优选的表面处理剂具有能够在填料表面上与粘合剂反应的官能团。

[0411] 相对于光散射层的总质量,这种无机填料的添加量优选范围是 10–90%,更优选 20–80%,进一步优选 30–75%。

[0412] 由于这种填料具有足以小于光波长的粒径,因此它不会引起散射,并且含有分散在粘合剂聚合物中的填料的分散液起光学均匀物质的作用。

[0413] 光散射层中含有的粘合剂和无机填料的混合物优选具有 1.48–2.00,更优选 1.50–1.80 的本体折射率(bulk refractive index)。适当选择粘合剂和无机填料的类型和相对量能够使折射率落入这些范围内。其适当选择可以通过实验容易地确定。

[0414] 尤其是,为了确保光散射层的表面均匀性,不管例如不匀涂布、不匀干燥和点缺陷,优选在形成防眩光层的涂布组合物中含有氟表面活性剂和/或硅酮表面活性剂。具体

地说,使用较少量的氟表面活性剂能够优选克服本发明的防反射膜的表面缺陷,例如不匀涂布、不匀干燥和点缺陷。加入的这种表面活性剂提高了表面均匀性并能够高速涂布实现高产率。

[0415] 现在描述包括透明保护膜、中间折射率层、高折射率层、和低折射率层的防反射膜,每一层都依次形成于透明保护膜上。

[0416] 防反射膜经过设计具有层状结构,至少包括在透明保护膜上依次形成的中间折射率层、高折射率层和低折射率层(最外层),从而使折射率满足下面关系:

[0417] 高折射率层的折射率 > 中间折射率层的折射率 > 透明支撑体的折射率 > 低折射率层的折射率

[0418] 在透明保护膜和中间折射率层之间可以提供硬涂层。而且,该防反射层可以由中间折射率硬涂层、高折射率层、和低折射率层组成(参见,JP-A-8-122504、JP-A-8-110401、JP-A-10-300902、JP-A-2002-243906 和 JP-A-2000-111706)。而且,可以赋予每一层任意其它功能;例如,可以赋予低折射率层防污功能,并赋予高折射率层防静电功能(参见,JP-A-10-206603、JP-A-2002-243906)。

[0419] 按照 JISK5400 通过铅笔硬度实验定义,防反射膜优选强度不小于 H,更优选不小于 2H,并且最优选不小于 3H。

[0420] 高折射率层和中间折射率层

[0421] 防反射膜的高折射率层包括可固化膜,该可固化膜至少含有高折射率无机化合物的超细粒和基质粘合剂,该超细粒的平均粒径不大于 100nm。

[0422] 高折射率无机化合物的超细粒的材料实例包括折射率不小于 1.65,优选不小于 1.9 的无机化合物。这类无机化合物的实例包括 Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La 和 In 的氧化物;和含有这些金属原子的复合氧化物。

[0423] 例如,制备这种超细粒的工艺包括用表面处理剂(surface preparation agent)对粒子进行表面处理(例如,JP-A-11-295503、JP-A-11-153703 和 JP-A-2000-9908 中公开的用硅烷偶联剂处理和 JPA-2001-310432 中公开的用阴离子化合物或有机金属偶联剂处理)、使用核-壳结构(其中核为高折射率粒子)(参见,JP-A-2001-166104 和 JP-A-2001-310432),以及组合使用特定分散剂(参见,JP-A-11-153703、美国专利 6210858 和 JP-A-2002-2776069)。

[0424] 基质中使用的材料的实例包括典型的热塑性树脂和固化性树脂膜。

[0425] 而且,优选至少一种选自以下的组合物:由具有至少两个可自由基聚合基团和/或可阳离子聚合基团的多官能化合物组成的组合物和由具有可水解基团的有机金属化合物及其部分缩合物组成的组合物。这种组合物的实例公开于 JP-A-2000-47004、JP-A-2001-315242、JP-A-2001-31871 和 JP-A-2001-296401。也优选使用可以由金属醇盐组合物和由金属醇盐的水解缩合物制得的胶体金属氧化物形成的可固化膜。这种可固化膜例如公开于 JP-A-2001-293818。

[0426] 一般说来,高折射率层的折射率为 1.70-2.20。高折射率层优选的厚度为 5nm ~ 10 μm,更优选 10nm ~ 1 μm。

[0427] 调整中间折射率层使得折射率在低折射率层的折射率和高折射率层的折射率之间。中间折射率层优选的折射率为 1.50-1.70。中间折射率层优选的厚度为 5nm ~ 10 μm,

并且更优选 $10\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。

[0428] 低折射率层依次层合在高折射率层上。低折射率层的折射率为 1.20-1.55, 优选 1.30-1.50。

[0429] 低折射率层优选设计成具有耐磨性和防污性的最外层。为了明显提高耐磨性, 有效地赋予低折射率层表面滑动性, 并且可以使用薄层的常规工艺, 例如加入硅酮和加入氟。

[0430] 氟化合物优选的折射率为 1.35-1.50, 更优选 1.36-1.47。优选的氟化合物具有含 35-80 质量 % 氟原子的可交联或可聚合官能团。

[0431] 这种化合物的实例包括 JP-A-9-222503 的第 [0018] ~ [0026] 段、JP-A-11-38202 的第 [0019] ~ [0030] 段、JP-A-2001-40284 的第 [0027] ~ [0028] 段和 JP-A-2000-284102 中公开的化合物。

[0432] 优选硅酮化合物各自具有聚硅氧烷结构、在聚合物链中的可固化或可聚合官能团、和在膜中的交联结构。这类优选的硅酮化合物的实例包括反应性硅酮 [例如, Silaplane (由 JNC CORPORATION 制造)] 和在两端具有硅醇基团的聚硅氧烷 (参见, JP-A-11-258403)。

[0433] 优选地, 将用于形成最外层的涂布组合物施用并在施用该涂布组合物期间或之后曝光或加热促进具有可交联或可聚合基团的氟化和 / 或硅氧烷聚合物的交联或聚合反应, 其中所述涂布组合物含有聚合引发剂、增感剂和其它组分。

[0434] 此外, 优选使用溶胶-凝胶固化膜, 它可以通过有机金属化合物 (例如, 硅烷偶联剂) 与具有氟化烷基基团的特定硅烷偶联剂在有催化剂的情况下的缩合反应经固化制得。

[0435] 这种溶胶-凝胶固化膜的材料实例包括: 含多氟烷基基团的硅烷化合物或其部分水解缩合物 (例如, JP-A-58-142958、JP-A-58-147483、JP-A-58-147484、JP-A-9-157582 和 JP-A-11-106704 中公开的化合物); 和含有聚 (全氟烷基醚) 基团为氟化长链基团的甲基硅烷化合物 (例如, JP-A-2000-117902、JP-A-2001-48590 和 JP-A-2002-53804 中所述的化合物)。

[0436] 除了上述添加剂之外, 低折射率层可以含有填料、硅烷偶联剂、润滑剂、表面活性剂、或其它组分, 填料例如有平均初始粒径为 1-150nm 的低折射率无机化合物 [例如, 二氧化硅和氟化粒子 (例如氟化镁、氟化钙和氟化钡)] 和 JP-A-11-3820 的第 [0020] ~ [0038] 段中公开的有机细粒。

[0437] 当低折射率层位于最外层下面时, 低折射率层可以通过气相法 [例如, 真空蒸汽沉积、溅射、离子电镀和等离子体化学蒸汽沉积 (CVD)] 形成。优选能够以低成本制备低折射率层的涂布方法。

[0438] 低折射率层优选的厚度为 30-200nm, 更优选 50-150nm, 并且最优选 60-120nm。

[0439] 而且, 可以提供硬涂层、前方散射层、底漆层、防静电层、下涂层、保护层和其它层。

[0440] 3. 图像显示设备和立体图像显示系统

[0441] 本发明涉及使用本发明的光学膜的图像显示设备和立体图像显示设备。图像显示设备的一个实例包括:

[0442] 第一偏振膜和第二偏振膜,

[0443] 液晶单元, 它布置在第一和第二偏振膜之间, 并包含一对基板和布置在这对基板之间的液晶层, 和

[0444] 光学膜,它布置在第一偏振膜的外侧面上;

[0445] 其中在该光学膜的第一延迟区或第二延迟区的各自面内慢轴与第一偏振膜的吸收轴之间的角度是 $\pm 45^\circ$ 。

[0446] 立体图像显示设备的一个实例包括:

[0447] 该图像显示设备,和

[0448] 第三偏振片,它布置在光学膜的外侧面处

[0449] 其中通过该第三偏振片观察到立体图像。

[0450] 本发明的图像显示设备可以使用任意模式例如 TN(扭转向列)、IPS(面内切换)、FLC(铁电液晶)、AFLC(抗铁电液晶)、OCB(光学补偿弯曲)、STN(超扭转向列)、VA(垂直取向)和 HAN(混合取向向列)模式。

[0451] 第三偏振片:

[0452] 根据本发明的立体图像显示系统,通过眼镜状偏振片(第三偏振片)观察立体图像(3D 图像)。

[0453] < 偏光镜 >

[0454] 本发明的一个优选实施方案是包含偏光镜的显示系统,其中右眼和左眼的眼镜的慢轴彼此垂直,其中从第一或第二延迟区之一发出的右眼的偏振图像透过右眼的眼镜并被左眼的眼镜阻挡,并且从第一或第二延迟区之另一发出的左眼的偏振图像透过左眼的眼镜并被右眼的眼镜阻挡。

[0455] 偏光镜可以包括延迟层和线性起偏器。可以使用与该起偏器具有相同功能的其它元件替代该起偏器。

[0456] 下面描述包括偏光镜的本发明的 3D 图像显示系统的具体构造。首先,光学膜经过设计具有上述第一延迟区和上述第二延迟区,它们在图像显示面板中交替反复的多个第一线和多个第二线上的偏振光转化功能不同(例如,当线在水平方向运行时,畴可以在水平方向的奇数线和偶数线上,并且当线在垂直方向运行时,畴可以在垂直方向的奇数线和偶数线上)。当将圆偏振光用于显示时,上述第一延迟区和第二延迟区的延迟优选都是 $\lambda/4$,并且更优选地,第一延迟区和第二延迟区的慢轴彼此垂直。

[0457] 当将圆偏振光用于显示时,优选地,上述第一延迟区和第二延迟区的延迟都是 $\lambda/4$,在图像显示面板的奇数线上显示右眼图像,并且当奇数线延迟区的慢轴处于 45° 的方向时, $\lambda/4$ 板布置在偏光镜的右眼镜片和左眼镜片,并且偏光镜的右眼镜片的 $\lambda/4$ 板可以具体固定在约 45° 。在上述情况下,类似地,左眼图像显示在图像显示面板的偶数线上,并且当偶数线延迟区的慢轴处于 135° 的方向时,偏光镜的左眼镜片的慢轴可以具体固定在约 135° 。

[0458] 而且,从圆偏振图像光一旦经图案化的延迟膜输出并且其偏振状态经偏光镜还原至初始状态的角度,上述情况下由右眼镜片固定的慢轴的角度优选在水平方向精确地接近 45° 。同样优选地,由左眼镜片固定的慢轴的角度在水平方向优选精确 135° (或者 -45°)。

[0459] 例如,当图像显示面板是液晶显示面板时,一般说来,优选面板正面起偏器(front-side polarizer)的吸收轴方向处于水平方向并且偏光镜的线性偏振元件的吸收轴处于与正面起偏器的吸收轴方向垂直的方向,并且更优选地,偏光镜的线性偏振元件的

吸收轴处于垂直方向。

[0460] 同样优选地,从系统的偏振光转化效率的角度,液晶显示面板正面起偏器的吸收轴方向与图案化的延迟膜的奇数线延迟区和偶数线延迟区的各自慢轴成 45 度的角。

[0461] 偏光镜的优选构造以及图案化的延迟膜和液晶显示设备的优选构造公开于,例如,JP-A 2004-170693。

[0462] 作为可用于本发明的偏光镜的实例,提及的有 JP-A 2004-170693 中所述的那些,并且作为其商业产品,提及的有 Zalman 的 ZM-M220W 的配件。

[0463] 实施例

[0464] 参照下面实施例更详细地描述本发明。在下面的实施例中,所用材料、其量和比例、处理细节和处理工艺可以适当改进或改变,只要不超过本发明的精神和范围。因此,本发明并不限于下面所述的实施例解释的。

[0465] 实施例 1

[0466] 提供有经摩擦的取向膜的透明支撑体的制备

[0467] 用 #12 棒将 4% 聚乙烯醇水溶液 (KURARAY POVAL PVA-103, 由 KURARAYCO., LTD. 制造) 涂敷到透明玻璃支撑体上,并将涂层在 80℃ 下干燥 5 分钟。然后在 400rpm 下将涂层前后经过单向摩擦 3 次制得具有经摩擦的取向膜的玻璃支撑体。玻璃支撑体的 Re(550) 为 0nm 并且 Rth 为 0nm,并且取向膜的厚度为 0.9 μm。

[0468] 已图案化的光学各向异性层的制备

[0469] 如下所示制备光学各向异性层的组合物,然后将其通过孔径为 0.2 μm 的聚丙烯过滤器过滤,制得光学各向异性层的涂布液。涂敷该涂布液,然后在表面温度 80℃ 下将该涂层干燥 1 分钟成用于均匀分子取向的液晶相,然后冷却至室温。然后将具有 100 μm² 的栅格掩膜布置在涂敷有光学各向异性层的涂布液的基板上,并用 20mW/cm² 的气冷金属卤化物灯 (由 EYE GRAPHICS CO., LTD. 制造) 在空气中对该产品用紫外线照射 5 秒钟从而固定该取向状态,由此形成第一延迟区。然后将表面温度升高至 140℃ 从而临时将该取向状态转变成各向同性相,然后降低至 100℃,并保持该温度以加热该产品 1min 用于均匀分子取向。然后将温度降低至室温,然后将整个涂层经 20mW/cm² 的照度曝光 20 秒钟以固定该取向状态,由此形成第二延迟区。第一和第二延迟区具有垂直慢轴,并且所述膜的厚度为 0.8 μm。

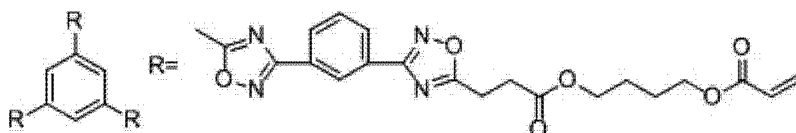
[0470] 光学各向异性层的组成

[0471]

盘状液晶 E-1	100 质量份
取向膜界面取向剂(II-1)	1.0 质量份
空气界面取向剂(P-1)	0.4 质量份
光聚合引发剂(IRGACURE 907, 由 BASF Japan Ltd. 制造)	3.0 质量份
增感剂(KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)	1.0 质量份
甲基乙基酮	300 质量份

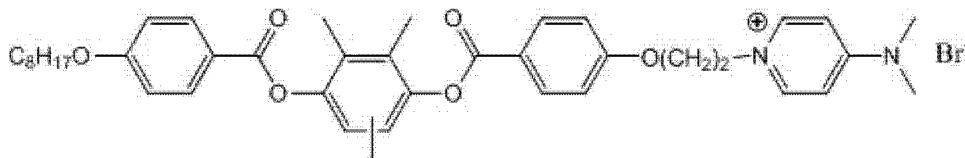
[0472] 盘状液晶 E-1

[0473]



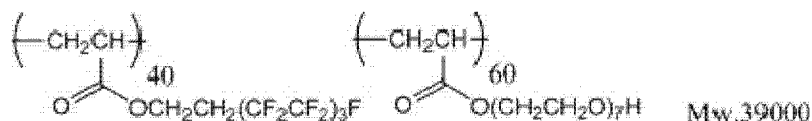
[0474] 取向膜界面取向剂 (II-1)

