

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808822.3

[51] Int. Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306293C

[22] 申请日 2003.4.18 [21] 申请号 03808822.3

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 19 [33] JP [31] 118199/2002

[32] 2003. 2. 4 [33] JP [31] 027488/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004998 2003.4.18

[87] 国际公布 WO2003/089965 英 2003.10.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.19

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 伊藤洋士

[56] 参考文献

JP200271954A 2002.3.13

JP200298835A 2002.4.5

JP2000111914A 2000.4.21

JP2001208913A 2001.8.3

JP115851A 1999.1.12

EP1182470A1 2002.2.27

审查员 扈 燕

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 7 页 说明书 64 页

[54] 发明名称

含有聚合物薄膜的光学补偿片

[57] 摘要

使用聚合物薄膜作为光学补偿片或其支持体。
所述聚合物薄膜含有一杆状化合物。所述杆状化合物在溶液的形式时具有一紫外线吸收光谱，在所述光谱中，最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250nm。所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为其溶液形式时测定的。所述聚合物薄膜具有在 450nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30 - 160nm 的范围内。所述聚合物薄膜还具有在 590nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50 - 200nm 的范围内。所述 Rth450 和 Rth590 的值满足条件 $Rth590 - Rth450 \geq 2nm$ 。

1、一种光学补偿片，它由聚合物薄膜组成，所述聚合物薄膜含有一杆状化合物，所述化合物具有一紫外线吸收光谱，其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm，所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内，所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$ ，并且其中所述杆状化合物由式(III)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团；并且 L^1 是选自如下的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

2、如权利要求 1 的光学补偿片，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Re 延迟值 Re450 在 10-60 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Re 延迟值 Re590 在 20-70 nm 的范围内，所述值 Re450 和 Re590 满足条件 $Re590 - Re450 \geq 2 \text{ nm}$ 。

3、如权利要求 1 的光学补偿片，其中所述聚合物薄膜由纤维素酯制成。

4、如权利要求 1 的光学补偿片，其中所述聚合物薄膜是拉伸比为 3-100%的拉伸薄膜。

5、如权利要求 1 的光学补偿片，其中所述杆状化合物具有线性

分子结构。

6、如权利要求 1 的光学补偿片，其中所述杆状化合物是液晶。

7、如权利要求 1 的光学补偿片，其中所述杆状化合物由式(IV)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团； L^2 和 L^3 各自独立地是选自如下的二价连接基团：亚烷基、-O-、-CO-以及它们的组合；并且 X 是 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。

8、一种图象显示设备，它有一光学补偿片，其中所述光学补偿片由一聚合物薄膜组成，所述聚合物薄膜含有一杆状化合物，所述化合物具有一紫外线吸收光谱，其中在最大吸收峰的 λ_{max} 波长小于 250 nm，所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内，所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm，其中所述杆状化合物由式(III)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团；并且 L^1 是选自如下的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

9、一种偏振片，它包括一对透明保护薄膜和一提供在所述透明保护薄膜之间的偏振薄膜，其中至少一个所述保护薄膜是这样的光学补偿片，所述光学补偿片由聚合物薄膜组成，所述聚合物薄膜含有一

杆状化合物,所述化合物具有一紫外线吸收光谱,其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm,所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的,其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内,所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm,其中所述光学补偿片和所述偏振薄膜的放置使得所述偏振薄膜的透射轴与所述聚合物薄膜的慢轴平行或垂直,并且其中所述杆状化合物由式(III)表示:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团;并且 L^1 是选自如下的二价连接基团:亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

10、一种图象显示设备,它有一偏振片,所述偏振片包括一对透明保护薄膜和一提供在所述透明保护薄膜之间的偏振薄膜,其中至少一个所述的保护薄膜是这样的光学补偿片,所述光学补偿片由一聚合物薄膜组成,所述聚合物薄膜含有一杆状化合物,所述化合物具有一紫外线吸收光谱,其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm,所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的,其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内,所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm,其中的光学补偿片和偏振薄膜的放置使得所述偏振薄膜的透射轴与所述聚合物薄膜的慢轴平行或垂直,并且其中所述杆状化合物由式(III)表示:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团;并且 L^1 是选自如下的二

价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

11、一种光学补偿片，它包括光学各向异性层和聚合物薄膜，所述光学各向异性层由液晶化合物形成，并且所述聚合物薄膜含有一杆状化合物，所述杆状化合物具有一紫外线吸收光谱，其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm，所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内，所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590 - Rth450 \geq 2$ nm，其中所述杆状化合物由式(III)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团；并且 L^1 是选自如下的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

12、如权利要求 11 的光学补偿片，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Re 延迟值 Re450 在 10-60 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Re 延迟值 Re590 在 20-70 nm 的范围内，所述值 Re450 和 Re590 满足条件 $Re590 - Re450 \geq 2$ nm。

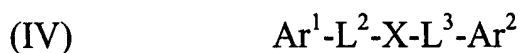
13、如权利要求 11 的光学补偿片，其中所述聚合物薄膜由纤维素酯制成。

14、如权利要求 11 的光学补偿片，其中所述聚合物薄膜是拉伸比为 3-100%的拉伸薄膜。

15、如权利要求 11 的光学补偿片，其中所述杆状化合物具有线性分子结构。

16、如权利要求 11 的光学补偿片，其中所述杆状化合物是液晶。

17、如权利要求 11 的光学补偿片，其中所述杆状化合物由式(IV)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团； L^2 和 L^3 各自独立地是选自如下的二价连接基团：亚烷基、-O-、-CO-以及它们的组合；并且 X 是 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。

18、一种图象显示设备，它有一光学补偿片，其中所述光学补偿片包括光学各向异性层和聚合物薄膜，所述光学各向异性层由液晶化合物形成，并且所述聚合物薄膜含有一杆状化合物，所述化合物具有一紫外线吸收光谱，其中在最大吸收峰的 λ_{max} 波长小于 250 nm，所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内，所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm，其中所述杆状化合物由式(III)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团；并且 L^1 是选自如下的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

19、一种偏振片，它包括一对透明保护薄膜和一提供在所述透明保护薄膜之间的偏振薄膜，其中至少一个所述保护薄膜是这样的光学补偿片，所述光学补偿片包括光学各向异性层和聚合物薄膜，所述光学各向异性层由液晶化合物形成，并且所述聚合物薄膜含有一杆状化合物，所述化合物具有一紫外线吸收光谱，其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm，所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内，所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm，其中光学补偿片和偏振薄膜的放置使得所述偏振薄膜的透射轴与所述聚合物薄膜的慢轴平行或垂直，并且其中所述杆状化合物由式(III)表示：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团；并且 L^1 是选自如下的二价连接基团：亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

20、一种图象显示设备，它有一偏振片，所述偏振片包括一对透明保护薄膜和一提供在所述透明保护薄膜之间的偏振薄膜，其中至少一个所述的保护薄膜是包括光学各向异性层和聚合物薄膜的光学补偿片，并且所述聚合物薄膜含有一杆状化合物，所述杆状化合物具有一紫外线吸收光谱，其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm，所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的，其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内，并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内，所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm，其中光学补偿片和偏振薄膜的放置使得所述偏

振薄膜的透射轴与所述聚合物薄膜的慢轴平行或垂直,并且其中所述杆状化合物由式(III)表示:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团;并且 L^1 是选自如下的二价连接基团:亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

含有聚合物薄膜的光学补偿片

[技术领域]

本发明涉及一种图象显示设备，特别是涉及可以改进液晶显示器的可识别性和视角的光学补偿片和偏振片。本发明还涉及一种在可识别性和视角方面都提高的图象显示设备。

[背景技术]

一种液晶显示器通常包括一偏振片和一液晶元件。

由于液晶显示器具有窄的视角，因此已提出使用光学补偿片扩大视角（例如，日本专利临时公开 4(1992)-229828、4(1992)-258923、6(1994)-75116、6(1994)-174920 和 6(1994)-222213）。

TN 型的 TFT 液晶显示器(当今主要使用的)配备有一光学补偿片，所述光学补偿片包括一支持体和其上提供的由液晶化合物形成的光学各向异性层。所述光学补偿片放置在偏振片与液晶元件之间，从而光学上补偿所述液晶元件的视角依赖性，以便可以提高显示图象的质量。所述补偿片例如描述在 JP8(1996)-50206 中。

同样，提出了一种包括双折射层作为保护薄膜的视角宽的偏振片，以防止所述偏振片本身在倾斜观看时漏光。所述偏振片例如描述在 JP10(1998)-48420 中。

[发明内容]

最近，液晶显示器已用于各个领域。随着显示器用于各种目的，其显示屏变得越来越大。17 英寸以上的大屏幕显示器经常遇到麻烦，而所述麻烦在小屏幕的传统显示器中用现有技术已经解决。这些麻烦

例如有显示图象的质量波动(对比度、色彩和色调),特别是越来越想避免色彩波动。

本发明人还发现,在配备有上述光学补偿片作为保护薄膜的偏振片与 17 英寸或以上的液晶显示板相连的情况下,不能完全避免因热变形引起的漏光。因此,光学补偿片必须不仅具有光学上补偿液晶元件的功能,而且具有对环境条件改变时优异的耐用性。

本发明的一个目的是有效地补偿液晶显示器,即使它具有大的显示屏。

本发明的另一目的是在不增加偏振片的元件的情况下赋予所述片光学补偿功能。

本发明的再一目的是提供显示屏大并且图象质量高的液晶显示器。

本发明的再一目的是通过耐用性优异的光学补偿片光学上补偿液晶元件。

本发明的再一目的是提供一种液晶显示器,它通过放置在偏振片一侧的光学补偿片防止了漏光,并因此提高了显示器提供的图象的质量。

本发明提供了光学补偿片(1)-(9)、偏振片(10)和图象显示设备(11)和(12)。

(1) 一种光学补偿片,它由聚合物薄膜组成,所述聚合物薄膜含有一杆状化合物,所述化合物具有一紫外线吸收光谱,其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm,所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的,其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内,所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$ 。

(2) 一种光学补偿片,它包括光学各向异性层和聚合物薄膜,所

述光学各向异性层是由液晶化合物形成的,并且所述聚合物薄膜含有一杆状化合物,所述化合物具有一紫外线吸收光谱,其中在最大吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 波长小于 250 nm,所述杆状化合物的光谱是在杆状化合物为溶液形式时测定的,其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth450 在 30-160 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值 Rth590 在 50-200 nm 的范围内,所述 Rth450 和 Rth590 值满足条件 $Rth590-Rth450 \geq 2$ nm。

所述 Rth 延迟值由下式(I)定义:

$$(I) \quad Rth = \{(nx+ny)/2-nz\} \times d$$

其中 n_x 是薄膜面内沿慢轴的折射率; n_y 是薄膜面内沿快轴的折射率; n_z 是沿薄膜厚度方向的折射率; d 是以 nm 计薄膜的厚度。

(3) 如(1)或(2)的光学补偿片,其中所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Re 延迟值 Re450 在 10-60 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Re 延迟值 Re590 在 20-70 nm 的范围内,所述值 Re450 和 Re590 满足条件 $Re590-Re450 \geq 2$ nm。

所述 Re 延迟值由下式(II)定义:

$$(II) \quad Re = (nx-ny) \times d$$

其中 n_x 是薄膜面内沿慢轴的折射率, n_y 是薄膜面内沿快轴的折射率,并且 d 是以 nm 计的薄膜厚度。

(4) 如(1)或(2)的光学补偿片,其中所述聚合物薄膜由纤维素酯制成。

(5) 如(1)或(2)的光学补偿片,其中所述聚合物薄膜是拉伸比为 3-100%的拉伸薄膜。

(6) 如(1)或(2)的光学补偿片,其中所述杆状化合物具有线性分子结构。

(7) 如(1)或(2)的光学补偿片,其中所述杆状化合物是液晶。

(8) 如(1)或(2)的光学补偿片,其中所述杆状化合物由式(III)表

示:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团; 并且 L^1 是选自如下的二价连接基团: 亚烷基、亚烯基、亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

(9) 如(7)的光学补偿片, 其中所述杆状化合物由式(IV)表示:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团; L^2 和 L^3 各自独立地是选自如下的二价连接基团: 亚烷基、-O-、-CO-以及它们的组合; 并且 X 是 1,4-亚环烷基、亚乙烯基或亚乙炔基。

(10) 一种偏振片, 它包括一对透明保护薄膜和一提供在所述透明保护薄膜之间的偏振薄膜, 其中至少一个所述的保护薄膜是(1)或(2)的光学补偿片, 并且其中光学补偿片和偏振薄膜的放置使得所述薄膜的透射轴与所述聚合物薄膜的慢轴平行或垂直。

(11) 一种图象显示设备, 具有光学补偿片(1)或(2)。

(12) 一种图象显示设备, 具有偏振片(10)。

液晶显示器通常包括一对以交叉-Nicol 排列放置的偏振片 (这样这些偏振片的透射轴可以垂直交叉)。当倾斜观察以交叉-Nicol 排列放置的这些片时, 在这些轴之间的显示的角度看上去不是 90° , 因此这些片漏光。尽管常规光学补偿片 (例如, 在日本专利临时公开 10(1998)-48420 中所述的) 可以防止漏光, 但是显示的图象色彩不令人满意。本发明人已发现, 所述不令人满意的色彩是由于补偿片的波长分散引起的。因此, 为了防止所述不令人满意的色彩, 就补偿片而言需要针对波长的增加成比例地增加延迟。

已知使用延迟增加剂调节延迟, 但是常规延迟增加剂经常得到偏离目标值的延迟, 特别是在短波长范围内。

本发明人经过研究并最终发现, 如果使用化合物为溶液形式时在

小于 250 nm 的波长下在其紫外线吸收光谱中具有最大吸收峰($\lambda_{\max}$)的杆状化合物作为延迟增加剂,那么所述延迟可以在包括短波长范围的宽波长区充分地调整。

因此,本发明降低了因视角不同的色彩波动。具体地说,本发明有效地提高了大液晶显示器所得图象的质量。

[具体实施方式]

(聚合物薄膜的延迟)

所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值(Rth450)在 30-160 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值(Rth590)在 50-200 nm 的范围内。Rth450 和 Rth590 满足条件 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$, 优选 $Rth590 - Rth450 \geq 5 \text{ nm}$, 并且更优选 $Rth590 - Rth450 \geq 10 \text{ nm}$ 。

优选,所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Rth 延迟值(Rth450)在 45-150 nm 的范围内、在 550 nm 的波长下测定的另一 Rth 延迟值(Rth550)在 55-180 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的另一 Rth 延迟值(Rth590)在 70-185 nm 的范围内。它们优选满足条件 $Rth590 - Rth450 \geq 2 \text{ nm}$, 更优选满足条件 $Rth590 - Rth550 \geq 1 \text{ nm}$, 最优选满足条件 $Rth590 - Rth550 \geq 2 \text{ nm}$ 。也优选满足条件 $Rth550 - Rth450 \geq 10 \text{ nm}$ 。

所述 Rth 延迟值由下式(I)定义:

$$(I) \quad Rth = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$$

其中 n_x 是薄膜面内沿慢轴的折射率; n_y 是薄膜面内沿快轴的折射率; n_z 是沿薄膜厚度的折射率; d 是以 nm 计薄膜的厚度。

而且,所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Re 延迟值(Re450)在 10-60 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的 Re 延迟值(Re590)在 20-70 nm 的范围内。所述 Re450 和 Re590 满足条件

Re590-Re450 $\geq$ 0.2 nm, 优选 Re590-Re450 $\geq$ 1 nm, 并且更优选 Re590-Re450 $\geq$ 2 nm。

优选,所述聚合物薄膜具有在 450 nm 的波长下测定的 Re 延迟值(Re450)在 15-50 nm 的范围内,在 550 nm 的波长下测定的另一 Re 延迟值(Re550)在 20-60 nm 的范围内,并且在 590 nm 的波长下测定的又一 Re 延迟值(Re590)在 25-70 nm 的范围内。它们优选满足条件 Re590-Re550 $\geq$ 0.2 nm,更优选满足条件 Re590-Re550 $\geq$ 0.5 nm,最优选满足条件 Re590-Re550 $\geq$ 1 nm。也优选满足条件 Re550-Re450 $\geq$ 2 nm。

所述 Re 延迟值由下式(II)定义:

$$(II) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

其中 n_x 是薄膜面内沿慢轴的折射率, n_y 是薄膜面内沿快轴的折射率,并且 d 是以 nm 计的薄膜厚度。

(聚合物)

所述聚合物薄膜优选由透光率为 80%以上的聚合物制成。所述聚合物的实例包括纤维素酯类(例如,乙酸纤维素酯)、降冰片烯基聚合物、聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类(例如,聚甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯类和聚砜类。可以使用可商购获得的聚合物如 Artone 和 Zeonex (降冰片烯基聚合物)。

优选纤维素酯,并且更优选低级脂肪酸的纤维素酯。这里,术语“低级脂肪酸”是指具有 6 个以下碳原子的脂肪酸。碳原子数优选是 2 (乙酸纤维素酯)、3 (丙酸纤维素酯)或 4 (丁酸纤维素酯)。也可以使用混合脂肪酸的纤维素酯如乙酸丙酸纤维素酯和乙酸丁酸纤维素酯。特别优选乙酸纤维素酯。

乙酸纤维素酯中的乙酸含量优选在 55.0-62.5%的范围内,更优选在 57.0-62.0%的范围内。术语“乙酸含量”是指单位重量的纤维素中乙酸的总量。所述乙酸含量可以按照 ASTM: D-817-91 测定(乙酸纤

纤维素酯 d 测定)。

所述纤维素酯的粘均聚合度(DP)优选 250 或更高,更优选 290 或更高。而且,也优选本发明中所用的纤维素酯具有窄的分子量分布 M_w/M_n (M_w 和 M_n 分别是重量和数量平均分子量),它是通过凝胶渗透色谱法测定的。 M_w/M_n 值优选在 1.0-1.7 的范围内,更优选在 1.3-1.65 的范围内,最优选在 1.4-1.6 的范围内。

