

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580048695. X

[51] Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

G09F 9/00 (2006.01)

G09F 9/35 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101128769A

[22] 申请日 2005.12.26

[21] 申请号 200580048695. X

[30] 优先权

[32] 2004.12.24 [33] JP [31] 374923/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/024215 2005.12.26

[87] 国际公布 WO2006/068331 日 2006.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.24

[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 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图 4 页

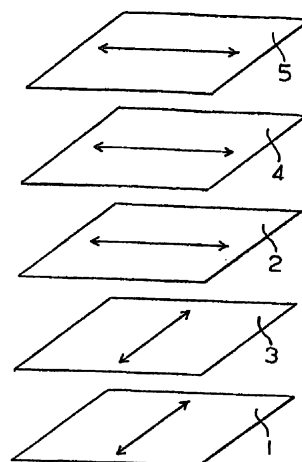
[54] 发明名称

液晶显示装置

[57] 摘要

本发明涉及一种面内切换模式的液晶显示装置，其包括一对偏振片和位于上述一对偏振片之间的 2 片以上的光学各向异性体和液晶单元，所述一对偏振片包括出射侧偏振片和入射侧起偏镜偏振片，该出射侧起偏镜包括出射侧起偏镜，该入射侧偏振片包括具有与该出射侧起偏镜的透射轴大致垂直的透射轴的入射侧起偏镜，其中，光学各向异性体的面内的 2 个主折射率的总和为厚度方向的主折射率总和的 2 倍以下，光以从法线向主轴方向倾斜 40 度的角度入射时的延迟 R_{40} 与光垂直入射时的延迟 R_0 之比 R_{40}/R_0 为 0.90 ~ 1.10，出射侧起偏镜在其两面上具有保护膜，并且，在位于观察侧的保护膜面的观察侧上，设有折射率为 1.37 以下的低折射率层，该低折射率层包括含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜。本发明的液晶显示装置，耐损伤

性优异，不论从任何方向看黑色显示品质均为良好，显示均匀且具有高的对比度。



1. 一种液晶显示装置，该液晶显示装置是面内切换模式的液晶显示装置，其包括一对偏振片和位于上述一对偏振片之间的k片（k为2以上的整数）光学各向异性体和液晶单元，所述一对偏振片包括出射侧偏振片和入射侧偏振片，该出射侧偏振片包括出射侧起偏镜，该入射侧偏振片包括具有与该出射侧起偏镜的透射轴大致垂直的透射轴的入射侧起偏镜，其中，

将第i个光学各向异性体的面内的主折射率记为 n_{xi} 、 n_{yi} （其中， $n_{xi} > n_{yi}$ ），将厚度方向的主折射率记为 n_{zi} 时，满足

$$(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$$

其中， Σ 表示 $i = 1 \sim k$ 的总和，

在k片光学各向异性体和液晶单元叠层而成的光学叠层体（O）中，波长550nm光垂直入射时的延迟记为 R_0 ，波长为550nm的光以从法线向主轴方向倾斜40度的角度入射时的延迟记为 R_{40} 时，

$$0.90 < R_{40}/R_0 < 1.10,$$

该出射侧偏振片在该出射侧起偏镜的两面上具有保护膜，并且，在位于该出射侧起偏镜观察侧的保护膜面观察侧上，设有折射率为1.37以下的低折射率层，该低折射率层包括含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜。

2. 权利要求1中所述的液晶显示装置，其中，低折射率层是涂布材料组合物的固化涂膜，所述涂布材料组合物含有：

中空微粒或多孔微粒，

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）将通式（1）表示的水解性有机硅烷水解而得到的水解产物，



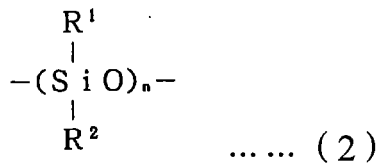
式中，X是水解性基团，

（B）通式（1）表示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，

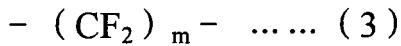
（C）水解性有机硅烷，其在直链部具有疏水基团，同时在分子内具有2个以上结合了烷氧基的硅原子。

3. 权利要求2中所述的液晶显示装置，其中，水解性有机硅烷（C）的

疏水性基团具有通式(2)或通式(3)表示的结构,



式中, R^1 和 R^2 为烷基, n 为 2~200 的整数,



式中, m 为 2~20 的整数。

4. 权利要求 1 中所述的液晶显示装置, 其中, 低折射率层是涂布材料组合物的固化涂膜, 所述涂布材料组合物含有:

中空微粒或多孔微粒,

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;

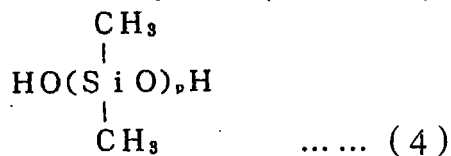
(A) 将通式(1)表示的水解性有机硅烷水解而得到的水解产物,



式中, X 是水解性基团,

(B) 通式(1)表示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) 通式(4)表示的二甲基型聚硅氧烷二醇,



式中, p 为正整数。

5. 权利要求 4 中所述的液晶显示装置, 其中, p 为 20~100。

6. 权利要求 1 中所述的液晶显示装置, 其中, 低折射率层是涂布材料组合物的固化涂膜, 所述涂布材料组合物含有: 在将下述(A)的水解产物和
中空微粒或多孔微粒混合的状态下, 将下述(A)的水解产物进行水解得到的再水解产物, 以及下述(B)的共聚水解产物,

(A) 将通式(1)表示的水解性有机硅烷水解得到的水解产物,



式中, X 是水解基团,

(B) 通式(1)表示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. 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布材料组合物所含有的多孔微粒是:

(a) 将烷氧基硅烷与溶剂、水和水解聚合催化剂混合, 使之水解聚合, 然后, 除去溶剂而得到的多孔粒子,

(b) 将烷氧基硅烷与溶剂、水和水解聚合催化剂混合, 使之水解聚合, 在凝胶化前停止聚合, 并从稳定化的有机二氧化硅溶胶中除去溶剂而获得的凝聚平均粒径为 10 ~ 100nm 的多孔粒子,

或者这些多孔粒子 (a) 和 (b) 的混合物。

8. 权利要求 2 或 4 中所述的液晶显示装置, 其中, 水解 (A) 通式 (1) 表示的水解性有机硅烷获得的水解产物是, 在摩尔比 $[H_2O]/[X]$ 为 1.0 ~ 5.0 的量的水和酸催化剂存在下, 将通式 (1) 表示的水解性有机硅烷水解而获得的重均分子量为 2000 以上的部分水解产物或完全水解产物。

9. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 出射侧起偏镜的透射轴或入射侧起偏镜的透射轴与光学叠层体 (O) 的滞相轴大致平行或大致垂直。

10. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 光学各向异性体的滞相轴与未施加电压状态的液晶单元中的液晶分子的滞相轴大致平行或大致垂直。

11. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 光学各向异性体的至少之一是包含本征双折射为负值的材料的层。

12. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 光学各向异性体的至少之一是包含盘型液晶分子或溶致液晶分子的层。

13. 权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 光学各向异性体的至少之一是包含光学异构化物质的层。

液晶显示装置

技术领域

本发明涉及一种液晶显示装置。更详细地，本发明涉及的液晶显示装置的防反射性和耐损伤性优良，不会降低从正面看的图像特性，并可以防止从斜向看画面时的对比度降低，以及从任何方向看黑色显示品质都良好，显示出均匀且高的对比度。

背景技术

液晶显示装置具有高图像质量、薄、轻、低耗电等特点，在电视、个人电脑、汽车导航器等中广泛使用。液晶显示装置是在液晶单元（liquid crystal cell）的上下配置透射轴（transmission axis，透過軸）垂直的 2 片起偏镜，通过对液晶单元施加电压来改变液晶分子的取向，在画面上显示图像。扭转向列模式（twisted nematic mode）的液晶显示装置是在施加电压时液晶分子呈垂直取向状态，显示黑色的构成多。面内切换模式（in-plane switching mode）的液晶显示装置在未施加电压时液晶分子以一定方向取向，在施加电压时取向方向旋转 45 度，显示白色的构成多。

在 2 片起偏镜的透射轴指向上下方向和左右方向并垂直配置的液晶显示装置中，从上下左右方向看画面时能获得充分的对比度。但是从偏离上下左右的方向斜向看画面时，由于透射光发生双折射，光线泄漏，因此得不到充分的黑色，对比度降低。因此，正在尝试在液晶显示装置上添加光学补偿装置，来防止画面的对比度降低。

例如，提出了一种面内切换模式的液晶显示装置，其依次配置第一偏振片、光学补偿膜、第一基板、液晶层、第二基板、第二偏振片，偏振片之一在液晶层显示黑色时具有与液晶滞相轴平行的透射轴，另一个偏振片在液晶层显示黑色时具有与液晶滞相轴垂直的透射轴，光学补偿膜具有的膜滞相轴与偏振片之一所具有的透射轴形成的角度为 0~2 度或 88~90 度（专利文献 1）。

并且，提出了一种液晶显示装置，其包括液晶单元和偏振片，液晶分子

的长轴方向通过改变施加在液晶单元上的电压在与基板平行的面内变化，其中，在液晶单元和至少一个偏振片之间具有光学补偿片，该光学补偿片具有光学上的负单轴性，且该光轴平行于该光学补偿片的面（专利文献2）。

但是，根据这些手段，要想得到从任何方向看显示均质且高的对比度的液晶显示装置还不充分，要求进一步改善。

[专利文献1]特开平11-305217号公报(第2-3页)(美国专利6285430, B1)

[专利文献2]特开平10-54982号公报(第2-3页)(美国专利6184957, B1)

发明内容

本发明的目的在于提供一种液晶显示装置，其不会降低从正面方向看到的图像特性，并能防止从斜向看画面时对比度的降低，从任何方向看时，黑色显示品质均良好，并且显示均匀且高的对比度。

本发明人为了解决上述课题反复刻苦钻研的结果发现，以下的液晶显示装置不论从任何方向看黑色显示品质均为良好，显示均匀且高的对比度，基于该发现完成了本发明，所述液晶显示装置是面内切换模式的液晶显示装置，其包括一对偏振片和位于上述一对偏振片之间的光学各向异性体和液晶单元，所述一对偏振片包括出射侧偏振片和入射侧起偏镜偏振片，该出射侧起偏镜包括出射侧起偏镜，该入射侧偏振片包括具有与该出射侧起偏镜的透射轴大致垂直的透射轴的入射侧起偏镜，其中，

光学各向异性体的面内的2个主折射率的总和为厚度方向的主折射率总和的2倍以下，光以从法线向主轴方向倾斜40度的角度入射时的延迟 R_{40} 与光垂直入射时的延迟 R_0 之比 R_{40}/R_0 为0.90~1.10，出射侧起偏镜在其两面上具有保护膜，并且，在位于观察侧的保护膜面的观察侧上，设有折射率为1.37以下的低折射率层，该低折射率层包括含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜。

即，本发明提供：

(1) 一种液晶显示装置，该液晶显示装置是面内切换模式的液晶显示装置，其包括一对偏振片和位于上述一对偏振片之间的k片(k为2以上的整数)光学各向异性体和液晶单元，所述一对偏振片包括出射侧偏振片和入

射侧偏振片，该出射侧偏振片包括出射侧起偏镜，该入射侧偏振片包括具有与该出射侧起偏镜的透射轴大致垂直的透射轴的入射侧起偏镜，其中，

将第 i 个光学各向异性体的面内的主折射率记为 n_{xi} 、 n_{yi} (其中, $n_{xi} > n_{yi}$)，将厚度方向的主折射率记为 n_{zi} 时，满足

$$(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$$

其中， Σ 表示 $i = 1 \sim k$ 的总和，

在 k 片光学各向异性体和液晶单元叠层而成的光学叠层体 (O) 中，波长 550nm 光垂直入射时的延迟记为 R_0 ，波长为 550nm 的光以从法线向主轴方向倾斜 40 度的角度入射时的延迟记为 R_{40} 时，

$$0.90 < R_{40}/R_0 < 1.10,$$

该出射侧偏振片在该出射侧起偏镜的两面上具有保护膜，并且，在位于该出射侧起偏镜观察侧的保护膜面的观察侧上，设有折射率为 1.37 以下的低折射率层，该低折射率层包括含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜；

(2) 按照 (1) 中所述的液晶显示装置，其中，低折射率层是涂布材料组合物的固化涂膜，所述涂布材料组合物含有：

中空微粒或多孔微粒，

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) 将通式 (1) 表示的水解性有机硅烷水解而得到的水解产物，

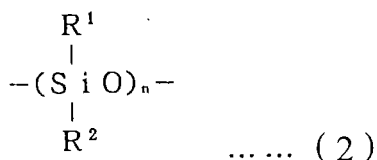


式中，X 是水解性基团，

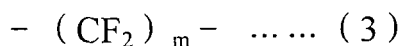
(B) 通式 (1) 表示的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物，

