

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

G02F 1/13363 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 1/11 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

[21] 申请号 200580048745.4

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101128771A

[22] 申请日 2005.12.21

[21] 申请号 200580048745.4

[30] 优先权

[32] 2004.12.25 [33] JP [31] 382816/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/023502 2005.12.21

[87] 国际公布 WO2006/068183 日 2006.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.27

[71] 申请人 松下电工株式会社

地址 日本大阪府

共同申请人 日本瑞翁株式会社

[72] 发明人 山木健之 横川弘 辻本光

福崎僚三 丰嶋哲也 吉原真纪

荒川公平

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元

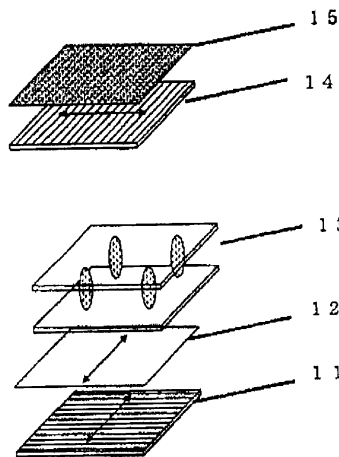
权利要求书 3 页 说明书 39 页 附图 2 页

[54] 发明名称

液晶显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种按照低折射率层、出射侧起偏振器、至少一片双轴性光学各向异性体、液晶单元及入射侧起偏振器的顺序层压排列的垂直取向(VA)模式液晶显示装置,其中,满足(1)  $n_x > n_y > n_z$  ( $n_x$ 、 $n_y$ : 上述光学各向异性体整体的面内主折射率、 $n_z$ : 厚度方向的主折射率), (2) 低折射率层由折射率 1.37 以下的气凝胶组成, 并且(3)除了出射侧起偏振器和入射侧起偏振器, 在重叠上述双轴性光学各向异性体和液晶单元的状态下, 未施加电压时波长 550nm 的光从法线方向入射时的延迟量  $R_0$  和波长 550nm 的光从极角 40 度方向入射时的延迟量  $R_{40}$  满足  $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$  的关系。



1. 一种液晶显示装置，其为在含有出射侧起偏振器的出射侧偏振片与入射侧偏振片之间，具有至少一片双轴性光学各向异性体和液晶单元的垂直取向(VA)模式的液晶显示装置，所述入射侧偏振片所含有的透过轴大致垂直于入射侧起偏振器的透过轴，其中，

当双轴性光学各向异性体整体的面内主折射率为  $n_x$  和  $n_y$ 、厚度方向的主折射率为  $n_z$  时，双轴性光学各向异性体整体满足关系式  $n_x > n_y > n_z$ ，

在出射侧起偏振器的观察侧，设置含有气凝胶且折射率在 1.37 以下的低折射率层，

在重叠全部双轴性光学各向异性体和液晶单元的状态下，未施加电压时，测定波长为 550nm 的光从法线方向入射时的延迟量  $R_0$ 、波长为 550nm 的光从极角 40 度方向入射时的延迟量  $R_{40}$  时，满足  $|R_{40}-R_0| \leq 35\text{nm}$  的关系。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置，其中，低折射率层是涂料组合物的固化覆膜，所述涂料组合物含有外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少之一、和下述(C)的水解性有机硅烷，

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物，

通式(1):



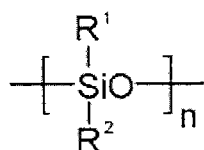
(式(1)中，X 为水解性基团)，

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物，

(C)在直链部具有憎水基，且在分子内具有两个以上的结合了烷氧基的硅原子的水解性有机硅烷。

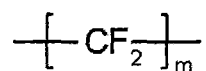
3. 根据权利要求 2 所述的液晶显示装置，其中，水解性有机硅烷(C)的憎水基是下述式(2)或下述式(3)所示的基团，

通式(2):



(式(2)中,  $R^1$ 、 $R^2$  为烷基,  $n$  为 2~200 的整数),

通式(3):



(式(3)中,  $m$  为 2~20 的整数)。

4. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 低折射率层是涂料组合物的固化覆膜, 所述涂料组合物含有外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少之一、和下述(D)的聚硅氧烷二醇,

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物,

通式(1):

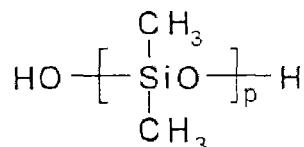


(式(1)中,  $X$  为水解性基团),

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物,

(D)下述通式(4)所示的二甲基型聚硅氧烷二醇,

通式(4):



(式(4)中,  $p$  为正整数)。

5. 根据权利要求 4 所述的液晶显示装置, 其中, 所述聚硅氧烷二醇(D)的式(4)中的  $n$  为 20~100 的整数。

6. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 低折射率层是涂料组合物的固化覆膜, 所述涂料组合物含有在混合下述(A)的水解产物和外壳由金属氧化物形成的中空微粒的状态下水解下述(A)的水解产物而得到的再水解产物、和下述(B)的共聚水解产物,

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物,

通式(1):



(式(1)中,  $X$  为水解性基团),

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

7. 根据权利要求 2 或 4 所述的液晶显示装置, 其中, 形成低折射率层的涂料组合物中进一步含有(a)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合后干燥除去溶剂而得到的多孔粒子和/或(b)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合, 在凝胶化之前停止聚合而得到稳定化的有机硅溶胶后, 干燥除去溶剂而得到的凝集平均粒径为 10nm~100nm 的多孔粒子。

8. 根据权利要求 2 或 4 或 6 所述的液晶显示装置, 其中, 上述(A)的水解产物含有将式(1)的水解性有机硅烷, 在摩尔比 $[H_2O]/[X]$ 为 1.0~5.0 的量的水的存在下、并且在酸催化剂的存在下进行水解而得到的、重均分子量为 2000 以上的部分水解产物或完全水解产物。

9. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 出射侧起偏振器的透过轴或入射侧起偏振器的透过轴, 与重叠了未施加电压状态下的液晶单元和全部双轴性光学各向异性体的整个物体的滞相轴为大致平行或大致垂直。

## 液晶显示装置

### 技术领域

本发明涉及液晶显示装置。更详细地说，本发明涉及视角宽、没有反光(映りこみ)、耐损伤性优良、从任何方向看时黑显示品质都良好、均质且具有高的对比度的液晶显示装置。

### 背景技术

以往，作为液晶显示装置(以下简称为 LCD)，主要使用将具有正介电常数各向异性的液晶在两片基板之间水平取向了的所谓 TN 模式。但是，该 TN 模式，即使想进行黑显示，也因为由基板附近的液晶分子引起双折射的结果，产生光泄漏，而难以进行完全的黑显示。

与此相对，垂直取向模式也就是所谓的 VA(Vertical Alignment)模式中，由于在非驱动状态下液晶分子对于基板面具有大致垂直的取向，所以光在通过液晶层时可以在几乎不改变其偏光面的条件下通过。其结果，如果在基板的上下配置偏振片，则能够在非驱动状态下进行几乎完全的黑色显示。作为 VA 模式的具体显示方式，有 MVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式、PVA(Patterned Vertical Alignment)方式等。

但是，VA 模式中，虽然能够对于从正面方向的观察实现几乎完全的黑色显示，但是从偏离于面板法线方向的倾斜方向观察面板时，受到液晶的双折射的影响，发生光泄漏，导致黑显示不完全。其结果，存在视角变窄的问题。

如上所述，对于 VA 模式来说，为了获得宽的视角，也与 TN 模式一样需要使用一片以上的位相差膜。

例如，在专利文献 1 中公开了使用  $n_x > n_y > n_z$  的双轴性位相差板，并且面内延迟量为 120nm 以下的材料的例子。

另外，在专利文献 2 中公开了使用  $n_x > n_y > n_z$  的双轴性位相差板，并且通过使面内方向和膜厚方向的延迟量比在 2 以上来改善视角，进而通过在其位

相差板的观察侧层压防眩层/防反射层来进一步改善对比度的例子。该防反射层，通过层压两层以上的高折射率层和低折射率层来得到期望的防反射效果。但是，该层压型防反射层，防反射效果的波长相关性大，使用该防反射层的显示装置，反射光有掺色，并且还可能存在具有视角相关性的问题。而且，在使用制造其的真空装置形成大面积多层膜时，生产率差。

专利文献 1: 日本特许第 3330574 号公报

专利文献 2: 日本特开 2003-307735 号公报

## 发明内容

### 发明要解决的技术问题

本发明的目的是提供一种视角宽、没有反光、耐损伤性优良、从任何方向看时黑显示品质都良好、均质且具有高的对比度的液晶显示装置。

### 解决问题的技术方案

本发明人等发现如下的液晶显示装置其视角宽、没有反光、耐损伤性优良、从任何方向看时黑显示品质都良好、均质且具有高的对比度，从而完成了本发明。该液晶显示装置是在一对起偏振器之间具有至少一片光学各向异性体和液晶单元的垂直取向(VA)模式的液晶显示装置，其中，在重叠了面内的三个主折射率互不相同的光学各向异性体和液晶单元的状态下，未施加电压时，垂直入射波长为 550nm 的光时的延迟量为  $R_0$ 、以极角 40 度入射波长为 550nm 的光时的延迟量为  $R_{40}$  时，满足  $|R_{40}-R_0| \leq 35\text{nm}$ ；并且，在从出射侧起偏振器观察的一侧，设置了折射率在 1.37 以下的含有气凝胶而构成的低折射率层。

这样，根据本发明，可以提供如下的液晶显示装置，该液晶显示装置是在含有出射侧起偏振器的出射侧偏振片与入射侧偏振片之间，具有至少一片双轴性光学各向异性体和液晶单元的垂直取向(VA)模式的液晶显示装置，所述入射侧偏振片所含有的透过轴大致垂直于入射侧起偏振器的透过轴，其中，当双轴性光学各向异性体整体的面内主折射率为  $n_x$  和  $n_y$ 、厚度方向的主折射率为  $n_z$  时，双轴性光学各向异性体整体满足关系式  $n_x > n_y > n_z$ ，

在出射侧起偏振器的观察侧，设置含有气凝胶的折射率在 1.37 以下的低折射率层，

在重叠全部双轴性光学各向异性体和液晶单元的状态下，未施加电压

时，测定波长为 550nm 的光从法线方向入射时的延迟量  $R_0$ 、波长为 550nm 的光从极角 40 度方向入射时的延迟量  $R_{40}$  时，满足  $|R_{40}-R_0| \leq 35\text{nm}$  的关系。

### 发明效果

本发明的液晶显示装置，通过使具有特定折射率的双轴性光学各向异性体、重叠了液晶单元和双轴性光学各向异性体的物体的法线方向延迟量与极角 40 度延迟量之间的差值小，并且在出射侧起偏振器的观察侧设置低折射率层，从而视角宽、没有反光、耐损伤性优良、从任何方向看时黑显示品质都良好、显示出均质且高的对比度。

进而，通过设置成使重叠了液晶单元和双轴性光学各向异性体的物体的滞相轴处于与起偏振器的透过轴大致平行或大致垂直的位置关系，补偿由液晶单元中的液晶产生的位相差，并且还能进行起偏振器的视角补偿。由此，可以有效地补偿由透过液晶单元的光产生的位相差，防止光泄漏，在全方位角获得高的对比度。本发明的液晶显示装置能够适用于大画面的平板显示器等。

### 附图说明

图 1 是说明延迟量  $R_{40}$  的测定方法的图；

图 2 是本发明液晶显示装置的一个方式的结构图；

图 3 是本发明液晶显示装置的一个方式的结构图。

图中，1、11 是入射侧起偏振器；2、12 是光学各向异性体；3、13 是液晶单元；4 是光学各向异性体；5、14 是出射侧起偏振器；6、15 是低折射率层和硬涂层。

### 具体实施方式

本发明的液晶显示装置是在各个透过轴相互处于大致垂直的位置关系的出射侧起偏振器和入射侧起偏振器之间，具有至少一片双轴性光学各向异性体和液晶单元的垂直取向(VA)模式的液晶显示装置，至少包含 VA 模式的液晶单元、至少一片双轴性光学各向异性体、出射侧起偏振器、入射侧起偏振器。