在纤维素酯中,在纤维素单元的 2-、3-和 6-位的羟基通常不是均等地被取代(即,每一位置的取代度不等于总取代度的 1/3),并且在 6-位的取代度趋于相对较小。在本发明所用的纤维素酯中,在 6-位的取代度优选不小于在 2-和 3-位的取代度。

以在 2-、3-和 6-位的总取代度为基础,6-位的羟基以优选 30%-40%,更优选 31%以上,最优选 32%以上的量取代。而且,6-位的取代度优选在 0.88 以上。6-位的羟基可以用除乙酰基以外的酰基取代。其它酰基的实例是具有 3 个以上碳原子的酰基(例如,丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、丙烯酰基)。每一位置的取代度可以通过 NMR 测定。

在 6-位取代度高的纤维素酯可以按照日本专利临时公开 11(1999)-5851 中所述的方法制备。

(延迟增加剂)

在本发明中,使用在其溶液形式时在小于 250 nm 的波长下在其紫外线形式光谱中具有最大吸收峰(λ_{max})的杆状化合物作为延迟增加剂。

考虑到延迟增加功能,所述杆状化合物在其分子结构中具有优选至少一个芳环,更优选至少两个芳环。

而且,所述杆状化合物优选具有线性分子结构。换句话说,优选所述化合物的分子在其呈现线性形状时热最稳定。对于什么分子结构

热最稳定可以按照结晶结构分析或分子轨道法计算。例如,通过按照分子轨道计算程序(例如,WinMOPAC200, Fujitsu, Ltd.)可以获得具有最小形成热的分子结构。术语“线性分子结构”是指上面计算的热最稳定的分子结构即使将其弯曲时也具有 140°或更大的弯曲角,。

所述杆状化合物优选具有液晶的作用。更优选当受热时起液晶的作用(即,热致液晶)。所述液晶相优选是向列相或近晶相。

所述杆状化合物优选由下式(III)表示:



在式(III)中, Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团。

本说明书中的术语“芳族基团”是指芳基(芳香烃)基团、取代的芳基、芳香杂环基团或取代的芳香杂环基团。

芳基和取代的芳基比芳香杂环基团和取代的芳香杂环基团更为优选。芳香杂环基团优选包括 5-元、6-元或 7-元(更优选 5-元或 6-元)芳香杂环。所述芳香杂环通常是不饱和的并且具有尽可能多的双键。杂环基团中的杂原子优选氮、氧或硫原子,更优选氮或硫原子。芳香杂环的实例包括呋喃环、噻吩环、吡咯环、咪唑环、异咪唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咱环、三唑环、吡喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环和 1,3,5-三嗪环。

芳族基团中的芳环优选是苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、咪唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、吡啶环、嘧啶环或吡嗪环。特别优选苯环。

取代芳基或取代芳香杂环基团中的取代基的实例包括卤原子(F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基(例如,甲基氨基、乙基氨基、丁基氨基、二甲基氨基)、硝基、磺基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基(例如,N-甲基氨基甲酰基、N-乙基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基)、氨磺酰基、烷基氨磺酰基(例如,N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、N,N-二甲基氨磺酰基)、脲基、烷基脲基(例

如, N-甲基脒基、N,N-二甲基脒基、N,N,N'-三甲基脒基)、烷基(例如, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基、辛基、异丙基、仲丁基、叔戊基、环己基、环戊基)、链烯基(例如, 乙烯基、烯丙基、己烯基)、链炔基(例如, 乙炔基、丁炔基)、酰基 (例如, 甲酰基、乙酰基、丁酰基、己酰基、月桂酰基)、酰氧基 (例如, 乙酰氧基、丁酰氧基、己酰氧基、月桂酰氧基)、烷氧基 (例如, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、庚氧基、辛氧基)、芳氧基 (例如, 苯氧基)、烷氧基羰基 (例如, 甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、庚氧基羰基)、芳氧基羰基 (例如, 苯氧基羰基)、烷氧基羰基氨基 (例如, 丁氧基羰基氨基、己氧基羰基氨基)、烷硫基 (例如, 甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、庚硫基、辛硫基)、芳硫基 (例如, 苯硫基)、烷基磺酰基 (例如, 甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基磺酰基、戊基磺酰基、庚基磺酰基、辛基磺酰基)、酰氨基 (例如, 乙酰氨基、丁酰氨基、己酰氨基、月桂酰氨基), 以及非芳族杂环基团 (例如, 吗啉基、吡嗪基)。

取代的芳基或取代的芳香杂环基团中优选的取代基是卤原子、氰基、羧基、羟基、氨基、烷基取代的氨基、酰基、酰氧基、酰氨基、烷氧基羰基、烷氧基、烷硫基和烷基。

烷基氨基、烷氧基羰基或烷氧基中的烷基和烷基部分还可以有一个取代基。烷基或烷基部分中的取代基的实例包括卤原子、羟基、羧基、氰基、氨基、烷基氨基、硝基、磺基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基、氨磺酰基、烷基氨磺酰基、脒基、烷基脒基、链烯基、链炔基、酰基、酰氧基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷氧基-羰基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、酰氨基, 以及非芳族杂环基团。烷基或部分中的优选取代基是卤原子、羟基、氨基、烷基氨基、酰基、酰氧基、酰基氨基、烷氧基羰基, 以及烷氧基。

在式(III)中, L^1 是选自如下的二价连接基团: 亚烷基、亚烯基、

亚炔基、二价饱和杂环基团、-O-、-CO-以及它们的组合。

亚烷基可以具有环状结构。作为环状亚烷基、优选亚环己基，特别优选 1,4-亚环己基。如果所述亚烷基具有链结构，直链结构比支链结构优选。

所述亚烷基优选具有 1-20 个碳原子，更优选 1-15 个碳原子，再优选 1-10 个碳原子，再更优选 1-8 个碳原子，最优选 1-6 个碳原子。

所述亚烯基或亚炔基优选具有链结构，更优选直链结构。

所述亚烯基或亚炔基优选具有 2-10 个碳原子，更优选 2-8 个碳原子，再优选 2-6 个碳原子，再更优选 2-4 个碳原子，最优选 2 个碳原子 (即，亚烯基或亚炔基分别最优选是亚乙烯基或亚乙炔基)。

所述二价饱和杂环基团优选具有 3-至 9-元杂环。杂环基团中的杂原子优选氧、氮、硼、硫、硅、磷或锗原子。所述饱和杂环的实例包括哌啶环、哌嗪环、吗啉环、吡咯烷环、咪唑啉环、四氢呋喃环、四氢吡喃环、1,3-二噁烷环、1,4-二噁烷环、四氢噻吩环、1,3-噻唑烷环、1,3-噁唑烷环、1,3-二氧戊环环、1,3-二硫环戊环和 1,3,2-二噁硼烷。特别优选的二价饱和杂环基团是哌嗪-1,4-二烯、1,3-二噁烷-2,5-二烯和 1,3,2-二噁硼烷-2,5-二烯。

组合的二价连接基团的实例显示如下。

L-1 : -O-CO-亚烷基-CO-O-

L-2 : -CO-O-亚烷基-O-CO-

L-3 : -O-CO-亚烯基-CO-O-

L-4 : -CO-O-亚烯基-O-CO-

L-5 : -O-CO-亚炔基-CO-O-

L-6 : -CO-O-亚炔基-O-CO-

L-7 : -O-CO-Ht-CO-O-

L-8 : -CO-O-Ht-O-CO-

(注)

Ht: 二价饱和杂环基团

在式(III)代表的分子结构中, $\text{Ar}^1\text{-L}^1$ 和 $\text{L}^1\text{-Ar}^2$ 之间的角度是 140° 或更高。

所述杆状化合物更优选由式(IV)表示:



在式(IV)中, Ar^1 和 Ar^2 各自独立地是芳族基团。所述 Ar^1 和 Ar^2 与式(III)中的相同。

在式(IV)中, L^2 和 L^3 各自独立地是选自如下的二价连接基团:
亚烷基、-O-、-CO-以及它们的组合。

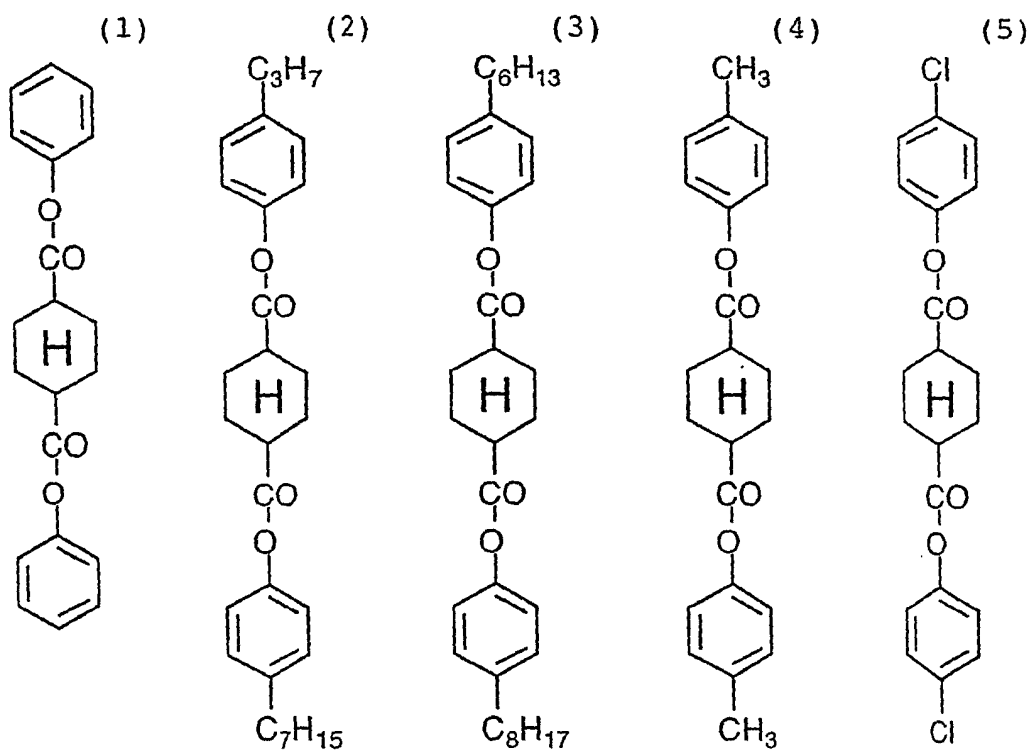
所述亚烷基优选具有链结构, 并且直链结构比支链结构优选。

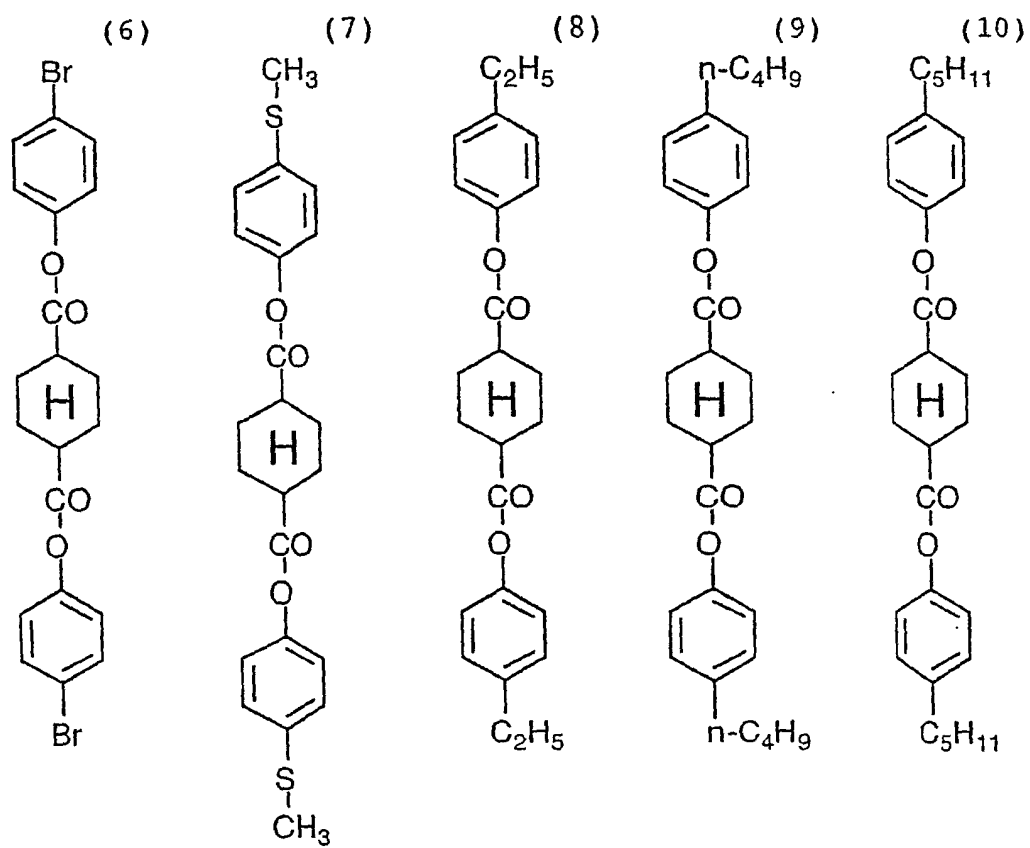
所述亚烷基优选具有 1-10 个碳原子, 更优选 1-8 个碳原子, 再优选 1-6 个碳原子, 再更优选 1-4 个碳原子, 最优选 1-2 个碳原子(即, 亚烷基最优选是亚甲基或亚乙基)。

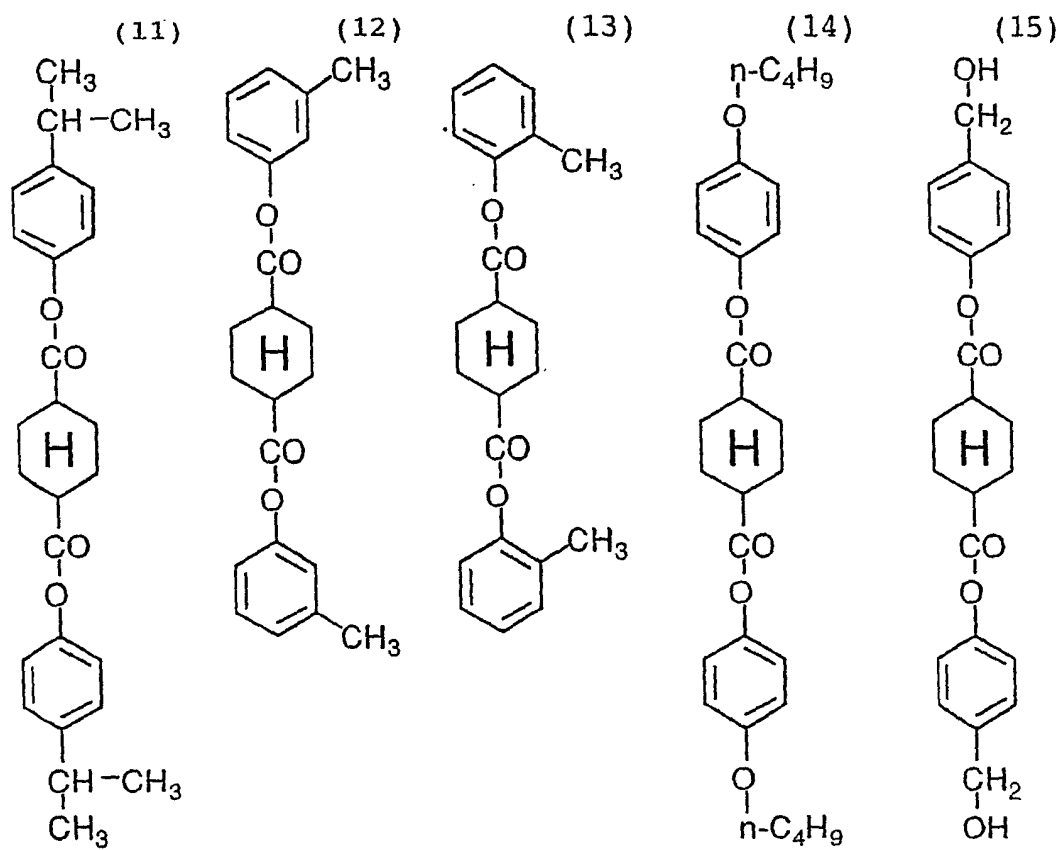
L^2 和 L^3 各自独立地特别优选是 -O-CO- 或 -CO-O-。

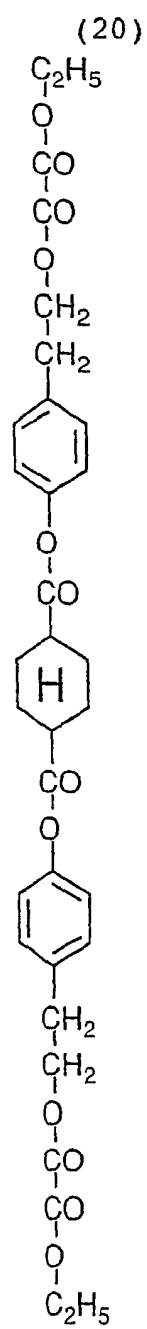
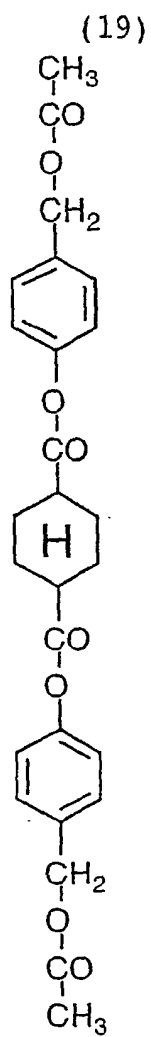
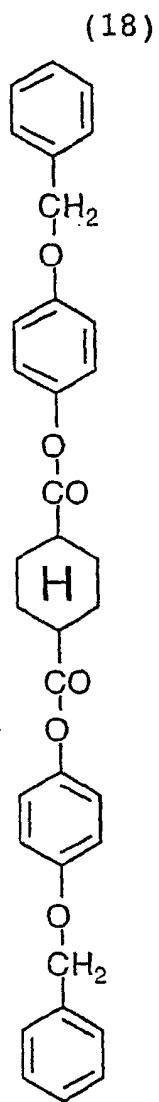
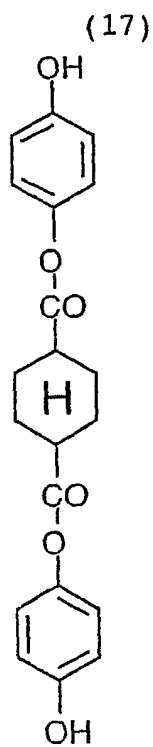
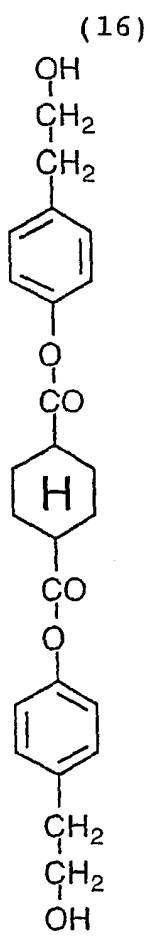
在式(IV)中, X 是 1,4-亚环己基、亚乙烯基或亚乙炔基。