[0475]



[0476] 空气界面取向剂 (P-1)

[0477]



[0478] 将已图案化的光学各向异性层提供在两个具有垂直偏振轴的偏振片之间使得第一和第二延迟区任一个的慢轴与任一偏振片的偏振轴平行。然后将呈现 530nm 的延迟的灵敏色调板布置在光学各向异性层上使得其慢轴相对于所定义的偏振片的偏振轴为 45° (图 5)。用偏振显微镜 (ECLIPSE600WPOL, 由 NIKON CORPORATION 制造) 分别观察转向 $+45^\circ$ (图 6) 和 -45° (图 7) 的光学各向异性层。由图 5 ~ 7 所示的观察结果可知, 在转向 $+45^\circ$ 的光学各向异性层中第一延迟区的慢轴与灵敏色调板的慢轴平行; 因此, 延迟大于 530nm 并且颜色变成蓝色 (单色画中的深色部分)。相反, 由于第二延迟区的慢轴与灵敏色调板的慢轴垂直, 因此延迟小于 530nm 并且颜色变成黄色 (单色画中淡色部分)。在转向 -45° 的光学各向异性层中获得相反的结果。

[0479] 光学膜的评价

[0480] 用“KOBRA 21ADH”(由 Oji scientific instruments 制造)按照上述步骤测定所得光学膜中盘状液晶分子在与取向膜的界面的倾斜角、盘状液晶分子在空气界面的倾斜角、Re、和 Rth。表 1 示出了测定结果。在该表中,术语“垂直”是指 70-90° 的倾斜角。此外,用“KOBRA 21ADH”(由 Oji scientific instruments 制造)按照上述步骤确定包含在光学膜内的光学各向异性层的慢轴的方向。表 1 示出了光学各向异性层的慢轴相对于取向膜的摩擦方向的方向。

[0481] 表 1 所示的结果说明了以下现象:在有吡啶鎓盐化合物和含氟代脂族基团的共聚物的情况下盘状液晶分子在由聚乙烯醇(PVA)组成的经过单向摩擦的取向膜上取向,然后在不同加热温度下曝光,这样能够制得处于垂直取向状态并且具有带垂直慢轴的第一和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层。

[0482] 实施例 2

[0483] 如实施例 1 制备包含已图案化的光学各向异性层的光学膜,只是光学 各向异性层的涂布液具有下面所述的组成。光学各向异性层的厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

[0484] 光学各向异性层的组成

[0485]

液 B。

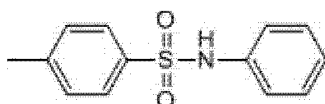
[0498] 添加剂溶液 B 的组成

[0499]

下面所述的化合物 B1 (Re 降低剂)	40 质量份
下面所述的化合物 B2 (波长色散控制剂)	4 质量份
二氯甲烷 (第一溶剂)	80 质量份
甲醇(第二溶剂)	20 质量份

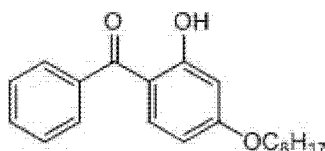
[0500] 化合物 B1

[0501]



[0502] 化合物 B2

[0503]



[0504] 由纤维素乙酸酯组成的透明支撑体的制备

[0505] 将添加剂溶液 B(40 质量份) 加入到纤维素酰化物溶液 A(477 质量份) 中, 然后将该混合物充分搅拌制得浓液。将该浓液从流延口流延到冷却至 0° 的辊上。从辊上分离含有 70 质量 % 残余溶剂的膜并用针拉幅机 (JP-A-H4-1009 的图 3 中所示的针拉幅机) 在宽度方向夹持其两端, 然后干燥膜至残余溶剂含量为 3-5 质量 % 并在拉幅机宽度使膜在横向 (与纵向垂直的方向) 拉伸 3%。所得膜通过为加热器的辊用于进一步干燥, 从而制得厚度为 60 μm 的纤维素乙酸酯透明支撑体。该透明支撑体的 Re(550) 为 2.0nm 并且 Rth 为 12.3nm。

[0506] 碱皂化处理

[0507] 使纤维素乙酸酯膜经过 60℃ 下的电介质加热辊以使膜的表面温度升至 40℃。然后, 将含有下面组分的碱溶液用棒涂器涂敷到膜的一个表面上至密度为 14ml/m², 然后用保持在 110℃ 下的蒸汽远红外线加热器 (由 NORITAKE CO., LIMITED 制造) 将产物运输 10 秒钟。然后用棒涂器以相似方式将纯水 (3ml/m²) 涂敷到产物上。接着, 使产物经过 3 次用喷注式刮刀涂布机水洗的循环并用气刀除去水, 然后通过 70℃ 下的干燥区持续 10 秒钟用于干燥, 从而制得经过碱皂化处理的纤维素乙酸酯透明支撑体。

[0508] 碱溶液组合物

[0509]

氢氧化钾	4.7 质量份
水	15.8 质量份
异丙醇	63.7 质量份
表面活性剂[SF-1: $C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{20}H$]	1.0 质量份
丙二醇	14.8 质量份

[0510] 提供有摩擦取向膜的透明支撑体的制备

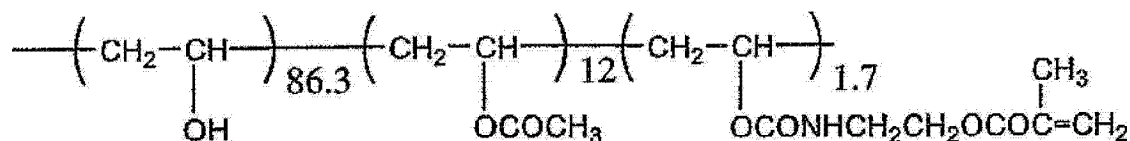
[0511] 接着用 #14 绕线棒将用于摩擦取向膜的含有下面组分的涂布液涂敷到该支撑体的皂化表面上。产物用 60℃ 的风吹 60 秒钟,再用 100℃ 的风吹 120 秒钟,形成干燥取向膜。取向膜的厚度为 0.9 μm 。

[0512] 涂布液组成

[0513]

下面所述的改性聚乙烯醇 PVA-1	10 质量份
水	371 质量份
甲醇	119 质量份
戊二醛	0.5 质量份
改性聚乙烯醇 PVA-1	

[0514]



[0515] 在膜纵向上摩擦取向膜的表面。

[0516] 已图案化的光学各向异性层的制备

[0517] 将由下面成分组成的光学各向异性层的涂布液用棒涂器涂敷成密度 4ml/m²。将产物在表面温度 80℃ 下干燥 1min 制得均匀分子取向的液晶相,然后将其冷却至室温。然后将条纹状掩膜布置在其上已涂敷光学各向异性层的涂布液的基板上,然后用 20mW/cm² 的气冷金属卤化物灯(由 EYEGRAPHICS CO., LTD. 制造)在空气中对所述产物用紫外线照射 5 秒钟以固定该取向状态,由此形成第一延迟区。然后将表面温度升高至 115℃ 从而临时将该取向状态转变成各向同性相,然后降低至 100℃,并保持该温度加热该产品 1min 用于均匀分子取向。然后将温度降低至室温,并且使整个产物以 20mW/cm² 的照度曝光 20 秒钟以固定该取向状态,由此形成第二延迟区。最后,将产物圆柱形卷起成光学膜。第一和第二延迟区具有垂直慢轴,并且所述膜的厚度为 0.9 μm 。

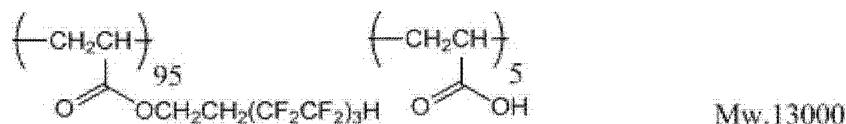
[0518] 光学各向异性层的组成

[0519]