(C) 水解性有机硅烷，其在直链部具有疏水基团，同时在分子内具有 2 个以上结合了烷氧基的硅原子；

(3) 按照 (2) 中所述的液晶显示装置，其中，水解性有机硅烷 (C) 的疏水性基团具有通式 (2) 或通式 (3) 表示的结构，



式中, R^1 和 R^2 为烷基, n 为 2~200 的整数,



式中, m 为 2~20 的整数;

(4) 按照 (1) 中所述的液晶显示装置, 其中, 低折射率层是涂布材料组合物的固化涂膜, 所述涂布材料组合物含有:

中空微粒或多孔微粒,

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;

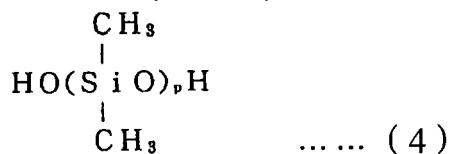
(A) 将通式 (1) 表示的水解性有机硅烷水解而得到的水解产物,



式中, X 是水解性基团,

(B) 通式 (1) 表示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) 通式 (4) 表示的二甲基型聚硅氧烷二醇,



式中, p 为正整数;

(5) 按照 (4) 中所述的液晶显示装置, 其中, p 为 20~100;

(6) 按照 (1) 中所述的液晶显示装置, 其中, 低折射率层是涂布材料组合物的固化涂膜, 所述涂布材料组合物含有: 在将下述 (A) 的水解产物和
中空微粒或多孔微粒混合的状态下, 将下述 (A) 的水解产物进行水解得到的再水解产物, 以及下述 (B) 的共聚水解产物,

(A) 将通式 (1) 表示的水解性有机硅烷水解得到的水解产物,



式中, X 是水解基团,

(B) 通式 (1) 表示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) 按照 (2) 或 (4) 所述的液晶显示装置, 其中, 形成低折射率层的涂布材料组合物所含有的多孔微粒是:

(a) 将烷氧基硅烷与溶剂、水和水解聚合催化剂混合, 使之水解聚合,

然后，除去溶剂而得到的多孔粒子，

(b) 将烷氧基硅烷与溶剂、水和水解聚合催化剂混合，使之水解聚合，在凝胶化前停止聚合，并从稳定化的有机二氧化硅溶胶中除去溶剂而得到的凝聚平均粒径为 10~100nm 的多孔粒子，

或者这些多孔粒子 (a) 和 (b) 的混合物；

(8) 按照 (2) 或 (4) 中所述的液晶显示装置，其中，水解 (A) 通式 (1) 表示的水解性有机硅烷得到的水解产物是，在摩尔比 $[H_2O]/[X]$ 为 1.0~5.0 的量的水和酸催化剂存在下，将通式 (1) 表示的水解性有机硅烷水解而获得的重均分子量为 2000 以上的部分水解产物或完全水解产物；

(9) 按照 (1) 所述的液晶显示装置，其中，出射侧起偏镜的透射轴或入射侧起偏镜的透射轴与光学叠层体 (O) 的滞相轴大致平行或大致垂直；

(10) 按照 (1) 所述的液晶显示装置，其中，光学各向异性体的滞相轴与未施加电压状态的液晶单元中液晶分子的滞相轴大致平行或大致垂直；

(11) 按照 (1) 所述的液晶显示装置，其中，光学各向异性体的至少之一是包含本征双折射为负值的材料的层；

(12) 按照 (1) 所述的液晶显示装置，其中，光学各向异性体的至少之一是包含盘型液晶分子或溶致液晶分子的层；以及

(13) 按照 (1) 所述的液晶显示装置，其中，光学各向异性体的至少之一是包含光学异构化物质的层。

附图说明

图 1 是延迟 R_{40} 的测定方法的说明图；

图 2 是示出本发明的液晶显示装置的层结构的一种实施方式的说明图；

图 3 是示出本发明的液晶显示装置的层结构的另一实施方式的说明图；

图 4 是示出本发明的液晶显示装置的层结构的另一实施方式的说明图；

图 5 是示出本发明的液晶显示装置的层结构的另一实施方式的说明图；

图 6 是示出以往的液晶显示装置的层结构的一个实施方式的说明图；

图 7 是示出以往的液晶显示装置的层结构的另一实施方式的说明图。

图中符号 1 表示入射侧偏振片，2 表示液晶单元，3 表示光学各向异性体，4 表示光学各向异性体，5 表示出射侧偏振片。

具体实施方式

本发明的液晶显示装置是面内切换模式的液晶显示装置，其包括一对偏振片和位于上述一对偏振片之间的k片（k为2以上的整数）光学各向异性体和液晶单元，所述一对偏振片包括出射侧偏振片和入射侧偏振片，该出射侧偏振片包括出射侧起偏镜，该入射侧偏振片包括具有与该出射侧起偏镜的透射轴大致垂直的透射轴的入射侧起偏镜，其中，

将第i个光学各向异性体的面内的主折射率记为 n_{xi} 、 n_{yi} （其中， $n_{xi} > n_{yi}$ ），将厚度方向的主折射率记为 n_{zi} 时，满足

$$(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$$

其中， Σ 表示 $i=1 \sim k$ 的总和，

在k片光学各向异性体和液晶单元叠层而成的光学叠层体（O）中，波长550nm光垂直入射时的延迟记为 R_0 ，波长为550nm的光以从法线向主轴方向倾斜40度的角度入射时的延迟记为 R_{40} 时，

$$0.90 < R_{40}/R_0 < 1.10,$$

该出射侧偏振片在该出射侧起偏镜的两面上具有保护膜，并且，在位于该出射侧起偏镜观察侧的保护膜面的观察侧上，设有折射率为1.37以下的低折射率层，该低折射率层包括含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜。

本发明中，在以0~90度表示角度时，与透射轴大致垂直的出射侧起偏镜和入射侧起偏镜的二个透射轴的夹角优选为87~90度，更优选89~90度。出射侧起偏镜和入射侧起偏镜的二个透射轴的夹角不到87度时，光会泄漏，有可能显示画面的黑色显示品质降低。

本发明中使用的光学各向异性体是主折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 中的至少之一是与其它不同的物质。光学各向异性体中，从一个单色光源发出的光沿一个方向行进时，分成彼此速度不同的二个偏振光行进，该两个偏振光的振动方向彼此垂直。

本发明中，一对偏振片之间的k片光学各向异性体和液晶单元的排列没有限制，可以在相对于k片光学各向异性体的任意位置上配置液晶单元。例如，使用2片光学各向异性体和液晶单元时，从入射侧偏振片到出射侧偏振片，可以以光学各向异性体-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-液晶单元或液晶单元-光学各向异性体-光学各向异

性体任何一种顺序排列。

本发明的液晶显示装置中，如果 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 > \sum n_{zi}$ ，则从斜向观看显示画面时，黑色显示品质差，对比度降低。对比度 (CR) 是将液晶显示装置的暗显示时的亮度记为 Y_{OFF} ，亮显示时的亮度记为 Y_{ON} 时，用 Y_{ON}/Y_{OFF} 表示的值，对比度越大可视性 (visibility) 越好。亮显示是指液晶显示装置的显示画面最亮的状态，暗显示是指液晶显示装置的显示画面最暗的状态。极角 (polar angle) 是指观察液晶显示装置的显示画面时，偏离正面方向进行观看时的角度。

本发明的液晶显示装置中，在叠层了 k 片光学各向异性体和液晶单元的光学叠层性体 (O) 中，将波长 550nm 的光垂直入射时的延迟记为 R_0 ，波长为 550 的光以从法线向主轴方向倾斜 40 度角入射时的延迟作为 R_{40} 时，

$$0.90 < R_{40}/R_0 < 1.10,$$

$$\text{更优选 } 0.92 < R_{40}/R_0 < 1.08,$$

$$\text{进一步优选 } 0.95 < R_{40}/R_0 < 1.05.$$

如图 1 所示，波长为 550nm 的光以从法线向主轴方向倾斜 40 度角入射时的延迟 R_{40} 优选在 α 方向和 β 方向 2 个方向中测定， α 方向是光线以光学叠层体 (O) 的滞相轴作为旋转轴的极角存在于 Y-Z 面内的方向， β 方向是光线以光学叠层体 (O) 的超前相轴 (fast axis) 作为旋转轴的极角存在于 X-Z 面内的方向。 R_{40}/R_0 的值为 0.90 以下或 1.10 以上，波长 550nm 光垂直入射时的延迟 R_0 和波长为 550nm 的光从法线向主轴方向倾斜 40 度角入射时的延迟 R_{40} 的差变大时，从斜向观看显示画面时，黑色显示品质变差，对比度降低。

在本发明的液晶显示装置中，出射侧偏振片的上述出射侧起偏镜的两面上具有保护膜，在上述出射侧起偏镜观察侧的保护膜面的观察侧上具有由包含中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜制成的折射率为 1.37 以下的低折射率层。通过出射侧起偏镜观察侧的保护膜面的观察侧上设置由含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜制成的折射率为 1.37 以下的低折射率层，能防止上述观察侧的保护膜面中的反射，提高液晶显示装置的视觉辨认性。保护膜优选在低折射率层以外具有硬涂层。低折射率层例如可以直接或通过硬涂层叠层在保护膜面上。低折射率层的折射率超过 1.37 时，防反射性能可能不充分。

本发明中，保护膜的基材优选由透明树脂制成。透明树脂优选厚度为1mm的成形体的总光线透过率为80%以上，更优选90%以上。作为透明树脂，例如，可以列举，具有脂环式结构的树脂、聚乙烯或聚丙烯等链状烯烃类树脂、纤维素类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚酯类树脂、聚砜类树脂、聚醚砜类树脂、聚苯乙烯类树脂、聚乙烯醇类树脂、聚甲基丙烯酸酯类树脂等。这些树脂可以单独使用1种，或者2种以上组合使用。

它们中，可以优选使用降冰片烯类聚合物、单环的环状烯烃类聚合物、环状共轭二烯类聚合物、乙烯基脂环式烃聚合物和它们的氢化物等具有脂环式结构的树脂；纤维素二乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯等纤维素类树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂，更优选透明性、低吸湿性、尺寸稳定性、轻量性等优良的降冰片烯类聚合物、三乙酰基纤维素和聚对苯二甲酸乙二醇酯，特别优选使用降冰片烯类聚合物。作为降冰片烯类聚合物，例如可以列举，降冰片烯类单体的开环聚合物、降冰片烯类单体和其他单体的开环共聚物及其加氢产物；降冰片烯类单体的加成聚合物、降冰片烯类单体和其他单体的加成共聚物及其加氢产物等。它们中，降冰片烯类单体的开环聚合物的加氢产物由于透明性优良，特别适合使用。

透明树脂优选使用作为溶剂的环己烷或甲苯的凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的重均分子量为10000~300000，更优选为15000~250000，进而优选为20000~200000。重均分子量为10000~300000的透明树脂因为基材的机械强度和成形加工性高度平衡，因此适合使用。

透明树脂的分子量分布没有特别限制，优选重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)之比为1~10，更优选1~6，进而优选1.1~4。重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)之比为1~10的透明树脂由于基材的机械强度和成形加工性良好地平衡，因此可以适合地使用。

本发明中，透明树脂中可以添加各种配合剂。作为配合剂，例如，可以列举，苯酚类抗氧化剂、磷酸类抗氧化剂、硫类抗氧化剂等抗氧化剂；苯并三唑类紫外线吸收剂、苯甲酸酯类紫外线吸收剂、二苯甲酮类紫外线吸收剂、丙烯酸酯类紫外线吸收剂、金属络合物类紫外线吸收剂等紫外线吸收剂；位阻胺类光稳定剂等光稳定剂；染料或颜料等着色剂；脂肪族烷醇的酯、多元烷醇的酯、脂肪酸酰胺、无机粒子等润滑剂；三酯类增塑剂、苯二甲酸酯类增塑剂、

脂肪酸-碱式酸酯类增塑剂、羧基酸酯类增塑剂等增塑剂；多元烷醇的脂肪酸酯等防静电剂等。

本发明中使用的保护膜能通过公知成形方法将上述透明树脂成膜，根据需要进行拉伸来获得。作为成形方法，从减少膜中的挥发性成分的含量或厚度不均来考虑，优选熔融挤出成形法。作为熔融挤出成形法，可以列举，使用T型模等模具的方法或吹塑法等，从生产性或厚度精度优良来考虑，优选使用T型模的方法。

本发明中，可以在保护膜的一面或两面上实施表面改性处理。通过进行表面改性处理，能提高与高硬涂层或起偏镜的粘合性。作为表面改性处理，例如，可以列举能量线照射处理、药剂处理等。

作为能量线照射处理，例如，可以列举，电晕放电处理、等离子体处理、电子线照射处理、紫外线照射处理等。它们中，适合使用处理效率好的电晕放电处理和等离子体处理，特别适合使用电晕放电处理。作为药剂处理，例如，可以列举，在重铬酸钾水溶液、浓硫酸等氧化剂水溶液中浸渍，然后用水清洗的方法等。