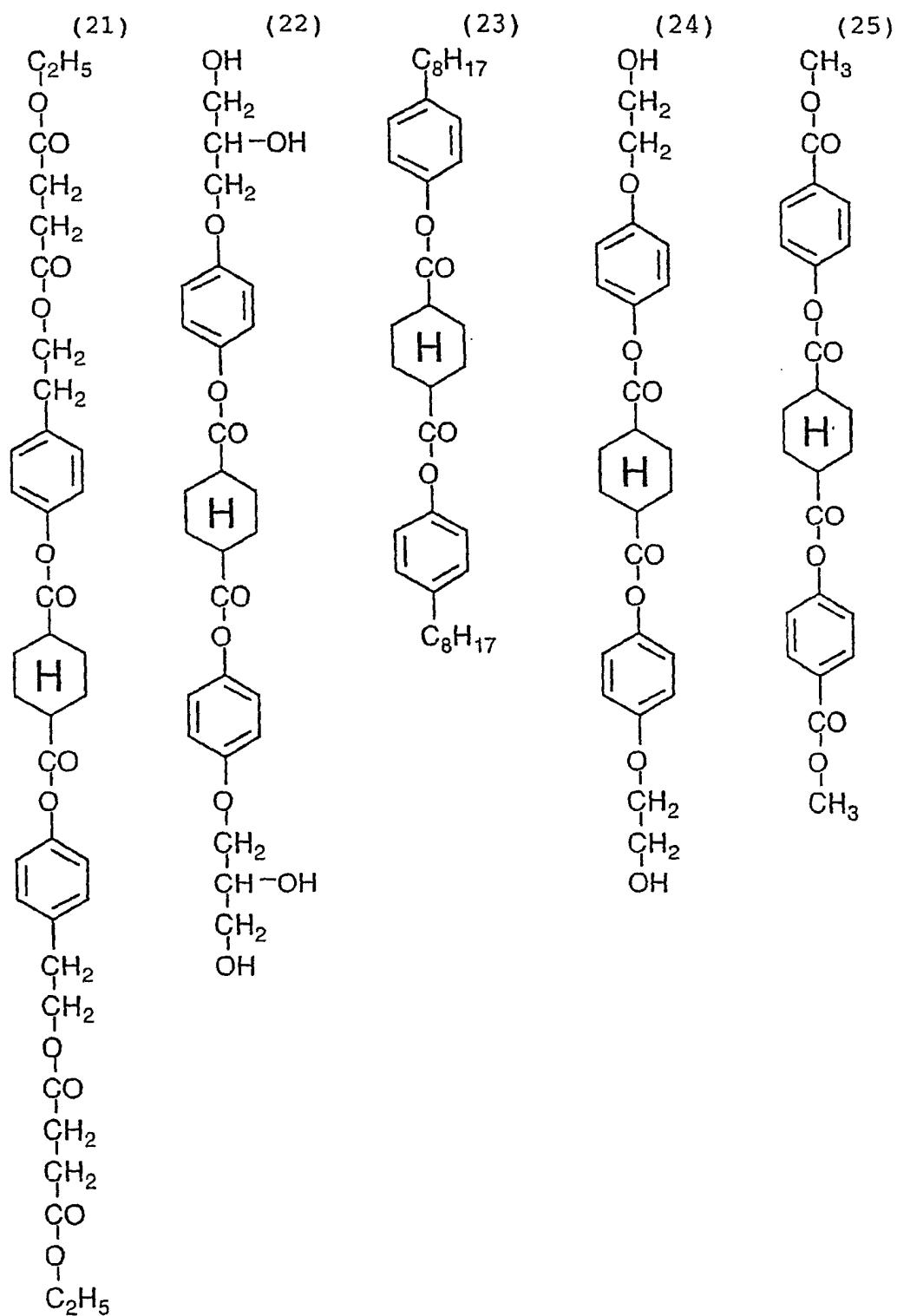
式(III)代表的化合物的实例如下。

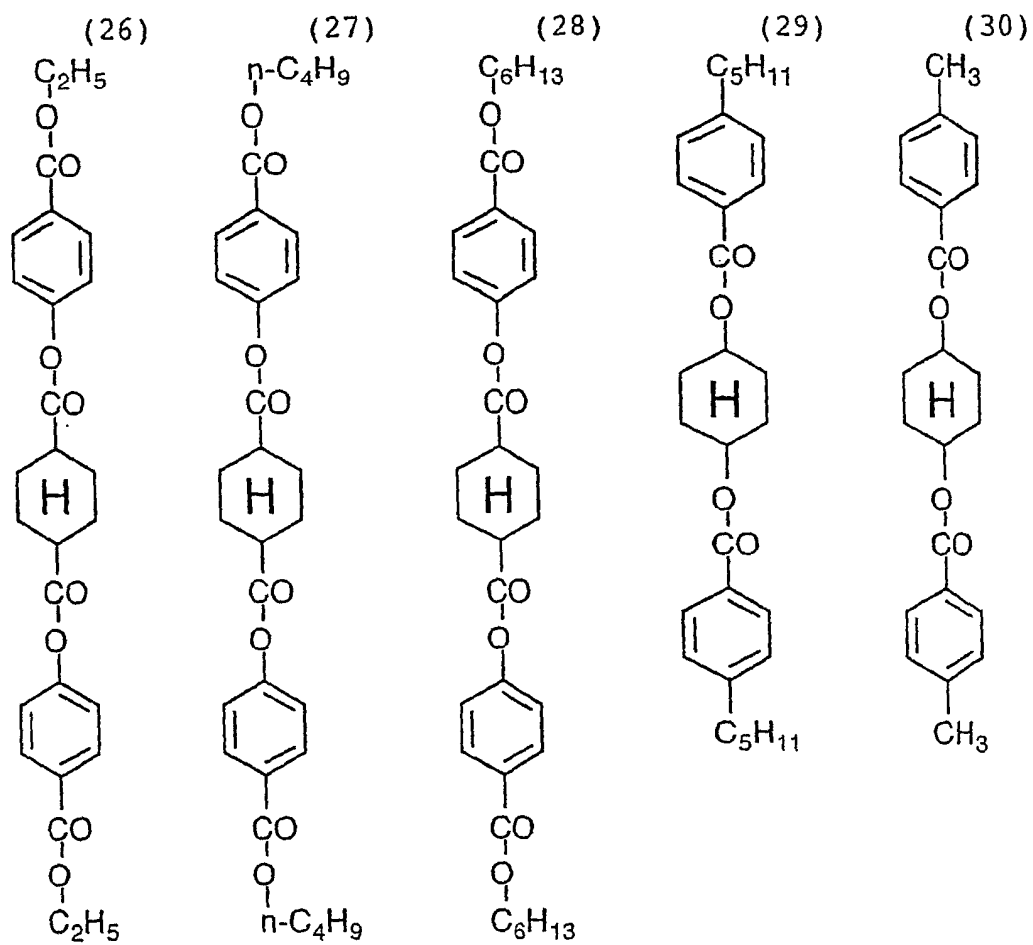


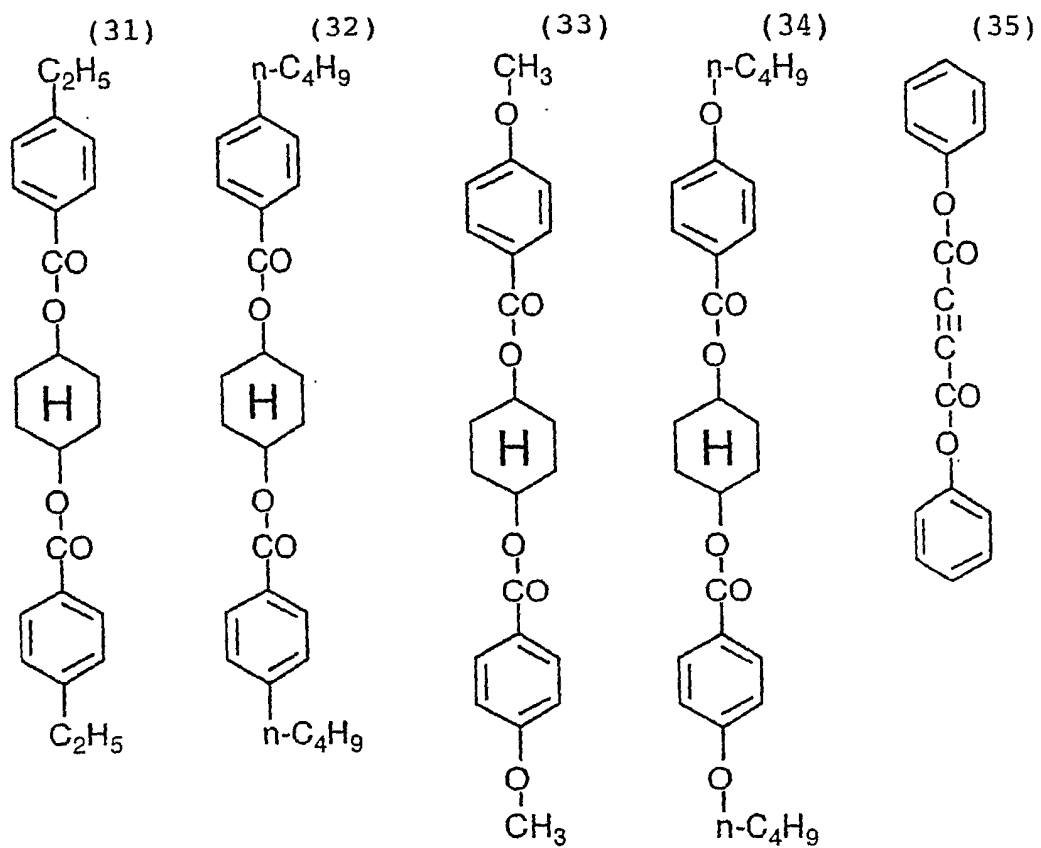


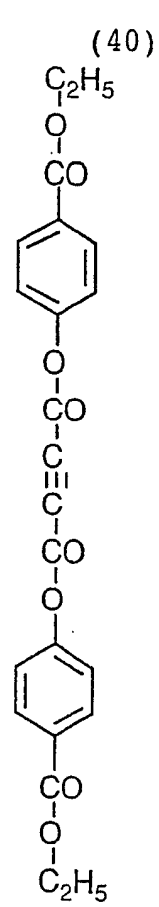
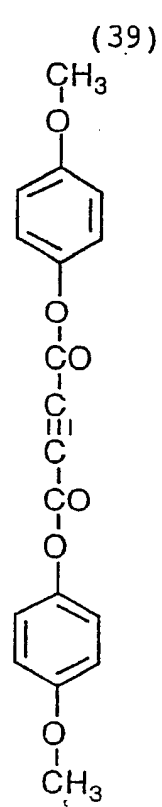
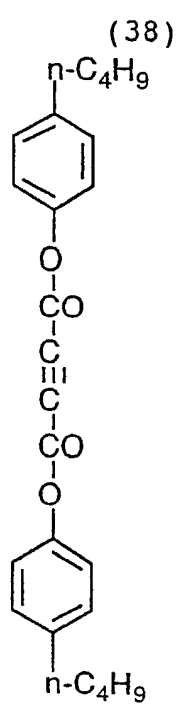
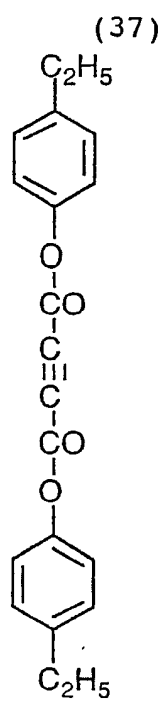
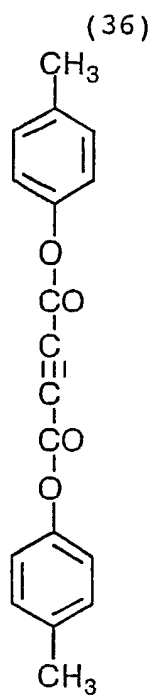