本发明中使用的 VA 模式液晶单元，在未施加电压状态下液晶分子对于基板面是大致垂直取向的，当施加电压后液晶分子就在基板面水平取向。具

体而言, 已知有 MVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式、PVA(Patterned Vertical Alignment)方式等。

本发明中使用的至少一片双轴性光学各向异性体, 当面内方向的主折射率为  $n_x$  和  $n_y$ 、厚度方向的主折射率为  $n_z$  时, 满足  $n_x > n_y > n_z$  的关系。这里, 表示  $n_x$  的方向称为滞相轴(x)、表示  $n_y$  的方向称为滞相轴(y)。

通过满足  $n_x > n_y > n_z$  的关系, 即使从倾斜方向观看液晶显示画面, 也没有光泄漏, 可以获得对比度高的图象。这里, 对比度(CR)是, 将液晶显示装置的暗显示时的亮度记为  $Y_{OFF}$ 、将亮显示时的亮度记为  $Y_{ON}$  时, 以  $Y_{ON}/Y_{OFF}$  表示的值, 对比度越大可见性越好。亮显示是液晶显示装置的显示画面最明亮的状态, 暗显示是液晶显示装置的显示画面最暗的状态。

本发明中使用的双轴性光学各向异性体, 可以由一片光学各向异性体来满足  $n_x > n_y > n_z$  的关系, 也可以是由两片以上的光学各向异性体整体来满足  $n_x > n_y > n_z$  的关系。例如, 可以通过重叠层压满足  $n_x > n_y = n_z$  关系的光学各向异性体和满足  $n_x = n_y > n_z$  关系的光学各向异性体来达到  $n_x > n_y > n_z$  关系。

本发明中使用的双轴性光学各向异性体, 通过对由透明树脂构成的膜进行拉伸处理而得到。

至于透明树脂, 只要是制成 1mm 厚度成型体时的整光线透过率在 80% 以上的树脂则没有特别限制, 都可以使用。

作为透明树脂的具体例, 可以举出具有脂环结构的聚合物树脂、纤维素酯、聚酰亚胺、聚乙烯和聚丙烯等链状烯烃聚合物、聚碳酸酯聚合物、聚酯聚合物、聚砜聚合物、聚醚砜聚合物、聚苯乙烯聚合物、聚乙烯醇聚合物、聚甲基丙烯酸酯聚合物等。

这些可以组合两种使用, 或者也可以单独使用。其中, 优选具有脂环结构的聚合物树脂和链状烯烃聚合物, 特别优选具有脂环结构的聚合物树脂, 因为其透明性、低吸湿性、尺寸稳定性、轻量性等性能优良。

由上述透明树脂构成的膜, 其制造方法没有特别限制, 例如可以举出利用溶液流延法或熔融挤出成形法等以往公知的方法得到的膜。其中, 不使用溶剂的熔融挤出法, 由于可以减少挥发性成分的含量, 并且可以制造出 100 $\mu$ m 以上的  $R_{th}$  大的膜, 所以是优选的。另外, 从制造成本的观点考虑熔融挤出法也是优选的。作为熔融挤出法, 可以举出使用塑模挤压模的方法和吹塑法等, 从生产率和厚度精度优良的角度来说, 优选使用 T 模的方法。这



里,  $R_{th}(nm)$ 是厚度方向的延迟量, 是如下定义的值。

$$R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times \text{膜厚度}(\mu\text{m})$$

在使用 T 模的膜的制造方法中, 将透明树脂投入到具有 T 模的挤出机中, 调节为比所使用透明树脂的玻璃化转变温度通常高出 80~180℃ 的温度, 优选高出 100~150℃ 的温度, 来熔融透明树脂, 将该熔融树脂从 T 模中挤出, 利用冷却辊等冷却树脂而形成膜。透明树脂的熔融温度, 如果过于低有可能导致透明树脂的流动性不足, 而如果过于高则也可能导致透明树脂劣化。

由用于制造膜的透明树脂形成的膜(以下有时会叫做“原始膜”)进行拉伸的方法及其条件, 适当选择为可获得  $n_x > n_y > n_z$  的关系。作为拉伸的优选方法, 可以举出利用扩幅拉伸机的横向单向拉伸法、双向拉伸法。作为扩幅拉伸机可以举出导电弓式扩幅拉伸机、螺杆式扩幅拉伸机、线性马达式扩幅拉伸机等。

作为双向拉伸的方法, 可以举出在纵向和横向顺次进行双向拉伸的方法、在纵向和横向同时进行双向拉伸的方法。其中, 从可以简化工序、拉伸膜不易破裂、可以增大厚度方向的延迟量  $R_{th}$  等角度考虑, 优选同时进行双轴向拉伸的方法。

同时双向拉伸法(同时二轴延伸法), 具有预热原始膜的工序(预热工序)、对于预热后的原始膜在纵向和横向同时进行双向拉伸的工序(拉伸工序)、对于通过拉伸得到的光学各向异性体进行缓和的工序(热定型工序)。

在预热工序中, 原始膜被加热到[拉伸温度-40℃]~[拉伸温度+20℃], 优选被加热到[拉伸温度-30℃]~[拉伸温度+15℃]。

在拉伸工序中, 如果将透明树脂的玻璃化转变温度记作  $T_g$ , 原始膜优选在加热到  $T_g-30^\circ\text{C} \sim T_g+60^\circ\text{C}$ , 更优选在加热到  $T_g-10^\circ\text{C} \sim T_g+50^\circ\text{C}$  的状态下拉伸。关于拉伸倍数, 只要是可以得到期望的折射率关系, 则没有特别限制, 通常为 1.3 倍以上, 优选为 1.3 倍~3 倍。

在热定型工序中, 通常使拉伸后的膜处于室温~拉伸温度+30℃, 优选处于拉伸温度-40℃~拉伸温度+20℃。

作为在预热工序、拉伸工序和热定型工序中的加热装置(或者调温装置), 可以举出例如烘箱型加热装置、辐射线加热装置、浸泡在经调温后的液体中的装置等。其中, 适宜使用烘箱型加热装置。烘箱型加热装置中, 优选为从喷嘴向膜(原始膜或拉伸过程中及拉伸后的膜)的上面和下面喷出热风

的方式，因为可以减小膜面内的温度分布。

在本发明中使用的出射侧偏振片包含出射侧起偏振器。另外，在本发明中使用的入射侧偏振片包含入射侧起偏振器。

所述出射侧起偏振器和入射侧起偏振器，是可以将自然光转换为线性偏光的物体。作为这种起偏振器的具体例，可以举出对于聚乙烯醇、部分甲醛化聚乙烯醇等由乙烯醇聚合物构成的膜，实施了由碘、双色染料等双色物质的染色处理、拉伸处理、交联处理等的起偏振器。起偏振器的厚度没有特别限制，通常优选为厚度5~80 $\mu\text{m}$ 。

出射侧起偏振器和入射侧起偏振器，处于各自的透过轴大致垂直的位置关系。这里，所谓的大致垂直的位置关系是指，将两个透过轴所成的角度表示为0~90度(窄的一方所成的角度)时，通常为87~90度，优选为89~90度。如果出射侧起偏振器和入射侧起偏振器的两个透过轴所成的角度不到87度，光就会泄漏，导致显示画面的黑显示品质下降。

在出射侧偏振片的出射侧起偏振器和入射侧偏振片的入射侧起偏振器上，其两面通常粘贴有保护膜。

作为保护膜，适宜使用由透明性、机械强度、热稳定性、水分阻隔性等优良的聚合物构成的膜。作为这种聚合物，例如可以举出具有脂环结构的聚合物、聚烯烃、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚砜、聚醚砜、聚芳酯化合物(、三醋酸纤维素、丙烯酸酯-或甲基丙烯酸酯-乙烯基芳香族化合物共聚物等。其中，具有脂环结构的聚合物和聚对苯二甲酸乙二醇酯的透明性、轻量性、尺寸稳定性、膜厚控制性良好，三醋酸纤维素的透明性、轻量性良好，因此适宜使用。

作为具有脂环结构的聚合物，可以举出例如降冰片烯聚合物、单环的环状烯烃聚合物、具有乙烯基和脂环结构的烯单体的聚合物。其中，降冰片烯聚合物由于透明性和成型性良好，所以可以适宜地使用。作为降冰片烯聚合物，可以举出例如降冰片烯单体的开环聚合物、降冰片烯单体与其他单体的开环共聚物以及这些聚合物的加氢产物；降冰片烯单体的加成聚合物、降冰片烯单体与其他单体的加成聚合物以及这些聚合物的加氢产物等。其中，降冰片烯单体的开环聚合物或开环共聚物的加氢产物由于透明性优良而特别优选。

可以使用前面所述的双轴性光学各向异性体来代替出射侧起偏振器或

入射侧起偏振器的保护膜。通过将所述的双轴性光学各向异性体粘贴在出射侧起偏振器或入射侧起偏振器的液晶单元侧，可以实现液晶显示装置的薄型化。

作为粘贴出射侧起偏振器或入射侧起偏振器与保护膜或双轴性光学各向异性体的方法，通常使用粘接剂或粘着剂。作为粘接剂或粘着剂，可以举出例如丙烯酸类、聚硅氧烷类、聚酯类、聚氨酯类、聚醚类、橡胶类等粘接剂或粘着剂。其中，丙烯酸类粘接剂或粘着剂由于耐热性和透明性良好，所以适宜使用。

在粘贴时，可以将出射侧起偏振器或入射侧起偏振器以及保护膜或双轴性光学各向异性体分别切割成期望的大小后重叠粘接，但优选将长条状の出射侧起偏振器或入射侧起偏振器和长条状的保护膜或双轴性光学各向异性体利用卷式连续生产(roll to roll)方式来粘贴。

在本发明中使用的出射侧偏振片，在出射侧起偏振器的观察侧具有低折射率层，该层含有气凝胶并且折射率为 1.37 以下。硬涂层和所述低折射率层，优选从出射侧起偏振器朝着观察侧，按照该顺序形成。

作为在观察侧设置该低折射率层的方法，通常采用对所述出射侧起偏振器的观察侧的保护膜设置低折射率层以及根据需要设置硬涂层的方法。通过按照该顺序设置这些层，可以减少外界光的反光。通过在出射侧起偏振器的观察侧设置低折射率层，可以提高显示图象的对比度，进而通过设置硬涂层，可以提高耐损伤性，提高对比度。

硬涂层是表面硬度高的层。具体而言，是 JIS K5600-5-4 中规定的铅笔硬度试验中具有“HB”以上硬度的层。硬涂层的平均厚度没有特别限制，通常为 0.5~30 $\mu\text{m}$ ，优选为 3~15 $\mu\text{m}$ 。形成硬涂层的材料，只要能够形成由 JIS K5600-5-4 规定的铅笔硬度在 HB 以上硬度的层就都可以，例如可以举出聚硅氧烷类、蜜胺类、环氧类、丙烯酸类、聚氨酯丙烯酸酯类等有机硬涂层材料；二氧化硅等无机硬涂层材料等。其中，聚氨酯丙烯酸酯类和多官能丙烯酸酯类硬涂层材料由于粘附力大、生产率优良，所以能够适宜地使用。

硬涂层的折射率通常要大于 1.37。硬涂层的折射率优选在 1.55 以上，更优选在 1.60 以上。如果硬涂层的折射率大，则耐损伤性、在整个可见光区这样宽的波长范围的防反射性能提高，容易设计层压到硬涂层上面的低折射率层。折射率可以采用公知的分光椭圆偏光仪测定求出。

硬涂层优选进一步含有无机氧化物粒子。通过含有无机氧化物粒子，耐损伤性优良，并且容易使硬涂层的折射率超过 1.37，优选在 1.55 以上。作为硬涂层中使用的无机氧化物粒子，优选为折射率高的物质。具体而言，优选折射率在 1.6 以上，尤其优选在 1.6~2.3 的无机氧化物粒子。作为这样的折射率高的无机氧化物粒子，例如可以举出钛白（氧化钛）、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化铈、五氧化铟、掺杂铟的氧化锡(ATO)、掺杂磷的氧化锡(PTO)、掺杂氟的氧化锡(FTO)、掺杂锡的氧化铟(ITO)、掺杂锌的氧化铟(IZO)、掺杂铝的氧化锌(AZO)等。其中，五氧化铟的折射率高、导电性和透明性的平衡优良，所以适宜作为用于调节折射率的成分。