作为保护膜的基材厚度，优选 $5\sim 300\mu\text{m}$ ，更优选 $40\sim 200\mu\text{m}$ ，进而优选 $50\sim 150\mu\text{m}$ 。保护膜的基材厚度在 $5\sim 300\mu\text{m}$ 时，能获得显示画面的耐久性、机械强度、耐擦伤性和光学性能优良的液晶显示装置。

硬涂层是表面硬度高的层。硬涂层在JIS K 5600-5-4规定的铅笔硬度实验中，优选为HB以上的硬度，更优选H以上的硬度。

硬涂层优选折射率为1.50以上，更优选1.53以上，进而优选1.55以上。硬涂层的折射率为1.50以上时，能防止外部光线的反射等，在可见光区域整体的宽波长区域中防反射性能优良，容易设置叠层在硬涂层上的低折射率层，能获得耐擦伤性优良的光学叠层膜。折射率可以使用例如分光椭圆偏振计(spectroscopic ellipsometer)来测定。

硬涂层优选以JIS B 0601规定的算术平均粗糙度Ra优选为35nm以下，更优选 $1\sim 30\text{nm}$ 。算术平均粗糙度Ra为35nm以下时，由于锚定(anchor)效果等，硬涂层和低折射率层的粘合性变高，能提高防眩目性和低反射率的平衡性。硬涂层的平均厚度没有特别限制，但是通常优选 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ ，更优选 $3\sim 15\mu\text{m}$ 。算术平均粗糙度Ra可以通过使用三维结构分析显微镜[ZYGO公司制造]，以一定速度扫描，观察干涉条纹来测定。

本发明中，形成硬涂层的材料没有特别限制，例如，可以列举，聚硅氧烷类、三聚氰胺类、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。它们中聚氨酯丙烯酸酯类硬涂层材料和多官能丙烯酸酯类硬涂层材料因为粘接力大，生产性优良，适合使用。

作为特别优选的硬涂层材料，例如，可以列举，含有活性能量线固化型树脂和/或无机氧化物粒子的材料。活性能量线固化型树脂是分子中具有聚合性不饱和键或环氧基的预聚物、低聚物和/或单体通过活性能量线照射而固化的树脂。为了聚合预聚物、低聚物和/或单体并使之固化，可以混合光聚合引发剂或光聚合促进剂。活性能量线是电磁波或带电粒子射线中具有能够聚合或交联分子的能量子的射线，通常能使用紫外线或电子射线。

无机氧化物粒子是能调整硬涂层的导电性、折射率等的粒子。用于提高折射率的无机氧化物粒子优选折射率为 1.6 以上，更优选 1.6~2.3。作为折射率高的无机氧化物粒子，例如，可以列举，二氧化钛（氧化钛）、氧化锆（氧化锆）、氧化锌、氧化锡、氧化铈、五氧化铟、掺杂锡的氧化铟（ITO）、掺杂铟的氧化锡（ATO）、掺杂磷的氧化锡（PTO）、掺杂锌的氧化铟（IZO）、掺杂铝的氧化锌（AZO）、掺杂氟的氧化锡（FTO）等。它们中，五氧化铟、掺杂磷的氧化锡和氧化钛因为折射率高、导电性和透明性的平衡性优良，因此适合用作调整折射率的成分。

为了不降低硬涂层的透明性，无机氧化物粒子的一次粒径优选 1~100nm，更优选 1~50nm。无机氧化物粒子的一次粒径可以用扫描型电子显微镜（SEM）等获得的二次电子发射的图像照片目视测量，或者利用动态光散射法或静态光散射法等等的粒度分布计等进行机械测量。

无机氧化物粒子优选其表面的至少一部分被具有阴离子性极性基团的有机化合物或有机金属化合物包覆。无机氧化物粒子可以组合使用 2 种以上。通过组合 2 种以上的无机氧化物粒子，能形成平衡性良好地具备多种功能的硬涂层。例如组合折射率非常大但是导电性小的金红石型氧化钛粒子和导电性非常大但折射率比金红石型氧化钛小的导电性无机氧化物，能形成兼具一定折射率和良好的防带电性能的硬涂层。并且，无机氧化物粒子的配合量相对于 100 重量份的活性能量线固化性树脂，优选为 200~1200 重量份，更优选 300~800 重量份。

本发明中，为了在硬涂层中均匀地分散无机氧化物粒子，可以含有流平

剂。作为流平剂，适合使用氟类表面活性剂，特别优选使用包含具有氟代烷基的低聚物的非离子性氟类表面活性剂。在硬涂层中还可以含有有机反应性硅化合物。

硬涂层通常可以通过以下方法形成，在透明树脂基材上涂布溶解或分散了活性能量线固化型树脂、无机氧化物粒子以及根据需要混合的具有氟代烷基的低聚物等的液体，干燥获得涂膜，接着照射活性能量线，并进行固化。作为涂布方法，例如，可以列举，金属棒（wire bar）涂布法、浸涂法、喷涂法、旋涂法、辊涂法、凹版印刷涂布法等。活性能量线的照射强度和照射时间没有特别限制，可以根据使用的活性能量射线固化型树脂设定照射强度、照射时间等照射条件。

本发明的液晶显示装置中，低折射率层优选是由含有中空微粒或多孔微粒、下述（A）的水解产物和下述（B）的共聚水解产物的至少之一和下述（C）的水解性有机硅烷的涂布材料组合物的固化涂膜。

（A）将通式[1]表示的水解性有机硅烷水解获得的水解产物，



通式[1]中，X 是水解基团。

（B）通式[1]表示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）在直链部分具有疏水基团，同时在分子内具有 2 个以上结合了烷氧基的硅原子的水解性有机硅烷。

本发明中使用的（A）水解产物是水解通式[1]表示的 4 官能水解性有机硅烷而获得的 4 官能聚硅氧烷树脂。作为通式[1]表示的 4 官能水解性有机硅烷，例如，可以列举，通式[5]表示的 4 官能有机烷氧基硅烷。



通式[5]中，R 是 1 价的烷基，更优选碳原子数为 1~8 的 1 价烷基。烷基可以是直链状，也可以具有支链。作为这样的烷基，例如，可以列举，甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。

作为通式[1]表示的 4 官能水解性有机硅烷的水解基团，除了烷氧基以外，例如，可以列举，乙酰氧基、肟基（ $-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{R}(\text{R}')$ ）、乙氧基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ ）、氨基、氨氧基（ $-\text{O}-\text{N}(\text{R})\text{R}'$ ）、酰胺基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ ）、氨基、氨氧基（ $-\text{O}-\text{N}(\text{R})\text{R}'$ ）、酰胺基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ ）。

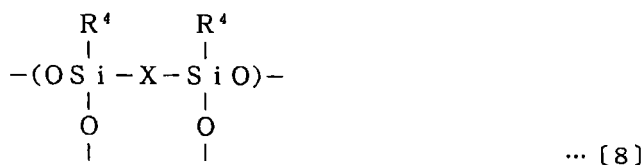
$N(R) - C(=O) - R'$) 或卤素等。另外, 上述化学式中, R 、 R' 和 R'' 分别独立地表示氢原子或 1 价烃基等。作为水解基团 X 可以优选使用烷氧基。

制备 4 官能聚硅氧烷树脂即水解产物 (A) 时可以通过将上述 4 官能有机烷氧基硅烷等 4 官能水解性有机硅烷完全水解或部分水解来进行。这里, 获得的 4 官能聚硅氧烷树脂即水解产物 (A) 的分子量没有特别限制, 但是相对于中空二氧化硅微粒等中空微粒, 为了用更少比例的基体形成材料获得固化涂膜的机械强度, 优选重均分子量为 200~2000。重均分子量不到 200 时, 涂膜的形成可能变差。重均分子量超过 2000 时, 固化涂膜的机械强度可能变差。

上述聚硅氧烷树脂可以使用通式[5]表示的四烷氧基硅烷与水以摩尔比 $[H_2O]/[OR]$ 为 1.0 以上, 例如 1.0~5.0, 优选 1.0~3.0 的量, 更优选在酸或碱催化剂存在下, 水解获得的部分水解产物和/或完全水解产物。特别的, 在酸催化剂存在下水解获得的部分水解产物和/或完全水解产物因为容易形成 2 维交联结构, 干燥涂膜的多孔度有增加的倾向。摩尔比 $[H_2O]/[OR]$ 不到 1.0 时, 未反应烷氧基的量增多, 会产生涂膜的折射率变高等恶劣影响的担心。摩尔比 $[H_2O]/[OR]$ 超过 5.0 时, 缩合反应非常迅速地进行, 可能引起涂布材料组合物的凝胶化。水解可以在任何适当的条件下进行, 例如在 5~30℃ 的温度下, 通过搅拌混合这些材料 10 分钟~2 小时可以水解。并且, 重均分子量在 2000 以上, 为了使基体本身的折射率变得更小, 将获得的水解产物例如在 40~100℃ 下反应 2~10 小时, 可以得到期望的聚硅氧烷树脂。

本发明中使用的共聚水解产物 (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, 可以列举, 通式[1]表示的 4 官能水解性有机硅烷, 作为 4 官能水解性有机硅烷, 可以列举, 通式[5]表示的 4 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, 可以适合地使用具有通式[6]、通式[7]或通式[8]表示的结构单元的有机硅烷。



通式[6]~[8]中, R^3 是碳原子数为 1~16 的氟代烷基或全氟烷基, R^4 是碳原子数为 1~16 的烷基、卤代烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、链烯基、烷氧基、氢原子或卤素原子。另外, X 是 $-(\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c)-$, a 是 1~12 的整数, $b+c$ 为 $2a$, b 为 0~24 的整数, c 为 0~24 的整数。作为该 X, 优选具有氟代亚烷基和亚烷基的基团。

通过将水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷混合, 水解, 并使之共聚, 能获得共聚水解产物 (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共聚比例没有特别限制, 但是以缩合化合物换算的重量比例计, 水解性有机硅烷/具有氟取代烷基的水解性有机硅烷之比优选为 99/1~50/50。共聚水解产物的重均分子量没有特别限制, 优选 200~5000。重均分子量不到 200 时, 涂膜形成性能力可能变差。重均分子量超过 5000 时, 涂膜强度可能降低。

本发明中使用的水解性有机硅烷 (C) 是在分子内具有 2 个以上结合了烷氧基的硅原子且具有憎水性 (疏水性) 的直链部的产品, 优选该聚硅氧烷醇盐结合在直链部的至少两个端部。水解性有机硅烷 (C) 中, 可以具有 2 个以上聚硅氧烷醇盐, 聚硅氧烷醇盐的个数上限没有特别限制。

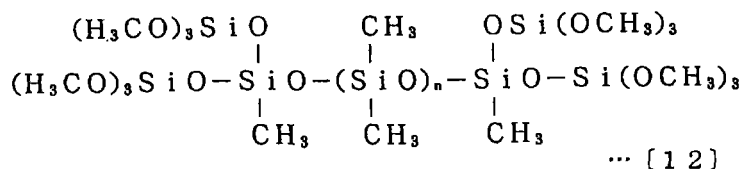
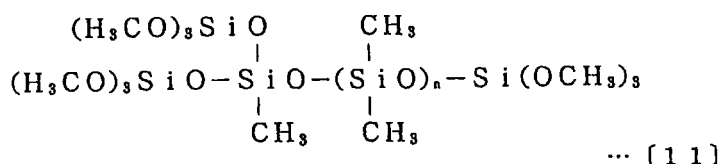
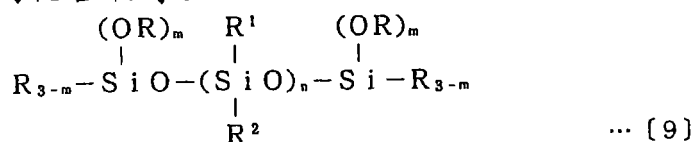
作为水解性有机硅烷 (C), 可以使用直链部为二烷基硅氧基类的硅烷和直链部是氟类的硅烷中的任何一种。

二烷基硅氧基类水解性有机硅烷 (C) 的直链部是通式[2]表示的结构, 优选直链部的长度 n 为 2~200。



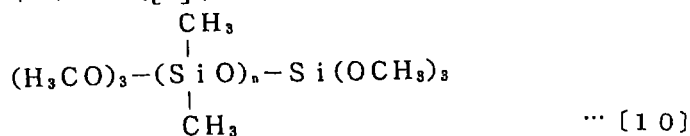
n 小于 2, 即为 1 时, 直链部的憎水性不充分, 含有水解性有机硅烷(C)的效果不能充分表现。 n 超过 200 时, 和其他基体形成材料的相容性有变差的倾向, 可能对固化涂膜的透明性带来不良影响, 或者可能在固化涂膜上产生外观不均匀。