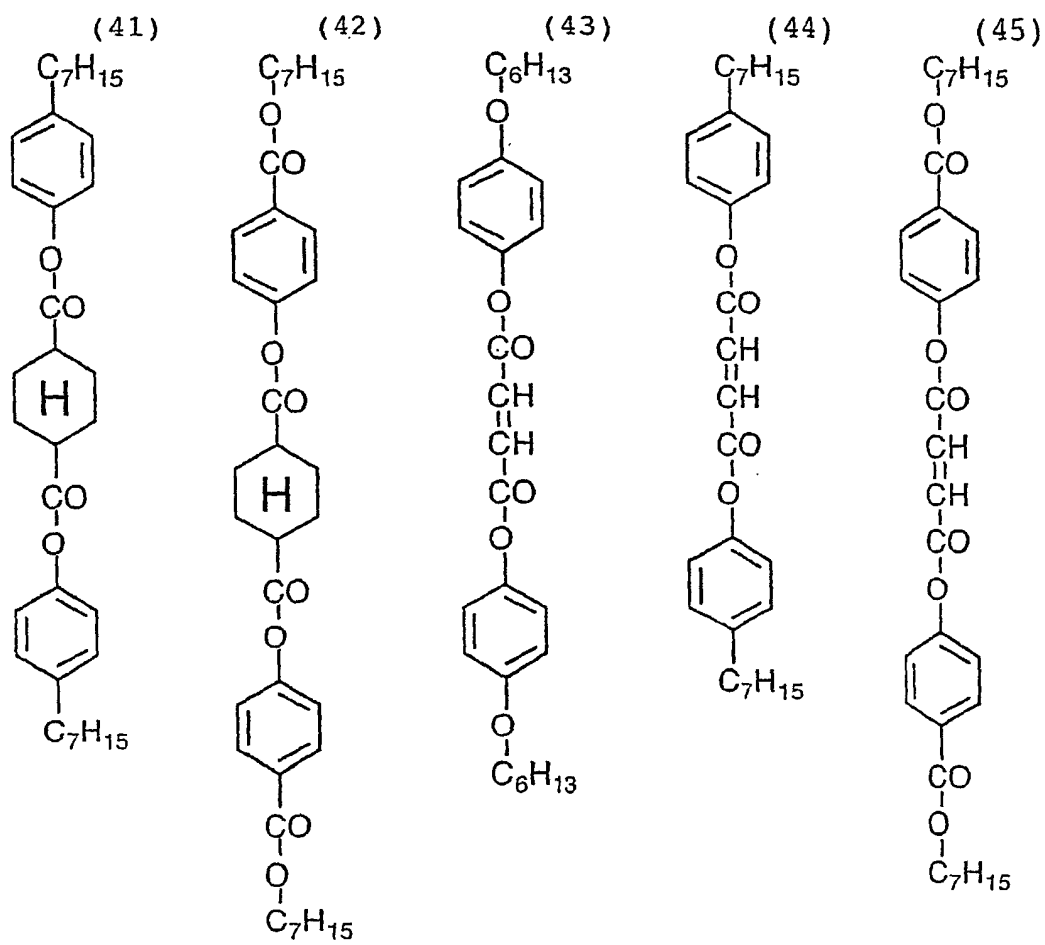


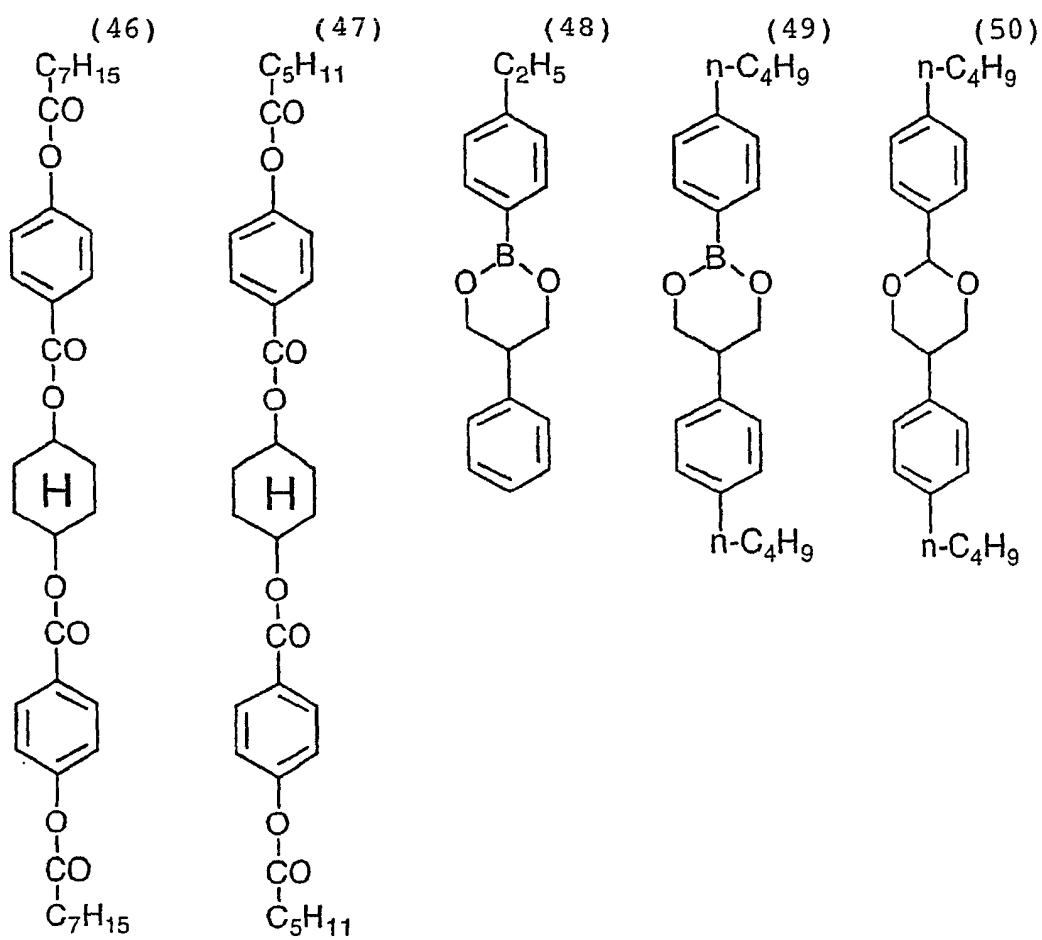


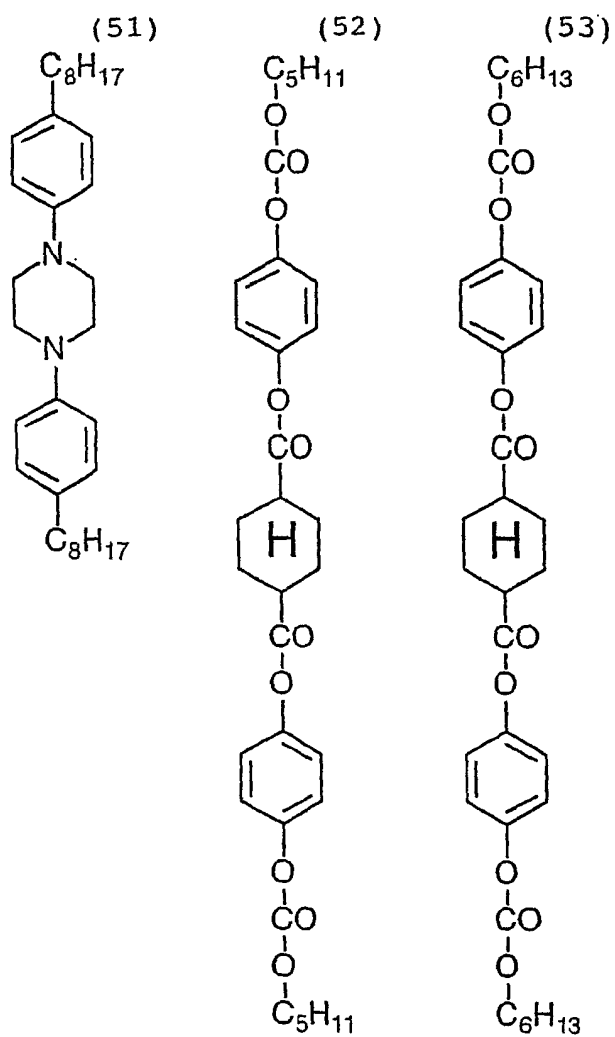




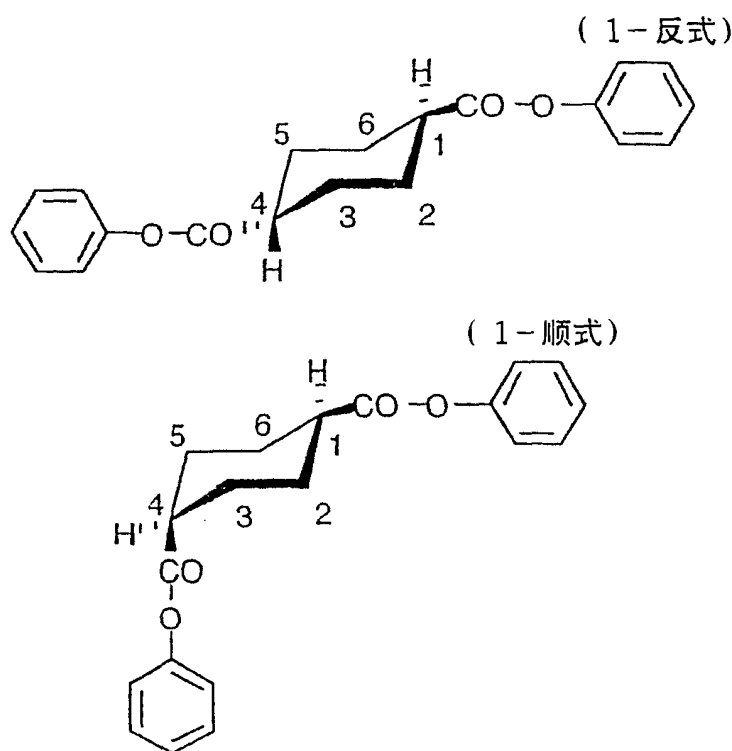








上面(1)-(34)、(41)、(42)、(46)、(47)、(52)和(53)在环己烷环的1-和4-位具有两个不对称碳。尽管如此，(1)、(4)-(34)、(41)、(42)、(46)、(47)、(52)和(53)化合物各自具有对称内消旋型-分子结构，因此没有光学(活性)异构体，而有几何异构体(反式和顺式)。下面显示了上面化合物(1)的反式(1-反式)和顺式(1-顺式)。



所述杆状化合物优选具有如上所述的线性分子结构。因此，反式比顺式优选。

上面化合物(2)和(3)各自不仅具有几何异构体，而且具有光学异构体(总共4个异构体)。就几何异构体而言，反式优于顺式。然而，至于功能，在光学异构体之间有很小的差异，并且因此可以使用D-或L-体。而且，它可以是外消旋体。

(43)-(45)化合物各自在中心位置相对亚乙烯基键有反式和顺式。由于上述原因，反式优于顺式。

可以将两个以上的杆状化合物混合使用(每一化合物以其溶液形式在其紫外线吸收光谱中在小于250 nm的波长下具有最大吸收峰

($\lambda_{\max}$))。

所述杆状化合物可以根据如下文献中所述的方法制备：Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53(1979),第 229 页；出处同上, 89(1982),第 93 页；出处同上, 145(1987),第 111 页；出处同上, 170(1989),第 43 页；J. Am. Chem. Soc., 113(1991),第 1349 页；出处同上, 118(1996),第 5346 页；出处同上, 92(1970),第 1582 页；J. Org. Chem., 40(1975),第 420 页；和 Tetrahedron, 48(1992)第 16 期,第 3437 页。

以聚合物的量为基础,所述延迟增加剂以优选 0.1-30 重量%,更优选 0.5-20 重量%的量加入。

(聚合物薄膜的制备)

所述聚合物薄膜优选根据溶剂浇铸法制备。在溶剂浇铸法中,使用聚合物溶于有机溶剂的溶液(浓液)。

有机溶剂的实例包括：具有 2-12 个碳原子的醚、具有 3-12 个碳原子的酮、具有 2-12 个碳原子的酯和具有 1-6 个碳原子的卤代烃。

所述醚、酮或酯可以具有环状结构。具有两个或多个醚、酮和酯官能团(-O-、-CO-和-COO-)的化合物也可用作所述溶剂。有机溶剂可以具有其它官能团如醇羟基。如果溶剂是具有两个或多个官能团的化合物,那么碳原子数在任意上面的范围内。

具有 2-12 个碳原子的醚的实例包括二甲醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、茴香醚和苯乙醚。

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

具有 2-12 个碳原子的酯的实例包括甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯。

具有 2 个或多个官能团的化合物的实例包括乙酸 2-乙氧基乙酯、

2-甲氧基乙醇和 2-丁氧基乙醇。

具有 1-6 个碳原子的卤代烃的代表性实例是二氯甲烷。从工艺角度，可以没有任何问题地使用卤代烃如二氯甲烷。然而，考虑到全球环境和工作条件，有机溶剂优选基本上不含卤代烃。这意味着有机溶剂优选含有量小于 5 重量%(更优选小于 2 重量%)的卤代烃。还优选在最终薄膜中一点也没有卤代烃如二氯甲烷。

可以将两种或多种有机溶剂混合使用。在这种情况下，可以将醇或烃与上面的醚、酮、酯或卤代烃一起使用。

所述的醇优选沸点为 30-170℃。并且优选一元醇。醇的烃部分可以具有支链结构或环状结构，并且优选是饱和脂族烃。醇的羟基可以是伯、仲或叔羟基。

醇的实例包括甲醇(沸点: 64.65℃)、乙醇(78.325℃)、1-丙醇(97.14℃)、2-丙醇(82.4℃)、1-丁醇(117.9℃)、2-丁醇(99.5℃)、叔丁醇(82.45℃)、1-戊醇(137.5℃)、2-甲基-2-丁醇(101.9℃)、环己醇(161℃)、2-氟乙醇(103℃)、2,2,2-三氟乙醇(80℃)、2,2,3,3-四氟-1-丙醇(109℃)、1,3-二氟-2-丙醇(55℃)、1,1,1,3,3,3-六-2-甲基-2-丙醇(62℃)、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(59℃)、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇(80℃)、2,2,3,4,4,4-六氟-1-丁醇(114℃)、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁醇(97℃)、全氟-叔丁醇(45℃)、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇(142℃)、2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇(111.5℃)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇(95℃)、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟-1-辛醇(165℃)、1-(五氟苯基)乙醇(82℃)和 2,3,4,5,6-五氟苄醇(115℃)。

烃优选具有 30-170℃的沸点，并且可以具有支链结构或环状结构。可以使用芳香烃或脂族烃。脂族烃可以是饱和的。所述烃的实例包括环己烷(沸点: 80.7℃)、己烷(69℃)、苯(80.1℃)、甲苯(110.1℃)和二甲苯(138.4℃-144.4℃)。

在容器中将聚合物溶解在溶剂内时，容器可以填充有惰性气体如

氮气。制备的聚合物溶液(浓液)必需足够粘,以便浇铸在支持体上时形成薄膜。浇铸之前即刻浓液的粘度通常在 $10\text{-}2,000\text{ ps}\cdot\text{s}$ 的范围内,优选在 $30\text{-}400\text{ ps}\cdot\text{s}$ 的范围内。

可以按照普通法制备聚合物溶液(浓液)。普通法是指在不低于 0°C 的温度(室温或高温)下制备溶液。可以通过常规溶剂浇铸法中的常规设备经普通方法制备聚合物溶液(浓液)。在常规方法中,优选使用卤代烃(特别是,二氯甲烷)作为所述溶剂。

溶液中聚合物的量优选在 $10\text{-}40$ 重量%的范围内,更优选在 $10\text{-}30$ 重量%的范围内。可以向所述有机(主)溶剂中任选加入下面所述的添加剂。

在室温($0\text{-}40^\circ\text{C}$)下将聚合物和有机溶剂混合并搅拌来制备所述溶液。为了制备所述浓液,可以在高温高压下进行制备。在这种情况下,将聚合物和有机溶剂放入一耐压容器中。在将所述容器密封之后,在高温高压下将所述混合物搅拌。控制温度,以便它可以高于所述溶剂在大气压下的沸点,但是不可以使所述溶剂沸腾。所述温度通常在 40°C 或更高的范围内,优选在 $60\text{-}200^\circ\text{C}$ 的范围内,更优选在 $80\text{-}110^\circ\text{C}$ 的范围内。

可以预先将这些组分粗略分散,并可以将所述粗分散液放入容器中。另外,也可以将这些组分连续加入到容器中。所述容器必需配备有一搅拌装置。可以向所述容器中加入惰性气体如氮气以形成容器内的压力,或者通过加热和蒸发溶剂来升高蒸汽压,而且,可以在将容器密封之后在高压下将这些组分加入到容器中。

优选从外面对容器加热。例如,优选使用夹套加热器。另外,可以使由在容器外面放置的板式加热器加热的液体循环通过围绕所述容器的管来加热整个容器。

优选用容器内提供的旋桨式搅拌器搅拌所述混合物。搅拌叶片的翼优选具有达到容器内壁的长度。而且,在翼的末端提供一刮擦装置

以刮擦并更新附着在内壁上的液体。

在容器内，可以提供各种计量器如压力计和温度计。在容器中将组分溶解在溶剂中之后，可以将制得的浓液冷却，然后从容器中取出，或者可以取出之后用热交换器冷却。

所述溶液可以按照冷却溶解法制备，其可以将聚合物溶解在通过普通方法不能溶解所述聚合物的有机溶剂中。而且，根据所述方法，可以将聚合物快速且均匀地溶解在通过普通方法能够溶解所述聚合物的有机溶剂中。

首先在冷却溶解法的方法中，于室温下将聚合物逐渐加入到有机溶剂中，同时搅拌。混合物中聚合物的量优选在 10-40 重量%的范围内，更优选在 10-30 重量%的范围内。可以将下述的各种添加剂加入到所述混合物中。

将制得的所述混合物冷却至-100 至-10℃，优选-80 至-10℃，更优选-50 至-20℃，最优选-50 至-30℃的温度。所述冷却过程例如可以用干冰-甲醇浴(-75℃)或者用冷乙二醇溶液(-30 至-20℃)进行。通过所述冷却过程，将所述混合物固化。

冷却速率优选是 4℃/分钟或更高，更优选是 8℃/分钟或更高，最优选是 12℃/分钟或更高。冷却速率优选尽可能快。然而，冷却速率的理论上限是 10,000℃/秒，技术上限是 1,000℃/秒，并且实际上限是 100℃/秒。所述冷却速率是指在冷却步骤中完成冷却步骤所需的单位时间内的温度变化。温度变化是指冷却步骤开始时的温度与冷却步骤结束时的温度之间的差值。

然后将所述冷却混合物加热至 0-200℃，优选 0-150℃，更优选 0-120℃，最优选 0-50℃的温度。通过所述加热步骤，将聚合物溶解在所述有机溶剂中。就加热而言，可以将所述混合物置于室温下或者可以将所述混合物在温浴中加热。

加热速率是 4℃/分钟或更高，更优选 8℃/分钟或更高，最优选

12°C/分钟或更高。加热速率优选尽可能快。然而，冷却速率的理论上限是 10,000°C/秒，技术上限是 1,000°C/秒，并且实际上限是 100°C/秒。所述加热速率是指在加热步骤中完成加热步骤所需的单位时间内的温度变化。温度变化是指加热步骤开始时的温度与加热步骤结束时的温度之间的差值。

因此，可以制备一均匀溶液。如果聚合物溶解不充分，可以重复冷却和加热步骤。聚合物溶解是否充分可以通过肉眼观察来判断。

在冷却溶解法的方法中，优选使用密封容器以防止在冷却步骤中可能因露水冷凝引起的水污染。而且，可以在减压下将混合物冷却，以便可以缩短完成冷却步骤所需的时间，并因此优选使用耐压容器，以便在减压下进行这些步骤。

按照差示扫描量热测定(DSC)，通过冷却溶解法将乙酸纤维素酯(乙酸含量：60.9%，粘均聚合度：299)溶解在乙酸甲酯中获得的 20 重量%溶液具有约 33°C 的凝胶和溶胶之间的假相转移点。低于所述温度，溶液为一均匀凝胶状态。因此，必需将所述溶液保持在高于所述假相转移点的温度下，优选在高于所述假相转移点约 10°C 的温度下。所述假相转移点取决于各种条件如有机溶剂、乙酸含量、粘均聚合度和乙酸纤维素酯的浓度。

通过溶剂浇铸法由制得的聚合物溶液(浓液)形成聚合物薄膜。

将浓液浇铸到滚筒或带上，并将溶剂蒸发形成薄膜。浓液的固体含量优选控制在 18-35% 的范围内。滚筒或带的表面优选预先被抛光为镜子状。溶剂浇铸法的浇铸和干燥步骤描述在美国专利 US 2,336,310、2,367,603、2,492,078、2,492,977、2,492,978、2,607,704、2,739,069、2,739,070、英国专利 GB 640,731、736,892、日本专利公布 45(1970)-4554、49(1974)-5614、日本专利临时公开 60(1985)-176834、60(1985)-203430 和 62(1987)-115035 中。

滚筒或带的表面温度优选为 10°C 或更低。在浇铸在滚筒或带上

之后，用空气将浓液吹 2 秒钟以上将其干燥。然后剥下形成的薄膜，并用热空气吹，所述热空气的温度从 100℃到 160℃连续变化以便将剩余溶剂蒸发。所述步骤描述在日本专利公布 5(1993)-17844 中。所述步骤可以缩短完成从冷却到剥离所需的时间。为了进行所述步骤，浇铸浓液必需在转筒或带的表面温度胶凝。

可以制备两种以上的聚合物溶液(浓液)，并通过溶剂浇铸法由它们可以形成两层或多层膜，从而制得一层状聚合物薄膜。将浓液浇铸到转筒或带上，并将溶剂蒸发形成一薄膜。每一浓液的固体含量优选控制在 10-40%的范围内。转筒或带的表面优选预先被抛光成镜子状。

在将两种或多种聚合物溶液同时浇铸的情况下，在沿支持体(转筒或带)的运行方向间隔排列两个或多个出口，并从每一出口浇铸每一聚合物溶液，从而形成一层状薄膜(日本专利临时公开 61(1986)-158414、1(1989)-122419 和 11(1999)-198285)。另外，可以从两个出口浇铸聚合物溶液形成一薄膜(日本专利公布 60(1985)-27562、日本专利临时公开 61(1986)-94724、61(1986)-947245、61(1986)-104813、61(1986)-158413 和 6(1994)-134933)。而且，可以将高粘性聚合物溶液流用低粘性聚合物溶液流包围，形成一层状流，并且可以将所述高粘性和低粘性聚合物溶液以层状流同时挤出制得一薄膜(日本专利临时公开 56(1981)-162617)。