硬涂层，通过在所述保护膜上涂布含有所述硬涂层材料和根据需要的所述无机氧化物粒子的组合物后，根据需要进行干燥、固化而得到。在涂布含有硬涂层材料的组合物之前，可以对保护膜表面实施等离子体处理、底漆处理等，来提高硬涂层与保护膜之间的剥离强度。固化方法有热固化法、紫外线固化法，在本发明中优选紫外线固化法。

另外，通过对保护膜用树脂和硬涂层用材料进行共挤出成型，形成层压有保护膜用树脂和硬涂层用材料的共挤出膜，就可以得到在保护膜上层压有硬涂层的结构。

硬涂层可以在其表面形成微小凹凸形状以赋予防眩性。该凹凸形状，只要是公知的可有效地赋予防眩性的形状即可，没有特别限制。

低折射率层是其折射率在 1.37 以下的层。优选折射率小的低折射率层，折射率通常为 1.25~1.37，优选为 1.32~1.36。通过设置低折射率层，可以得到可见性和耐损伤性、强度的平衡优良的液晶显示装置。低折射率层的厚度为 10~1,000nm。

低折射率层含有气凝胶。气凝胶是在基体中分散有微小气泡的透明性多孔体，大部分气泡的直径在 200nm 以下。这里，所谓基体是指可在出射侧起偏振器的观察侧形成皮膜的成分。气凝胶的气泡含量优选为 10~60 体积%，更优选为 20~40 体积%。

作为气凝胶，可以举出二氧化硅气凝胶、中空微粒分散到基体中的多孔体。

作为气凝胶，优选低折射率层的折射率  $n_L$  满足下述式[1]和[3]。

式[1]:  $n_L \leq 1.37$

$$\text{式[3]} : (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$$

(其中,  $n_H$  是硬涂层的折射率。)

特别优选满足下述式[4]和[6]。

$$\text{式[4]}: 1.25 \leq n_L \leq 1.35$$

$$\text{式[6]} : (n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$$

低折射率层适宜由至少 1 层构成, 可以为多层。当低折射率层由多层构成的情况, 优选至少最接近于硬涂层的层的折射率  $n_L$  满足上述各式。

低折射率层优选为从下述(I)、(II)、(III)中选择的固化覆膜。

(I)含有外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少之一、下述(C)的水解性有机硅烷的涂料组合物的固化覆膜,

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物,

通式(1):



(式(1)中, X 为水解性基团),

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物,

(C)在直链部具有疏水基的同时在分子内具有两个以上的结合了烷氧基的硅原子的水解性有机硅烷。

(II)含有外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少之一、和下述(D)的硅氧烷二醇的涂料组合物的固化覆膜,

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物,

通式(1):

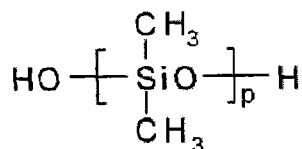


(式(1)中, X 为水解性基团),

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物,

(D)下述通式(4)所示的二甲基型聚硅氧烷二醇,

通式(4):



式(4)中, p 为正整数。

(III)含有在混合下述(A)的水解产物和外壳由金属氧化物形成的中空微粒的状态下水解下述(A)的水解产物而得到的再水解产物、下述(B)的共聚水解产物的涂料组合物的固化覆膜,

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物,

通式(1):



式(1)中, X 为水解性基团,

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

进一步详细说明用于构成优选的低折射率层的形成上述三种固化覆膜(I)、(II)、(III)的涂料组合物。

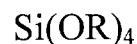
形成固化覆膜(I)的涂料组合物, 含有水解产物(A)和共聚水解产物(B)中的至少之一以及水解性有机硅烷(C)。具体而言, 可以使用含有水解产物(A)和水解性有机硅烷(C)的组合、共聚水解产物(B)和水解性有机硅烷(C)的组合、或者水解产物(A)和共聚水解产物(B)和水解性有机硅烷(C)的组合的物质。

水解产物(A)是通过水解通式(1):



(X 为水解性基团)所示的四官能水解性有机硅烷而得到的四官能水解产物(四官能有机硅树脂)。作为该四官能水解产物, 优选为如下述通式(5)所示的四官能有机烷氧基硅烷。

通式(5):



上述式(5)中的基团“OR”中的“R”, 只要是一价烃基则没有特别限制, 适宜为碳原子数 1~8 的一价烃基。例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基等。作为基团“OR”特别优选具有上述烷基 R 的烷氧基。烷氧基中含有的烷基中, 关于碳原子数 3 以上的烷基, 可以

是正丙基、正丁基这样的直链状烷基，也可以是异丙基、异丁基、叔丁基这样具有支链的烷基。

作为四官能水解性有机硅烷的水解性基团 X，除了上述的烷氧基以外，还可以举出乙酰氧基、肟基(O-N=C-R(R'))、烯氧基(エノキシ基)(-O-C(R)=C(R')R'')、氨基、氮氧基(O-NR(R'))、酰胺基(-N(R)-C(=O)-R')(在这些基团中，R、R'、R''例如各自独立地为氢原子或一价烃基等)、氯、溴等卤素等。

作为四官能有机硅树脂的水解产物(A)，可以通过水解(也包括部分水解)上述四官能有机烷氧基硅烷等四官能水解性有机硅烷而制备。这里，对于得到的作为四官能有机硅树脂的水解产物(A)的重均分子量没有特别限制，但为了相对于中空二氧化硅微粒等中空微粒，以更少比例的基体形成材料来获得机械强度高的固化覆膜，优选重均分子量在 200~2,000 的范围。如果重均分子量小于 200，则有可能使覆膜形成能力恶化，相反，如果超过 2,000 则有可能使固化覆膜的机械强度恶化。

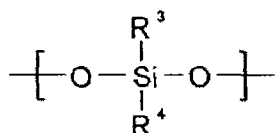
上述的四官能有机硅树脂，通过使用对于以  $\text{SiX}_4$  (X=OR, R 为一价烃基，优选为烷基)表示的四烷氧基硅烷等，在摩尔比  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$  为 1.0 以上、通常为 1.0~5.0、优选为 1.0~3.0 的量的水的存在下，并且优选在酸或碱催化剂存在下，进行水解而得到的部分水解产物或完全水解产物就可以得到。尤其是在酸催化剂存在下进行水解而得到的部分水解产物或完全水解产物，容易形成二维交联结构，因此干燥覆膜的多孔度有增加的倾向。当摩尔比小于 1.0 时，未反应的烷氧基量增多，带来提高覆膜折射率这样的不良影响；相反，如果大于 5.0，则缩合反应就会变得极其快，有可能导致涂料组合物的凝胶化。此时，在任何适当条件下进行水解都可以。例如，可以在  $5^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$  的温度下，搅拌混合这些材料 10 分钟~2 小时来进行水解。另外，为了使分子量在 2,000 以上，以进一步降低基体自身的折射率，可以例如在  $40\sim 100^\circ\text{C}$  下，使所得的水解产物进一步反应 2~100 小时来得到期望的四官能有机硅树脂。

共聚水解产物(B)是水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

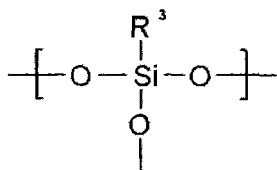
作为水解性有机硅烷，是使用上述式(1)的四官能水解性有机硅烷的物质，作为该四官能水解性有机硅烷，可以举出上述式(5)的四官能有机烷氧基硅烷。

作为具有氟取代烷基的水解性有机硅烷，适宜为具有下述式(7)~式(9)所示结构单元的化合物。

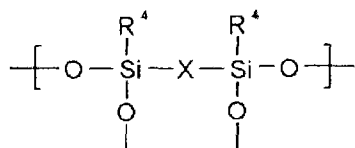
通式(7):



通式(8):



通式(9):



(式中， $\text{R}^3$ 表示碳原子数1~16的氟代烷基或全氟烷基， $\text{R}^4$ 表示原子数1~16的烷基、卤代烷基、芳基、烷基芳基、芳烷基、链烯基、烷氧基、氢原子或卤原子。另外，X表示 $-\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c-$ ，a为1~12的整数，b+c为2a，b为0~24的整数，c为0~24的整数。作为这样的X，优选为具有氟代亚烷基和亚烷基的基团。)

通过混合水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷，进行水解和共聚，就可以得到共聚水解产物(B)。水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的混合比例(共聚比)没有特别限制，优选为以缩合化合物换算的质量比计时，水解性有机硅烷/具有氟取代烷基的水解性有机硅烷=99/1~50/50的范围。共聚水解产物(B)的重均分子量没有特别限制，优选为200~5000的范围。如果不到200，则覆膜形成能力恶化，相反如果超过5000，则有可能导致覆膜强度下降。

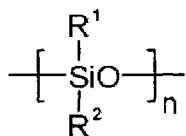
在本发明中使用的水解性有机硅烷(C)，是具有憎水性(疏水性)的直链部、在分子内具有两个以上的结合了烷氧基的硅原子的化合物，该烷氧基硅氧烷优选结合在直链部的至少两个末端。水解性有机硅烷(C)中，适宜具有两个以上的烷氧基硅氧烷，至于烷氧基硅氧烷个数的上限则没有特别限制。

作为水解性有机硅烷(C)，可以使用直链部为二烷基甲硅烷氧基类的化



合物、直链部为氟类的化合物。

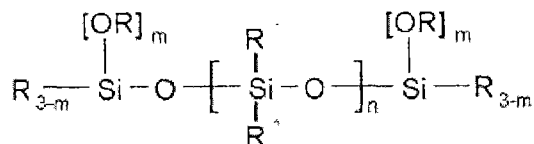
二烷基甲硅烷氧基类的水解性有机硅烷(C)的二烷基甲硅烷氧基类直链部,由下述式(2):



(式(2)中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 为烷基,  $n$ 为2~200的整数)表示,并且优选直链部的长度为  $n=2\sim 200$  的范围。如果  $n$  小于2(也即  $n=1$ ),则直链部的憎水性就不够充分,无法得到充分的因含有水解性有机硅烷(C)而带来的效果。相反,如果  $n$  超过200,则存在与其他基体形成材料的相容性恶化的倾向,会对固化覆膜的透明性带来不良影响,或者使固化覆膜产生外观斑点。

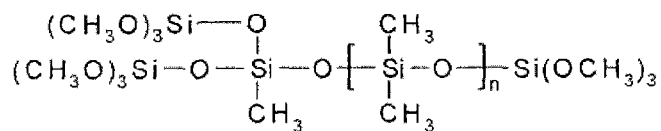
作为这种二烷基甲硅烷氧基类的水解性有机硅烷(C),可以使用由下述式(6)、式(11)、式(12)表示的化合物等。

通式(6):

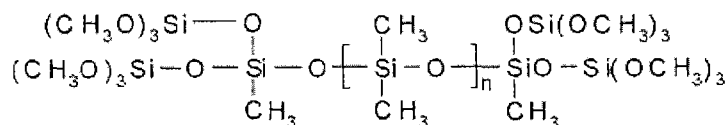


(式(6)中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和  $\text{R}$ 为烷基,  $m$ 为1~3的整数)

通式(11):

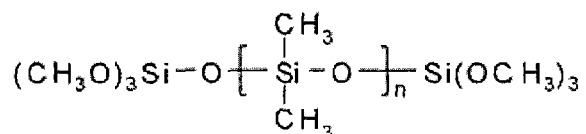


通式(12):



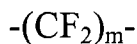
以式(6)表示的水解性有机硅烷没有特别限制,作为其具体例可以举出下述式(10)的化合物。

通式(10):



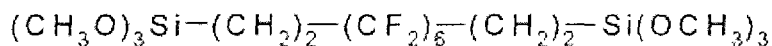
氟类的水解性有机硅烷(C)的直链部如下述式(3)形成, 优选直链部的长度为  $m=2\sim 20$  的范围。如果  $m$  小于 2(即  $n=1$ ), 则直链部的憎水性就不够充分, 无法得到充分的因含有水解性有机硅烷(C)而带来的效果。相反, 如果  $m$  超过 20, 则存在与其他基体形成材料的相容性恶化的倾向, 会对固化覆膜的透明性带来不良影响, 或者使固化覆膜产生外观斑点。