盘状液晶 E-1	100.0 质量份
取向膜界面取向剂(II-1)	1.0 质量份
下面的空气界面取向剂(P-2)	0.4 质量份
氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(VISCOAT #360, 由 OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD. 制造)	10.0 质量份
光聚合引发剂(IRGACURE 907, 由 BASF Japan Ltd. 制造)	3.0 质量份
增感剂(KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)	1.0 质量份
甲基乙基酮	300.0 质量份

[0520] 空气界面的取向剂 (P-2)

[0521]



[0522] 将已图案化的光学各向异性层提供在两个具有垂直偏振轴的偏振片之间,使得第一和第二延迟区任一个的慢轴与任一偏振片的偏振轴平行。然后,将呈现 530nm 的延迟的灵敏调色板布置在光学各向异性层上使得其慢轴相对于定义的偏振片的偏振轴为 45° (图 8)。用偏振显微镜 (ECLIPSE600WPOL, 由 NIKON CORPORATION 制造) 分别观察转向 +45° (图 9) 和 -45° (图 10) 的光学各向异性层。正如图 8-10 所示的观察结果所示的,在转向 +45° 的光学各向异性层中第一延迟区的慢轴与灵敏调色板的慢轴平行;因此,延迟大于 530nm 并且颜色变成蓝色(单色画中的深色部分)。相反,由于第二延迟区的慢轴与灵敏调色板的慢轴垂直,因此延迟小于 530nm 并且颜色变成黄色(单色画中淡色部分)。在转向 -45° 的光学各向异性层中获得相反的结果。

[0523] 光学膜的评价

[0524] 用“KOBRA 21ADH”(由 Oji scientific instruments 制造)按照上述步骤测定所得光学膜中盘状液晶分子在与取向膜的界面的倾斜角、盘状液晶分子在空气界面的倾斜角、Re、和 Rth。表 1 示出了测定结果。在该表中,术语“垂直”是指 70-90° 的倾斜角。此外,用“KOBRA 21ADH”(由 Oji scientific instruments 制造)按照上述步骤确定包含在光学膜内的光学各向异性层的慢轴的方向。表 1 示出了光学各向异性层的慢轴相对于取向膜的摩擦方向的方向。

[0525] 表 1 所示的结果说明了下面的现象:在有吡啶鎓盐化合物和含氟代脂族基团的共聚物的情况下盘状液晶分子在经过单向摩擦的 PVA 取向膜上取向,然后在不同加热温度下曝光,这样能够制得处于垂直取向状态且具有带垂直慢轴的第一和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层。

[0526] 实施例 4

[0527] 光学膜的制备

[0528] 如实施例 3 制备包括已图案化的光学各向异性层的光学膜,只是使用 条纹状掩

膜,每一条纹的宽度为 100 μm 。

[0529] 防反射膜的制备

[0530] 硬涂层的涂布液的制备

[0531] 将以下组合物放入到混合罐中然后搅拌制得用于硬涂层的涂布液。

[0532] 将环己酮(100 质量份)、用己内酯部分改性的多官能丙烯酸酯(DPCA-20,由 Nippon Kayaku Co.,Ltd. 制造,750 质量份)、硅溶胶(ORGANOSILICASOL MIBK-ST,由 Nissan Chemical Industries,Ltd. 制造,200 质量份)、和光引发剂(IRGACURE 184,由 BASF Japan Ltd. 制造,50 质量份)加入到甲基乙基酮(900 质量份)中,然后将混合物搅拌。所得混合物经孔径为 0.4 μm 的聚丙烯过滤器过滤制得硬涂层的涂布液。

[0533] 中间折射率层的涂布液 A 的制备

[0534] 将由二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯组成的混合物(DPHA,1.5 质量份)、光聚合引发剂(IRGACURE 907,由 BASF Japan Ltd. 制造,0.05 质量份)、甲基乙基酮(66.6 质量份)、甲基异丁基酮(7.7 质量份)和环己酮(19.1 质量份)加入到含有 ZrO_2 细粒的硬涂剂[DeSoliteZ7404,由 JSR Corporation 制造,(5.1 质量份,折射率:1.72,固体含量:60 质量%,氧化锆细粒相对于固体含量的含量:70 质量%,氧化锆细粒的平均粒径:约 20nm,并且溶剂组成:甲基异丁基酮:甲基乙基酮=9:1)]中,然后将该混合物充分搅拌。所得混合物经过孔径 0.4 μm 的聚丙烯过滤器过滤制得中间折射率层的涂布液 A。

[0535] 中间折射率层的涂布液 B 的制备

[0536] 将由二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯组成的混合物(DPHA,4.5 质量份)、光聚合引发剂(IRGACURE 907,由 BASF Japan Ltd. 制造,0.14 质量份)、甲基乙基酮(66.5 质量份)、甲基异丁基酮(9.5 质量份)和环己酮(19.0 质量份)混合然后充分搅拌。将所得混合物经过孔径为 0.4 μm 的聚丙烯过滤器过滤制得中间折射率层的涂布液 B。

[0537] 将中间折射率层的涂布液 A 和 B 以适当比例混合使得折射率为 1.36 并且膜厚度为 90 μm ,制得中间折射率涂布液。

[0538] 高折射率层的涂布液的制备

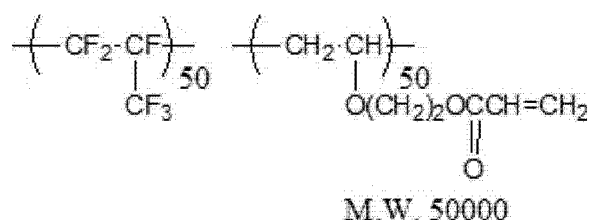
[0539] 将由二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯组成的混合物(DPHA,0.75 质量份)、甲基乙基酮(62.0 质量份)、甲基异丁基酮(3.4 质量份)和环己酮(1.1 质量份)加入到含有 ZrO_2 细粒的硬涂剂[DeSoliteZ7404,由 JSR Corporation 制造,(14.4 质量份、折射率:1.72,固体含量:60 质量%,氧化锆细粒相对于固体含量的含量:70 质量%,氧化锆细粒的平均粒径:约 20nm,含有光聚合引发剂,并且溶剂组成:甲基异丁基酮:甲基乙基酮=9:1)]中,然后将该混合物充分搅拌。将所得混合物经过孔径为 0.4 μm 的聚丙烯过滤器过滤制得高折射率层的涂布液 C。

[0540] 低折射率层的涂布液的制备

[0541] 全氟烯烃共聚物(1)的合成

[0542] (1):

[0543]



[0544] 在该结构中, 50:50 代表摩尔比。

[0545] 将乙酸乙酯 (40ml)、羟乙基乙烯基醚 (14.7g) 和过氧化二月桂酰 (0.55g) 放入一配备有搅拌器的 100ml 不锈钢高压釜中, 并用氮气吹洗该高压釜。将六氟丙烯 (HFP, 25g) 加入该高压釜中, 然后将该高压釜的内部温度升高至 65℃。当内部温度上升至 65℃ 时高压釜的压力为 0.53MPa (5.4kg/cm²)。使该内部温度保持 8hr 促进反应, 当压力达到 0.31MPa (3.2kg/cm²) 时停止加热, 然后将混合物静置冷却。在内部温度降低至室温之后除去未反应的单体, 然后从高压釜中取出反应液。将该反应液加入到大大过量的己烷中, 并通过倾析除去溶剂以回收沉淀的聚合物。再将该聚合物溶解在少量乙酸乙酯中, 然后通过两次沉淀操作从己烷中完全去除残余的单体。将产物干燥得到聚合物 (28g)。将该聚合物 (20g) 溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (100ml) 中, 然后在冰浴上冷却的同时将丙烯酰氯 (11.4g) 滴加到该溶液中, 并将所得混合物于室温下搅拌 10hr。将乙酸乙酯加入到该反应液中, 然后用水洗涤该产物。有机相经萃取和冷凝。所得聚合物在己烷中经过再沉淀制得全氟烯烃共聚物 (1) (19g)。该聚合物的折射率为 1.422 并且重均分子量为 50000。