而且，可以采用日本专利公布 44(1969)-20235 公开的方法。在公开的所述方法中，从一个出口将聚合物溶液浇铸在支持体上形成一薄膜。在从所述支持体剥离之后，将形成的薄膜翻过来并再次放在所述支持体上。在由此呈现的表面(已与支持体接触过)上，从另一出口浇铸另一聚合物溶液，从而形成一薄膜。

所用的聚合物溶液彼此可以相同或者不同。可以由从每一出口挤出的各自对应的溶液赋予每一形成的聚合物层的功能。

以上面的方式可以与聚合物层一起同时形成其它功能层(例如，

粘合层、染料层、防静电层、防电晕层、UV 吸收层、偏振层)。

在传统单层制备方法中,必需挤出如此高浓度和高粘度的聚合物溶液,以使得最终薄膜具有目标厚度。因此,所述聚合物溶液经常不太稳定,以致固体内容物沉积带来麻烦并使平整度受损。为了避免所述问题,将多个浓聚合物溶液同时从出口挤出到支持体上。由此制得的厚膜具有优异的平整度。此外,由于使用浓溶液,因此非常容易地将所述薄膜干燥,从而可以提高生产率(特别是生产速度)。

可以将一增塑剂加入到聚合物溶液中以提高最终薄膜的机械强度或者缩短干燥时间。所述增塑剂例如是磷酸酯或碳酸酯。用作所述增塑剂的磷酸酯的实例包括磷酸三苯酯(TPP)和磷酸三甲苯酯(TCP)。碳酸酯的代表性实例是邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯。邻苯二甲酸酯的实例包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPP)和邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)。柠檬酸酯的实例包括邻乙酰基柠檬酸三乙酯(OACTE)和邻乙酰基柠檬酸三丁酯(OACTB)。除了上面的之外,还可以使用油酸丁酯、蓖麻油酸甲基乙酰酯、癸二酸二丁酯和各种苯三酸酯。优选磷酸酯增塑剂(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)。特别优选 DEP 和 EPP。

以聚合物的量为基础,所述增塑剂的含量优选在 0.1-25 重量%的范围内,更优选在 1-20 重量%的范围内,最优选在 3-15 重量%的范围内。

而且,可以向聚合物薄膜中加入劣化抑制剂(例如,氧化抑制剂、过氧化物分解剂、辐射抑制剂、金属失活剂、氧清除剂、胺)。所述劣化抑制剂描述在日本专利临时公开 3(1991)-199201、5(1993)-1907073、5(1993)-194789、5(1993)-271471 和 6(1994)-107854 中。以浓液的基础,劣化抑制剂的含量优选在 0.01-1 重量%的范围内,更优选在 0.01-0.2 重量%的范围内。如果所述含量小于 0.01

重量%，所述劣化抑制剂的效果小。如果所述含量大于 1 重量%，所述抑制剂经常泄漏(流出)出现在薄膜表面上。特别优选的劣化抑制剂是丁基化羟基甲苯(BHT)和三苄基胺(TBA)。

为了使薄膜在制备过程中易于处理，可以提供含有消光剂和聚合物的消光层。作为消光剂和聚合物，优选使用日本专利临时公开 10(1998)-44327 中所述的材料。

所述聚合物薄膜的厚度优选在 10-200 μm 的范围内，更优选在 20-150 μm 的范围内，最优选在 30-140 μm 的范围内。

在 550 nm 的波长下测定的薄膜的双折射优选在 0.00196-0.01375 的范围内，更优选在 0.00168-0.006875 的范围内，最优选在 0.00275-0.00458 的范围内。

(薄膜的拉伸)

可以通过拉伸控制所述聚合物薄膜的延迟。

拉伸比(以最初长度为基础经拉伸增加的长度的比例)优选在 3-100%的范围内，更优选在 5-80%的范围内，最优选在 10-60%的范围内。薄膜可以单轴或双轴地拉伸。

在双轴拉伸中，薄膜在两个方向同时或连续(逐步)拉伸(即，同时双轴拉伸或连续双轴拉伸)。考虑到连续生产，优选连续双轴拉伸。连续双轴拉伸的步骤包括将浓液浇铸在带或滚筒上，将形成的薄膜剥离，横向(与浇铸方向垂直)将薄膜拉伸，然后纵向拉伸薄膜。纵向拉伸步骤可以在横向拉伸之前进行。

日本专利临时公开 62(1987)-115035、4(1992)-152125、4(1992)-284211、4(1992)-298310 和 11(1999)-48271 中描述了横向拉伸，它是在室温或者高温下进行的。所述高温优选低于薄膜的玻璃化转变点。在制备薄膜时薄膜可以在干燥的同时进行拉伸。如果溶剂仍然留在薄膜中时将薄膜拉伸，有时将获得特定的效果。

例如可以通过控制传送辊来进行纵向拉伸,以使薄膜卷起的速度比剥离薄膜的速度快。另一方面,可以通过逐渐加宽夹住传送薄膜两边的拉幅机之间的宽度来进行横向拉伸。另外,在薄膜干燥之后,可以通过拉伸机拉伸(优选,通过长拉伸机将薄膜单轴拉伸)。

从浇铸到干燥的步骤可以在惰性环境(例如氮气环境)下进行。为了卷起薄膜,可以使用常用的机器。卷起方法的实例包括定张力法、定扭矩法、内应力保持恒定的斜张力法和计划张力控制法。

(聚合物薄膜的表面处理)

优选对聚合物薄膜进行表面处理。表面处理的实例包括电晕放电处理、辉光放电处理、火焰处理、酸处理、碱处理和紫外线(UV)处理。而且,代替表面处理或者除了表面处理之外,可以提供底涂层(日本专利临时公开 7(1995)-333433 中所述的)。

为了确保薄膜的平整度,上述处理优选在不高于薄膜的 T_g (玻璃化温度)的温度下进行。即不高于 150°C 。

在使用所述薄膜作为偏振片的保护薄膜的情况下,考虑到薄膜和片之间的粘性,优选进行酸或碱处理。如果薄膜由纤维素酯制成,所述薄膜的表面经酸或碱处理皂化。

特别优选对聚合物薄膜进行用于皂化的碱处理。

作为碱处理,优选循环进行如下步骤:将薄膜表面浸泡在碱性溶液中,用酸性溶液中和,用水洗涤,并干燥。

碱性溶液的实例包括 KOH 和 NaOH 的水溶液。氢氧根离子的当量浓度优选在 0.1-3.0 N 的范围内,更优选在 0.5-2.0 N 的范围内。所述溶液的温度优选在室温至 90°C 的范围内,更优选在 $40-70^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

在皂化过程中,可以将所述碱性溶液涂布到薄膜表面上代替浸泡。作为涂布液的溶剂,优选有机溶剂或有机溶剂与水的混合物。有

机溶剂的实例包括醇类(例如, 甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇)、酮类(例如, 丙酮、甲基乙基酮)和多元醇类(例如, 丙二醇、乙二醇)。可以将两种或多种有机溶剂混合使用。

进行表面处理的薄膜的表面能优选不小于 55 mN/m, 更优选在 60-75 mN/m 的范围内。

可以通过接触角法、湿加热法和吸附法(这些方法描述在《湿润的基本理论和应用》(The basic theory and application of wetting(用日文撰写的)), 1989 年由 Realize 公司出版)测定薄膜的表面能。优选接触角法。在所述方法中, 将表面能已知的两种溶液滴到所述薄膜上。测定每一滴的接触角, 并由测定的接触角计算薄膜的表面能。所述接触角定义为在交叉点处在薄膜表面和液滴表面的切线之间的角度。

(取向层)

所述聚合物薄膜本身可以用作光学补偿片。

另外, 所述聚合物薄膜可以用作在其上提供有由液晶化合物形成的光学各向异性层的支持体。在这种情况下, 优选在聚合物薄膜和各向异性层之间提供用于排列这些液晶分子的取向层。

如果液晶分子在取向之后其排列一旦固定, 那么所述取向层已经完成其工作, 因此最终补偿片不需要包括所述取向层。事实上, 含有排列且固定的液晶分子的光学各向异性层可以单独转移(没有取向层)到聚合物薄膜上, 从而制得光学补偿片。

取向层具有排列液晶分子的功能。

可以通过摩擦处理有机化合物(优选聚合物)、倾斜蒸发无机化合物、形成微槽层、或者按照 Langmuir-Blodgett 法刺激有机化合物(例如, ω -二十三碳酸、氯化双十八烷基甲基铵、硬脂酸甲酯)而形成取向层。而且, 取向层的排列功能可以通过向所述层施加电场或磁场或者用光照射所述层而激活。

优选通过摩擦一聚合物形成取向层。作为用于取向层的聚合物，可以将两种或多种聚合物材料混合使用。

为了确保光学补偿片的耐用性，优选在向聚合物薄膜上涂敷取向层的步骤到制得最终补偿片的步骤的任意步骤中将用于取向层的聚合物交联。

优选，将两种或多种聚合物交联并经过摩擦处理形成所述取向层。在这种情况下，至少一种聚合物本身可以交联或者可以用一交联剂交联。

具有官能团的聚合物可以随光、热或 pH 变化而反应形成交联结构。另外，通过反应性交联剂将连接基团加入到这些聚合物中，以便这些聚合物可以交联形成交联结构。

在一常规方法中，将一含有所述聚合物的涂布液(如果需要的话，含有交联剂)涂敷到所述聚合物薄膜上，然后例如加热诱导所述交联反应。在该阶段优选将涂布液加热至相当低的温度，以便在接下来的加热处理中将取向层完全交联，从而形成下面所述的光学各向异性层。

考虑取向层上光学各向异性层内的液晶分子的取向，优选这些分子排列之后将用于取向层的聚合物完全交联。

用于取向层的聚合物的实例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚苯乙烯、聚马来酰亚胺、聚乙烯醇、改性的聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、明胶、苯乙烯基甲苯、氯磺化聚乙烯、硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、聚乙酸乙烯酯、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯。所述取向层也可以用偶联剂(例如硅烷偶联剂)制得。

也可以使用包括两种或多种重复单元的共聚物。这些共聚物的实例包括丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/马来酰亚胺共聚物、苯乙烯/乙烯基甲苯共聚物、乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯

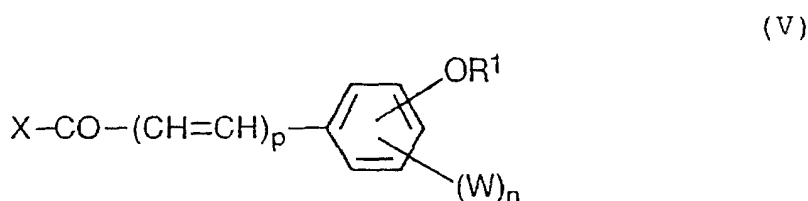
共聚物。

优选实例是水溶性聚合物，例如聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、羧甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇。特别优选明胶、聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇，更优选聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇。特别优选具有疏水基团的改性的聚乙烯醇。

最优选使用两种具有不同聚合度的聚乙烯醇或改性的聚乙烯醇。

聚乙烯醇或改性的聚乙烯醇的皂化度在 70-100% 的范围内，优选在 80-100% 的范围内，更优选在 85-95% 的范围内。所述聚合度优选在 100-3,000 的范围内。改性的聚乙烯醇的实例包括通过共聚合、链转移和嵌段聚合改性的聚乙烯醇。在共聚合反应中改性基团的实例包括 COONa 、 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (其中 R 是氢或烷基)、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 。在链转移中的改性基团的实例包括 COONa 、 SH 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 。在嵌段聚合反应中的改性基团的实例包括 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}$ (R 是氢或烷基) 和 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 。

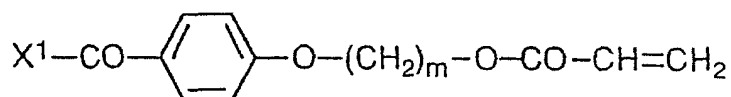
特别优选将下式(V)代表的化合物用作聚乙烯醇的改性剂。



在式(V)中， R^1 是烷基、丙烯酰基烷基、甲基丙烯酰基烷基、丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基或环氧烷基；W 是卤原子、烷基或烷氧基；X 是形成活性酯、酸酐或酰基卤所需的原子团；p 是 0 或 1；并且 n 是 0-4 的整数。

改性的聚乙烯醇更优选是聚乙烯醇与下式(VI)代表的化合物之间的反应产物：

(VI)



其中 X^1 是形成活性酯、酸酐或酰基卤所需的原子团；并且 m 是 2-24 的整数。

上式(V)代表的改性剂不仅可以与未改性的聚乙烯醇反应，而且可以与通过共聚合、链转移或嵌段聚合改性的聚乙烯醇反应。改性的聚乙烯醇的优选实例描述在日本专利临时公开 9(1997)-152509。

就改性的聚乙烯醇而言，日本专利临时公开 8(1996)-338913 描述了其合成，可见吸收光谱的测定以及如何测定改性基团的加入量。

交联剂的实例包括醛类(例如，甲醛、乙二醛、戊二醛)、N-羟甲基化合物(例如，二羟甲基尿素、羟甲基二甲基乙内酰脲)、二噁烷衍生物(例如，2,3-二羟基二噁烷)、当将羧基活化时工作的化合物(例如，碳烯脒、2-萘磺酸盐、1,1-二吡咯烷-1-氯吡啶脒、1-吗啉羰基-3-(磺酸根合氨基甲基)、活性乙烯基化合物(例如，1,3,5-三丙烯酰基-六氢-均三嗪、二(乙烯基砜)甲烷、N,N'-亚甲基二[β -(乙烯基磺基)丙酰胺])、活性卤化合物(例如，2,4-二氯-6-羟基-均三嗪)、异噁唑类和二醛淀粉。可以将两种或多种交联剂混合使用。

它们优选与水溶性聚合物，更优选聚乙烯醇或改性的聚乙烯醇一起有效地使用。考虑到其生产率，优选反应性醛类，特别优选戊二醛。

交联剂加入得越多，防水性越强。然而，如果交联剂的量太大，最终取向层排列分子的效果差。因此，以聚合物的量为基础，交联剂的量优选在 0.1-20 重量%的范围内，更优选在 0.5-15 重量%的范围内。

即使在交联反应结束之后，所得取向层含有少许未反应的交联剂。以取向层的量为基础，留在取向层内未反应的交联剂的量优选不大于 1.0 重量%，更优选不大于 0.5 重量%。如果所述层含有大于 1.0 重量%的量的所述未反应试剂，那么所述层的耐用性差。包含这种取

向层的液晶显示器如果长时间使用或者在高温高湿条件下放置时,经常出现网纹的烦恼。

所述取向层可以通过如下步骤形成:将含有上面的聚合物和交联剂(如果需要的话)的涂布液涂布到聚合物支持体上,加热至干并交联所涂的聚合物,并对形成的层进行摩擦处理。所述交联反应可以在所述涂布液涂布之后的任何阶段下进行。

在使用水溶性聚合物如聚乙烯醇的情况下,所述涂布液优选是由水和具有消泡特性的有机溶剂(例如,甲醇)的混合溶剂制得的。混合溶剂中甲醇的含量优选在1重量%以上,更优选在9重量%以上。由于所述有机溶剂的消泡特性,取向层的缺陷显著降低,并且因此所述光学各向异性层具有改进的表面。

作为涂布方法,可以使用已知方法如旋涂法、浸涂法、帘涂法、挤出涂布法、棒涂法和E-型涂布法。特别优选E-型涂布法。

取向层的厚度优选在0.1-10 μm 的范围内。涂布涂布液的层优选在20-110 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥。为了确保足够交联,温度更优选在60-100 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,最优选在80-100 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。干燥时间优选在1分钟-36小时的范围内,更优选在5分钟-30分钟的范围内。根据所用的交联剂,优选将其pH调整至最佳值。如果使用戊二醛作为交联剂,那么其pH优选在4.5-5.5的范围内,更优选在5.0。

可以用液晶显示器的液晶分子排列所广泛采用的方式进行所述摩擦处理。所述层的表面用纸、布(线规、毛毡、尼龙、聚酯)或橡皮沿一定方向摩擦,以便赋予所述排列功能。一般说来,用提供有相同长度和厚度纤维的布将所述层摩擦几次。

(光学各向异性层)

将由液晶化合物制备的光学各向异性层提供在取向层上。

构成所述光学各向异性层的液晶化合物可以是杆状液晶化合物

或盘形液晶化合物。杆状或盘形液晶化合物都可以具有低的分子量或高的分子量。而且，即使低分子量的液晶化合物交联后形成不具有液晶作用的化合物，也可以使用所述化合物。

为了制备光学各向异性层，将含有液晶化合物和其它任选组分(例如聚合引发剂)的涂布液涂敷到取向层上。

制备所述溶液的溶剂优选是有机溶剂。所述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)、烷基卤类(例如，氯仿、二氯甲烷、四氯乙烷)、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)。优选烷基卤和酮。优选将两种或多种有机溶剂混合使用。

可以按照传统涂布方法如金属丝棒涂法、挤出涂布法、正凹版涂布法、反凹版涂布法或浸涂法涂敷所述溶液。

光学各向异性层的厚度优选在 0.1-20 μm 的范围内，更优选在 0.5-15 μm 的范围内，最优选在 1-10 μm 的范围内。

杆状液晶化合物的实例包括偶氮甲碱类、氧化偶氮类、氰基联苯类、氰基苯基酯类、苯甲酸酯类、环己羧酸苯酯类、氰基苯基环己烷类、氰基取代的苯基嘧啶类、烷氧基取代的苯基嘧啶类、苯基二噁烷类、二苯乙炔类和链烯基环己基苄腈类。