通式(3):

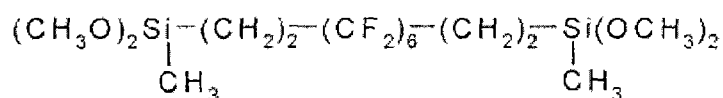


作为这种氟类的水解性有机硅烷(C), 没有特别限制, 作为其具体例可以举出下述式(13)~(16)的化合物。

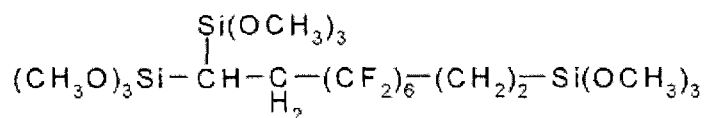
通式(13):



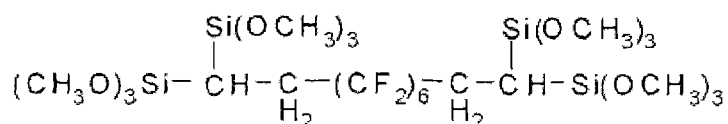
通式(14):



通式(15):



通式(16):



在上述化合物中, 特别优选如式(15)和式(16)那样在直链部结合了三个以上的结合有烷氧基的硅原子的有机硅烷(C)。通过如此地具有三个以上的

结合有烷氧基的硅原子，憎水性的直链部就能更牢固地结合于覆膜表面，可提高使固化覆膜表面成为憎水性的效果。

含有水解产物(A)和共聚水解产物(B)中的至少之一以及水解性有机硅烷(C)来形成基体形成材料，在基体形成材料中，关于水解产物(A)和共聚水解产物(B)中的至少之一与水解性有机硅烷(C)的配合比，没有特别限制，但优选被设定为以缩合化合物换算的质量比计时，在((A)和(B)的至少之一)/(C)=99/1~50/50 范围。

本发明中作为外壳由金属氧化物形成的中空微粒，可以使用中空二氧化硅微粒。中空二氧化硅微粒是外壳的内部形成空洞的材料，只要是这种材料没有特别限制，具体地可以使用如下的材料。例如可以使用在由二氧化硅类无机氧化物构成的外壳(シェル)的内部具有空洞的中空二氧化硅微粒。二氧化硅类无机氧化物是指(A)二氧化硅单一层、(B)含有二氧化硅与二氧化硅以外的无机氧化物的复合氧化物的单一层、和(C)包含上述(A)层与(B)层的双层。外壳可以是具有细孔的多孔结构，也可以是细孔被后述的操作堵塞而密封空洞的结构。外壳优选为包含内侧的第1二氧化硅覆盖层和外侧的第2二氧化硅覆盖层的多个二氧化硅类覆盖层。通过在外侧设置第2二氧化硅覆盖层，可以堵塞外壳的微细孔而使外壳变得致密，进而可以得到在外壳密封了内部的空洞的中空二氧化硅微粒。

第1二氧化硅覆盖层的厚度优选为1~50nm，尤其优选为5~20nm的范围。如果第1二氧化硅覆盖层的厚度不到1nm，则难以保持粒子形状，可能会无法得到中空二氧化硅微粒，并且，当形成第2二氧化硅覆盖层时，会使有机硅化合物的部分水解产物等进入上述核粒子的细孔中，导致难以除去核粒子构成成分。相反，如果第1二氧化硅覆盖层的厚度超过50nm，则中空二氧化硅微粒中的空洞的比例就会减少，有可能无法充分降低折射率。进而，外壳的厚度优选处于平均粒径的1/50~1/5的范围。第2二氧化硅覆盖层的厚度，只要是与第1二氧化硅覆盖层的总厚度在上述的1~50nm范围即可，但为了使外壳变得致密，尤其优选为20~49nm范围。

空洞中存在制备中空二氧化硅微粒时使用的溶剂和/或进行干燥时进入的气体。另外，空洞中也可以残存用于形成空洞的前体物质。前体物质可以是附着于外壳上少量残存，也可以是占空洞内的大部分。这里，前体物质是指从用于形成第1二氧化硅覆盖层的核粒子中除去其一部分构成成分后残存

的多孔物质。核粒子使用含有二氧化硅和二氧化硅以外的无机氧化物的多孔复合氧化物粒子。作为无机氧化物，可以举出  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等的一种或两种以上。作为两种以上的无机氧化物可以举出  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  等。

在该多孔物质的细孔内也存在上述溶剂或气体。如果此时的构成成分的除去量多，则空洞的溶剂增大，可以得到折射率低的中空二氧化硅微粒，配合该中空二氧化硅微粒而得到的透明覆膜不仅折射率低而且防反射性也优良。

通过配合上述的基体形成材料和中空微粒就可以制备出本发明涉及的涂料组合物。涂料组合物中，中空微粒与其他成分重量比没有特别限制，优选设定为中空微粒其他成分(固体成分)=90/10~25/75 的范围，更优选为 75/25~35/65。如果中空微粒比 90 重量%多，则会降低由涂料组合物得到的固化覆膜的机械强度；相反，如果中空微粒比 25 重量%少，则固化覆膜发挥低折射率的效果会降低。

另外，涂料组合物中可以添加外壳的内部不是空洞的二氧化硅粒子。通过配合该二氧化硅粒子，可以提高由涂料组合物形成的固化覆膜的机械强度，进而改善表面平滑性和耐裂性。作为该二氧化硅粒子的形态，没有特别限制，例如可以是粉体状或者溶胶状等形态。将二氧化硅粒子以溶胶状形态，也就是以硅溶胶形态使用时，没有特别限制，例如可以使用水分散性硅溶胶或醇等亲水性有机溶剂分散性硅溶胶。通常这种硅溶胶含有固体成分的二氧化硅 20~50 质量%，可以从该值确定二氧化硅配合量。该二氧化硅粒子的添加量，相对于涂料组合物中的固体成分总量，优选为 0.1~30 质量%。如果不到 0.1 质量%，可能无法得到因添加该二氧化硅粒子而带来的效果；相反如果超过 30 质量%，则会带来提高固化覆膜的折射率这样的不良影响。

形成固化覆膜(II)的涂料组合物，含有外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少之一以及下述(D)的聚硅氧烷二醇，可以使用水解产物(A)和聚硅氧烷二醇(D)的组合、共聚水解产物(B)和聚硅氧烷二醇(D)的组合、水解产物(A)和共聚水解产物(B)和聚硅氧烷二醇(D)的组合。

水解产物(A)和共聚水解产物(B)分别可以使用与形成上述固化覆膜(I)的涂料组合物中的水解产物(A)和共聚水解产物(B)相同的化合物。

聚硅氧烷二醇(D)是由上述式(4)表示的二甲基型聚硅氧烷二醇。在上述式(4)中,二甲基硅氧烷的重复次数 $p$ 没有特别限制,但优选为 $p=20\sim 100$ 的范围。如果 $p$ 不到20,无法充分地获得后述的对摩擦阻抗的降低效果;相反,如果 $p$ 超过100,则存在与其他基体形成材料的相容性恶化的倾向,会对固化覆膜的透明性带来不良影响,或者使固化覆膜产生外观斑点。

对于上述含有水解产物(A)和共聚水解产物(B)的至少之一和聚硅氧烷二醇(D)的涂料组合物来说,聚硅氧烷二醇(D)的配合量没有特别限制,优选相对于涂料组合物的总固体成分(中空微粒或基体形成材料的缩合化合物换算固体成分)为1~10质量%的范围。

如上所述在基材表面形成低折射率的固化覆膜(II)时,涂料组合物中含有聚硅氧烷二醇(D)作为基体形成材料的一部分,由于固化覆膜中导入了该聚硅氧烷二醇,所以可以减小固化覆膜的表面摩擦阻抗。从而,可以降低对固化覆膜表面的牵引,使得不易受伤,从而提高耐擦伤性。尤其是在本发明中使用的二甲基型的聚硅氧烷二醇,在形成覆膜时覆膜表面局部地存在聚硅氧烷二醇,不会损害覆膜的透明性(雾度率小)。

另外,二甲基型的聚硅氧烷二醇,与本发明中使用的基体形成材料的相容性优良,并且与基体形成材料的硅烷醇具有反应性,所以作为基体的一部分被固定在固化覆膜的表面上,而不会象简单混入硅油(两个末端都为甲基)的情况那样擦拭固化覆膜的表面就会被除去,可以在长时间内减小固化覆膜的表面摩擦阻力而长期维持耐损伤性。

形成固化覆膜(III)的涂料组合物,含有在混合下述(A)的水解产物和外壳由金属氧化物形成的中空微粒的状态下水解下述(A)的水解产物而得到的再水解产物、下述(B)的共聚水解产物,

(A)通过水解通式(1)所示的水解性有机硅烷而得到的水解产物,

通式(1):



(式(1)中, X 为水解性基团),

(B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

换言之,上述涂料组合物包括基体形成材料和金属氧化物中空微粒,基体形成材料则包括水解产物(A)和共聚水解产物(B)。

水解产物(A)可以使用与形成上述固化覆膜(I)的涂料组合物中的水解产物(A)相同的物质。

对水解性有机硅烷进行水解而制备水解产物(A)时,在此,是在混合金属氧化物中空微粒的状态下进一步对水解产物(A)进行水解,得到混合有水解产物(A)和金属氧化物中空微粒的状态的再水解产物。该再水解产物中,水解产物(A)在水解时与金属氧化物中空微粒的表面发生反应,成为水解产物(A)在金属氧化物中空微粒上化学结合的状态,因此可以提高水解产物(A)对金属氧化物中空微粒的亲水性。在混合金属氧化物中空微粒的状态下进行水解时的反应条件,优选为在20~30℃左右的室温进行。如果温度低,则反应得不到进展,提高亲水性的效果不充分;相反,如果温度高,则反应进行得过快,难以确保一定的分子量,而且有可能分子量过大而导致膜强度下降。

另外,除了对水解性有机硅烷进行水解而制备水解产物(A)后,在与金属氧化物中空微粒混合的状态下进一步对水解产物(A)进行水解,得到再水解产物之外,也可以在与金属氧化物中空微粒混合的状态下对水解性有机硅烷进行水解,从而得到在制备水解产物(A)的同时与金属氧化物中空微粒混合的状态的再水解产物。

水解产物(B)可以使用与形成上述固化覆膜(I)的涂料组合物中的水解产物(B)相同的物质。

通过混合上述混合有金属氧化物中空微粒的再水解产物和共聚水解产物(B),可以获得含有从水解产物(A)得到的再水解产物和共聚水解产物(B)的混合物作为基体形成材料、并且含有金属氧化物中空微粒作为填料的涂料组合物。从水解产物(A)得到的再水解产物(含有金属氧化物中空微粒)和共聚水解产物(B)的质量比,优选设定在99:1~50:50的范围。如果共聚水解产物(B)的比率小于1质量%,则无法充分地发挥憎水/憎油性和防污性;相反,如果超过50质量%,则如后所述不能显著地体现共聚水解产物(B)浮在再水解产物上面的作用,不会有与简单混合水解产物(A)和共聚水解产物(B)而得到的涂料组合物之间的差异。

通过如上所述在混合金属氧化物中空微粒的状态下对水解产物(A)进行水解,水解产物(A)对金属氧化物中空微粒的亲水性就得以提高,在该状态下混合共聚水解产物(B)而制备涂料组合物。然后,将涂料组合物涂布到基材表面形成覆膜时,共聚水解产物(B)就浮在覆膜表层,成为局部性存在的

倾向。

关于这种共聚水解产物(B)局部存在于覆膜表层的理由并不清楚,但认为与金属氧化物中空微粒为亲和性的水解产物(A)均匀地存在于覆膜中,但是与金属氧化物微粒为非亲和性的共聚水解产物(B)就从金属氧化物微粒离开,而浮到覆膜表层。尤其是当基材为与共聚水解产物(B)的亲和性低的玻璃等物质时,共聚水解产物(B)容易局部地存在于远离基材的覆膜表层,因此该倾向增大。如果以这种在表层局部存在共聚水解产物(B)的状态形成固化覆膜,则在固化覆膜表层的局部上具有共聚水解产物(B)中含有的氟成分,通过在局部具有氟成分而提高固化覆膜表面的憎水/憎油性,提高固化覆膜表面的防污性。