[0546] 含中空二氧化硅微粒的分散剂 A 的制备

[0547] 将丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (30 质量份) 和二异丙氧基铝乙酸乙酯 (1.51 质量份) 与中空二氧化硅微粒溶胶 (异丙醇二氧化硅溶胶, CS60-IPA, 由 JGC Catalysts and Chemicals Ltd. 制造, 平均粒径: 60nm, 壳厚: 10nm, 二氧化硅含量: 20 质量%, 二氧化硅粒子的折射率: 1.31, 500 质量份) 混合, 然后将去离子水 (9 质量份) 加入到该混合物中。使混合物在 60℃ 下反应 8hr, 然后冷却至室温, 然后将乙酰基丙酮 (1.8 质量份) 加入到混合物中制得分散剂。在将环己酮加入到分散剂中的同时通过在 30 托下真空蒸馏使分散剂经过溶剂置换, 使得二氧化硅含量保持在一定水平。最后调整分散剂的浓度制得固体含量为 18.2 质量% 的分散剂 A。通过气相色谱法分析分散剂 A, 测定残余异丙醇 (IPA) 含量, 所述残余 IPA 含量低于 0.5 质量%。

[0548] 低折射率层的涂布液的制备

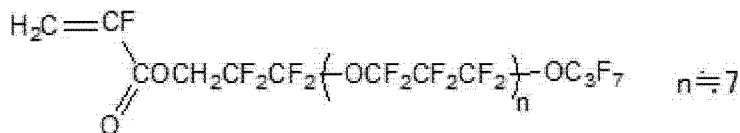
[0549] 将下面组分混合并然后溶解在甲基乙基酮中制得固体含量为 5 质量% 的低折射率层 Ln6 的涂布液。每一组分的单位“质量%”代表其固体含量与涂布液的总固体含量之比。

[0550] P-1: 全氟烯烃共聚物 (1) 15 质量%

[0551] DPHA: 由二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯组成的混合物 (由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造) 7 质量%

[0552] MF1: 下面所述的氟化不饱和化合物, 公开于 W02003/022906 的实施例中 (重均分子量: 1600) 5 质量%

[0553]



[0554] M-1 :KAYARAD DPHA (由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造) 20 质量 %
[0555] 分散剂 A :上述的含中空二氧化硅微粒的分散剂 A (用丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面改性的中空二氧化硅粒子溶胶, 固体含量 :18. 2%)

[0556] 50 质量 %

[0557] Irg 127 :光聚合引发剂 (IRGACURE 127, 由 BASF Japan Ltd. 制造)

[0558] 3 质量 %

[0559] 将具有上述组成的硬涂层的涂布液用凹版式涂布器涂敷于光学膜上。将产物在 100℃ 下干燥, 然后用 160W/cm² 的气冷金属卤化物灯 (由 EYEGRAPHICS CO., LTD. 制造) 以照度 400mW/cm² 和剂量 150mJ/cm² 以及以将氧气含量降低至小于 1.0 体积 % 的氮气吹洗经紫外线照射固化该涂布层, 形成厚度为 12 μm 的硬涂层 A。

[0560] 用凹版式涂布器涂敷中间折射率层、高折射率层和低折射率层的涂布液。将中间折射率层在 90℃ 下干燥 30 秒钟并用 180W/cm² 的气冷金属卤化物灯 (由 EYE GRAPHICS CO., LTD. 制造) 以照度 300mW/cm² 和剂量 240mJ/cm² 以及降低氧气含量至低于 1.0 体积 % 的氮气吹洗经紫外线照射固化。

[0561] 将高折射率层在 90℃ 下干燥 30 秒钟并用 240W/cm² 的气冷金属卤化物灯 (由 EYE GRAPHICS CO., LTD. 制造) 以照度 300mW/cm² 和剂量 240mJ/cm² 以及降低氧气含量至低于 1.0 体积 % 的氮气吹洗经紫外线照射固化。

[0562] 将低折射率层在 90℃ 下干燥 30 秒钟并用 240W/cm² 的气冷金属卤化物灯 (由 EYE GRAPHICS CO., LTD. 制造) 以照度 600mW/cm² 和剂量 600mJ/cm² 以及降低氧气含量至低于 0.1 体积 % 的氮气吹洗经紫外线照射固化。

[0563] 偏振片的制备

[0564] 分别将粘合剂的涂布液和最上层 B 的涂布液 (下面所述的) 涂敷到上面所述膜的透明支撑体侧的表面上使得密度为 20ml/m², 然后在 100℃ 下干燥 5min, 制得包括粘合层的膜样品。

[0565] 粘合剂涂布液

[0566]

下面所述的水溶性聚合物(m)	0.5 g
----------------	-------

丙酮	40 ml
----	-------

[0567]

乙酸乙酯	55 ml
------	-------

异丙醇	5 ml
-----	------

[0568] 最上层 B 的涂布液

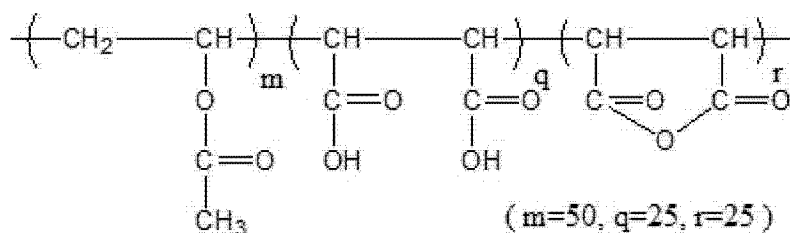
[0569]

聚乙烯醇 (Gohsenol NH-26, 由 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 制造)	0.3 g
皂草苷 (表面活性剂, 由 Merck KGaA 制造)	0.03 g
纯水	57 ml
甲醇	40 ml
甲基丙二醇	3 ml

[0570] 水溶性聚合物 (m)

[0571] 水溶性聚合物 (m)

[0572]



[0573] 接着在碘水溶液中将厚度为 80 μm 的卷状聚乙烯醇膜拉伸 5 次, 然后干燥制得厚度为 30 μm 的偏振膜。将该偏振膜与膜的粘合层粘结, 偏振膜的另一面经过碱皂化处理, 然后用其间夹着的另一粘合层粘结到一可商购获得的纤维素乙酸酯膜 (FUJITAC TD80UF, 由 FUJIFILM Corporation 制造, Re(550): 3nm, 并且 |Rth(630)|: 50nm) 上, 制得偏振片。

[0574] 加入到液晶显示设备中的偏振片的评价

[0575] 取下配备有圆形偏光镜的 3D 显示器 (由 Zalman Tech Co., Ltd 制造) 中的图案化延迟板和正面偏振片, 并将上述偏振片贴合到该显示器上。

[0576] 在所得 3D 显示器上显示立体图像, 然后用左眼和右眼圆形偏光镜观察, 观察到的立体图像清晰, 没有串扰。

[0577] 实施例 5

[0578] 光学膜的制备

[0579] 如实施例 4 制备光学膜, 只是将添加剂 B1 (Re 降低剂) 和添加剂 B2 (波长色散控制剂) 从用于制备纤维素乙酸酯透明支撑体的添加剂溶液 B 中去除。该纤维素乙酸酯透明支撑体的厚度为 200 μm 并且在波长 550nm 下 Re 为 15nm 和 Rth 为 102nm。

[0580] 加入到液晶显示设备中的偏振片的评价

[0581] 如实施例 4 制备偏振片。取下配备有圆形偏光镜的 3D 显示器 (由 Zalman Tech Co., Ltd 制造) 中的图案化延迟板和正面偏振片, 并将上述偏振片贴合到该显示器上。