在所述杆状液晶化合物中还包括金属络合物。而且，也可以使用重复单元包括杆状液晶部分的液晶聚合物作为杆状液晶化合物。换句话说，杆状液晶化合物可以与(液晶)聚合物混合。

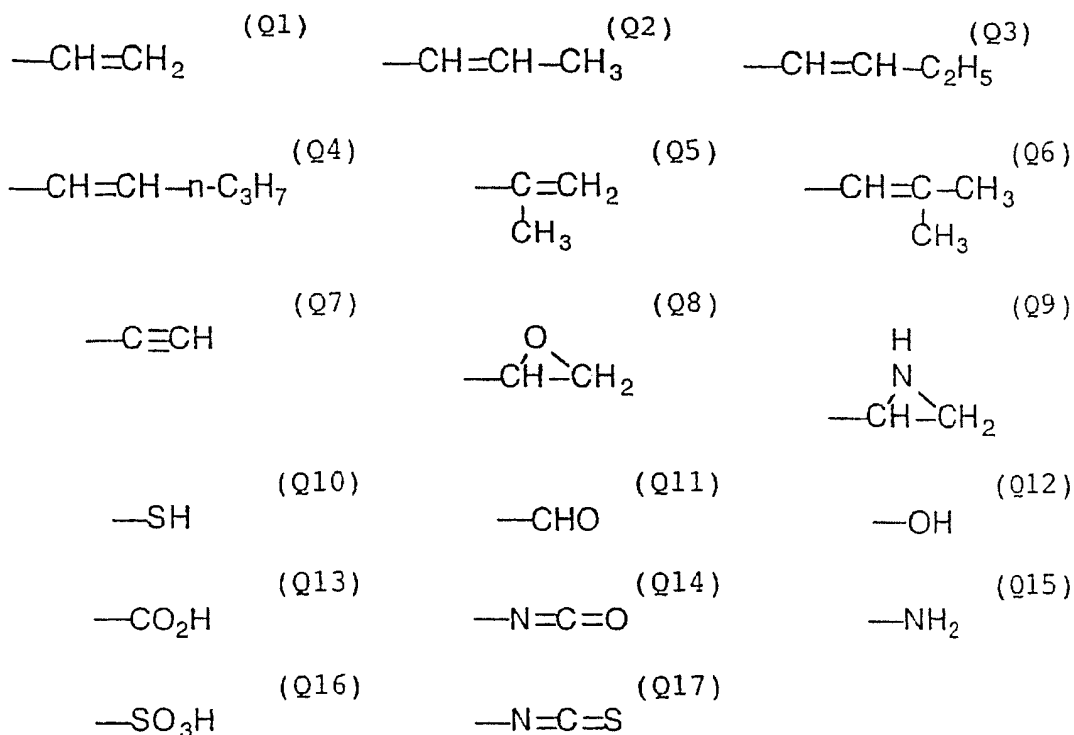
杆状液晶化合物在如下文献中有说明："Kagaku-Sosetsu, Ekisho no Kageku" (用日语写的)第 22 期(1994)第 4、7 和 11 章；和"Ekisho Devise Handbook" (用日语写的)第 3 章。

所述杆状液晶化合物优选具有 0.001-0.7 的双折射指数。

杆状液晶化合物的分子优选具有可聚合基团(Q)以固定所述排

列。

可聚合基团(Q)的实例示于下。



可聚合基团(Q)优选是不饱和可聚合基团(Q1-Q7)或环氧基团(Q8)，更优选是不饱和可聚合基团，最优选是烯类不饱和基团(Q1-Q6)。

然而，作为用于本发明的液晶化合物，盘形液晶化合物比杆状液晶化合物优选。

盘形液晶化合物的实例包括：C. Destrade 等，Mol. Cryst.第 71 卷第 111 页(1981)中所述的苯衍生物；C. Destrade 等，Mol. Cryst.第 122 卷第 141 页(1985)、Physics Lett. A.第 78 卷第 82 页(1990)中所述的吐雪烯(truxene)衍生物；B. Kohn 等，Angew. Chem.第 96 卷第 70 页(1984)中所述的环己烷衍生物；以及 J. M. Lehn 等，J. Chem. Commun.第 1794 页(1985)和 J. Zhang 等，J. Am. Chem. Soc.第 116 卷第 2655 页(1994)中所述的氮杂冠型或苯基乙炔型的大环化合物。

所述盘形化合物具有如下结构：这种盘形结构单元作为母核位于中心，并且直链基团如烷基、烷氧基和取代的苯甲酰氧基径向地被取

代。所述盘形化合物通常具有液晶性能。然而，最终层不一定含有上述形式的盘形化合物。例如，具有热-或光-反式应性基团的所述低分子量盘形液晶化合物经热或光聚合形成一种不起液晶作用的聚合物。这种聚合物也可用于本发明。

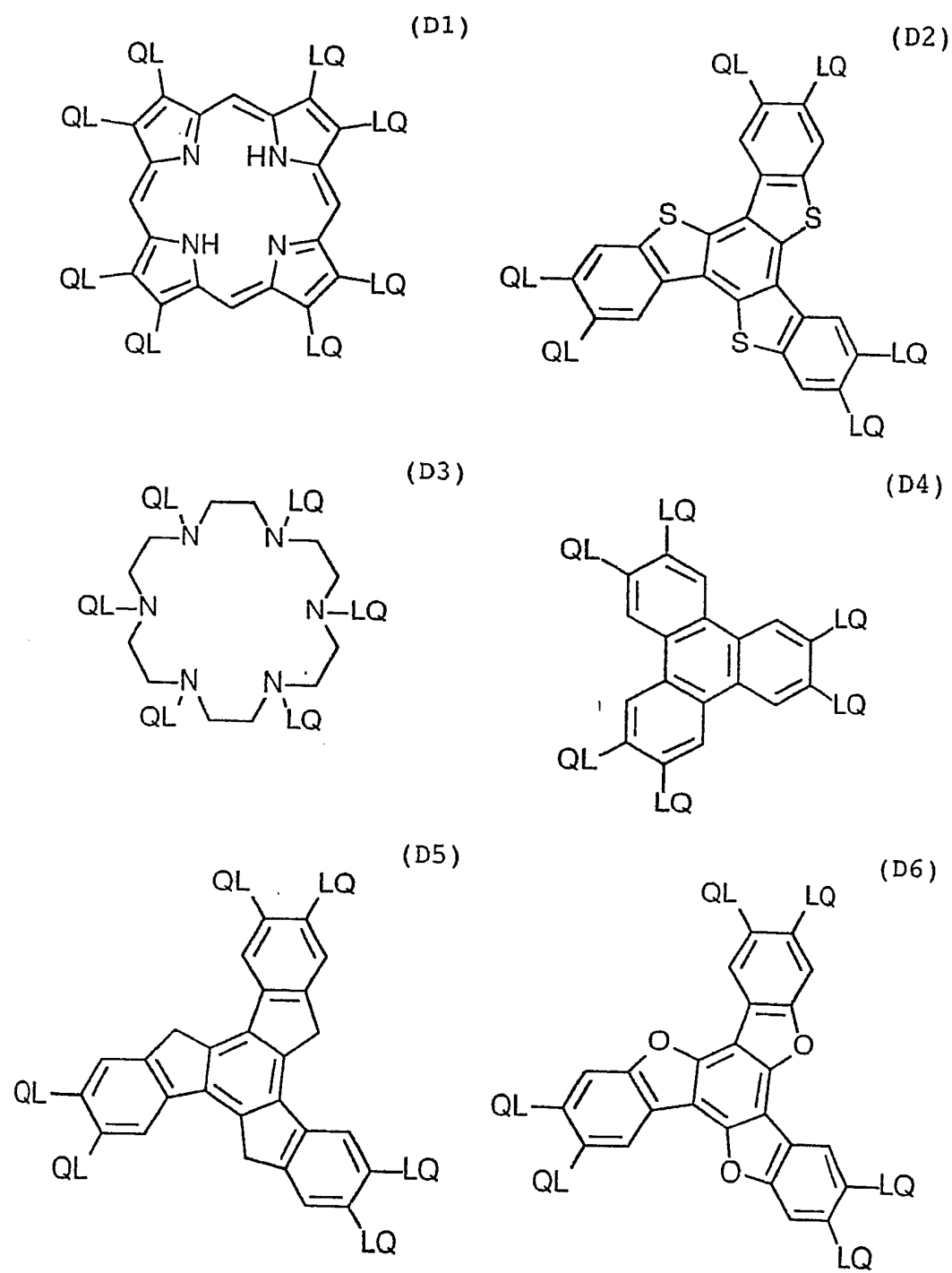
这种盘形液晶化合物的优选实例描述在日本专利临时公开 8(1996)-50206 中。日本专利临时公开 8(1996)-27284 描述了所述盘形液晶化合物的聚合。

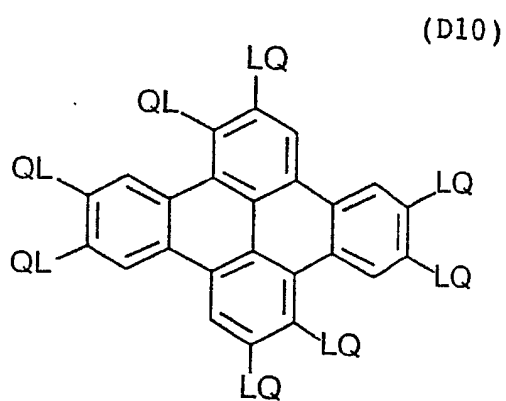
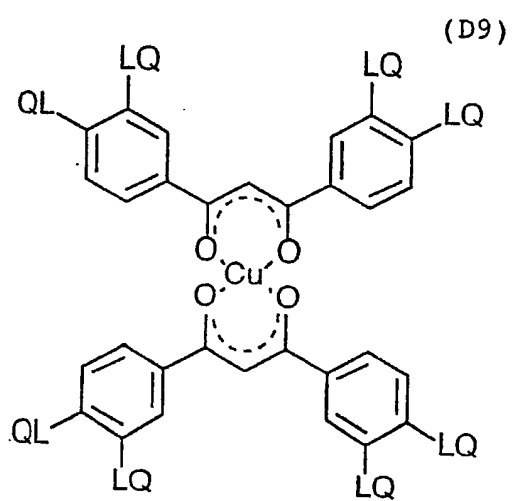
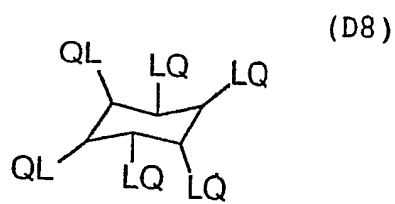
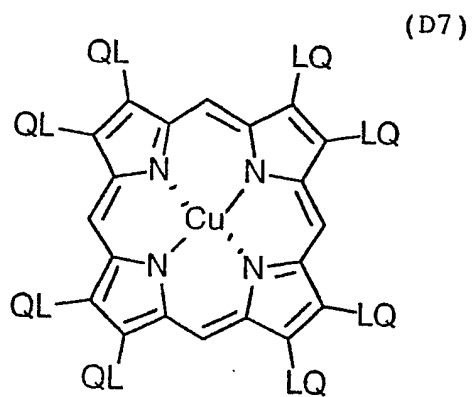
为了固定所述盘形液晶分子，可聚合基团应与分子的盘形核芯相连从而引发聚合反应。然而，如果所述可聚合基团直接与盘形核芯相连，那么在聚合反应中难以保持所述排列。因此，在盘形核芯和可聚合基团之间加入一连接基团。因此，具有可聚合基团的盘形化合物优选是下式(VII)表示的化合物。



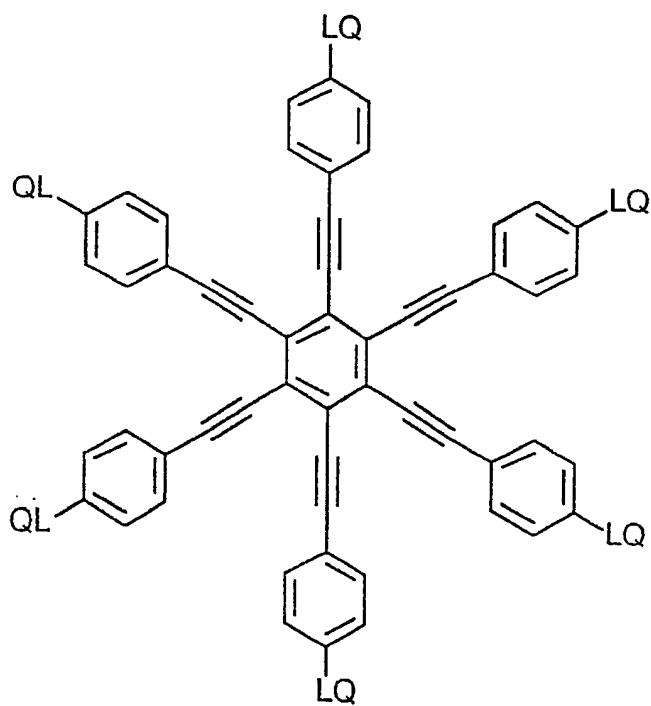
其中 D 是盘形核芯；L 是二价连接基团；Q 是可聚合基团；并且 n 是 4-12 的整数。

盘形核芯(D)的实例示于下面。在这些实例中，LQ(或 QL)是指二价连接基团(L)与可聚合基团(Q)的组合。

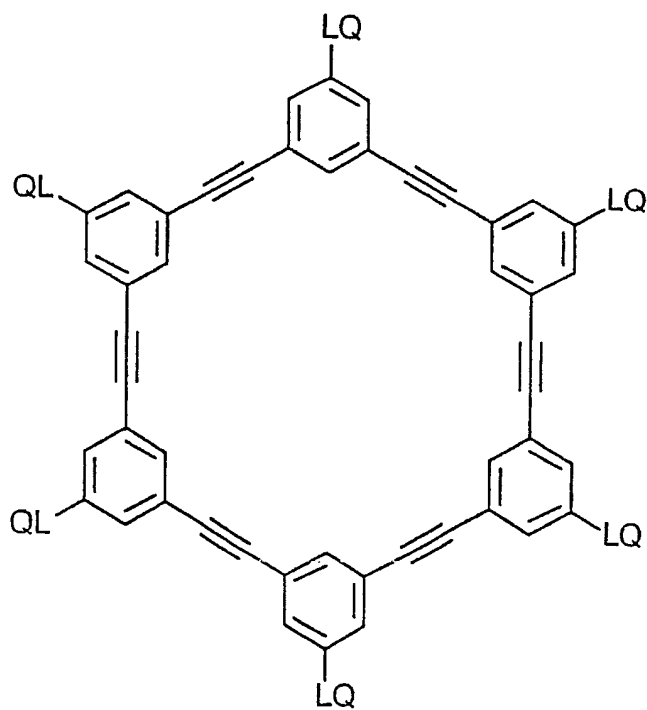


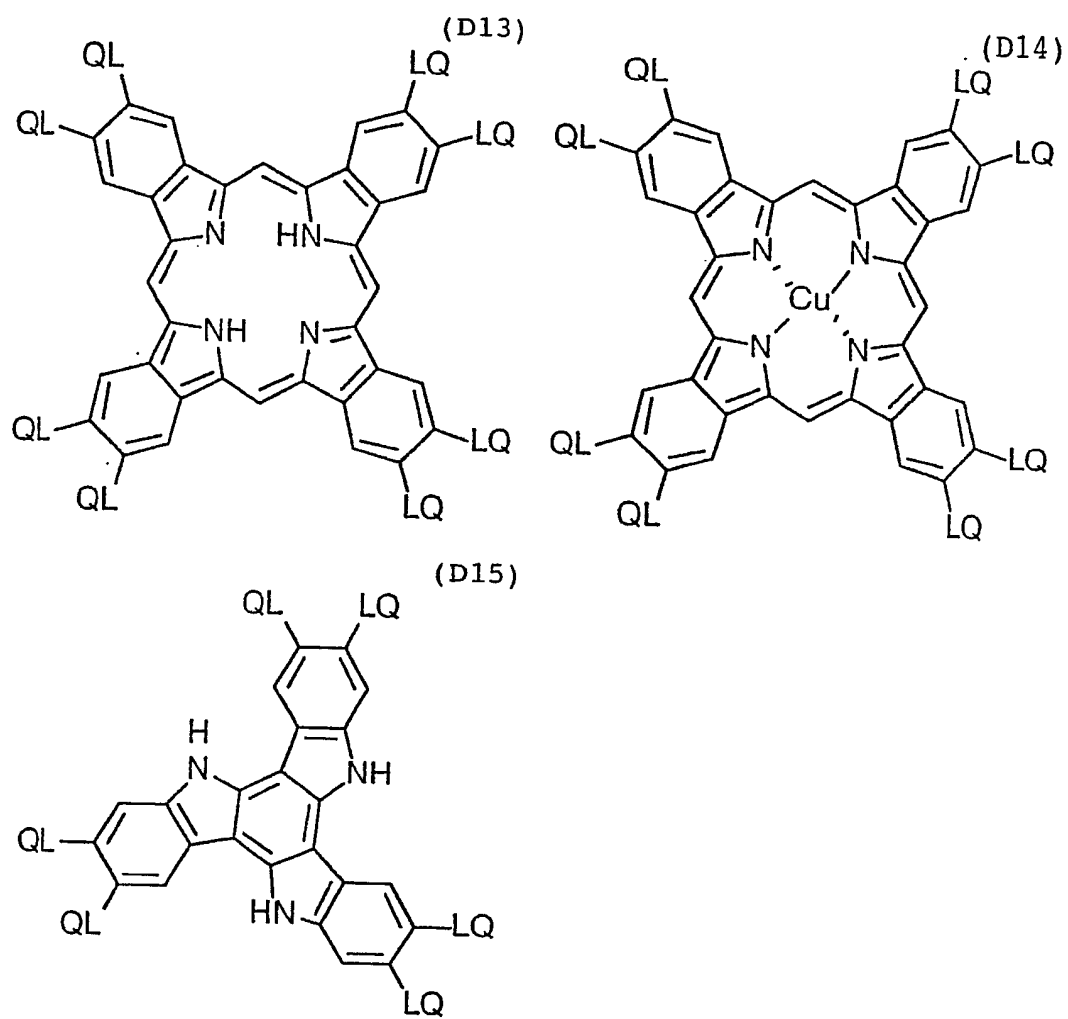


(D11)