可以使用下述的多孔粒子,来代替形成低折射率的涂料组合物中含有的金属氧化物中空微粒,或者与金属氧化物中空微粒并用。

作为多孔粒子,可以使用二氧化硅气凝胶粒子、二氧化硅/氧化铝气凝胶等复合气凝胶粒子、蜜胺气凝胶粒子等有机气凝胶粒子等。

作为优选的多孔粒子的例子,可以举出(a)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合后干燥除去溶剂而得到的多孔粒子;(b)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合,在凝胶化之前终止聚合而得到稳定化的有机硅溶胶后,干燥除去溶剂而得到的凝集平均粒径为10nm~100nm的多孔粒子。这些多孔粒子可以单独使用一种或者组合使用两种以上。

水解聚合烷基硅酸酯后干燥除去溶剂而得到的多孔粒子(a),例如在美国专利说明书第4402827号、美国专利说明书第4432956号公报、美国专利说明书第4610863号公报中记载,将烷基硅酸酯(也叫做烷氧基硅烷、烷醇硅)与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解/聚合反应后干燥除去溶剂而得到。

作为干燥方法,优选超临界干燥。具体讲,将通过水解/聚合反应而得到的具有二氧化硅骨架的湿润状态的凝胶状化合物分散于醇或液态二氧化碳等溶剂(分散介质)中,在该溶剂临界点以上的超临界状态下进行干燥。例如,将凝胶状化合物浸渍于液态二氧化碳中,将事先含有凝胶状化合物的溶剂的全部或一部分用临界点比该溶剂低的液态二氧化碳置换,然后在二氧化碳的单独体系或者在二氧化碳与溶剂的混合体系的超临界条件下干燥,而进

行超临界干燥。

如上所述制造二氧化硅气凝胶时，如日本特开平 5-279011 号公报和日本特开平 7-138375 号公报中公开的那样，优选对于通过烷基硅酸酯的水解/聚合反应得到的凝胶状化合物进行疏水处理，而赋予二氧化硅气凝胶以疏水性。这种赋予疏水性的疏水性二氧化硅气凝胶，不易侵入湿气和水，可以防止二氧化硅气凝胶的折射率、透光性等性能恶化。该疏水处理的工序可以在凝胶状化合物的超临界干燥之前或在超临界干燥过程中进行。

关于疏水处理，通过使存在于凝胶状化合物表面的硅烷醇基的羟基与疏水处理剂的官能团反应，将硅烷醇基置换为疏水处理剂的疏水基来进行。作为进行疏水处理的方法，有例如将凝胶浸渍于在溶剂中溶解了疏水处理剂的疏水处理液中，通过混合等使疏水处理剂浸透于凝胶内后，根据需要进行加热，来进行疏水反应的方法。用于疏水处理的溶剂，例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、二甲苯、甲苯、苯、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基二硅氧烷等。

溶剂只要是容易溶解疏水处理剂、并且能够与疏水处理前的含有凝胶的溶剂置换的物质，则没有特别限制，也不限于这些。

在疏水处理后的工序中进行超临界干燥时，用于疏水处理的溶剂优选为容易进行超临界干燥的介质(例如甲醇、乙醇、异丙醇、液态二氧化碳等)或者可与其置换的溶剂。作为疏水处理剂，例如可以举出六甲基二硅氨烷、六甲基二硅氧烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷等。

二氧化硅气凝胶粒子可以通过粉碎二氧化硅气凝胶的干燥块体而得到。但是，如本发明这样将覆膜形成为防反射覆膜等时，如后所述固化覆膜的膜厚为 100nm 左右形成得较为薄，所以二氧化硅气凝胶粒子需要形成为其粒径在 50nm 左右，但是粉碎块体而得到时难以将二氧化硅气凝胶粒子形成其粒径在 50nm 左右的微粒。如果二氧化硅气凝胶的粒径大，则难以以均匀的膜厚形成固化覆膜，难以降低固化覆膜的表面粗糙度。

作为多孔粒子的其他优选方案，是将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合，在凝胶化之前终止聚合而得到稳定化的有机硅溶胶后，干燥除去溶剂而得到的凝集平均粒径为 10nm~100nm 的多孔粒子 (b)。此时，优选如下所述制备微粒状二氧化硅气凝胶粒子。首先，将烷基硅



酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解/聚合来制备有机二氧化硅溶胶。作为溶剂可以使用甲醇等醇，作为水解聚合催化剂可以使用例如氨等。接着，在发生凝胶化之前通过用溶剂稀释有机二氧化硅溶胶，或者对有机二氧化硅溶胶进行 pH 调节，来终止聚合而抑制二氧化硅聚合粒子生长，使有机二氧化硅溶胶稳定化。

作为通过稀释使有机二氧化硅溶胶稳定化的方法，例如可以举出使用乙醇、2-丙醇、丙酮等容易均匀溶解最初制备的有机二氧化硅溶胶的溶剂，以至少 2 倍以上的稀释率稀释的方法。此时，最初制备的有机二氧化硅溶胶中含有的溶剂为醇，并且稀释溶剂也使用醇时，对于该醇的种类没有特别限制，但是优选使用比最初制备的有机二氧化硅溶胶中含有的醇碳原子数更多的醇来稀释。这是由于通过二氧化硅溶胶中含有的醇置换反应，在稀释的同时有效抑制水解聚合反应。

另一方面，作为通过 pH 调节使有机二氧化硅溶胶稳定化的方法，可以举出例如当最初制备的有机二氧化硅溶胶中的水解聚合催化剂为碱时则添加酸；或者当水解聚合催化剂为酸时则添加碱，从而将有机二氧化硅溶胶的 pH 调节为弱酸性的方法。该弱酸性需要根据制备时使用的溶剂种类或水的量等条件来选择适宜稳定的 pH，但大体上优选为 pH3~4。例如对于选择氨作为水解聚合催化剂时的有机二氧化硅溶胶来说，优选通过添加硝酸或盐酸，将 pH 调节为 3~4；另外，对于选择硝酸作为水解聚合催化剂时的有机二氧化硅溶胶来说，优选通过添加氨或碳酸氢钠等弱碱，将 pH 调节为 3~4。

作为使有机二氧化硅溶胶稳定的方法，可以选择上述的任意方法，但并用稀释和 pH 调节的方法更为有效。另外，在处理时同时添加以六甲基二硅氮烷或三甲基氯硅烷为代表的有机硅烷化合物，来进行二氧化硅气凝胶微粒的疏水处理，也可以进一步抑制水解聚合反应。

接着，通过直接干燥该有机二氧化硅溶胶，可以得到多孔二氧化硅气凝胶微粒。二氧化硅气凝胶微粒的凝集平均粒径优选为 10~100nm 的范围。如果凝集平均粒径超过 100nm，则固化覆膜难以得到如上所述均匀的膜厚，或者难以减少表面粗糙度。相反，如果凝集平均粒径小于 10nm，则在与基体形成材料混合而制备涂料组合物时，基体形成材料会进入二氧化硅气凝胶粒子内，干燥后的覆膜中二氧化硅气凝胶粒子就有可能不是多孔体。

作为干燥的具体方法，是将有机二氧化硅溶胶填充到高压容器内，用液

态二氧化碳置换二氧化硅溶胶中的溶剂后, 控制为 32℃ 以上的温度、8MPa 以上的压力, 然后进行减压, 这样干燥有机二氧化硅溶胶就可以得到二氧化硅气凝胶粒子。另外, 作为抑制有机二氧化硅溶胶聚合生长的方法, 除了上述的稀释法、pH 调节法以外, 还有添加以六甲基二硅氮烷或三甲基氯硅烷为代表的有机硅烷化合物来阻止二氧化硅粒子的聚合反应的方法, 若采用该方法, 既可以阻止二氧化硅粒子的聚合反应, 也同时对二氧化硅气凝胶粒子进行疏水处理, 因此是有利的。

如本发明将覆膜形成为防反射覆膜等时, 固化覆膜需要具有清澈感的高透明性(具体讲更优选为控制在 0.2% 以下的雾度值)。因此, 在基体形成材料中添加二氧化硅气凝胶粒子来制备涂料组合物时, 二氧化硅气凝胶粒子优选在添加到基体形成材料之前从最初就均匀地分散于溶剂中。

此时, 首先将烷基硅酸酯与甲醇等溶剂、水、氨等碱性水解聚合催化剂一起混合进行水解/聚合, 制备有机二氧化硅溶胶。接着, 与上述同样地在发生凝胶化之前通过用溶剂稀释有机二氧化硅溶胶, 或者对有机二氧化硅溶胶进行 pH 调节, 来抑制二氧化硅聚合粒子生长, 使有机二氧化硅溶胶稳定化。将该稳定化后的有机二氧化硅溶胶用作为二氧化硅气凝胶分散液, 添加到基体形成材料中, 就可以制备涂料组合物。

本发明中, 低折射率层的厚度为 10~1000nm, 优选为 30~500nm。另外, 如上所述低折射率层可以由至少一层构成, 也可以为多层。

本发明中使用的出射侧起偏振器用保护膜, 对入射角 5 度、波长为 430nm~700nm 的反射率最大值通常为 1.4% 以下, 优选为 1.3% 以下。对入射角 5 度、波长为 550nm 的反射率通常为 0.7% 以下, 优选为 0.6% 以下。对入射角 20 度、波长为 430nm~700nm 的反射率的最大值通常为 1.5% 以下, 优选为 1.4% 以下。对入射角 20 度、波长为 550nm 的反射率通常为 0.9% 以下, 优选为 0.8% 以下。通过使各反射率处于上述范围, 可以得到对外界光不反光和不晃眼, 并且可见性优良的液晶显示装置。反射率是使用分光光度计(紫外可见近红外分光光度计 V-550, 日本分光社制造)测定的。

另外, 出射侧起偏振器用保护膜, 钢丝绒试验前后的反射率变动通常为 10% 以下, 优选为 8% 以下。如果反射率变动超过 10%, 则有可能发生画面模糊和晃眼。钢丝绒试验是在钢丝绒#0000 上施加负荷 0.025MPa 的状态下, 往返出射侧起偏振器的保护膜表面 10 次, 测定试验前后的反射率变化而求

出的。反射率是对于面内的任意5处地方测定5次，从这些测定值的算术平均值计算出的。钢丝绒试验前后的反射率变动是按照下述式求出的。Rb表示钢丝绒试验前的反射率，Ra表示钢丝绒试验后的反射率。

$$\Delta R = (R_b - R_a) / R_b \times 100(\%) \quad (i)$$

本发明的液晶显示装置，除了出射侧起偏振器和入射侧起偏振器，在重叠至少一片双轴性光学各向异性体和液晶单元的状态下，未施加电压时波长550nm的光从法线方向入射时的延迟量 $R_0$ 和波长550nm的光从极角40度方向入射时的延迟量 $R_{40}$ 满足 $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$ 的关系，优选为 $|R_{40} - R_0| \leq 25\text{nm}$ ，更优选为 $|R_{40} - R_0| \leq 15\text{nm}$ 。如果 $|R_{40} - R_0|$ 超过35nm，则从倾斜方向观看显示画面时，黑显示品质恶化，对比度下降。

在本发明中，延迟量 $R_0$ 是如图1所示从A位置(法线方向)入射波长550nm的光时的延迟量。 $R_{40}$ 是如图1所示从光学各向异性体的面内滞相轴(x)方向在面内倾斜45度的方向(也就是向进相轴(y)方向倾斜45度的方向)并且从法线倾斜40度的方向(极角)的B位置入射波长550nm的光时的延迟量。