作为二烷基硅氧基类水解性有机硅烷(C), 能使用由通式[9]、[11]、[12]表示的化合物等。

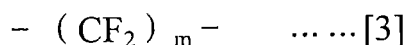


通式[9]中, R^1 和 R^2 是烷基, m 是 1~3 的整数, n 为 2~200 的整数, 通式[11]和[12]中, n 为 2~200 的整数。

作为通式[9]表示的化合物, 例如, 可以列举, 通式[10]表示的化合物。

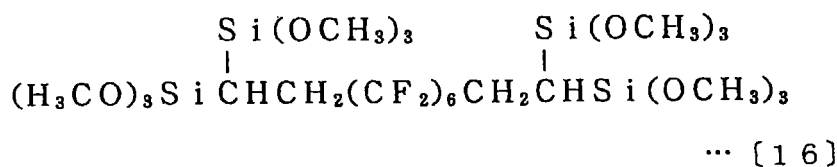
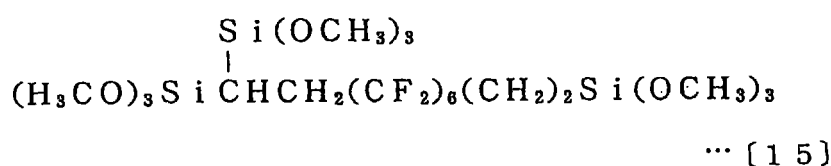
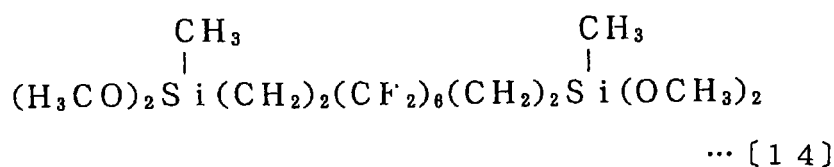
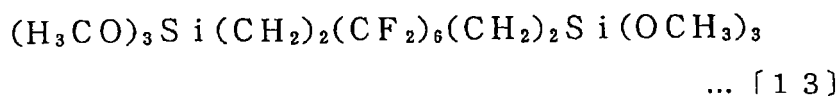


氟类水解性有机硅烷(C)的直链部形成如通式[3]那样, 优选直链部的长度 m 为 2~20。



m 小于 2, 即为 1 时, 直链部的憎水性不充分, 含有水解性有机硅烷(C)产生的效果不能充分地表现。 m 超过 20 时, 和其他的基体形成材料的相容性有变差的倾向, 可能对固化涂膜的透明性有差的影响, 或者在固化涂膜上产生外观不均匀。

作为氟类的水解性有机硅烷 (C), 例如, 可以列举, 通式[13]~[16]表示的化合物。



它们中, 特别优选如通式[15]或通式[16]表示的化合物这样, 在直链部上结合3个以上结合了烷氧基的硅原子的有机硅烷(C)。通过具有3个以上这样的结合了烷氧基的硅原子, 憎水性直链部被更牢固地结合到涂膜的表面上, 能提高固化涂膜的憎水性效果。

包含上述水解产物(A)和共聚水解产物(B)的至少之一、水解性有机硅烷(C)来形成基体形成材料。基体形成材料中, 水解产物(A)和共聚水解产物(B)的至少之一、水解性有机硅烷(C)的混合比没有特别限制, 优选换算成缩合化合物的重量比((A)和(B)的至少之一)/(C)为99/1~50/50。

本发明中在将形成于透明树脂基材的表面的涂膜干燥后, 优选进行热处理。通过热处理, 能提高固化涂膜的机械强度。热处理优选在80~150℃下进行1~10分钟。这样, 可以在低温下短时间热处理, 在高温、长时间的热处理时, 基材的种类没有限制。基体形成材料含有水解性有机硅烷(C), 该水解性有机硅烷(C)是在涂膜的表面上配位结合了醇盐的2个以上的硅原子, 在涂膜的表面上呈桥状(bridge form)结合憎水基团, 使固化涂膜的表面成为憎水性表面, 同时使固化涂膜的表面致密化, 能减少多孔的空孔。

因而，即使在低温下进行热处理，也能抑制水等浸入到固化涂膜的内部，还能防止由于水分浸入导致的膜折射率上升、防反射性能的降低。

本发明的液晶显示装置中，低折射率层优选是由含有中空微粒或多孔微粒、以及下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物的至少之一、以及下述(D)的聚硅氧烷二醇的涂布材料组合物的固化涂膜。

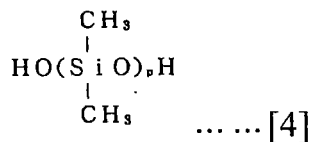
(A) 水解通式[1]表示的水解性有机硅烷获得的水解产物，



通式[1]中，X是水解性基团。

(B) 水解通式[1]表示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) 通式[4]表示的二甲基型聚硅氧烷二醇



通式[4]中，p为20~100的整数。

水解性有机硅烷的水解产物(A)与水解性有机硅烷和具有氟代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物(B)与之前所述的产品相同。

通过在涂布材料组合物中含有作为基体形成材料的一部分的聚硅氧烷二醇(D)，能减小固化涂膜的表面摩擦阻力，降低对固化涂膜表面的拉挂，不易擦伤，从而能提高耐擦伤性。本发明中使用的二甲基型聚硅氧烷二醇是在形成涂膜时局部存在于涂膜的表面上，不损害涂膜的透明性。并且，二甲基型聚硅氧烷二醇和基体形成材料的相容性优良，并且，因为和基体形成材料的硅烷醇基具有反应性，基体的一部分固定在固化涂膜的表面，两末端同时混合甲基即硅油时，擦拭固化涂膜的表面不能除去，长时间下固化涂膜的表面摩擦阻力变小，可以长时间维持耐擦伤性。

本发明中使用的聚硅氧烷二醇(D)是通式[4]表示的二甲基型的聚硅氧烷二醇。通式[4]中，二甲基硅氧烷的重复数p优选为20~100。p不到20时，不能充分表现出摩擦阻力的降低效果。n超过100时，和其他基体形成材料的相容性变差，固化涂膜的透明性降低，固化涂膜上会产生外观不均匀。基体材料含有水解产物(A)和共聚水解产物(B)中的至少之一和聚硅氧烷二醇(D)。聚硅氧烷二醇(D)的含量相对于涂布材料组合物的总固体成分，

优选为 1~10 重量%。

本发明的液晶显示装置的低折射率层优选涂布材料组合物的固化涂膜，该涂布材料组合物含有在混合下述 (A) 的水解产物和中空微粒或多孔微粒的状态下，水解下述 (A) 的水解产物得到的再水解产物，以及下述 (B) 的共聚水解产物。

(A) 水解通式[1]表示的水解性有机硅烷获得的水解产物，



通式[1]中，X 是水解基团。

(B) 通式[1]表示的水解性有机硅烷和具有氟代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

水解性有机硅烷的水解产物 (A)、以及水解性有机硅烷和具有氟代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物 (B) 与上述相同。

在本发明中，在将水解性有机硅烷进行水解制备水解产物 (A) 时，可以在混合中空微粒或多孔微粒的状态下，将水解产物 (A) 进一步水解，将水解产物 (A) 制成混合了中空微粒或多孔微粒和水解产物 (A) 的状态下的再水解产物。该再水解产物中，水解产物 (A) 在水解时与中空微粒或多孔微粒的表面反应，成为水解产物 (A) 化学结合在中空微粒或多孔微粒上的状态，能提高水解产物 (A) 对中空微粒或多孔微粒的亲合性。在混合了中空微粒或多孔微粒的状态下的水解优选在 20~30℃ 下进行。反应温度低于 20℃ 时，不进行反应，亲合性的提高效果不充分。反应温度超过 30℃ 时，反应进行太快，难以确保一定的分子量，同时分子量太大，膜有可能强度降低。

另外，这样将水解性有机硅烷水解，制备水解产物 (A) 后，在混合了中空微粒或多孔微粒的状态下，将水解产物 (A) 进一步水解，获得再水解产物，此外在混合了中空微粒或多孔微粒的状态下，通过将水解性有机硅烷水解，制备水解产物 (A)，同时，可以得到混合了中空微粒或多孔微粒的状态的再水解产物。

将混合了上述中空微粒或多孔微粒的再水解产物与共聚水解产物 (B) 混合，由此，可以得到以由水解产物 (A) 制成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，并含有作为填料的中空微粒或多孔微粒的涂布材料组合物。由水解产物 (A) 制得并包含中空微粒或多孔微粒的再水解产物和共聚水解物质 (B) 的重量比优选为 50/50~99/1。共聚水解产

物(B)的比例不到1重量%时,不能充分表现出憎水、憎油性或防污性。共聚水解产物(B)的比例超过50重量%时,共聚水解产物(B)浮在再水解产物之上的作用不明显,或者水解产物(A)和只混合了共聚水解产物(B)的涂布材料组合物没有差别。

本发明中,优选通过在混合了中空微粒或多孔微粒的状态下,将水解产物(A)进行水解,能提高水解产物(A)相对于中空微粒或多孔微粒的亲合性,然后混合共聚水解产物(B),制备涂布材料组合物。在基材表面上涂布涂布材料组合物形成涂膜时,共聚水解产物(B)有浮在涂膜表层局部的倾向。这样的共聚水解产物(B)局部存在于涂膜表层中的理由还不清楚,但是推测是水解产物(A)与中空微粒或多孔微粒具有亲合性,其均匀地存在于涂膜中,但是对中空微粒或多孔微粒没有亲合性的共聚水解产物(B)远离中空微粒或多孔微粒,浮在涂膜表层上。特别是基材与共聚水解产物(B)的亲合性低时,共聚水解产物(B)容易局部存在于离开基材的涂膜的表层中,因此,该倾向大大增加。这样以共聚水解产物(B)局部存在于表层中的状态形成固化涂膜时,共聚水解产物(B)中含有的氟成分局部存在于固化涂膜的表层,由于氟成分的局部存在,能提高固化涂膜的表面的憎水性、憎油性,提高固化涂膜表面的防污性。

本发明中,作为中空微粒或多孔微粒,可以使用中空二氧化硅微粒。中空二氧化硅微粒是在外壳的内部中形成空洞的微粒,例如,可以列举,在由二氧化硅类无机氧化物制成的外壳内部具有空洞的中空二氧化硅微粒。作为二氧化硅类无机氧化物,例如,可以列举,二氧化硅单一层、包括二氧化硅和二氧化硅以外的无机氧化物的复合氧化物的单一层、二氧化硅单一层和复合氧化物的单一层的二重层等。外壳可以是具有细孔的多孔质,也可以是闭塞细孔密封空洞的制品。外壳优选是包括内侧的第一二氧化硅包覆层和外侧的第二二氧化硅包覆层的多个二氧化硅类包覆层。通过在外侧设置第二二氧化硅包覆层,使外壳的微细孔闭塞而致密化,能获得用外壳密封内部空洞的中空二氧化硅微粒。

第一二氧化硅包覆层的厚度优选为1~50nm,更优选5~20nm。第一二氧化硅包覆层的厚度不到1nm时,难以保持粒子形状,有可能得不到中空二氧化硅微粒。并且,形成第二二氧化硅包覆层时,有机硅化合物的部分水解产物等进入核粒子的细孔中,有可能难以除去核粒子构成成分。第一二氧化

硅包覆层的厚度超过 50nm 时，中空二氧化硅微粒中的空洞比例减少，折射率的降低有可能不充分。外壳的厚度优选为平均粒径的 $1/50 \sim 1/5$ 。第二二氧化硅包覆层的厚度可以选择使得与第一二氧化硅包覆层的合计厚度为 $1 \sim 50\text{nm}$ ，为了致密化外壳，优选为 $20 \sim 49\text{nm}$ 。

在中空微粒的空洞中存在制备中空二氧化硅微粒时使用的溶剂和/或干燥时侵入的气体。并且，在空洞中还可以残存形成空洞的前体物质。前体物质有时附着在外壳上的残存少量，有时占据空洞内的大部分。前体物质是指从用于形成第一二氧化硅包覆层的核粒子除去其构成成分的部分后残存的多孔物质。核粒子可以使用包含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，例如，可以列举， Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ce_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 等。这些多孔物质的细孔内也可以存在溶剂或气体。此时的构成成分的除去量变多时，空洞的容积增大，获得折射率低的中空二氧化硅微粒，配合该中空二氧化硅微粒获得的透明涂膜的折射率低，防反射性能优良。

本发明中使用的涂布材料组合物可以通过混合上述基体形成材料和中空微粒或多孔微粒来制备。该涂布材料组合物中，中空微粒或多孔微粒和其他成分的重量比例优选为中空微粒或多孔微粒/其他成分（固体成分）为 $25/75 \sim 90/10$ ，更优选 $35/65 \sim 75/25$ 。中空微粒或多孔微粒的量不到 $25/75$ 时，有时固化涂膜表现出低折射率的效果变小。中空微粒或多孔微粒的量超过 $90/10$ 时，由涂布材料组合物获得的固化涂膜的机械强度可能降低。