[0582] 在所得 3D 显示器上显示立体图像, 然后用左眼和右眼圆形偏光镜观察, 观察到的立体图像略有串扰。

[0583] 实施例 6

[0584] 如实施例 1 制备包括经图案化的光学延迟膜的光学膜, 只是光学各向异性层的涂布液具有以下组成。光学各向异性层的厚度为 0.8 μm 。

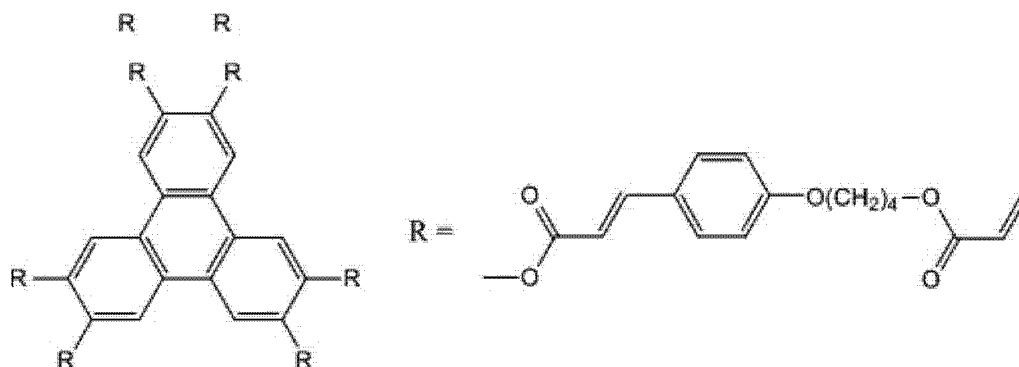
[0585] 光学各向异性层的组成

[0586]

盘状液晶 E-3	100 质量份
取向膜界面取向剂(II-1)	1.0 质量份
空气界面取向剂(P-2)	0.3 质量份
光聚合引发剂(IRGACURE 907, 由 BASF Japan Ltd. 制造)	3.0 质量份
增感剂(KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)	1.0 质量份
氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(VISCOAT #360, 由 OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD. 制造)	9.9 质量份
甲基乙基酮	300 质量份

[0587] 盘状液晶 E-3

[0588]



[0589] 光学膜的评价

[0590] 如实施例 1 确定所得光学膜中包含的光学各向异性层的慢轴的方向。表 1 示出了光学各向异性层的慢轴相对于取向膜的摩擦方向的方向。表 1 所示的结果说明了下面的现象：在有吡啶鎓盐化合物和含氟代脂族基团的共聚物的情况下盘状液晶分子在经过单向摩擦的 PVA 取向膜上取向，然后在不同加热温度下曝光，这样能够制得处于垂直取向状态且具有带垂直慢轴的第一和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层。

[0591] 实施例 7

[0592] 如实施例 1 制备包括经图案化的光学延迟膜的光学膜，只是光学各向异性层的涂布液具有以下组成。光学各向异性层的厚度为 0.8 μm。

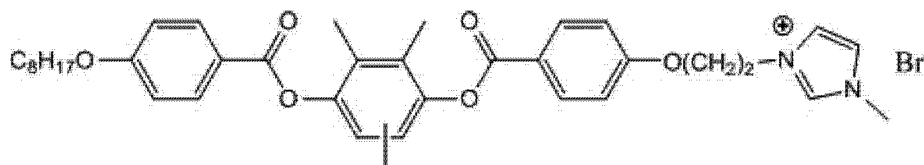
[0593] 光学各向异性层的组成

[0594]

盘状液晶 E-2	100 质量份
取向膜界面取向剂(II-2)	1.0 质量份
空气界面取向剂(P-2)	0.3 质量份
光聚合引发剂(IRGACURE 907, 由 BASF Japan Ltd. 制造)	3.0 质量份
增感剂(KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)	1.0 质量份
甲基乙基酮	300 质量份

[0595] 取向膜界面取向剂 (II-2)

[0596]



[0597] 光学膜的评价

[0598] 如实施例 1 确定所得光学膜中包含的光学各向异性层的慢轴的方向。表 1 示出了光学各向异性层的慢轴相对于取向膜的摩擦方向的方向。表 1 所示的结果说明了下面的现象：在有咪唑鎓盐化合物和含氟代脂族基团的共聚物的情况下盘状液晶分子在经过单向摩擦的 PVA 取向膜上取向，然后在不同加热温度下曝光，这样能够制得处于垂直取向状态且具有带垂直慢轴的第一和第二延迟区的已图案化的光学各向异性层。

[0599] 对比实施例 1

[0600] 光学膜的制备

[0601] 如实施例 3 制备光学膜，只是光学各向异性层的制备工艺作以下改变。取向膜的厚度为 $0.9 \mu\text{m}$ ，并且所述光学各向异性层的厚度为 $0.9 \mu\text{m}$ 。

[0602] 光学各向异性层的制备

[0603] 用棒涂器涂敷实施例 3 所用的光学各向异性层的涂布液，使得密度为 $4\text{ml}/\text{m}^2$ 。将产物在表面温度 80°C 下干燥 1min 制得均匀分子取向的液晶相，然后冷却至室温。将整个产物用 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 的气冷金属卤化物灯（由 EYE GRAPHICS CO., LTD. 制造）在空气中经紫外线照射 25 秒钟以固定该取向状态，由此形成光学各向异性层。

[0604] 光学膜的评价

[0605] 用“KOBRA 21ADH”（由 Oji scientific instruments 制造）按照上述步骤测定所得光学膜中盘状液晶分子在与取向膜的界面的倾斜角、盘状液晶分子在空气界面的倾斜角、 R_e 、和 R_{th} 。表 1 示出了测定结果。在表 1 中，术语“垂直”是指 $70-90^\circ$ 的倾斜角。此外，用“KOBRA 21ADH”（由 Oji scientific instruments 制造）按照上述步骤确定包含在光学膜内的光学各向异性层的慢轴的方向。表 1 示出了光学各向异性层的慢轴相对于取向膜的摩擦方向的方向。

[0606] 表 1 所示的结果证实提供了具有与摩擦方向垂直的慢轴的未图案化的光学各向异性延迟层，其中盘状液晶分子垂直取向。

[0607] 对比实施例 2

[0608] 光学膜的制备

[0609] 如实施例 3 制备光学膜,只是光学各向异性层的制备工艺作以下改变。取向膜的厚度为 $0.9\ \mu\text{m}$,并且所述光学各向异性层的厚度为 $0.9\ \mu\text{m}$ 。

[0610] 光学各向异性层的制备

[0611] 用棒涂器涂敷实施例 3 所用的光学各向异性层的涂布液,使得密度为 $4\text{ml}/\text{m}^2$ 。将表面温度升高至 115°C 从而临时将该取向状态转变成各向同性相,然后降低至 100°C ,并保持该温度加热该产品 1min 用于均匀分子取向。然后将温度降低至室温,并且使整个产物以照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 曝光 25 秒钟从而固定该取向状态,由此形成光学各向异性层。

[0612] 光学膜的评价

[0613] 用“KOBRA 21ADH”(由 Oji scientific instruments 制造)按照上述步骤测定所得光学膜中盘状液晶分子在与取向膜的界面的倾斜角、盘状液晶分子在空气界面的倾斜角、 R_e 、和 R_{th} 。表 1 示出了测定结果。在表 1 中,术语“垂直”是指 $70-90^\circ$ 的倾斜角。此外,用“KOBRA 21ADH”(由 Oji scientific instruments 制造)按照上述步骤确定包含在光学膜内的光学各向异性层的慢轴的方向。表 1 示出了光学各向异性层的慢轴相对于取向膜的摩擦方向的方向。