(D12)





在式(VII)中, 二价连接基团(L)优选选自亚烷基、亚烯基、亚芳基、-CO-、-NH-、-O-、-S-以及它们的组合。L 更优选是包括至少两个选自以下的二价基团的二价连接基团: 亚烷基、亚芳基、-CO-、-NH-、-O-和-S-。L 更优选是包括至少两个选自以下的二价基团的二价连接基团: 亚烷基、亚芳基、-CO-和-O-。亚烷基优选具有 1-12 个碳原子。亚烯基优选具有 2-12 个碳原子。亚芳基优选具有 6-10 个碳原子。

二价连接基团(L)的实例示于下。在这些实例中, 左侧与盘形核芯(D)相连, 右侧与可聚合基团(Q)相连。AL 意思是亚烷基或亚烯基。AR 意思是亚芳基。亚烷基、亚烯基和亚芳基都可以有一取代基(例如, 烷基)。

- L1: -AL-CO-O-AL-
- L2: -AL-CO-O-AL-O-
- L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-
- L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-
- L5: -CO-AR-O-AL-
- L6: -CO-AR-O-AL-O-
- L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-
- L8: -CO-NH-AL-
- L9: -NH-AL-O-
- L10: -NH-AL-O-CO-
- L11: -O-AL-
- L12: -O-AL-O-
- L13: -O-AL-O-CO-
- L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-
- L15: -O-AL-S-AL-
- L16: -O-CO-AR-O-AL-CO-

L17:	-O-CO-AR-O-AL-O-CO-
L18:	-O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-
L19:	-O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-
L20:	-S-AL-
L21:	-S-AL-O-
L22:	-S-AL-O-CO-
L23:	-S-AL-S-AL-
L24:	-S-AR-AL-

式(VII)中可聚合基团(Q)的定义和实例与上面针对杆状液晶化合物所示的相同。

所述可聚合基团(Q)优选是不饱和可聚合基团(Q1-Q7)或环氧基团(Q8)，更优选是不饱和可聚合基团，最优选是烯化不饱和基团(Q1-Q6)。

在式(VII)中，n 是 4-12 的整数，它是根据盘形核芯(D)的结构确定的。L 和 Q 的 4-12 个组合可以彼此不同。然而，这些组合优选相同。

如果使用盘形化合物，每个盘形分子的盘形结构单元优选具有从聚合物薄膜平面以沿所述层的深度方向变化的角度倾斜的平面。

所述盘形结构单元的平面的上述角度(倾斜角)通常在距离光学各向异性层底部的深度方向随距离增加而增加或降低。优选所述倾斜角随所述距离增加而增加。而且，倾斜角变化的实例包括连续增加、连续降低、间断增加、间断降低、包括连续增加和连续降低的变化、以及包括增加和降低的间断变化。间断变化包括倾斜角沿所述层的厚度方向不变化的区域。优选倾斜角在所述层中总体上增加或降低，即使在某些期间它不变化。倾斜角更优选总体上增加，并且特别优选连续增加。

在支持体附近的盘形单元的倾斜角通常可以通过选择盘形化合物或者取向层的材料来控制，或者通过选择摩擦处理的方法来控制。表面(空气)附近的盘形单元的倾斜角通常可以通过选择盘形化合物或与所述盘形化合物一起使用的其它化合物来控制。与所述盘形化合物一起使用的其它化合物的实例包括增塑剂、表面活性剂、可聚合单体和聚合物。而且，倾斜角的变化程度也可以通过上述选择来控制。优选使用可聚合单体或聚合物。

特别优选将可聚合单体(例如，具有乙烯基、乙烯基氧基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物)与盘形液晶化合物一起使用。以盘形化合物的量为基础，这些单体优选以 1-50 重量%(特别是 5-30 重量%)的量使用。用具有 4 个以上反应性官能团的可聚合单体可以提高取向层与光学各向异性层之间的粘性。

所述聚合物优选纤维素衍生物。纤维素衍生物的实例包括乙酸纤维素酯、乙酸丙酸纤维素酯、羟丙基纤维素和乙酸丁酸纤维素酯。以盘形液晶化合物的量为基础，所述聚合物的量优选在 0.1-10 重量%的范围内，更优选在 0.1-8 重量%的范围内，最优选在 0.1-5 重量%的范围内。

在光学各向异性层是由盘形液晶化合物制得的情况下，它通常可以通过如下步骤制得：将溶解在一溶剂中的盘形化合物和其它化合物的溶液涂布到所述取向层上，干燥，将其加热至形成盘形向列相的温度，然后冷却，同时保持取向状态(盘形向列相)。或者，所述层可以通过如下步骤获得：在所述取向层上涂布有一溶解在一溶剂中的盘形化合物和其它化合物(例如，可聚合单体、光聚合引发剂)的溶液，干燥，加热至形成盘形向列相的温度，将所述加热层聚合(例如通过紫外线照射)，然后冷却。从盘形向列相到固相转变的温度优选在 70-300℃的范围内，特别是 70-170℃。

可以在保持所述排列的同时将排列的液晶分子固定。这些液晶分

子优选通过聚合反应固定。所述聚合反应可以分成用热聚合引发剂的热反应和用光聚合引发剂的光反应。优选光聚合反应。

光聚合引发剂的实例包括 α -羰基化合物(描述于美国专利 US 2,367,661、2,367,670)、偶姻醚类(描述于美国专利 US 2,448,828)、 α -烃取代的偶姻化合物(描述于美国专利 US 2,722,512)、多环醌化合物(描述于美国专利 US 2,951,758、3,046,127)、三芳基咪唑类和对氨基苯基酮类的组合(描述于美国专利 US 3,549,367)、吡啶或吩嗪化合物(描述于日本专利临时公开 60(1985)-105667 和美国专利 US 4,239,850)和噁二唑化合物(描述于美国专利 US 4,212,970)。

以涂布液的固体含量为基础, 光聚合引发剂的量优选在 0.01-20 重量%的范围内, 更优选在 0.5-5 重量%的范围内。

光聚合用的光辐照优选用紫外线进行。

曝光能优选在 20-50,000 mJ/cm^2 的范围内, 更优选在 20-5,000 mJ/cm^2 的范围内, 最优选在 100-800 mJ/cm^2 的范围内。可以在使层受热以加速光聚合反应的同时进行光辐照。

在所述光学各向异性层上可以提供保护层。

(偏振片)

所述偏振片包括两个透明保护薄膜和一个位于这两个薄膜之间的偏振薄膜, 其中保护薄膜之一可以是本发明的光学补偿片, 另一个可以是普通的乙酸纤维素酯薄膜。

偏振薄膜的实例包括碘偏振薄膜、聚烯偏振薄膜和二向色染料偏振薄膜。碘偏振薄膜和染料偏振薄膜通常由聚乙烯醇薄膜制备。

已发现, 所述保护薄膜的透湿性对偏振片的生产很重要。在制备偏振片时, 所述偏振薄膜和保护薄膜用含水粘合剂经层压, 然后将粘合剂中的溶剂扩散到薄膜中干燥。薄膜的透湿性越高, 干燥得越快。因此, 偏振片的生产率提高。然而, 如果透湿性太高, 那么空气中的

水分易进入所述膜中，如果在潮湿条件下使用所述液晶显示器，将使偏振性受损。

(液晶显示器)

本发明的光学补偿片或包含层压在偏振薄膜上的本发明的光学补偿片的偏振片有益地用于图像显示器，特别是液晶显示器，尤其是透射型液晶显示器。

透射型液晶显示器包括一对偏振片和它们之间放置的液晶元件。所述偏振片包括一对透明保护薄膜和位于其间的偏振薄膜。所述液晶元件包括一对电极基片和在它们之间的液晶分子。

本发明的光学补偿片放置在所述元件和偏振片之一或每一个之间。

所述液晶元件优选按照 VA 型、OCB 型、IPS 型或 TN 型工作。

在 VA 型的液晶元件中，在不施加电压时杆状液晶分子基本上垂直排列。

VA 型的液晶元件包括一些类型：(1) 狭义的 VA 型液晶元件(描述于日本专利临时公开 2(1990)-176625)，其中在不施加电压时杆状液晶分子基本上垂直排列，并且当施加电压时这些分子基本上水平排列；(2) MVA 型的液晶元件(描述于 SID97, Digest of tech. Papers, 28(1997), 845)，其中将 VA 型改进成为多域型以便扩大视角；(3) n-ASM 型的液晶元件(描述于 Abstracts of Japanese Forum of Liquid Crystal(日本液晶研讨会摘要)(用日语撰写)，(1998)，第 58-59 页)，其中当不施加电压时杆状液晶分子基本上垂直排列，并且当施加电压时这些分子基本上以扭转多域排列取向；和(4) SURVAIVAL 型的液晶元件(出现在 98 年国际 LCD 中)。

OCB 型的液晶元件是弯曲排列型的液晶元件，其中在上面部分的杆状液晶分子和在下面部分的基本上反向(对称)排列。具有弯曲排

列型的液晶元件的液晶显示器公开在美国专利 US 4,583,825 和 5,410,422。由于上面部分的杆状液晶分子和下面部分的杆状液晶分子对称排列，因此弯曲排列型的液晶元件具有自光学补偿功能。因此，所述模型称之为 OCB(光学补偿薄弯曲)型。弯曲排列型的液晶显示器具有快速响应的优点。

在 TN 型的液晶元件中，在不施加电压时杆状液晶分子基本上水平地排列，并以 60-120°的扭转角扭转排列地取向。TN 型的液晶元件广泛地用于彩色 TFT 液晶显示器，并因此描述在许多出版物中。

当图象显示设备显示黑色图象时，图象的色度或透射比经常随视角波动。本发明的光学补偿片防止了色度或透射比的波动。

可以如下方式评价色度和透射比的波动。在下面所述的实施例中，也以下面的方式进行评价。

(色度的视角依赖性)

图象的色度优选以 Luv 坐标表示，以便视觉地表达波动。色度的感觉波动可以根据下式定义的 Cuv 值评价：

$$Cuv = (u^{*2} + v^{*2})^{1/2}$$

$$u^* = u - u_0$$

$$v^* = V - V_0$$

色度波动 Cuv 优选是 0.07 或更小，更优选 0.05 或更小，再优选 0.04 或更小，最优选 0.03 或更小。如果所述 Cuv 是 0.07 或更小，那么事实上没有问题。如果所述 Cuv 是 0.03 或更小，那么所述色度波动不能用肉眼识别。

(透射比的视角依赖性)

透射比波动 $\Delta T(60)$ 通过下式定义：

$$\Delta T(60) = \{T(60) - T(0)\} / T(0) \times 100$$

其中

T(60): 当显示黑色图象时在观察者侧从偏振片的吸收轴向上 45° 以及从前面倾斜 40° 的平面方向观察到的透射比, 并且

T(0): 当显示黑色图象时正面观察的透射比。

$\Delta T(60)$ 优选 10% 或更小, 更优选 5% 或更小, 再优选 3% 或更小, 并且最优选 2% 或更小。如果 $\Delta T(60)$ 是 10% 或更小, 那么实际上没有问题。如果 $\Delta T(60)$ 是 2% 或更小, 那么用肉眼观察不到透射比的波动。

[预备试验]

在紫外线-可见波长区测定延迟增加剂(10-反式、41-反式和 29-反式)的吸收光谱。

将每一试剂溶解在四氢呋喃中, 没有稳定剂(BHT), 从而制得 10^{-5} mol/dm³ 的溶液。通过分光计(HITACHI, LTD)测定制得的溶液的吸收光谱。结果列于表 1。

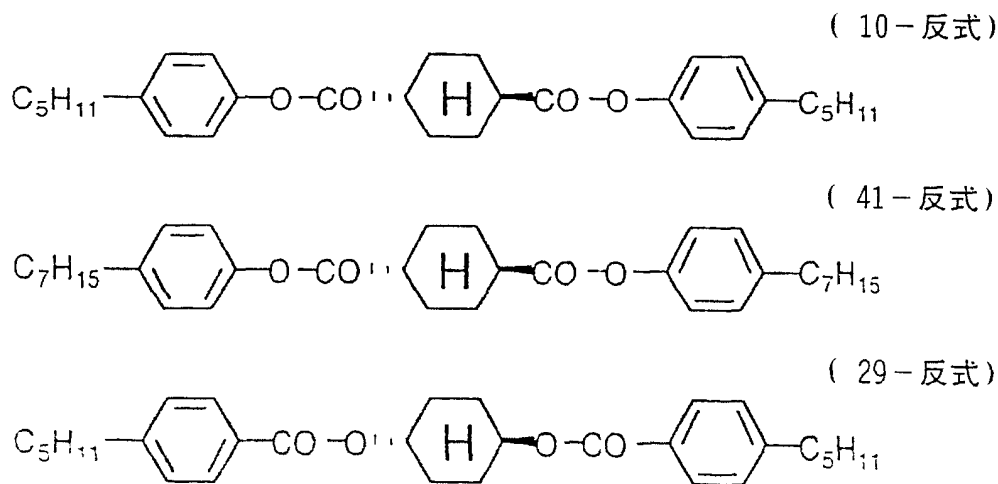


表 1

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

[实施例 1]

(聚合物薄膜的制备)

室温下,将 100 重量份的乙酸纤维素酯(平均乙酸含量: 60.3%)、7.8 重量份的磷酸三苯酯、3.9 重量份的联苯基二苯基磷酸酯、1.32 重量份的延迟增加剂(41-反式)、587.69 重量份的二氯甲烷和 50.85 重量份的甲醇混合制得一溶液(浓液)。

将制得的浓液浇铸到一带上,室温下干燥 1 分钟,再在 45℃下干燥 5 分钟,使得剩余溶剂的量是 30 重量%。从带上剥离下来之后,140℃下通过拉幅机将形成的薄膜横向拉伸 25%。然后在 135℃下将拉伸的薄膜干燥 20 分钟。所得薄膜中剩余的溶剂量是 0.1 重量%。

薄膜的厚度是 98 μm 。通过偏振光椭圆率测量仪(M-150, JEOL COORPORATION)测定波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下的薄膜的 Re 延迟值,并测得分别为 31 nm、34 nm 和 35 nm。还在波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下测定薄膜的 Rth 值,并且测得分别为 120 nm、132 nm 和 135 nm。

将由此制得的聚合物薄膜用作光学补偿片。

(偏振片的制备)

将碘吸附到拉伸过的聚乙烯醇薄膜上制得偏振薄膜。在所述薄膜的一个表面上,用聚乙烯基粘合剂层压所述光学补偿片。将所述薄膜和光学补偿片如此放置,使得薄膜的透射轴可以与光学补偿片的慢轴平行。

将可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化,并用聚乙烯基粘合剂层压在偏振薄膜的另一表面上。由此制得偏振片。

(液晶显示器的制备)

从具有包含垂直排列的液晶分子的液晶元件的可商购获得的液晶显示器(VL-1530S, Fujitsu 有限公司)上取下一对偏振片和一对相延迟器。代替取下的元件,将上面制得的这些偏振片层压,以便所述光学补偿片可以置于液晶元件的面上。将观察者侧的偏振片如此放置,使得透射轴可以是上下方向,而背光侧的偏振片如此放置,使得透射轴可以是左右方向。因此,这些偏振片以交叉 Nicol 位置排列。

通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定当显示黑色(L1)到白色(L8)八种色调中每一种色调时的制得的液晶显示器的视角。结果示于表 2。

[对比例 1]

通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定当显示黑色(L1)到白色(L8)八种色调中每一种色调时的可商购获得的具有包含垂直排列的液晶分子的液晶元件的液晶显示器(VL-1530S, Fujitsu 有限公司)的视角。结果示于表 2。

表 2		
在 L1 和 L2 之间对比率为 10 以上且灰度不反转的视角		
液晶显示器	沿透射轴	与透射轴成 45°
实施例 1	>80°	>80°
对比例 1	>80°	44°

[实施例 2]

(聚合物薄膜的制备)

室温下,将 100 重量份的乙酸纤维素酯 (平均乙酸含量: 60.9%)、4.6 重量份的延迟增加剂(10-反式)、7.8 重量份的磷酸三苯酯、3.9 重量份的联苯基二苯基磷酸酯、594.61 重量份的二氯甲烷和 52.14 重量份的甲醇混合制得一溶液(浓液)。

将制得的浓液浇铸到一带上,室温下干燥 1 分钟,再在 45℃下

干燥 5 分钟，使得剩余溶剂的量是 30 重量%。从带上剥离下来之后，140℃下通过拉幅机将形成的薄膜横向拉伸 28%。然后在 135℃下将拉伸的薄膜干燥 20 分钟。所得薄膜中剩余的溶剂量是 0.1 重量%。

薄膜的厚度是 92 μm。通过偏振光椭圆率测量仪(M-150, JEOL COORPORATION)测定波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下的薄膜的 Re 延迟值，并测得分别为 39 nm、42 nm 和 43 nm。还在波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下测定薄膜的 Rth 值，并且测得分别为 158 nm、172 nm 和 175 nm。

将由此制得的聚合物薄膜用作光学补偿片的支持体。

(光学补偿片的制备)