本发明中，在涂布材料组合物中可以添加外壳内部没有空洞的二氧化硅粒子。通过添加外壳内部没有空洞的二氧化硅粒子，能提高由涂布材料组合物形成的固化涂膜的机械强度，进而改善表面平滑性和耐裂纹生成性。外壳内部没有空洞的二氧化硅粒子的形态没有特别限制，例如，可以列举，粉末状态、溶胶状的形态等。二氧化硅粒子为溶胶状的形态，即使用胶体二氧化硅时，例如，可以制成水分散性胶体二氧化硅、烷醇等亲水性的有机溶剂分散性的胶体二氧化硅等。一般这样的胶体二氧化硅含有固体成分的二氧化硅 $20 \sim 50$ 重量%，从该值可以决定二氧化硅的配合量。二氧化硅粒子的添加量相对于涂布材料组合物中的固体成分总量优选为 $0.1 \sim 30$ 重量%。二氧化硅粒子的添加量相对于固体成分总量不到 0.1 重量%时，有可能不能充分表现出机械强度、表面平滑性、耐裂纹性等改善效果。二氧化硅粒子的添加量

相对于固体成分总量超过 30 重量%时,有可能产生固化涂膜的折射率提高的不良影响。

在本发明的液晶显示装置中,代替中空微粒,或者能与中空微粒同时使用以下多孔粒子中的至少一种,所述粒子是,烷氧基硅烷与溶剂、水和水解聚合催化剂一起混合,水解聚合后除去溶剂获得的多孔粒子、或者烷氧基硅烷与溶剂、水和水解聚合催化剂一起混合,使之水解聚合,在凝胶化前停止聚合,从稳定化的有机二氧化硅溶胶中除去溶剂获得的凝聚平均粒径为 10 ~ 100nm 的多孔粒子。

本发明中使用的多孔粒子可以是将烷氧基硅烷和溶剂、水和水解聚合催化剂混合,水解、聚合后,干燥除去溶剂来获得。干燥方法优选超临界干燥。即,将水解、聚合反应获得的包含二氧化硅骨架的湿润状态的凝胶状物在烷醇、二氧化碳等分散介质中分散,在分散介质的临界点以上的超临界状态下干燥。超临界干燥例如可以通过以下方法进行,在液态二氧化碳中浸渍凝胶状物,将凝胶状物含有的溶剂的全部或部分用比该溶剂临界点低的液态二氧化碳置换,然后在二氧化碳的单独体系、或者二氧化碳和其他溶剂的混合体系的超临界条件下干燥。

制造多孔质粒子时,优选通过烷氧基硅烷的水解、聚合反应获得的凝胶状物进行疏水化处理,赋予多孔粒子疏水性。这样赋予了疏水性的多孔粒子不会有湿气或水等的浸入,可以防止折射率、光透过性等性能的变差。疏水化处理能在凝胶状物的临界干燥前、或者临界干燥中进行。

疏水化处理可以通过以下方法进行,使存在于凝胶状物表面的硅烷醇基的羟基和疏水化处理剂的官能团反应,将硅烷醇基团和疏水化处理剂的疏水基团置换来进行。作为疏水化处理的方法,例如是在溶剂中溶解疏水化处理剂的疏水化处理液中浸渍凝胶状物,通过混合等在凝胶状物内浸透疏水化处理剂后,根据需要加热,进行疏水化反应。作为在疏水化处理中使用的溶剂,例如,可以列举甲醇、乙醇、异丙醇、苯、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基二硅氧烷等。疏水化处理的溶剂只要是容易溶解疏水化处理剂,能与疏水化处理前的凝胶状物含有的溶剂置换的溶剂就可以,不限于上述这些化合物。

在疏水化处理后的步骤中进行超临界干燥时,疏水化处理中使用的溶剂,例如,优选甲醇、乙醇、异丙醇、液体二氧化碳等容易超临界干燥的介

质或能和它们置换的介质。作为疏水化处理剂，例如，可以列举，六甲基二硅氧烷、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。

多孔粒子可以通过粉碎多孔粒子的干燥松散材料来获得。但是，像本发明这样，形成作为防反射膜的涂膜时，固化涂膜的膜厚形成薄至 100nm 左右，多孔粒子其粒径必须形成 50nm 左右，但是粉碎松散材料时，多孔粒子难以形成粒径 50nm 左右的微粒。多孔粒子的粒径大时，固化涂膜难以均匀地膜厚形成，或者难以使固化涂膜的表面粗糙度变小。

因而，此时优选如下所述制备微粒状的多孔粒子。首先，将烷氧基硅烷和溶剂、水、水解聚合催化剂混合，通过水解、聚合制备有机二氧化硅溶胶。作为溶剂，例如，可以列举，甲醇等烷醇，作为水解聚合催化剂，例如，可以列举，氨等。接着，凝胶化前，以溶剂稀释有机二氧化硅溶胶，或者通过调节有机二氧化硅溶胶的 pH 值，停止聚合，从而能抑制二氧化硅聚合粒子的成长，使有机二氧化硅溶胶稳定化。

作为通过稀释来使有机二氧化硅溶胶稳定化的方法，例如优选使用容易均匀地溶解乙醇、异丙醇、丙酮等最初制备的有机二氧化硅溶胶的溶剂，至少稀释 2 体积倍以上。此时，最初制备的有机二氧化硅溶胶中含有的溶剂是烷醇，且作为稀释溶剂也使用烷醇时，优选使用比最初制备的有机溶胶中含有的烷醇碳原子数更多的烷醇来稀释。这是因为通过二氧化硅溶胶含有的烷醇置换反应，能提高稀释以及水解聚合反应的抑制效果。

作为通过调节 pH 值使有机二氧化硅溶胶稳定化的方法，例如，可以列举，在最初制备的有机二氧化硅溶胶中水解聚合催化剂为碱时，添加酸，水解聚合催化剂为酸时，添加碱，将有机二氧化硅溶胶的 pH 值调节至弱酸性的方法。弱酸性必须根据制备中使用的溶剂种类或水量等选择适宜的稳定 pH 值，优选大体为 pH3 ~ 4。例如作为水解催化剂选择氨时，对于有机二氧化硅溶胶，通过添加硫酸或盐酸，优选 pH 调节到 3 ~ 4，作为水解聚合催化剂选择硝酸时，对有机二氧化硅溶胶通过添加氨或碳酸氢钠等弱碱，优选将 pH 值调节到 3 ~ 4。

作为使有机二氧化硅溶胶稳定化的方法，可以选择稀释和调节 pH 值的任何一种方法，更有效的是结合使用稀释和调节 pH 值。并且，该处理时，

通过添加六甲基二硅氮烷或三甲基氯硅烷等有机硅烷化合物，通过进行二氧化硅气凝胶微粒的疏水化处理，能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，能获得多孔二氧化硅气凝胶微粒。二氧化硅气凝胶微粒优选凝聚平均粒径为 10~100nm。凝聚平均粒径不到 10nm 时，与基体形成材料混合制备涂布材料组合物时，基体形成材料进入二氧化硅气凝胶粒子内，在干燥的涂膜中，二氧化硅气凝胶粒子可能不是多孔体。凝聚平均粒径超过 100nm 时，有时难以获得固化涂膜的均匀膜厚或难以降低表面粗糙度。

作为干燥有机二氧化硅溶胶的方法，例如，可以通过在高压容器内填充有机二氧化硅溶胶，用液态二氧化碳置换二氧化硅溶胶中的溶剂后，调整为 32℃ 以上的温度、8MPa 以上的压力，然后进行减压，干燥有机二氧化硅溶胶，获得二氧化硅气凝胶粒子。并且，作为抑制有机二氧化硅溶胶的聚合成长的方法，除了上述稀释法、pH 值调节法以外，还有添加三甲基二硅氮烷、三甲基氯代硅烷等有机硅烷化合物，停止二氧化硅粒子的聚合反应的方法。该方法能同时用有机硅烷化合物将二氧化硅气凝胶疏水化。

本发明中，形成作为防反射膜的涂膜时，固化涂膜优选具有清洁感的高透明性，更优选雾度值在 0.2% 以下。为此，在基体形成材料中添加二氧化硅气凝胶粒子制备涂布材料组合物时，二氧化硅气凝胶粒子优选在添加到基体形成材料中前均匀地分散到溶剂中。为此，通过将烷氧基硅烷和甲醇等溶剂、水、氨等碱性水解聚合催化剂混合，通过水解、聚合，制备有机二氧化硅溶胶。接着，在引起凝胶化之前用溶剂稀释有机二氧化硅溶胶，或者通过调节有机二氧化硅溶胶的 pH 值来抑制二氧化硅聚合粒子的成长，使有机二氧化硅溶胶稳定化。可以将这样的稳定化的有机二氧化硅溶胶用作二氧化硅气凝胶分散液，添加在基体形成材料中，制备涂布材料组合物。

有机二氧化硅溶胶中的二氧化硅气凝胶粒子的凝聚平均粒径优选为 10~100nm。凝聚平均粒径不到 10nm 时，为了制备涂布材料组合物而与基体形成材料混合时，基体形成材料进入二氧化硅气凝胶粒子内，干燥的涂膜中的二氧化硅气凝胶粒子有可能不是多孔体。凝聚平均粒径在 10nm 以上能防止基体形成材料侵入到二氧化硅气凝胶粒子内。凝聚平均粒径超过 100nm 时，有时固化涂膜难以形成均匀的膜厚，难以使固化涂膜的表面粗糙度变小。

通过涂布涂布材料组合物形成涂膜时的干燥，可以除去溶剂，形成二氧

化硅气凝胶粒子的多孔体。本发明中使用的涂布材料组合物中，由气凝胶制成的多孔粒子的含量换算成涂布材料组合物的固体成分，优选为 5~80 重量%，更优选为 20~50 重量%。多孔粒子的含量不到 5 重量%时，以防止反射效果为目的的涂膜折射率的降低效果有时不能充分表现出来。多孔粒子的含量超过 80 重量%时，有时难以形成均匀透明的涂膜。实用中，因为形成的涂膜的强度或外观等成膜性也是重要的，从兼顾容易处理的涂膜强度和有效的低折射率效果上，更优选由气凝胶制成的多孔粒子的含量在 20~50 重量%。

本发明的液晶显示装置能容易地形成折射率低的固化涂膜，具有良好的低折射率。例如在基材的折射率为 1.60 以下时，在基材表面上形成折射率超过 1.60 的固化涂膜，将其作为中间层，进而在该中间层的表面上由涂布材料组合物形成固化涂膜。形成中间层的固化涂膜可以使用公知的高折射率材料来形成，中间层的折射率超过 1.60 时，与由涂布材料组合物形成的固化涂膜的折射率之差变大，能获得防反射性能优良的防反射基材。并且，为了减少防反射基材的固化涂膜的着色，可以用折射率不同的多个层形成中间层。

本发明的液晶显示装置中，低折射率成的表面上入射角 5 度的反射率最大值在波长 430~700nm 处优选为 1.4% 以下，更优选 1.3% 以下，特别优选为 1.1% 以下。并且，入射角 5 度的反射率在波长为 550nm 处优选为 0.7% 以下，更优选为 0.6% 以下。进而，入射角 20 度的反射率的最大值在波长 430nm~700nm 处优选为 1.5% 以下，更优选为 1.4% 以下。此外，入射角 20 度的反射率在波长 550nm 处优选为 0.9% 以下，更优选 0.8% 以下。各反射率在上述范围内时，能防止外部光的反射和闪耀，可以制成可视性优良的液晶显示装置。反射率可以使用分光光度计[日本分光公司制造，紫外可见近红外分光光度计，V-550]来测定。

本发明的液晶显示装置中，优选出射侧起偏镜的透射轴或入射侧起偏镜的透射轴与光学叠层体(O)的滞相轴大致平行或大致垂直。角度用 0~90 度表示时，大致平行是指二轴所成的角度为 0~3 度，更优选为 0~1 度，大致垂直是指二轴所成的角度为 87~90 度，更优选为 89~90 度。出射侧起偏镜的透射轴或入射侧起偏镜的透射轴与光学叠层体(O)的滞相轴所成的角度超过 3 度且低于 87 度时，有可能发生光泄漏，黑色显示品质降低。

本发明的液晶显示装置中，光学各向异性体的滞相轴和未施加电压状态

的液晶单元中的液晶分子的滞相轴优选大致平行或大致垂直。角度用 $0 \sim 90$ 度表示时, 大致平行是指二轴所成的角度为 $0 \sim 3$ 度, 更优选为 $0 \sim 1$ 度, 大致垂直是指二轴所成的角度为 $87 \sim 90$ 度, 更优选为 $89 \sim 90$ 度。光学各向异性体的滞相轴和液晶单元中的液晶分子的滞相轴所成的角度超过 3 度且低于 87 度时, 有可能发生光泄漏, 黑色显示品质降低。另外, 本发明的液晶显示装置在未施加电压的状态下显示黑色。

本发明的液晶显示装置中, 优选光学各向异性体的至少之一是含有本征双折射为负的材料层, 含有盘型液晶分子或溶致型液晶分子的层或含有光学异构物质的层的任何一种。本征双折射为负的材料是指在光线入射至具有单轴性秩序且分子已经取向的层时, 上述取向方向的光的折射率比与上述取向方向垂直方向的光的折射率小的材料。作为本征双折射为负的材料, 例如, 可以列举, 乙烯基芳香族类聚合物、聚丙烯腈类聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯类聚合物、纤维素酯类聚合物、它们的多元共聚物等。它们中, 适合使用乙烯基芳香族类聚合物、聚丙烯腈类聚合物和聚甲基丙烯酸甲酯类聚合物, 乙烯基芳香族类聚合物由于表现出的双折射性高, 特别适合使用。