[0614] 表 1 所示的结果证实提供了具有与摩擦方向平行的慢轴的未图案化的光学各向异性延迟层,其中盘状液晶分子垂直取向。

[0615] 对比实施例 3

[0616] 加入到液晶显示设备中的偏振片的评价

[0617] 如实施例 4 制备 3D 显示器,只是使用包括对比实施例 1 的光学膜的偏振片。

[0618] 在 3D 显示器上显示立体图像,然后用左眼和右眼圆形偏光镜观察。产生明显串扰,这阻碍了立体图像的适当观察。

[0619] 对比实施例 4

[0620] 加入到液晶显示设备中的偏振片的评价

[0621] 如实施例 4 制备 3D 显示器,只是使用包括对比实施例 2 的光学膜的偏振片。

[0622] 在 3D 显示器上显示立体图像,然后用左眼和右眼圆形偏光镜观察。产生明显串扰,这阻碍了立体图像的适当观察。

[0623]

表 1

	液晶	取向膜	取向膜取向剂		空气界面取向剂		加热温度 (°C)	慢的 轴方 向	倾斜角		光学特性	
			材料	添加量 (质量%)	材料	添加量 (质量%)			取向膜	空气 界面	Re (nm)	Rth (nm)
实施例 1	E-1	PVA103	II-1	1.0	P-1	0.4	80	垂直	垂直	垂直	140	-38
实施例 2	E-2	PVA103	II-1	1.0	P-2	0.3	140	平行	垂直	垂直	140	-38
实施例 3	E-1	PVA1	II-1	1.0	P-2	0.4	80	垂直	垂直	垂直	130	-35
实施例 6	E-3	PVA103	II-1	1.0	P-2	0.3	140	平行	垂直	垂直	130	-35
实施例 7	E-2	PVA103	II-2	1.0	P-2	0.3	115	垂直	垂直	垂直	137	-22
对比实施例 1	E-1	PVA103	II-1	1.0	P-2	0.4	145	平行	垂直	垂直	137	-22
对比实施例 2	E-1	PVA1	II-1	1.0	P-2	0.4	80	垂直	垂直	垂直	140	-38
							140	平行	垂直	垂直	140	-38
							80	垂直	垂直	垂直	130	-35
							140	平行	垂直	垂直	130	-35
							80	垂直	垂直	垂直	137	-22
							140	平行	垂直	垂直	137	-22

[0624] 参照实施例 1

[0625] 如实施例 1 制备包含已图案化的光学各向异性层的光学膜，只是光学各向异性层

的涂布液具有以下组成。光学各向异性层的厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

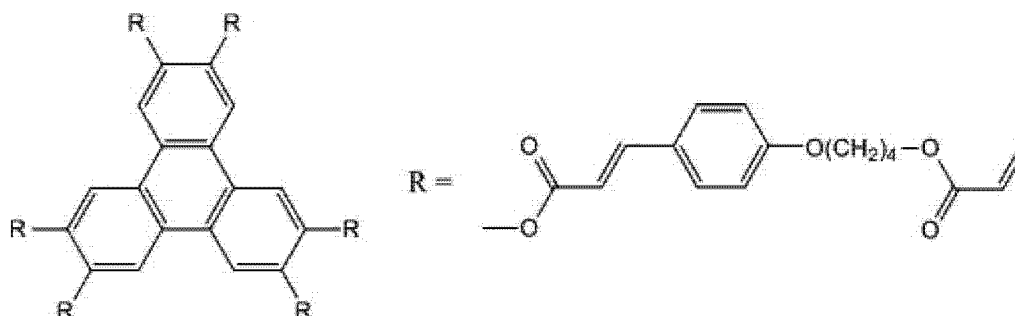
[0626] 光学各向异性层的组成

[0627]

盘状液晶 E-4	100 质量份
取向膜界面取向剂(II-1)	1.0 质量份
空气界面取向剂(P-2)	0.3 质量份
光聚合引发剂(IRGACURE 907, 由 BASF Japan Ltd. 制造)	3.0 质量份
增感剂(KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)	1.0 质量份
氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(VISCOAT #360, 由 OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD. 制造)	9.9 质量份
甲基乙基酮	300 质量份

[0628] 盘状液晶 E-4

[0629]



[0630] 光学膜的评价

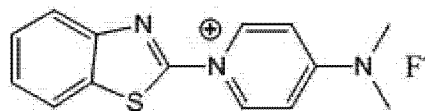
[0631] 如实施例 1 确定所得光学膜中包含的光学各向异性层的慢轴的方向。盘状液晶分子 E-4, 是在侧链与盘状核相连的基团中没有 $-\text{C}=\text{C}-$ 键的苯并菲盘状液晶, 不太可能取向成垂直取向状态, 并且所得光学膜在形成图案方面次于实施例的光学膜。

[0632] 参照实施例 2

[0633] 如实施例 1 制备包含已图案化的光学各向异性层的光学膜, 只是光学各向异性层的涂布液具有以下组成。光学各向异性层的厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

[0634] 光学各向异性层的组成

[0635] 盘状液晶 E-1	100 质量份
[0636] 取向膜界面取向剂(II-3)	1.0 质量份
[0637] 空气界面取向剂(P-2)	0.3 质量份
[0638] 光聚合引发剂(IRGACURE 907, 由 BASF Japan Ltd. 制造)	3.0 质量份
[0639] 增感剂(KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)	1.0 质量份
[0640] 甲基乙基酮	300 质量份
[0641] 取向膜界面取向剂(II-3)	
[0642]	



[0643] 光学膜的评价

[0644] 如实施例 1 确定所得光学膜中包含的光学各向异性层的慢轴的方向。使用不是式 (2) 代表的吡啶盐, 液晶分子不太可能取向成垂直取向状态, 并且所得光学膜在形成图案方面次于实施例的光学膜。