延迟量是利用高速分光椭圆偏光仪(J.A.Woolam公司，M-2000U)，从A或B位置入射波长550nm的光而测定的值。

本发明的适宜的液晶显示装置，出射侧起偏振器的透过轴或入射侧起偏振器的透过轴、与重叠未施加电压状态下的液晶单元和至少一片双轴性光学各向异性体而成的物体的滞相轴大致平行或大致垂直。大致平行是指，将角度表示为0~90度时，两个轴所成的角度为0~3度，更优选为0~1度；大致垂直是指，两个轴所成的角度为87~90度，更优选为89~90度。重叠未施加电压状态下的液晶单元和至少一片双轴性光学各向异性体而成的物体与所述测定 $R_0$ 和 $R_{40}$ 时使用的物体相同。如果出射侧起偏振器的透过轴或入射侧起偏振器的透过轴、与重叠未施加电压状态下的液晶单元和至少一片双轴性光学各向异性体而成的物体的滞相轴所成的角度超过3且小于87，则有可能导致光泄漏，黑显示品质下降。重叠未施加电压状态下的液晶单元和至少一片双轴性光学各向异性体而成的物体的滞相轴的方向，可以在测定 $R_0$ 时求出。

对于本发明的液晶显示装置来说，只要是在出射侧起偏振器和入射侧起偏振器之间具有至少一片光学各向异性体和液晶单元的排列则没有特别限

制。

例如，如图 2 所示，按照入射侧起偏振器 11、双轴性光学各向异性体 12、液晶单元 13、出射侧起偏振器 14、低折射率层 15 的顺序进行重叠。图中的箭头，对于起偏振器是表示透过轴，对于双轴性光学各向异性体是表示滞相轴。双轴性光学各向异性体的面内的滞相轴处于与入射侧起偏振器的透过轴平行的位置关系。

使用两片双轴性光学各向异性体和液晶单元时，从入射侧起偏振器向出射侧起偏振器，可以是光学各向异性体-液晶单元-光学各向异性体、光学各向异性体-光学各向异性体-液晶单元或者液晶单元-光学各向异性体-光学各向异性体的任意排列。

图 3 就是表示其一例。如图 3 所示，入射侧起偏振器 1、光学各向异性体 2、液晶单元 3、光学各向异性体 4、出射侧起偏振器 5、低折射率层 6 按照该顺序重叠。光学各向异性体 4 的面内的滞相轴处于与入射侧起偏振器的透过轴平行的位置关系，光学各向异性体 2 的面内的滞相轴处于与出射侧起偏振器的透过轴平行的位置关系。

对于本发明的液晶显示装置来说，除了所述出射侧起偏振器、入射侧起偏振器、双轴性光学各向异性体、液晶单元和低折射率层以外，还可以设置其他膜或层，例如可以在适当位置配置 1 层或 2 层以上的棱镜阵列薄片、透镜阵列薄片、光扩散板、导光板、扩散薄片、亮度提高膜等。对于本发明的液晶显示装置来说，作为背光可以使用冷阴极管、水银平面灯、发光二极管、电致发光器等。

## 实施例

下面，利用实施例进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于以下的实施例。其中，份和%在没有特别说明的情况下为重量基准。

另外，在实施例和比较例中，测定和评价是按照下述方法进行的。

### (1)厚度

将光学层压体埋到环氧树脂中后，使用切片机(大和工业社制造，RUB-2100)切割成 0.05 $\mu\text{m}$  厚度，使用扫描电子显微镜观察截面，进行测定。对于层压体是对每个层都进行测定。

### (2)折射率

在温度  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $60 \pm 5\%$ 条件下，使用自动双折射计(王子计测器社制造，KOBRA-21)，求出波长为 550nm 下的光学各向异性体的面内滞相轴的方向，测定面内滞相轴方向的折射率  $n_x$ 、在面内与滞相轴垂直的方向的折射率  $n_y$ 、厚度方向的折射率  $n_z$ 。

### (3)延迟量

在温度  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $60 \pm 5\%$ 条件下，使用高速分光椭圆偏光仪(J.A.Woollam 公司，M-2000U)，以波长为 550nm 的光测定  $R_0$  和  $R_{40}$ 。

### (4)视角特点

将显示器设定为暗显示，通过目测观察从正面方向和极角 80 度以内的倾斜方向的显示特性。

A: 良好且均质

B: 不好

### (5)反射率

在温度  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $60 \pm 5\%$ 条件下，使用分光光度计(日本分光社制造，紫外可见近红外分光光度计 V-570)，测定入射角为 5 度下的反射光谱，求出波长为 550nm 下的反射率。

### (6)低折射率层和硬涂层的折射率

在温度  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $60 \pm 5\%$ 条件下，使用高速分光椭圆偏光仪(J.A.Woollam 公司，M-2000U)，从在入射角 55、60、55 度测定的波长区域 400~1000nm 的光谱求出。

### (7)耐损伤性

在钢丝绒#0000 上施加负荷 0.025MPa 的状态下，往返表面 10 次，目测观察试验后的表面状态，按照下述两个等级来进行评价。

A: 没有看到损伤

B: 看到损伤

### (8)可见性

目测观察黑显示时的面板，按照下述三个等级来进行评价。

A: 看不到眩光和反光

AB: 只能看到轻微的眩光和反光

B: 能看到眩光和反光

### (9)宽带性

将液晶显示板放置在周围亮度为 100 勒克斯的环境中，目测观察反射光，按照下述两个等级来进行评价。

A: 反射色为黑色

B: 反射色为蓝色

#### (10)对比度

将液晶显示板放置在周围亮度为 100 勒克斯的环境中，使用色彩亮度计(TOPCON 公司制，色彩亮度计 BM-7)测定暗显示时和亮显示时的位于自正面 5 度位置的亮度。然后，计算亮显示的亮度与暗显示的亮度之比(=亮显示的亮度/暗显示的亮度)，将其作为对比度(CR)。对比度(CR)越大说明可见性越好。

#### (11)重量分子量

由 GPC 法(凝胶渗透色谱法)，使用东曹株式会社制造的 HLC8020 测定机，制作标准聚苯乙烯标准曲线，作为其换算值来测定。

#### (制造例 1)原始膜的制作

对于降冰片烯类聚合物(商品名: ZEONOR 1420R, 日本 ZEON 公司制, 玻璃化转变温度: 136℃, 饱和吸水率: 小于 0.01 重量%)颗粒, 使用流通空气的热风干燥机在 110℃干燥 4 小时。然后, 使用设置有叶盘形状的聚合物过滤器(过滤精度 30μm), 并且具有模唇前端部被镀铬的平均表面粗糙度 Ra=0.04μm、唇宽 650mm 的涂布吊架类型的 T 模的单螺杆挤出机, 在 260℃熔融挤出所述颗粒而得到厚度 200μm、宽度 600mm 的原始膜。

#### (制造例 2)光学各向异性体 1 的制作

使用双轴向拉伸机, 以烘箱温度(预热温度、拉伸温度、热定型温度)138℃、膜挤出速度 1m/分钟、卡盘移动精度 ±1%以内、纵向拉伸倍数 1.41 倍、横向拉伸倍数 1.41 倍的条件, 对制造例 1 中得到的原始膜同时进行双轴向拉伸, 得到厚度 100μm 的光学各向异性体 1。所得光学各向异性体 1 的主折射率为,  $n_x=1.53068$ 、 $n_y=1.53018$ 、 $n_z=1.52913$ 。

#### (制造例 3)光学各向异性体 2 的制作

在制造例 2 中, 除了将烘箱温度设定为 134℃以外, 进行与制造例 2 相

同的操作, 而得到厚度 100 $\mu\text{m}$  的光学各向异性体 2。所得光学各向异性体 2 的主折射率为,  $n_x=1.53108$ 、 $n_y=1.53038$ 、 $n_z=1.52853$ 。

#### (制造例 4)用于形成硬涂层的组合物 H1 的制备

用均质器混合 30 份六官能聚氨酯丙烯酸酯低聚物(商品名: NK OLIGO U-6HA, 新中村化学社制造)、40 份丙烯酸丁酯、30 份异佛尔酮甲基丙烯酸酯(商品名: NK ESTER IB, 新中村化学社制造)、10 份 2,2-二苯基乙烷-1-酮, 以五氧化铈微粒的重量占用于形成硬涂层的组合物全部固体成分的 50% 的比例混合了五氧化铈微粒的 40% 甲基异丁基酮溶液(平均粒径 20nm, 羟基对于出现在烧绿石结构表面的铈原子以 1 个的比例结合), 制备出用于形成硬涂层的组合物 H1。

#### (制造例 5)用于形成低折射率层的组合物 L1 的制备

在 166.4 份四乙氧基硅烷中加入 392.6 份甲醇, 进一步加入 11.7 份十七氟代癸基三乙氧基甲硅烷  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  以及 29.3 份 0.005N 的盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ), 使用分散器充分混合而得到混合液。在 25 $^\circ\text{C}$  恒温槽中搅拌该混合液 2 小时, 得到作为基体形成材料的重均分子量为 830 的氟/有机硅共聚水解产物(B)(缩合化合物换算固体成分 10%)。

接着, 作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%, 平均一次粒子直径约 60nm, 外壳厚度约 10nm, 触媒化成工业制造), 将其加入到氟/有机硅共聚水解产物(B)中, 配合成中空二氧化硅微粒/共聚水解产物(B)(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 50/50, 然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%, 进而添加用乙酸乙酯将二甲基聚硅氧烷二醇( $n \approx 40$ )稀释成固体成分 1% 的溶液, 使得相对于中空二氧化硅微粒与共聚水解产物(B)(缩合化合物换算)的固体成分之和, 二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%, 从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L1。

#### (制造例 6)用于形成低折射率层的组合物 L2 的制备

在 208 份四乙氧基硅烷中加入 356 份甲醇, 进一步加入 36 份 0.005N 的

盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ), 使用分散器充分混合而得到混合液。在  $25^\circ\text{C}$  恒温槽中搅拌该混合液 2 小时, 得到作为基体形成材料的重均分子量为 850 的有机硅水解产物(A)(缩合化合物换算固体成分 10%)。

接着, 作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%, 平均一次粒子直径约 60nm, 外壳厚度约 10nm, 触媒化成工业制造), 将其加入到有机硅水解产物(A)中, 配合成中空二氧化硅微粒/水解产物(A)(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 60/40, 然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%, 进而添加用乙酸乙酯将二甲基聚硅氧烷二醇( $n \approx 250$ )稀释成固体成分 1% 的溶液, 使得相对于中空二氧化硅微粒与水解产物(A)(缩合化合物换算)的固体成分之和, 二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%, 从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L2。

#### (制造例 7)用于形成低折射率层的组合物 L3 的制备

在 166.4 份四乙氧基硅烷中加入 493.1 份甲醇, 进一步加入 30.1 份 0.005N 的盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ), 使用分散器充分混合而得到混合液。在  $25^\circ\text{C}$  恒温槽中搅拌该混合液 2 小时, 得到重均分子量 850 的有机硅水解产物(A)。接着作为(C)成分加入 30.4 份  $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 在  $25^\circ\text{C}$  恒温槽中搅拌该混合液 1 小时, 得到基体形成材料(缩合化合物换算固体成分 10%)。

接着, 作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%, 平均一次粒子直径约 60nm, 外壳厚度约 10nm, 触媒化成工业制造), 将其加入到有机硅水解产物(A)中, 配合成中空二氧化硅微粒/基体形成材料(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 40/60, 然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%, 进而添加用乙酸乙酯将二甲基聚硅氧烷二醇( $n \approx 40$ )稀释成固体成分 1% 的溶液, 使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料(缩合化合物换算)的固体成分之和, 二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%, 从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L3。



#### (制造例 8)用于形成低折射率层的组合物 L4 的制备

在 208 份四乙氧基硅烷中加入 356 份甲醇,进一步加入 36 份 0.005N 的盐酸水溶液 ( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ),使用分散器充分混合而得到混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 1 小时,得到作为基体形成材料的重均分子量为 780 的有机硅水解产物(A)。接着,作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%,平均一次粒子直径约 60nm,外壳厚度约 10nm,触媒化成工业制造),将其加入到有机硅水解产物(A)中,配合成中空二氧化硅微粒/有机硅水解产物(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 50/50,进一步在 25℃ 恒温槽中搅拌 2 小时,得到重均分子量为 980 的再水解产物(缩合化合物换算固体成分 10%)。