作为乙烯基芳香族类聚合物, 例如, 可以列举, 聚苯乙烯、或苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、对硝基苯乙烯、对氨基苯乙烯、对乙烯基安息香酸、对苯基苯乙烯等乙烯基芳香族单体和乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸、马来酸酐、醋酸乙烯酯等其他单体的共聚物等。它们中, 优选聚苯乙烯或苯乙烯和马来酸酐的共聚物。

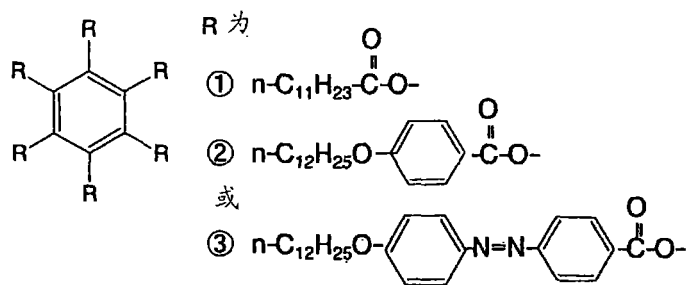
形成含有本征双折射为负的材料层的方法没有特别限制, 优选将由本征双折射为负的高分子制成的膜进行拉伸的方法。通过拉伸膜, 能有效地控制光学各向异性体厚度方向的折射率。通过拉伸获得的本征双折射为负的膜上可以叠层其他膜, 或者在本征双折射为负的高分子膜上通过粘合性树脂层叠层其他的高分子膜, 制成多层结构体, 通过拉伸该多层结构体, 也能形成包含本征双折射为负的材料层。通过多层结构体的拉伸, 拉伸强度低、单独拉伸困难、且本征双折射为负的高分子膜, 也可以拉伸, 在容易表现出双折射的温度下不破坏地、稳定地拉伸含有本征双折射为负的材料层, 可以形成满足 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$ 的光学各向异性体。

作为拉伸本征双折射为负的高分子膜或上述多层结构体的方法没有特

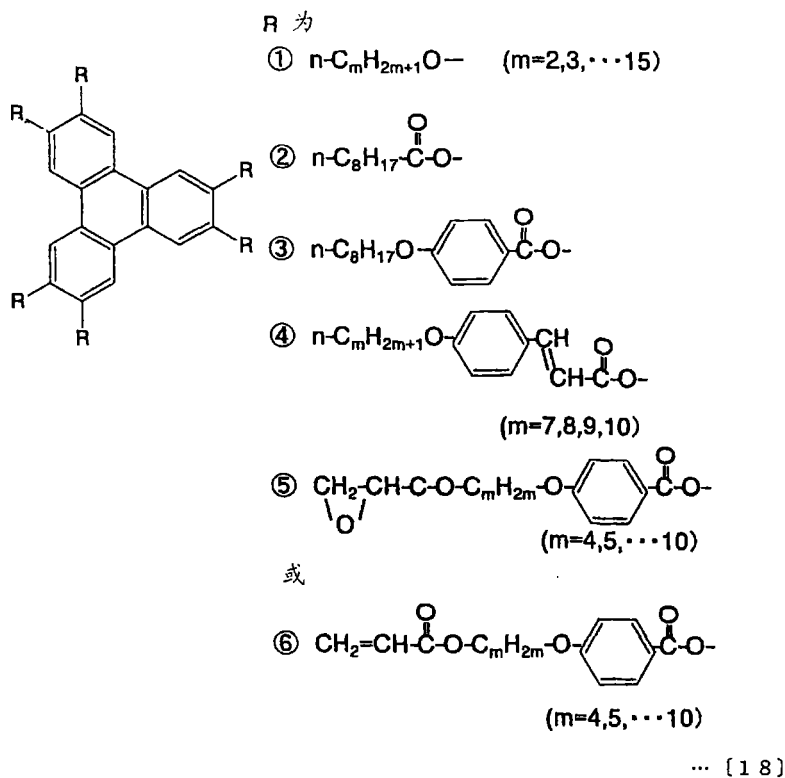
别限制，例如利用辊间的圆周速度之差在纵方向单向拉伸的方法、使用拉幅机在横方向上单向拉伸的方法等单向拉伸法；拉开把持膜的夹子的间隔在纵方向拉伸，同时通过导轨的扩展角度在横方向拉伸的同时双向拉伸法、利用辊间的圆周速度之差在纵方向拉伸后，用夹子夹住两端部，利用拉幅机在横方向上拉伸的依次双向拉伸法等双向拉伸法；在横或纵方向上施加左右不同的速度的进给力或拉伸力或牵引力的拉幅拉伸机，或在横或纵方向上施加左右等速度的进给力或拉伸力或牵引力，移动距离相同并可以固定拉伸角度或移动距离不同的拉幅拉伸机进行斜向拉伸的方法等。它们中适合使用单向拉伸法。

作为盘型液晶分子，可以列举，各种文献（例如 C.Desrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol.71, page 111 (1981年) 中记载的苯衍生物或 B.Kohne 等的研究报告、Angew. Chem. 96 卷, 70 页 (1984) 中记载的环己烷衍生物和 J.M.Lehn 等的研究报告、J.Chem.Comm., 1794 页 (1985年)、J. Zhang 等的研究报告、J. Am. Chem. Soc. 116 卷, 2655 页 (1994年) 中记载的氮杂冠醚 (aza crown) 类或苯乙炔类大环等，一般将它们作为分子中心的母核，用直链的烷基或烷氧基、取代苯甲酰氧基等取代其直链的放射状结构。

另外，作为盘型液晶分子，例如，可以列举，通式[17]表示的化合物、和通式[18]表示的化合物等。



… [17]



含有盘型液晶分子的层的形成方法没有特别限制, 优选在基材上叠层盘型液晶分子的方法, 特别优选相对于基材面以实质上垂直地取向叠层盘型液晶分子的圆盘面的方法。通过相对于基材面以实质上垂直地使用层盘型液晶分子取向, 可以有效地形成满足 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi})/2 \leq \sum n_{zi}$ 的光学各向异性体。作为叠层盘型液晶分子的基材, 例如, 可以列举, 玻璃、合成树脂等制成的膜、板状物等。通过在本发明中使用的起偏镜、光学各向异性体等表面叠层盘型液晶分子, 可以使液晶显示装置轻量化、薄型化, 提高制造效率。实质上垂直取向是指液晶分子的平面相对于基材面以 $60 \sim 90$ 度的范围来取向。

作为使盘型液晶分子实质上垂直取向的方法, 例如, 可以列举以下方法, 在涂布于基材上的垂直取向膜上, 涂布包含盘型液晶分子或盘型液晶分子和其他添加剂、聚合引发剂等的涂布液, 并固定化的方法、在垂直取向膜上涂布该涂布液并固定化后, 从垂直取向膜剥离, 叠层在基材上的方法等。

涂布液的制备中可以使用水或有机溶剂, 作为有机溶剂, 例如, 可以列举, N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类; 二甲亚砜等亚砜; 吡啶等杂环化合物; 苯、己烷等烃类; 氯仿、二氯甲烷等卤化物; 醋酸甲酯、醋酸丁酯等酯类; 丙酮、甲乙酮等酮类; 四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷等醚类等。涂布液的涂布方法没有特别限制, 例如, 可以列举, 挤出涂布法、直接凹版涂布法、反向辊凹版涂布法、模涂法等。

垂直取向的盘型液晶分子优选维持取向状态进行固定化。作为固定化的方法，例如，可以列举，使用热聚合引发剂的热聚合反应、使用光聚合引发剂的光聚合反应等。它们中特别适合使用光聚合反应。作为光聚合引发剂例如，可以列举， α -羰基化合物、偶姻醚、 α -炔取代芳香族偶姻化合物、多环醌化合物、三芳基咪唑二聚体和对氨基苯基酮的组合、吡啶和吩嗪化合物、噁二唑化合物等。

垂直取向膜是能够使液晶分子垂直取向的表面能低的膜，通常由聚合物构成。作为构成垂直取向膜的聚合物，适合使用在侧链上引入了氟原子或碳原子数为 10 以上的烃基的聚合物。烃基可以使用脂肪族基团、芳香族基团中的任何一种。聚合物的主链优选具有聚酰亚胺结构或聚乙烯醇结构。聚合物的聚合度优选 200 ~ 5000，更优选 300 ~ 3000。聚合物的分子量优选 9000 ~ 200000，更优选 13000 ~ 130000。

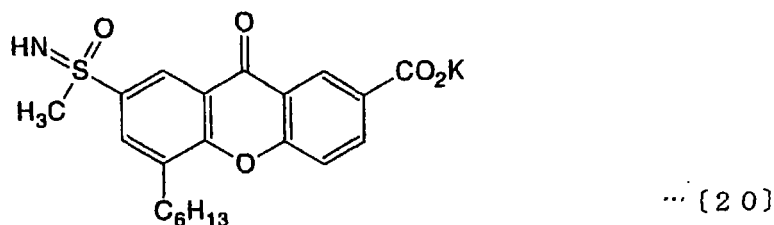
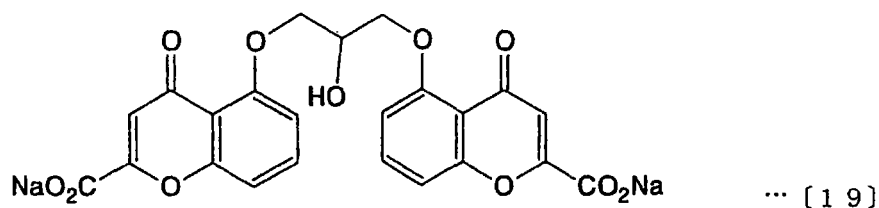
本发明中，垂直取向膜的形成中，优选通过布、纸等在一定方向上对含有聚合物的膜表面摩擦数次，由此实施摩擦处理。使用垂直取向膜使液晶分子垂直取向后，以该取向状态固定液晶分子，形成光学各向异性体层，可以在透明聚合物膜上只转印光学各向异性体层。以垂直取向状态固定的液晶分子即使没有垂直取向膜也能维持取向状态。通过盘型液晶分子的取向，在包含盘型液晶分子的层的面内折射率最大的方向表现为与圆盘型液晶分子的圆盘面实质上平行的方向。

溶致型液晶分子是在特定溶剂中以特定浓度范围溶解时显示液晶性的分子。作为溶致型液晶分子例如，可以列举，溶解纤维素衍生物、多肽、核酸等主链具有棒状骨架的高分子形成的高分子溶致型液晶分子；包含两亲性(两亲媒性)低分子化合物的浓水溶液的两亲性溶致型液晶分子；包含具有赋予水溶性的芳香环的低分子化合物的溶液的 chromonic 液晶分子等。本发明中使用的溶致型液晶分子优选通过剪切而以特定方向取向，特别优选液晶分子平面可以相对于基材面实质上垂直地取向。这里，“实质上垂直取向”是指液晶分子平面相对于基材面以 60 ~ 90 度的范围来取向。通过使液晶分子平面相对于基材面实质上垂直地取向，能控制光学各向异性体的厚度方向的折射率，形成满足 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$ 的光学各向异性体。

本发明中，作为叠层溶致型液晶分子的基材，例如，可以列举，玻璃、合成树脂等制成的膜、板状物等。通过在本发明中使用的起偏镜、光学各向

异性体等表面上叠层溶致型液晶分子，能使液晶显示装置轻量化、薄型化，提高制造效率。实质上垂直取向是指液晶分子平面相对于基材面以 60~90 度的范围取向。

本发明中使用的溶致型液晶分子优选在可见光区域中实质没有吸收。作为这样的溶致型液晶分子，例如，可以列举，化学式[19]、[20]表示的化合物等。



本发明中，含有溶致型液晶分子的层的形成方法没有特别限制，优选通过剪切使溶致型液晶分子相对于基材面实质上垂直取向的方法。通过使溶致型液晶分子相对于基材面实质上垂直取向，能有效地控制光学各向异性体的厚度方向的折射率。作为垂直取向溶致型液晶分子的方法，例如，可以列举，在基材上涂布溶致型液晶分子的溶液或包含溶致型液晶分子和添加剂的溶液，使其固定化的方法。该取向处理时，基于能实现制造效率优良、轻量化和薄型化，防止对基材的损伤，且能以均匀厚度涂布等理由，优选不使用取向膜。