[0645] 符号的说明

[0646] 10 光学膜

[0647] 12 光学各向异性层

[0648] 14 取向膜

[0649] 16 透明支撑体

[0650] 20 偏振片

[0651] 22 偏振膜

[0652] 24 保护膜

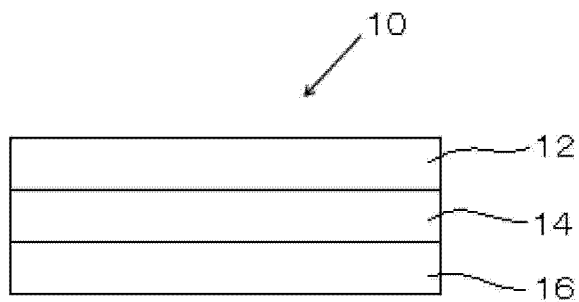


图 1

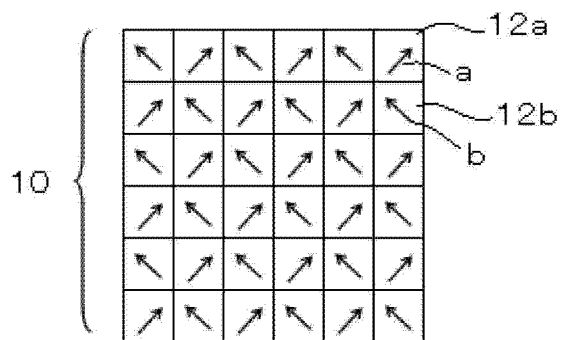


图 2

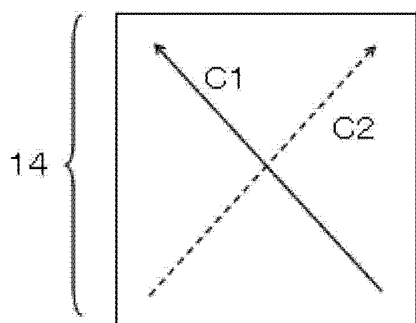


图 3

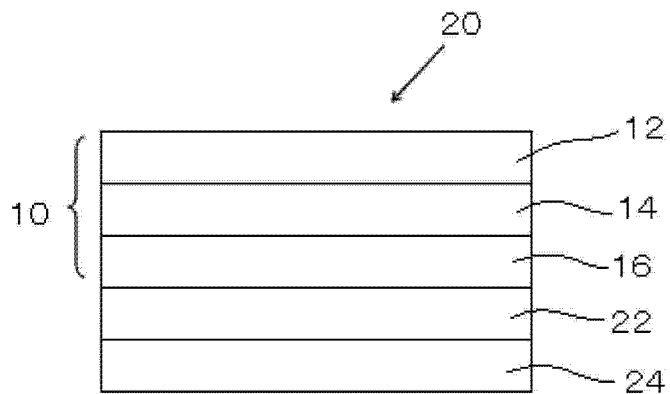


图 4

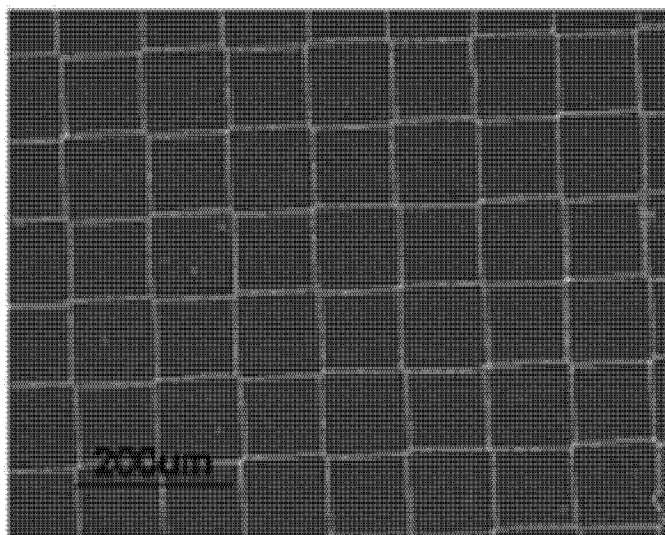
 0° 

图 5

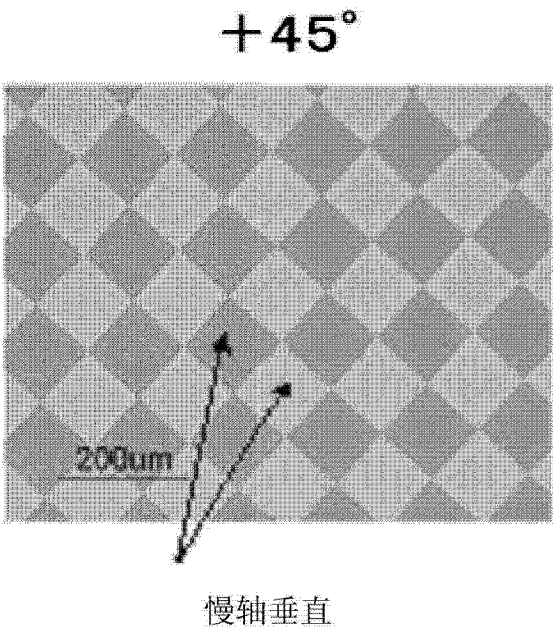


图 6

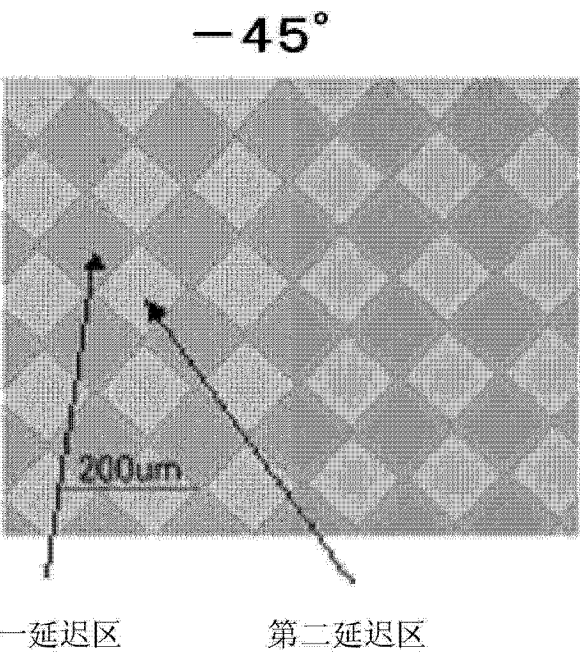


图 7

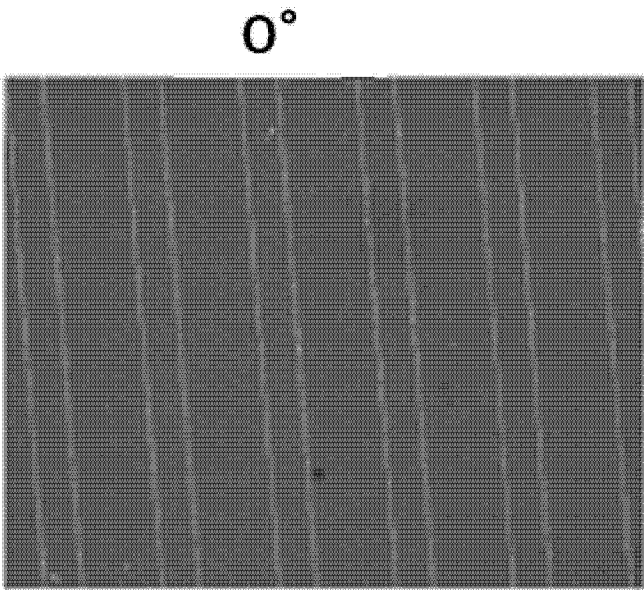


图 8

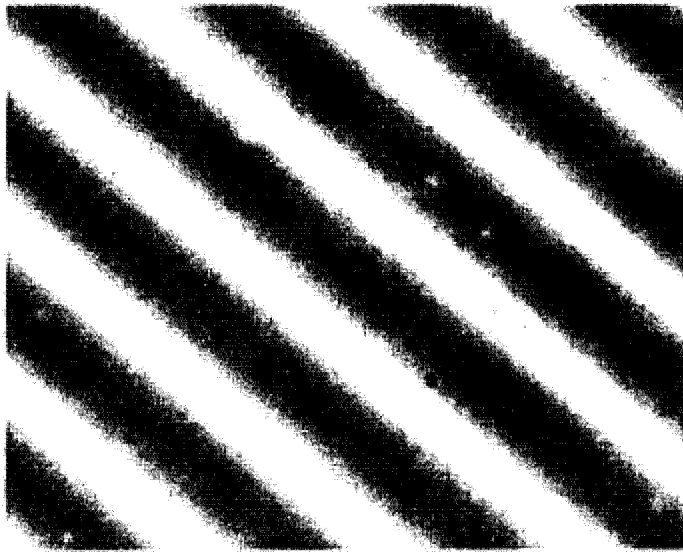
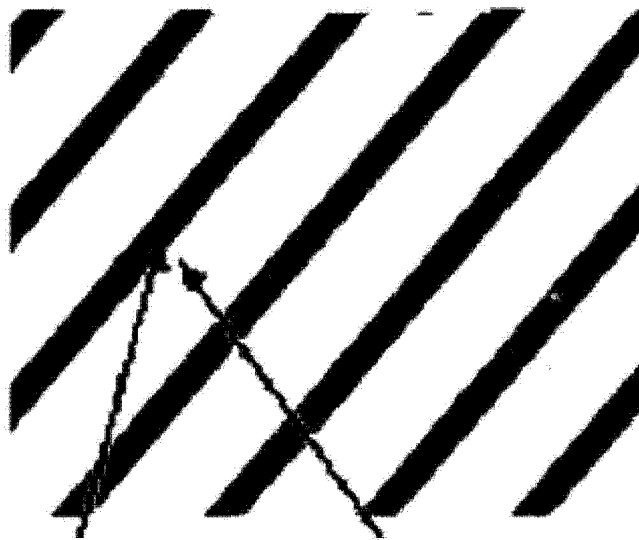
$+45^{\circ}$ 

图 9

 -45° 

第一延迟区

第二延迟区

图 10