另一方面,在 104 份四乙氧基硅烷中加入 439.8 份甲醇,进一步加入 36.6 份十七氟代癸基三乙氧基甲硅烷  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  以及 19.6 份 0.005N 的盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ),使用分散器充分混合而得到混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 2 小时,得到重均分子量为 850 的氟/有机硅共聚水解产物(B)(缩合化合物换算固体成分 10%)。

将该再水解产物(含有中空二氧化硅微粒)和共聚水解产物(B)配合成再水解产物/共聚水解产物(B)以固体成分基准为 80/20,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%,从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L4。

#### (制造例 9)用于形成低折射率层的组合物 L5 的制备

在 166.4 份四乙氧基硅烷中加入 493.1 份甲醇,进一步加入 30.1 份 0.005N 的盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ),使用分散器充分混合而得到混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 2 小时,得到重均分子量为 850 的有机硅水解产物(A)。接着作为(C)成分加入 30.4 份  $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 1 小时,得到基体形成材料(缩合化合物换算固体成分 10%)。

另一方面,将四甲氧基硅烷、甲醇、水、28%氨水,按照各自质量比 470:812:248:6 的比例混合而制备溶液,搅拌该溶液 1 分钟后,在该溶液中添

加相对于溶液 100 重量份为 20 重量份的六甲基二硅氮烷,进而用 IPA 稀释 2 倍,从而在发生凝胶化之前阻止聚合进行稳定化,制作出分散有多孔二氧化硅粒子(平均粒径: 50nm)的有机二氧化硅溶胶。

接着,作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%,平均一次粒子直径约 60nm,外壳厚度约 10nm,触媒化成工业制造),将其加入到有机硅水解产物(A)中,配合成中空二氧化硅微粒/多孔粒子/基体形成材料(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 30/10/60,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%,进而添加用乙酸乙酯将二甲基聚硅氧烷二醇( $n \approx 250$ )稀释成固体成分 1%的溶液,使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料(缩合化合物换算)的固体成分之和,二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%,从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L5。

(制造例 10)用于形成低折射率层的组合物 L6 的制备

在 156 份四乙氧基硅烷中加入 402.7 份甲醇,进一步加入 13.7 份十七氟代癸基三乙氧基甲硅烷  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  以及 27.6 份 0.005N 的盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=0.5$ ),使用分散器充分混合而得到混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 2 小时,得到作为基体形成材料的重均分子量为 830 的氟/有机硅共聚水解产物(B)(缩合化合物换算固体成分 10%)。

另一方面,在 208 份四乙氧基硅烷中加入 356 份甲醇,进一步加入 126 份水以及 18 份 0.01N 的盐酸水溶液( $\text{HO}_2/\text{OR}=2.0$ ),使用分散器充分混合而得到混合液。在 60℃ 恒温槽中搅拌该混合液 20 小时,将重均分子量为 8000,从而得到有机硅完全水解产物(缩合化合物换算固体成分 10%)。

接着,作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%,平均一次粒子直径约 60nm,外壳厚度约 10nm,触媒化成工业制造),将其加入到氟/有机硅共聚水解产物(B)中,配合成中空二氧化硅微粒/共聚水解产物(B)/有机硅完全水解产物(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 50/40/10,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%,进而添加用乙酸乙酯将二甲基聚硅氧烷二醇

( $n \approx 40$ )稀释成固体成分 1%的溶液,使得相对于中空二氧化硅微粒与共聚水解产物(B)以及有机硅完全水解产物(缩合化合物换算)的固体成分之和,二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分占 4 重量%,从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L6。

#### (制造例 11)用于形成低折射率层的组合物 L7 的制备

在 166.4 份四乙氧基硅烷中加入 493.1 份甲醇,进一步加入 30.1 份 0.005N 的盐酸水溶液( $HO_2/OR=0.5$ ),使用分散器充分混合而得到混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 1 小时,得到重均分子量为 800 的有机硅水解产物(A)。接着作为(C)成分加入 30.4 份  $(H_3CO)_3SiCH_2CH_2(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ,在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 1 小时,得到重均分子量为 950 的基体形成材料(缩合化合物换算固体成分 10%)。

接着,作为中空二氧化硅微粒使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分 20 重量%,平均一次粒子直径约 60nm,外壳厚度约 10nm,触媒化成工业制造),将其加入到有机硅水解产物(A)中,配合成中空二氧化硅微粒/共聚水解产物(B)(缩合化合物换算)以固体成分基准重量比成为 30/70,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%,进而添加用乙酸乙酯将二甲基聚硅氧烷二醇( $n \approx 40$ )稀释成固体成分 1%的溶液,使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料(缩合化合物换算)的固体成分之和,二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%,从而制备出用于形成低折射率层的组合物 L7。

#### (制造例 12)起偏振器的制作

将厚度 75 $\mu$ m 的 PVA 膜(クラレ公司制造,维纶#7500)安装在卡盘上,在含有碘 0.2g/l、碘化钾 60g/l 的水溶液中,于 30℃ 浸渍 240 秒,接着在硼酸 70g/l、碘化钾 30g/l 的组成的水溶液中以 6.0 倍进行单向拉伸,并进行 5 分钟硼酸处理。最后,在室温干燥 24 小时,得到平均厚度 30 $\mu$ m 且偏光度 99.993%的起偏振器。

#### (制造例 13)起偏振器 P 的制作

在柯尼卡美能达公司制造的三醋酸纤维素膜(KC8UX2M)的一个面上,涂布 1.5 当量氢氧化钾的异丙醇溶液  $25\text{ml}/\text{m}^2$ , 在  $25^\circ\text{C}$  下干燥 5 秒。用流水清洗 10 秒, 吹送  $25^\circ\text{C}$  空气干燥膜表面。这样仅对三醋酸纤维素膜的一个表面进行皂化(ケン化)。使得经过皂化处理的膜表面与在制造例 12 得到的起偏振器的一个面重叠, 使用聚乙烯醇类粘接剂由卷式连续生产法进行粘贴, 在起偏振器的入射侧面层压三醋酸纤维素膜, 得到起偏振器 P。

#### (制造例 14)带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)的制作

在柯尼卡美能达公司制造的三醋酸纤维素膜(KC8UX2M)的一个面上,涂布 1.5 当量氢氧化钾的异丙醇溶液  $25\text{ml}/\text{m}^2$ , 在  $25^\circ\text{C}$  下干燥 5 秒。用流水清洗 10 秒, 吹送  $25^\circ\text{C}$  空气干燥膜表面。这样仅对三醋酸纤维素膜的一个表面进行皂化。

在另一个面上, 使用高频振荡机(春日电机社制造, 高频电源 AGI-024)以输出功率  $0.8\text{KW}$  进行电晕放电处理, 得到表面张力为  $0.055\text{N}/\text{m}$  的两面处理基材膜。

接着, 使用模涂机(die coater)将制造例 4 中得到的用于形成硬涂层的组合物 H1 涂布到上述基材膜的经过电晕放电处理后的面上, 在  $80^\circ\text{C}$  干燥炉中干燥 5 分钟而得到覆膜。然后, 照射紫外线(累积照射量  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ), 来层压厚度  $5\mu\text{m}$  的硬涂层, 得到层压膜 1A。硬涂层的折射率为 1.62, 铅笔硬度为 2H。

使用金属棒涂布机(wire coater)将制造例 5 中得到的用于形成低折射率层的组合物 L1 涂布在上述层压膜 1A 的硬涂层侧, 放置 1 小时进行干燥, 将得到的覆膜在  $120^\circ\text{C}$  的氧气环境下进行热处理 10 分钟, 得到层压有厚度  $100\text{nm}$  的低折射率层的带有低折射率层的基材(TAC 基材)。使得该带有低折射率层的基材(TAC 基材)经过皂化处理的膜表面与在制造例 12 得到的起偏振器的一个面重叠, 使用聚乙烯醇类粘接剂由卷轴连续生产法进行粘贴, 得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A。

#### (制造例 15)带有低折射率层的偏振片(COP 基材)的制作

在制造例 1 中得到的原始膜的两面, 使用高频振荡机(春日电机社制造, 高频电源 AGI-024)以输出功率  $0.8\text{KW}$  进行电晕放电处理, 得到表面张力为

0.072N/m 的基材膜。

接着,使用模涂机将制造例 4 中得到的用于形成硬涂层的组合物 H1 涂布到上述基材膜的一个面上,在 80℃干燥炉中干燥 5 分钟而得到覆膜。然后,照射紫外线(累积照射量 300mJ/cm<sup>2</sup>),来层压厚度 5μm 的硬涂层,得到层压膜 1B。硬涂层的折射率为 1.62,铅笔硬度为 H。

使用金属线涂布机将制造例 7 中得到的用于形成低折射率层的组合物 L3 涂布在上述层压膜 1B 的硬涂层侧,放置 1 小时进行干燥,将得到的覆膜在 120℃的氧气环境下进行热处理 10 分钟,得到层压有厚度 100nm 的低折射率层的带有低折射率层的基材(COP 基材)。使得该带有低折射率层的基材(COP 基材)的未层压有低折射率层侧的表面与在制造例 12 得到的起偏振器的一个面重叠,使用丙烯酸类粘接剂由卷式连续生产法进行粘贴,得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2C。

#### (实施例 1)液晶显示装置 1 的制作

将制造例 2 中得到的光学各向异性体 1(称为光学各向异性体 1a)、VA 模式的液晶单元(厚度 2.74μm,介电各向异性为正,波长为 550nm 下的双折射差  $\Delta n=0.09884$ ,预倾角 90 度)、另一片光学各向异性体 1(称为光学各向异性体 1b),按照该顺序层压,使光学各向异性体 1a 的滞相轴与光学各向异性体 1b 的滞相轴垂直,来制作光学层压体 1。

所得光学层压体 1 的波长为 550nm 的光垂直入射时的延迟量  $R_0$  为 2nm,波长为 550nm 的光从极角 40 度入射时的延迟量  $R_{40}$  为 13nm。 $|R_{40}-R_0|$  为 11nm。

接着,将制造例 13 中得到的起偏振器 P 和光学层压体 1 层压,使得起偏振器 P 的吸收轴与光学各向异性体 1a 的滞相轴垂直,并且未层压有保护膜的面与光学各向异性体 1a 相接。

进而,将制造例 14 中得到的带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 和光学层压体 1 层压,使得光学各向异性体 1b 的滞相轴与带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 的吸收轴垂直,并且带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 的未层压有低折射率层的面与光学各向异性体 1b 相接。从而制作液晶显示装置 1。

目测评价所得液晶显示装置 1 的显示特性的结果,不管是从正面看还是从极角 80 度以内的倾斜方向看,显示画面均良好,并且均质。详细结果如

表 1 所示。

#### (实施例 2)液晶显示装置 2 的制作

在制造例 14 中, 使用在制造例 6 得到的用于形成低折射率层的组合物 L2 来代替用于形成低折射率层的组合物 L1, 除此之外按照与制造例 14 相同的方法得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2B。

接着, 在实施例 1 中, 除了使用该带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2B 来代替带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 以外, 按照与实施例 1 相同的方法得到液晶显示装置 2。将制作的液晶显示装置 2 的评价结果示于表 1。

#### (实施例 3)液晶显示装置 3 的制作

在实施例 1 中, 除了使用在制造例 15 得到的带有低折射率层的偏振片(COP 基材)2C 来代替带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 以外, 按照与实施例 1 相同的方法得到液晶显示装置 3。将制作的液晶显示装置 3 的评价结果示于表 1。

#### (实施例 4)液晶显示装置 4 的制作

在制造例 14 中, 使用在制造例 8 得到的用于形成低折射率层的组合物 L4 来代替用于形成低折射率层的组合物 L1, 除此之外按照与制造例 14 相同的方法得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2D。

接着, 在实施例 1 中, 除了使用该带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2D 来代替带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 以外, 按照与实施例 1 相同的方法得到液晶显示装置 4。

将制作的液晶显示装置 4 的评价结果示于表 1。

#### (实施例 5)液晶显示装置 5 的制作

在制造例 14 中, 使用在制造例 9 得到的用于形成低折射率层的组合物 L5 来代替用于形成低折射率层的组合物 L1, 除此之外按照与制造例 14 相同的方法得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2E。

接着, 在实施例 1 中, 除了使用该带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2E 来代替带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 以外, 按照与实施例 1 相同