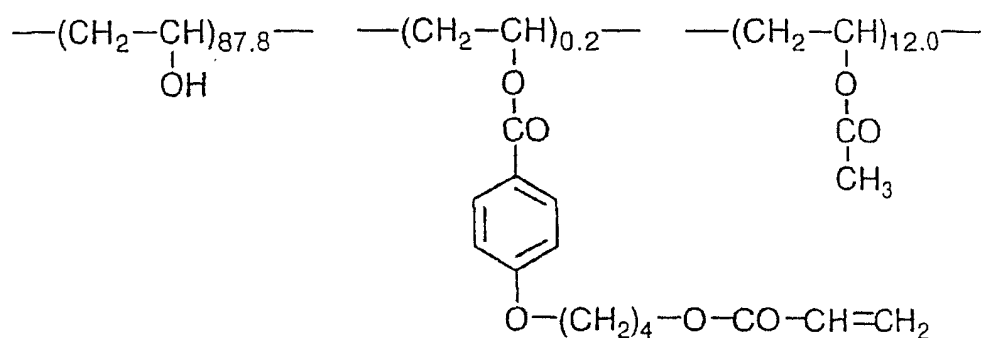
将所述聚合物薄膜在 2.0 N KOH 水溶液(25℃)中浸泡 2 分钟，用硫酸中和，用纯净水洗涤，并干燥。按照接触角法测定由此皂化的薄膜的表面能，并测定为 63 mN/m。

在所述皂化表面上，以 28 ml/m² 的涂布量用#16 金属丝棒涂器涂布以下涂布液。用 60℃的热风将所述涂布液干燥 60 秒钟，再用 90℃的热风干燥 150 秒钟。

将形成的层经过摩擦处理，其中摩擦方向与所述聚合物薄膜的慢轴(在 632.8 nm 下测定)成 45°的角度，从而形成一取向层。

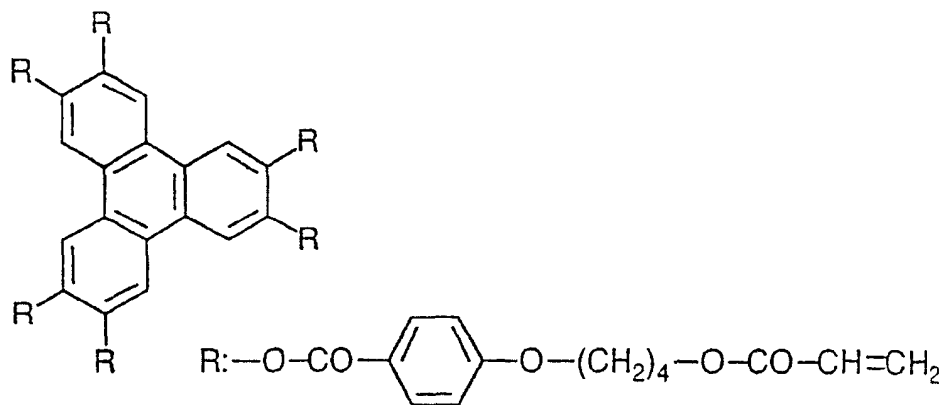
取向层用的涂布液	
下述改性的聚乙烯醇	10 重量份
水	371 重量份
甲醇	119 重量份
戊二醛(交联剂)	0.5 重量份

改性的聚乙烯醇



为了制备另一涂布液,将 41.01 g 的如下的盘形液晶化合物、4.06 g 氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(V#360, Osaka Organic Chemicals Co., Ltd.)、0.35 g 乙酸丁酸纤维素酯(CAB-531-1, Eastman Chemical)、1.35 g 光聚合引发剂(Irgacure 907, Ciba-Geigy)和 0.45 g 光敏剂(Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd.)溶解在 102 g 甲基乙基酮中。然后用#3 金属丝棒涂器将所述涂布液涂布到取向层上。将由此处理的薄膜固定于金属框上,并在恒定温度浴中于 130℃下保持 2 分钟,由此将盘形化合物分子排列。然后在 130℃下用从 120 W/cm 的高压汞灯发出的紫外线将所述薄膜照射 1 分钟,以便将所述盘形化合物聚合。将所述薄膜冷却至室温。由此形成一光学补偿片。

盘形液晶化合物



在 546 nm 下测定 Re 延迟值为 38 nm。在盘形平面和聚合物薄

膜之间的平均角度(倾斜角)为 40° 。

(偏振片的制备)

将碘吸附到拉伸过的聚乙烯醇薄膜上制得偏振薄膜。在所述薄膜的一个表面上,用聚乙烯基粘合剂层压所述光学补偿片。将所述薄膜和光学补偿片如此放置,使得偏振薄膜的透射轴可以与光学补偿片的慢轴平行。

将可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化,并用聚乙烯基粘合剂层压在偏振薄膜的另一表面上。所述纤维素薄膜与偏振薄膜如此放置,使得偏振薄膜的透射轴可以与纤维素薄膜的慢轴垂直。由此制得偏振片。

(液晶显示器的制备)

在具有 ITO 电极的玻璃板上,提供一聚酰亚胺的取向薄膜并经受摩擦处理。重复所述步骤制备两个基片,并将这些基片面对面安装以便摩擦方向可以平行并且元件间隙可以是 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。在所述间隙中,加入一 Δn 为 0.1396 的液晶(ZLI1132, Merck & Co., Inc.), 制得一弯曲排列型的液晶元件。

将两个上面制得的偏振片层压在液晶元件上,使得所述液晶元件可以在这两个偏振片之间。将这两个偏振片安装,以便每一偏振片的光学各向异性层可以面对所述液晶元件基片并且所述液晶元件和光学各向异性层的摩擦方向可以反平行。

将一方波(55 Hz)的电压施加到所述液晶元件。按照正常白色模式(白色: 2V, 黑色: 5V)显示一图象。通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)在 L1(全黑)到 L8(全白)的 8 种显示状态下测定透射比(白色/黑色)之比作为对比率。由所得对比率确定制得的液晶显示器的视角。结果列于表 3。

表 3			
在 L1 和 L2 之间对比率为 10 以上且灰度不反转的			
液晶显示器	视角		
	向上	向下	左右
实施例 2	80°	80°	80°

[实施例 3]

(聚合物薄膜的制备)

室温下，将 100 重量份的乙酸纤维素酯 (平均乙酸含量: 59.5%)、4.00 重量份的延迟增加剂(41-反式)、7.8 重量份的磷酸三苯酯、3.9 重量份的联苯基二苯基磷酸酯、594.02 重量份的二氯甲烷和 51.49 重量份的甲醇混合制得一溶液(浓液)。

将制得的浓液浇铸到一带上，室温下干燥 1 分钟，再在 45℃下干燥 5 分钟，使得剩余溶剂的量是 30 重量%。从带上剥离下来之后，140℃下通过拉幅机将形成的薄膜横向拉伸 35%。然后在 135℃下将拉伸的薄膜干燥 20 分钟。所得薄膜中剩余的溶剂量是 0.1 重量%。

薄膜的厚度是 119.5 μm。通过偏振光椭圆率测量仪(M-150, JEOL COORPORATION)测定波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下的薄膜的 Re 延迟值，并测得分别为 42 nm、46 nm 和 47 nm。还在波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下测定薄膜的 Rth 值，并且测得分别为 133 nm、145 nm 和 148 nm。

将由此制得的聚合物薄膜用作光学补偿片。

(偏振片的制备)

将碘吸附到拉伸过的聚乙烯醇薄膜上制得偏振薄膜。在所述薄膜的一个表面上，用聚乙烯基粘合剂层压所述光学补偿片。将所述薄膜和光学补偿片如此放置，使得薄膜的透射轴可以与光学补偿片的慢轴平行。

将可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化,并用聚乙烯基粘合剂层压在偏振薄膜的另一表面上。由此制得偏振片。

(液晶显示器的制备)

从具有 TN 型的液晶元件的可商购获得的液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)上取下一对偏振片。代替取下的元件,用一粘合剂将上面制备的偏振片层压在所述液晶元件的每一面(背光侧和观察者侧的每一面)上,以便所述光学补偿片可以在液晶元件面上。这些偏振片这样放置,使得其透射轴可以处于 O-型位置。

当显示黑(L1)到白(L8)8 种色调中每一种时,通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制得的液晶显示器的视角。结果列于表 4。

[对比例 2]

通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定当显示黑色(L1)到白色(L8)八种色调中每一种色调时的可商购获得的具有 TN 型的液晶元件的液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)的视角。结果示于表 4。

表 4			
在 L1 和 L2 之间对比率为 10 以上且灰度不反转的			
液晶显示器	视角		
	向上	向下	左右
实施例 3	18°	23°	77°
对比例 2	15°	25°	37°

[实施例 4]

(聚合物薄膜的制备)

室温下,将 20 重量份的三乙酸纤维素酯(平均乙酸含量: 60.3%,

粘均聚合度：320，水分含量：0.4 重量%，6 重量%二氯甲烷溶液的粘度：305 mPa·s，粉状，平均粒径是 1.5 mm，并且标准偏差是 0.5 mm)、58 重量份的乙酸甲酯、5 重量份的丙酮、5 重量份的甲醇、5 重量份的乙醇、5 重量份的丁醇、1.2 重量份的双三羟甲基丙烷四乙酸酯(增塑剂)、1.2 重量份的磷酸三苯酯(增塑剂)、0.2 重量份的 2,4-二-(正辛基硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯氨基)-1,3,5-三嗪(紫外线吸收剂)、0.2 重量份的 2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑(紫外线吸收剂)、0.2 重量份的 2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)-5-氯苯并三唑(紫外线吸收剂)、0.02 重量份的 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ (释放剂)、0.02 重量份的柠檬酸(释放剂)和 0.05 重量份的二氧化硅颗粒(粒径：20 nm，Mohs 硬度数：约 7)混合制得一溶液(浓液)。

所用的三乙酸纤维素酯含有 0.01 重量%或更小的剩余乙酸、0.05 重量%的 Ca、0.007 重量%的 Mg 和 5 ppm 的 Fe。在 6-位的取代度是 0.95，其以 2-、3-和 6-位的总取代度为基础是 32.2%。丙酮的萃取物是 11 重量%。重量和数量平均分子量之比是 0.5，并且均匀分布。黄色指数、灰雾、透射比、玻璃化温度(T_g)和结晶热分别是 0.3、0.08、93.5%、160°C 和 6.2 J/g。

在另一混合槽中，放入 2.25 重量份的延迟增加剂 (41-反式)、16.0 重量份的二氯甲烷和 1.39 重量份的甲醇，加热并搅拌，制得一延迟增加剂溶液。

将所述乙酸纤维素酯溶液和延迟增加剂溶液混合并充分搅拌，制得一浓液。

将所述浓液浇铸并干燥。形成的薄膜中剩余的溶剂量是 0.5%。

薄膜的厚度是 65 μm 。通过偏振光椭圆率测量仪(M-150, JEOL COORPORATION)测定波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下的薄膜的 R_e 延迟值，并测得分别为 7.2 nm、7.8 nm 和 8 nm。还在波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下测定薄膜的 R_{th} 值，并且测得分别为 70

nm、76 nm 和 78 nm。

将由此制得的聚合物薄膜用作光学补偿片的支持体。

(光学补偿片的制备)

将所述聚合物薄膜在 2.0 N KOH 水溶液(25℃)中浸泡 2 分钟，用硫酸中和，用纯净水洗涤，并干燥。按照接触角法测定由此皂化的薄膜的表面能，并测定为 63 mN/m。

在所述皂化表面上，以 28 ml/m² 的涂布量用#16 金属丝棒涂器涂布以下涂布液。用 60℃ 的热风将所述涂布液干燥 60 秒钟，再用 90℃ 的热风干燥 150 秒钟。

将形成的层经过摩擦处理，其中摩擦方向以与所述聚合物薄膜的纵向平行，从而形成一取向层。

取向层用的涂布液

实施例 2 中使用的改性的聚乙烯醇	10 重量份
水	371 重量份
甲醇	119 重量份
戊二醛(交联剂)	0.5 重量份

为了制备另一涂布液，将 41.01 g 的实施例 2 使用的盘形液晶化合物、4.06 g 氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(V#360, Osaka Organic Chemicals Co., Ltd.)、0.90 g 乙酸丁酸纤维素酯(CAB-531-0.2, Eastman Chemical)、0.23 g 乙酸丁酸纤维素酯(CAB-531-1, Eastman Chemical)、1.35 g 光聚合引发剂(Irgacure 907, Ciba-Geigy)和 0.45 g 光敏剂(Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd.)溶解在 102 g 甲基乙基酮中。然后用#3.6 金属丝棒涂器将所述涂布液涂布到取向层上。在 130℃ 下将由此处理的薄膜加热 2 分钟，由此将盘形化合物分子排

列。然后在 60°C 下用从 120 W/cm 的高压汞灯发出的紫外线将所述薄膜照射 1 分钟,以便将所述盘形化合物聚合。将所述薄膜冷却至室温以形成一个光学各向异性层。由此形成一光学补偿片。

在 546 nm 下测定 Re 延迟值为 43 nm。在盘形平面和聚合物薄膜之间的平均角度(倾斜角)为 42°。

(偏振片的制备)

将碘吸附到拉伸过的聚乙烯醇薄膜上制得偏振薄膜。在所述薄膜的一个表面上,用聚乙烯基粘合剂层压所述光学补偿片。将所述薄膜和光学补偿片如此放置,使得薄膜的透射轴与光学补偿片的慢轴平行。

将可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化,并用聚乙烯基粘合剂层压在偏振薄膜的另一表面上。所述薄膜与薄膜放置,使得薄膜的透射轴可以与薄膜的慢轴垂直。由此制得偏振片。

(液晶显示器的制备)

从具有 TN 型的液晶元件的可商购获得的液晶显示器(AQUOS LC-20C1-S, Sharp 公司)上取下一对偏振片。代替取下的元件,用一粘合剂将上面制备的偏振片层压在所述液晶元件的每一面(背光侧和观察者侧的每一面)上,以便所述光学补偿片可以在液晶元件面上。这些偏振片这样放置,使得它们的透射轴可以彼此垂直。

当显示黑(L1)到白(L8)8 种色调中每一种时,通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制得的液晶显示器的视角。结果列于表 5。

[对比例 3]

从具有 TN 型的液晶元件的可商购获得的液晶显示器(AQUOS LC-20C1-S, Sharp 公司)上取下一对偏振片。代替取下的元件,用一粘合剂将一可商购获得的偏振片层压在所述液晶元件的每一面(背光侧和观察者侧的每一面)上,以便所述光学补偿片可以在液晶元件面上。这些偏振片这样放置,使得它们的透射轴可以彼此垂直。

当显示黑(L1)到白(L8)8 种色调中每一种时,通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制得的液晶显示器的视角。结果列于表 5。

表 5			
在 L1 和 L2 之间对比率为 10 以上且灰度不反转的			
液晶显示器	视角		
	向上	向下	左右
实施例 4	80°	45°	160°
对比例 3	15°	25°	37°

[对比例 4]

(聚合物薄膜的制备)

在 167℃下用拉幅机将一聚碳酸酯薄膜(厚度: 60μm)拉伸 1.23 倍。

通过偏振光椭圆率测量仪(M-150, JEOL CORPORATION)测定波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下的薄膜的 Re 延迟值,并测得分别为 128 nm、120 nm 和 114 nm。还在波长为 450 nm、550 nm 和 590 nm 下测定薄膜的 Rth 值,并且测得分别为 214 nm、200 nm 和 190 nm。

将由此制得的聚合物薄膜用作光学补偿片。

(偏振片的制备)

将碘吸附到拉伸过的聚乙烯醇薄膜上制得偏振薄膜。在所述薄膜的一个表面上,用聚乙烯基粘合剂层压所述光学补偿片。将所述薄膜和光学补偿片如此放置,使得薄膜的透射轴可以与光学补偿片的慢轴

平行。

将可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化,并用聚乙烯基粘合剂层压在偏振薄膜的另一表面上。所述纤维素薄膜与偏振薄膜如此放置,使得偏振薄膜的透射轴可以与纤维素薄膜的慢轴垂直。由此制得偏振片。

(液晶显示器的制备)

从具有 TN 型的液晶元件的可商购获得的液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)上取下一对偏振片。代替取下的元件,用一粘合剂将上面制备的偏振片层压在所述液晶元件的每一面(背光侧和观察者侧的每一面)上,以便所述光学补偿片可以在液晶元件面上。这些偏振片这样放置,使得它们的透射轴可以处于 O-型位置。

当显示黑(L1)到白(L8)8 种色调中每一种时,通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制得的液晶显示器的视角。结果几乎与实施例 3 中的相同,但是注意到倾斜观察时显示的黑色图象为着色的红色。

[实施例 5]

(液晶显示器的制备)

在一具有 ITO 透明电极的玻璃基片上,涂敷用于形成垂直取向层的聚合物(LQ-1800, Hitachi-Du Pont Microsystems Co., Ltd.),干燥并经受摩擦处理。重复所述步骤以获得两个具有取向层的玻璃基片。

将制得的两个基片面对面放置,以便这些取向层可以彼此面对面并且以便这些取向层的摩擦方向可以反平行,并且在这些基片之间插入 7.6 μm 的衬垫。然后将这些基片层压。向这些基片之间的间隙中,按照真空注入法注入液晶化合物(ZLI-2806, Merck),从而形成液晶层。因此,制备一弯曲排列型的元件。

在每一制得的液晶元件上层压实施例 3 制得的偏振片。将偏振片这样放置，使得每一片的透射轴可以与元件元件的摩擦方向成 45°。

施加一 1 kHz 的方波电压，并通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)在 L1(全黑)到 L8(全白)的 8 种显示状态下测定透射比(白色/黑色)之比作为对比率。由所得对比率确定制得的液晶显示器的视角。结果列于表 6。

表 6			
在 L1 和 L2 之间对比率为 10 以上且灰度不反转的			
视角			
液晶显示器	向上	向下	左右
实施例 5	65°	40°	100°

(色度和透射比随视角的波动)

针对实施例 1-4 和对比例 1 制得的液晶显示器，按照前面所述的方式评价相应于视角的色度和透射比的波动。结果示于表 7。

表 7			
液晶显示器	模式	Cuv	ΔT(60)
实施例 1	MVA	0.045	2.7%
实施例 2	OCB	0.033	1.8%
实施例 3	TN	0.067	8.5%
实施例 4	TN	0.055	4.5%
对比例 4	TN	0.150	20.5%

如表 7 所示，与对比例相比，每一模式的本发明都令人满意地降低了色度和透射比的波动。