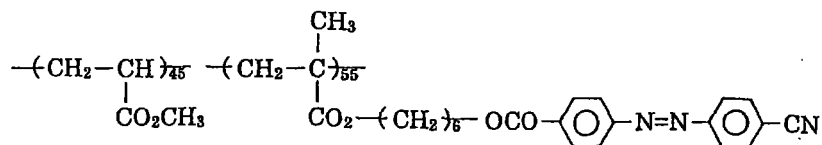
作为溶致型液晶分子的溶液制备中使用的溶剂，可以使用水或有机溶剂。作为有机溶剂，例如，可以列举，N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类；二甲基亚砜等亚砜；吡啶等杂环化合物；苯、己烷等烃类；氯仿、二氯甲烷等卤化物；醋酸甲酯、醋酸丁酯等酯类；丙酮、甲乙酮等酮类；四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷等醚类等。溶致型液晶分子的溶液浓度只要使溶液显示出液晶性，则没有特别限制，相对于 100 重量份溶剂，优选溶致型液晶分子为 0.0001~100 重量份，更优选为 0.001~1 重量份。溶致型液晶分子的溶液涂布方法没有特别限制，例如，可以列举，挤出涂布法、直接凹版涂布法、反

向辊凹版涂布法、口模涂布法等。

本发明中，由剪切取向的溶致型液晶分子优选维持取向状态进行固定化。作为固定化的方法，例如，可以列举，通过干燥除去溶剂，使用热聚合引发剂的热聚合反应，使用光聚合引发剂的光聚合反应等。通过溶致型液晶分子的取向，包含溶致型液晶分子的层的面内折射率最大的方向表现为与溶致型液晶分子的分子平面实质上平行或实质上垂直的方向。

光异构化物质是由光会引起立体异构化或结构异构化的物质，其中优选使用由不同波长的光或热引起反异构化的物质。这样的物质包括在结构异构化的同时伴随在可见光区域的色调变化而光致变色的化合物，作为其具体例子，例如，可以列举，偶氮苯类化合物、苯醛肟类化合物、偶氮甲碱类化合物、芪类化合物、螺旋吡喃类化合物、螺旋噁嗪类化合物、俘精酸酐 (fulgide) 类化合物、二芳基乙烯 (diarylethene) 类化合物、肉桂酸类化合物、维生素 A 醛 (retinal) 类化合物、半硫靛 (himethioindigo) 类化合物等。

作为具有能够光异构化的官能团的光异构化物质，可以使用低分子化合物或聚合物的任何一种。在聚合物的情况下，光异构化基团可以存在于主链或侧链的任何位置上。聚合物可以是均聚物、共聚物中的任何一种。为了调节光异构化能、玻璃化转变温度等，共聚物可以适宜选择共聚单体或共聚比。本发明中，具有能够光异构化的官能团的光异构化物质同时是液晶化合物，即也可以制成具有可以将液晶化合物光异构化的官能团的化合物。作为光异构化物质，例如，可以列举，化学式[21]表示的丙烯酸酯类聚合物等。



…[21]

本发明中，形成含有光异构化物质的层的方法没有特别限制，例如，可以列举，在基材上涂布含有光异构化物质的溶液，形成膜状面，经过干燥步骤，照射直线偏振光的方法等。直线偏振光优选从垂直于膜状面的方向照射。直线偏振光的照射可以从涂布层基本干燥的时候来进行。基本干燥是指以涂布层中的残留溶剂为 30 重量% 以下为标准。照射直线偏振光的温度可以根据残留溶剂的量来适宜选择，但是在将光异构化物质的玻璃化转变温度作为 T_g (°C) 时，优选为 $T_g - 50$ (°C) 到 $T_g + 30$ (°C) 的范围。直线偏振光的

光源没有特别限制，例如，可以列举，水银灯、卤素灯等。通过照射直线偏振光，含有光异构化物质的层的面内的折射率最大的方向和照射光的偏振光轴实质上垂直的方向。通过这样的方法，可以高效地形成满足 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$ 的光异构体。作为涂布含有光异构化物质的溶液的基材，例如，可以列举，玻璃、合成树脂等制成的膜、板状物等。通过在本发明中使用的起偏镜、光学各向异性体等表面上叠层光异构化物质，能使液晶显示装置轻量化、薄型化，提高制造效率。

在制备含有光异构化物质的溶液中使用的溶剂没有特别限制，例如，可以列举，甲醇、二氯甲烷、丙酮、甲乙酮等。溶液的浓度没有特别限制，可以适宜选择为适合涂布的粘度，通常优选为 1~50 重量%。溶液的涂布方法没有特别限制，例如，可以使用棒涂法、辊涂法等来涂布。

一般地，在液晶显示装置的模式即面内切换模式 (IPS) 中，使用在水平方向上均匀取向的液晶分子、和透射轴相对于画面正面指向上下和左右方向并具有垂直位置关系的 2 个起偏镜。因此，从上下左右方向斜向看画面时，2 个透射轴呈垂直的位置关系，均匀取向的液晶层在扭曲模式液晶层中产生的双折射减少，能获得充分的对比度。与此相反，从方位角 45 度方向斜向看画面时，因为 2 个起偏镜的透射轴所成角度为从 90 度错开的位置关系，因此，透射光发生泄漏，得不到充分的黑色，对比度降低。因而，本发明的液晶显示装置中，在面内切换模式的液晶显示装置的 2 个起偏镜之间，配置满足 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$ 的 k 片光学各向异性体，通过使光学各向异性体的滞相轴与起偏镜的透射轴成大致平行或大致垂直的位置关系，可以用本发明中使用的光异构体，进行液晶单元中的液晶产生的相位差的补偿，此外也可以进行起偏镜的视场角补偿。通过这样的结构，能有效地补偿透射光产生的相位差，防止光的泄漏，在全方位角中获得高的对比度。图 2、3、4 和 5 是示出本发明的液晶显示装置的结构 4 个例子的说明图。液晶显示装置是由入射侧的偏振片 1、液晶单元 2、光学各向异性体 3、光学各向异性体 4 和出射侧偏振片 5 构成。图中的箭头在偏振片中表示吸收轴，在液晶单元和光学各向异性体中表示滞相轴。图 6、7 是表示现有的液晶显示装置结构的 2 个例子的说明图。

本发明的液晶显示装置中，使用的起偏镜没有特别限制，例如，可以列举，在由聚乙烯醇、部分缩甲醛化的聚乙烯醇等乙烯醇类聚合物制成的膜上

用碘、二色性染料等二色性物质实施染色处理、拉伸处理、交联处理等，入射自然光时透过直线偏振光的起偏镜。起偏镜的厚度没有特别限制，但通常使用厚度为 5 ~ 80 μm 的起偏镜。

起偏镜通常在其两侧叠层保护膜，用作偏振片。作为起偏镜的保护膜，优选使用由透明性、机械强度、热稳定性、水分遮蔽性等优良的聚合物制成的膜。作为这样的聚合物，例如，可以列举，具有脂环式结构的聚合物、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、三乙酰基纤维素、(甲基)丙烯酸酯-乙烯基芳香族化合物共聚物等。它们中，具有脂环式结构的聚合物和聚对苯二甲酸乙二醇酯因为透明性、轻量性、尺寸稳定性、膜厚控制性良好而适合使用，三乙酰基纤维素因为透明性、轻量性良好而适合使用。本发明的液晶显示装置中，光学各向异性体和起偏镜连接的结构可以使用作为起偏镜的保护膜的各向异性体（光学各向异性体能兼作起偏镜的保护膜）。通过光异构体兼作起偏镜的保护膜，能使得液晶显示装置薄型化。

作为保护膜形成材料而优选使用的具有脂环式结构的聚合物例如，可以列举，降冰片烯类聚合物、单环的环状烯烃类聚合物、乙烯基脂环式烃聚合物和这些聚合物加氢产物等。它们中，降冰片烯类聚合物因为透明性和成形性良好而适合使用。作为降冰片烯类聚合物例如，可以列举，降冰片烯类单体的开环聚合物、降冰片烯类单体和其他单体的开环共聚物和它们的聚合物的加氢产物、降冰片烯类单体的加成聚合物、降冰片烯类单体和其他单体的加成聚合物和这些聚合物的加氢产物等。它们中，降冰片烯类单体的聚合物或共聚物的加氢产物因为透明性优良而特别适合使用。

本发明中，具有连接光学各向异性体和起偏镜的结构，光学各向异性体兼作起偏镜的保护膜时，光学各向异性体和起偏镜可以通过粘接剂、粘合剂等粘合手段贴合。作为粘接剂或粘合剂，例如，可以列举，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合剂。它们中，丙烯酸类粘接剂或粘合剂因为耐热性和透明性良好能适合地使用。光学各向异性体和起偏镜的叠层方法没有特别限制，例如可以将光学各向异性体和起偏镜分别切出一定大小，进行叠层，或者用卷轴（roll-to-roll）叠层长带状的光学各向异性体和起偏镜。

为了评价本发明中使用的出射侧偏振片的观察侧的表面耐擦伤性而进

行的钢丝棉试验是在钢丝棉#0000 上施加 0.025MPa 的负重状态下,反复擦拭 10 次出射侧起偏镜的保护膜表面,然后目视观察表面状态的变化。钢丝棉试验前后的反射率的变动是在实验前后在面内任意不同的 5 个位置测定 5 次,由其算术平均值计算出。钢丝棉实验前后的反射率变化优选为 10% 以下,更优选为 8% 以下。反射率的变化超过 10% 时,有时画面发生模糊、眩目。钢丝棉实验前后的反射率的变动由下式求出。 R^b 是钢丝棉实验前的反射率, R^a 是钢丝棉实验后的反射率。

$$\Delta R = (R^b - R^a) / R^b \times 100 (\%)$$

本发明的液晶显示装置中,例如在适宜的位置上配置 1 层或 2 层以上的棱柱阵列片 (prism array sheet)、透镜阵列片、光扩散板、背灯 (back light)、提高亮度的膜等适宜的元件。本发明的液晶显示装置中,可以使用冷阴极管、水银平面灯、发光二极管、电致发光元件 (electroluminescence device) 作为背灯。

实施例

下面列举实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限制。

在实施例中,作为液晶单元使用厚度为 $2.74 \mu\text{m}$ 、介电各向异性为正的、波长 550nm 的双折射率 $\Delta n = 0.09884$, 预倾斜角 (pretilt angle) 为 0 度的面内转换模式的液晶单元。

并且,在实施例和比较例中,测定和评价通过下述方法进行。

(1) 厚度

在环氧树脂中包埋光学叠层体后,使用切片机 (microtome) [大和光机工业公司制造, RUB - 2100] 切成 $0.05 \mu\text{m}$ 厚的薄片,使用扫描式电子显微镜观察断面,进行测定。对叠层体的各层都进行测定。

(2) 主折射率

在温度 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ 的条件下,使用自动双折射计 [王子计测器公司制造, KOBRA - 21], 求出波长 550nm 下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 , 面内垂直于滞相轴方向的折射率 n_y , 厚度方向的折射率 n_z 。

(3) 光学叠层体 (O) 的延迟

在温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ 的条件下，使用高速分光椭圆偏振计 [J.A.Woollam 公司制造，M-2000U]，测定波长 550nm 的光从正面垂直入射时的延迟 R_0 和与法线构成 40 度角入射时的延迟 R_{40} 。以 40 度角度入射时的延迟 R_{40} 在 α 方向和 β 方向 2 个方向中测定， α 方向是光线以光学叠层体(O) 的滞相轴作为旋转轴的极角存在于 Y-Z 面内的方向， β 方向是光线以光学叠层体(O) 的超前相轴 (fast axis) 作为旋转轴的极角存在于 X-Z 面内的方向。

(4) 视场角特性

使显示器显示黑色，通过目视从正面方向和极角 80 度以内的斜方向观察显示特性，分下面两个等级来评价。

A: 良好且均匀

B: 不良

(5) 对比度

在液晶单元上施加 55Hz 的矩形波电压 (白色显示 6V，黑色显示 0V)，在 500 勒克司的环境下测定的白色显示时的光线透过率和黑色显示时的光线透过率之比 (白色/黑色) 作为对比度。

(6) 反射率

使用分光光度计 [日本分光公司制造，紫外可见近红外分光光度计，V-570]，在入射角 5 度下测定反射光谱，求出波长 550nm 下的反射率。

(7) 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 $60 \pm 5\%$ 的条件下，使用高速分光椭圆偏振计 [J.A.Woollam 公司制造，M-2000U]，根据在入射角度分别为 55、60、65 度下测定时的波长区域 400~1000nm 的光谱计算得出。

(8) 耐损伤性

在钢丝棉 #0000 上施加负重 0.025MPa 的状态下来回摩擦表面 10 次，目视观察试验后的表面状态，分下面 2 个等级来评价。

A: 没有发现损伤

B: 发现损伤

(9) 可见性 (visibility)

目视观察显示黑色时的面板，分下面 3 个等级来评价。

A: 没有发现眩光或反射

AB: 发现少量眩光或反射

B: 发现眩光或反射

(10) 宽带域性

将液晶显示面板设置在亮度为 100 勒克司环境下, 目视观察发射颜色, 分下面两个等级来评价。

A: 反射颜色是黑色

B: 反射颜色是蓝色

(11) 重均分子量

使用凝胶渗透色谱仪[东曹公司制造, HLC8020], 以标准聚苯乙烯作为标准曲线, 以换算值进行测定。

制造例 1 (光学各向异性体膜 A1 的制备)