的方法得到液晶显示装置 5。

将制作的液晶显示装置 5 的评价结果示于表 1。

#### (实施例 6)液晶显示装置 6 的制作

在制造例 14 中, 使用在制造例 10 得到的用于形成低折射率层的组合物 L6 来代替用于形成低折射率层的组合物 L1, 除此之外按照与制造例 14 相同的方法得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2F。

接着, 在实施例 1 中, 除了使用该带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2F 来代替带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 以外, 按照与实施例 1 相同的方法得到液晶显示装置 6。

将制作的液晶显示装置 6 的评价结果示于表 1。

#### (实施例 7)液晶显示装置 7 的制作

使用三醋酸纤维素膜( $n_x=1.48020$ 、 $n_y=1.48014$ 、 $n_z=1.47967$ )代替光学各向异性体 1b, 并且使用在制造例 3 得到的光学各向异性体 2 代替光学各向异性体 1a, 除此之外按照与实施例 1 相同的方法制作光学层压体 2。

波长为 550nm 的光垂直入射所得光学层压体 2 时的延迟量  $R_0$  为 65nm, 波长为 550nm 的光从极角 40 度入射时的延迟量  $R_{40}$  为 49nm。| $R_{40}-R_0$ | 为 16nm。

接着, 将制造例 13 中得到的起偏振器 P 和光学层压体 2 层压, 使得起偏振器 P 的吸收轴与光学各向异性体 2 的滞相轴垂直, 并且未层压有保护膜的面与光学各向异性体 2 相接。

进而, 将制造例 14 中得到的带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 和光学层压体 2 层压, 使得三醋酸纤维素膜的滞相轴与带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 的吸收轴垂直, 并且带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 的未层压有低折射率层的面与三醋酸纤维素膜相接。从而制作液晶显示装置 7。

将制作的液晶显示装置 7 的评价结果示于表 1。

#### (实施例 8)液晶显示装置 8 的制作

将实施例 7 中得到的光学层压体 2 和制造例 13 中得到的起偏振器 P 层压, 使得起偏振器 P 的吸收轴与光学各向异性体 2 的滞相轴垂直, 并且未层

压有保护膜的面与光学各向异性体 2 相接。

进而，将光学层压体 2 和制造例 15 中得到的带有低折射率层的偏振片 (COP 基材)2C 层压，使得三醋酸纤维素膜的滞相轴与带有低折射率层的偏振片 (COP 基材)2C 的吸收轴垂直，并且带有低折射率层的偏振片 (COP 基材)2C 的未层压有低折射率层的面与三醋酸纤维素膜相接。从而制作液晶显示装置 8。

将制作的液晶显示装置 8 的评价结果示于表 1。

(比较例 1)液晶显示装置 9 的制作

各使用 1 片厚度  $80\mu\text{m}$  的三醋酸纤维素膜( $n_x=1.48020$ 、 $n_y=1.48014$ 、 $n_z=1.47967$ )分别代替光学各向异性体 1a 和 1b，除此之外按照与实施例 1 相同的方法制作光学层压体 3。

波长为  $550\text{nm}$  的光垂直入射所得光学层压体 3 时的延迟量  $R_0$  为  $3\text{nm}$ ，波长  $550\text{nm}$  的光从极角  $40$  度入射时的延迟量  $R_{40}$  为  $41\text{nm}$ 。 $|R_{40}-R_0|$  为  $38\text{nm}$ 。

接着，将光学层压体 3 和制造例 13 中得到的起偏振器 P 层压，使得起偏振器 P 的吸收轴与光学各向异性体 3 的滞相轴垂直，并且未层压有保护膜的面与光学各向异性体 3 相接。

进而，将光学层压体 2 和制造例 14 中得到的带有低折射率层的偏振片 (TAC 基材)2A 层压，使得三醋酸纤维素膜的滞相轴与带有低折射率层的偏振片 (TAC 基材)2A 的吸收轴垂直，并且带有低折射率层的偏振片 (TAC 基材)2A 的未层压有低折射率层的面与三醋酸纤维素膜相接。从而制作液晶显示装置 9。

将制作的液晶显示装置 9 的评价结果示于表 1。

(比较例 2)液晶显示装置 10 的制作

在实施例 1 中，除了使用在制造例 14 得到的层压膜 1A 来代替带有低折射率层的偏振片 (TAC 基材)2A 以外，按照与实施例 1 相同的方法得到液晶显示装置 10。将制作的液晶显示装置 10 的评价结果示于表 1。

(比较例 3)液晶显示装置 11 的制作

在制造例 14 中，使用在制造例 11 得到的用于形成低折射率层的组合物



L7 来代替用于形成低折射率层的组合物 L1, 除此之外按照与制造例 14 相同的方法得到带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2G。

接着, 在实施例 1 中, 除了使用该带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2G 来代替带有低折射率层的偏振片(TAC 基材)2A 以外, 按照与实施例 1 相同的方法得到液晶显示装置 11。将制作的液晶显示装置 11 的评价结果示于表 1。

表 1

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 1	比较例 2	比较例 3
光学各向异性体	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 +TAC	双轴拉伸 +TAC	TAC 两片	双轴拉伸 两片	双轴拉伸 两片
$ R_{40}-R_0 $	11	11	11	11	11	11	16	16	38	11	11
用于形成硬涂层的组合物	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
硬涂层的折射率	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
用于形成低折射率层的组合物	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L1	L5	L1	-	L7
低折射率层的折射率	1.35	1.34	1.37	1.36	1.36	1.33	1.35	1.36	1.33	-	1.40
视角特性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
对比度	370	380	320	350	350	400	280	300	200	150	250
反射率	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.4	0.6	0.6	0.6	5	1.3
宽带性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	B
可见性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	AB
耐损伤性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
层压膜 (基体材料+HC)	1A(14)	1A(14)	1B(15)	1A(14)	1A(14)	1A(14)	1A(14)	1B(15)	1A(14)	1A(14)	1A(14)
带有低折射率层的偏光板(基体材料+HC+)	2A(14)	2B	2C(15)	2D	2E	2F	2A(14)	2C(15)	2A(14)	-	2F
用于形成低折射率层的组合物	L1(5)	L2(6)	L3(7)	L4(8)	L5(9)	L6(10)	L1(5)	L3(7)	L1(5)	-	L7(11)
用于形成硬涂层的组合物	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)	H1(4)
膜 (TAC 或 ZNR)	TAC	TAC	COP(1)	TAC	TAC	TAC	TAC	COP(1)	TAC	TAC	TAC
PVA	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)	PVA(12)
光学各向异性体 (位相差膜)	1b	1b	1b	1b	1b	1b	TAC	TAC	TAC	1b	1b
液晶单元	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA	VA
光学各向异性体 (位相差膜)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	2	2	TAC	1a	1a
PVA	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)	P*(13)
TAC											

注: 括弧内的数值为初始的制造例序号 P\*:起偏振器 P

从表 1 可以知道, 实施例 1~8 的液晶显示装置, 就可见性来说, 看不到眩光和反光、反射率低、反射颜色为黑色、耐损伤性优良。与此相对地, 比较例 1~3 的液晶显示装置, 就可见性来说, 可看到眩光和反光、反射率高、反射颜色为蓝色、耐损伤性不好。

从这些结果可以判断出, 如下的液晶显示装置, 不管是从正面看还是从极角 80 度以内的倾斜方向看, 显示画面均良好, 并且均质。所述液晶显示装置, 在出射侧起偏振器和入射侧起偏振器之间具有双轴性光学各向异性体和 VA 模式液晶单元; 满足  $n_x > n_y > n_z$  的关系; 重叠了双轴性光学各向异性体和液晶单元的物体满足  $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$  的关系; 在从出射侧起偏振器观察的一侧具有含有气凝胶的折射率在 1.37 以下的低折射率层。

相对于本发明的实施例,  $|R_{40} - R_0|$  为 38 的比较例 1 的液晶显示装置, 虽然从正面看时显示画面良好, 但是从方位角 45 度的倾斜方向看时, 黑显示品质差, 对比度(CR)低。另外, 在出射侧起偏振器和入射侧起偏振器之间具有双轴性光学各向异性体和液晶单元, 满足  $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$  的关系, 但是未设置低折射率层的比较例 2, 以及低折射率层的折射率为 1.40 的比较例 3 的液晶显示装置, 虽然伴随视角变化的显示品质的下降得到了抑制, 但是反射率高、画面晃眼、可看到反光等显示品质差。

### 工业实用性

本发明的液晶显示装置, 具有视角宽、没有反光、耐损伤性优良、从任何方向看时黑显示品质都良好、均质且具有高的对比度这样的特性, 所以能够广泛地用作为液晶显示装置, 尤其适用于大画面的平板显示器等。

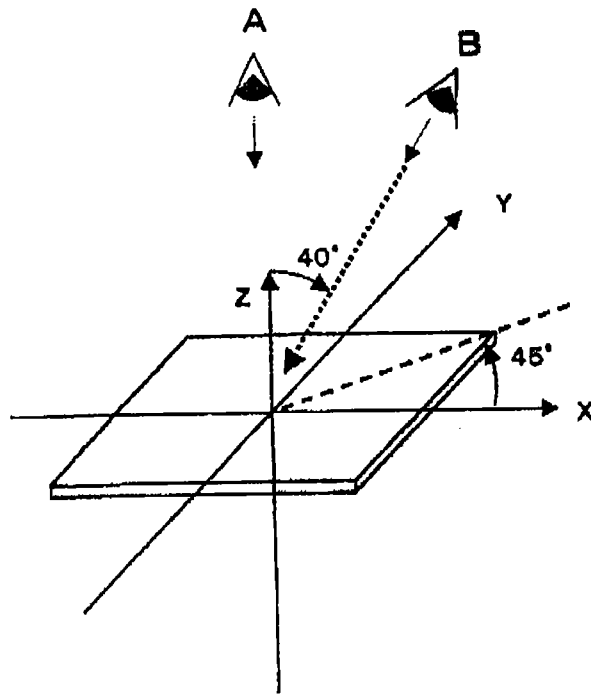


图 1

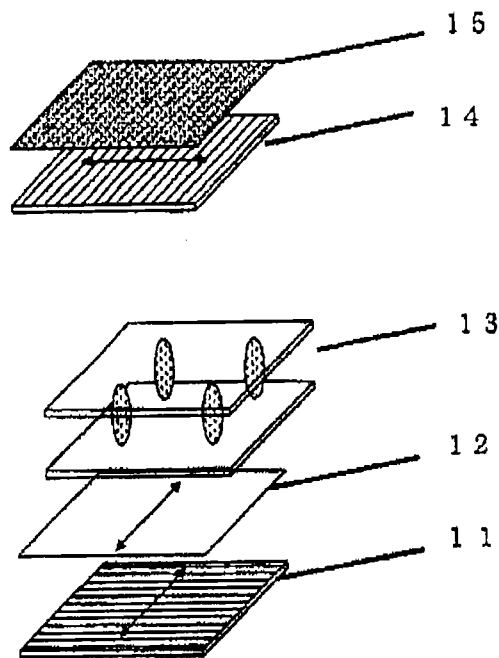


图 2

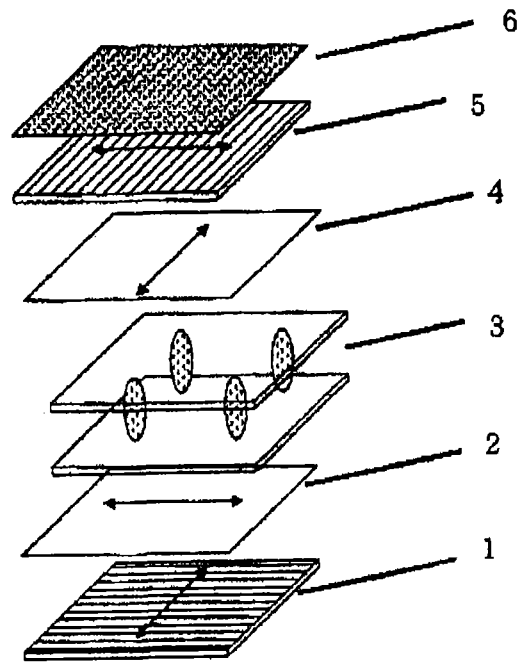


图 3