通过挤成型出成型得到未拉伸叠层体, 该叠层体具有: 由降冰片烯类聚合物[日本ゼオン公司制造, ゼオノア 1020, 玻璃化转变温度 105℃]制成的[1]层、由苯乙烯-马来酸酐共聚物[玻璃化转变温度 130℃、低聚物含量 3 重量%]制成的[2]层和由改性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物[维卡软化点 80℃]制成的[3]层, 并且, 其构成为[1]层(33 μm) - [3]层(8 μm) - [2]层(65 μm) - [3]层(8 μm) - [1]层(33 μm)。在温度 135℃、拉伸倍率 1.5 倍、拉伸速度 12%/分钟 的条件下使用拉幅机将获得的未拉伸叠层体横向单向拉伸, 获得滞相轴位于膜长方向上的长带形光学各向异性体膜 A1。

获得的光学各向异性体膜 A1 的特性是主折射率 $n_x = 1.57024$, $n_y = 1.56927$, $n_z = 1.57048$, 厚度 $d = 98 \mu\text{m}$ 。

制造例 2 (光学各向异性体膜 B1 的制备)

通过共挤出成型得到未拉伸叠层体, 该叠层体具有: 由降冰片烯类聚合物[日本ゼオン公司制造, ゼオノア 1020, 玻璃化转变温度 105℃]制成的[1]层、由苯乙烯-马来酸酐共聚物[玻璃化转变温度 130℃、低聚物含量 3 重量%]制成的[2]层和由改性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物[维卡软化点 55℃]制成的[3]层, 其结构是[1]层(38 μm) - [3]层(10 μm) - [2]层(76 μm) - [3]层(10 μm) - [1]层(38 μm)。在温度 134℃、拉伸倍率 1.7 倍、拉伸速度 12%/分钟 的条件下使用拉幅机将获得的未拉伸叠层体横向单向拉伸, 获得滞相轴位于膜长方向上的长带形光学各向异性体膜 B1。

获得的光学各向异性体膜 B1 的主折射率 $n_x = 1.57041$, $n_y = 1.56878$, n_z

= 1.57082, 厚度 $d = 101 \mu\text{m}$ 。

制造例 3 (光学各向异性体膜 C1 的制备)

在甲醇和丙酮的混合溶剂 (体积比 50:50) 中溶解具有化学式[22]表示的结构的改性聚乙烯醇, 制备浓度为 5 重量% 的溶液。使用棒涂器在纵 40cm、横 30cm 的光学各向同性透明玻璃基板上以厚度约 $1 \mu\text{m}$ 涂布该溶液, 在 60°C 的热风下干燥 2 分钟, 摩擦处理其表面, 形成垂直取向膜。

在形成的垂直取向膜上涂布包含 32.6 重量% 的具有化学式[23]表示结构的盘型液晶、0.7 重量% 的纤维素乙酸酯丁酸酯、3.2 重量% 的改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.4 重量% 的增感剂、1.1 重量% 的光聚合引发剂和 62.0 重量% 的甲乙酮的涂布液, 使盘型液晶均匀取向。接着, 用 $500\text{W}/\text{cm}^2$ 照度的水银灯照射 1 秒钟的紫外线, 使之聚合, 得到光学各向异性体膜 C1。盘型液晶分子均匀取向, 并在光学各向同性透明玻璃基板的横方向上具有滞相轴。

获得的光学各向异性体膜 C1 的主折射率 $n_x = 1.63353$, $n_y = 1.53293$, $n_z = 1.63353$, 盘型液晶层厚度 $d = 4 \mu\text{m}$ 。

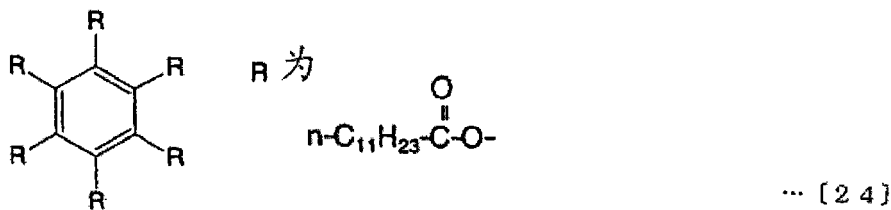
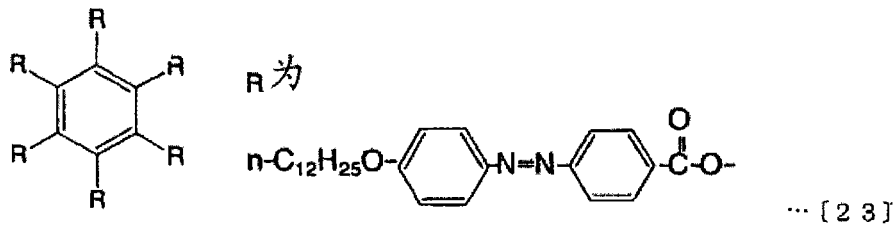
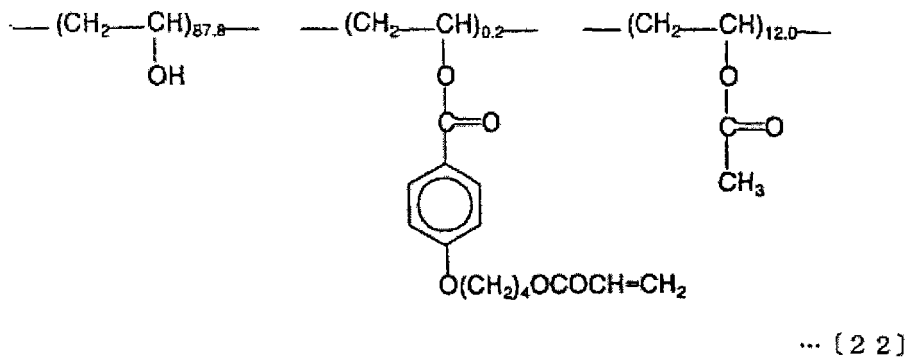
制造例 4 (光学各向异性体膜 D1 的制备)

通过共挤出得到由降冰片烯类聚合物[日本ゼオン公司制造, ゼオノア 1420R, 玻璃化转变温度 136°C]制成的厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的长带形未拉伸膜。

在甲醇和丙酮的混合溶剂 (体积比 50:50) 中溶解具有化学式[22]表示的结构的改性聚乙烯醇, 制备浓度为 5 重量% 的溶液。在上述未拉伸膜上以厚度约 $1 \mu\text{m}$ 涂布该溶液, 在 60°C 的热风下干燥 2 分钟, 摩擦处理其表面, 形成垂直取向膜。

在形成的垂直取向膜上涂布包含 22.3 重量% 的具有化学式[24]表示结构的盘型液晶、0.7 重量% 的纤维素乙酸酯丁酸酯、3.2 重量% 的改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.4 重量% 的增感剂、1.1 重量% 的光聚合引发剂和 72.3 重量% 的甲乙酮的涂布液, 使盘型液晶均匀取向。接着, 用 $500\text{W}/\text{cm}^2$ 照度的水银灯照射 1 秒钟紫外线, 使之聚合, 获得光学各向异性体膜 D1。盘型液晶分子是在光学各向异性体膜 D1 上均匀取向, 并在长度方向上具有滞相轴。

获得的光学各向异性体膜 D1 的主折射率 $n_x = 1.60497$, $n_y = 1.59006$, $n_z = 1.60497$, 盘型液晶层厚度 $d = 4 \mu\text{m}$ 。



制造例 5 (光学各向异性体膜 E1 的制备)

在 10 重量份的苯乙烯-丁二烯 (重量比 20:80) 上接枝共聚 90 重量份的苯乙烯-丙烯腈- α -甲基苯乙烯 (重量比 60:20:20) 混合物, 获得 170 重量份苯乙烯类聚合物, 并将该聚合物溶解在 830 重量份的二氯甲烷中。在玻璃板上流延该溶液使得干燥膜厚为 96 μm , 在 45 $^\circ\text{C}$ 的热风下干燥 20 分钟后, 从玻璃板上剥离获得的膜, 拉设在框架上, 在 70 $^\circ\text{C}$ 下干燥 1 小时, 再在 110 $^\circ\text{C}$ 下干燥 15 小时。接着, 在温度 115 $^\circ\text{C}$ 、拉伸倍率为 1.9 倍的条件下, 使用拉伸试验机 (STROGRAPH) 进行纵向单向拉伸, 获得光学各向异性体膜 C1。

获得的光学各向异性体膜 C1 的主折射率 $n_x = 1.55058$, $n_y = 1.54884$, $n_z = 1.55058$, 厚度 $d = 70 \mu\text{m}$ 。

制造例 6 (硬涂层形成用组合物 H1 的制备)

用均化器(homogenizer)混合 30 重量份的 6 官能聚氨酯丙烯酸酯低聚物 [新中村化学工业公司制造, NK OLIGO U-6HA]、40 重量份丙烯酸丁酯、30 重量份甲基丙烯酸异冰片酯 [新中村化学工业公司制造, NK 酯 IB] 和 10

重量份 2,2-二苯基乙烷-1-酮,以五氧化锑微粒的重量占硬涂层形成用涂布液总固体成分的 50 重量%的比例混合五氧化锑微粒(平均粒径为 20nm,羟基以 1:1 的比例出现在烧绿石结构表面上的锑原子结合)的 40 重量%甲基异丁基酮溶液,制备硬涂层形成用组合物 H1。

制造例 7 (低折射率层形成用组合物 L1 的制备)

在 166.4 重量份的四乙氧基硅烷中加入 392.6 重量份的甲醇,再加入 11.7 重量份的十七氟癸基三乙氧基硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和 29.3 重量份的 0.005 摩尔/升的盐酸 (“ H_2O ” / “OR” = 0.5),使用分散器充分混合,获得混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 2 小时,获得作为基体形成材料的重均分子量调节到 830 的氟/聚硅氧烷共聚水解产物 (B) (换算成缩合化合物的固体成分为 10 重量%)。

接着,在氟/聚硅氧烷共聚水解产物 (B) 中加入作为中空二氧化硅微粒的中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶[触媒化成工业公司制造,平均一次粒径约为 60nm,外壳厚度约为 10nm,固体成分为 20 重量%],以固体成分为基准的重量比为 50/50 的比例混合中空二氧化硅微粒/共聚水解产物 (B) (换算成缩合化合物),接着,用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(按照稀释后的溶液总量中的 5 重量%为醋酸丁酯,总量中的 2 重量%为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液)稀释,使总固体成分成为 1 重量%,再添加用醋酸乙酯以固体成分为 1 重量%的比例稀释二甲基聚硅氧烷二醇 ($n=40$) 获得的溶液,并使二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分相对于中空二氧化硅微粒和共聚水解产物 (B) (换算成缩合化合物) 的固体成分之和为 2 重量%的比例,由此制备低折射率层形成用组合物 L1。

制造例 8 (低折射率层形成用组合物 L2 的制备)

在 208 重量份的四乙氧基硅烷中加入 356 重量份的甲醇,再加入 36 重量份的 0.005 摩尔/升的盐酸 (“ H_2O ” / “OR” = 0.5),使用分散器充分混合,获得混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 2 小时,获得作为基体形成材料的重均分子量调节到 850 的聚硅氧烷水解产物 (A) (换算成缩合化合物的固体成分为 10 重量%)。

接着,在聚硅氧烷水解产物 (A) 中加入作为中空二氧化硅微粒的中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶[触媒化成工业公司制造,平均一次粒径约为 60nm,外壳厚度约为 10nm,固体成分为 20 重量%],以固体成分为基准的

重量比为 60/40 的比例混合中空二氧化硅微粒/水解产物(A) (换算成缩合化合物), 接着, 用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(按照稀释后的溶液总量中的 5 重量%为醋酸丁酯, 总量中的 2 重量%为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液) 稀释使总固体成分成为 1 重量%, 再添加用醋酸乙酯稀释二甲基聚硅氧烷二醇 ($n=250$) 并使固体成分成为 1 重量%的溶液, 并使二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分相对于中空二氧化硅微粒和水解产物(A) (换算成缩合化合物) 的固体成分之和为 2 重量%, 由此, 制备低折射率层形成用组合物 L2。

制造例 9 (低折射率层形成用组合物 L3 的制备)

在 166.4 重量份的四乙氧基硅烷中加入 493.1 重量份的甲醇, 再加入 30.1 重量份的 0.005 摩尔/升的盐酸 (“H₂O” / “OR” = 0.5), 使用分散器充分混合, 获得混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 2 小时, 获得重均分子量调节到 850 的聚硅氧烷水解产物 (A)。接着加入 30.4 重量份作为 (C) 成分的 (H₃CO)₃SiCH₂CH₂(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, 将该混合液在 25℃ 恒温槽中搅拌 1 小时, 获得基体形成材料 (换算成缩合化合物的固体成分为 10 重量%)。

接着, 在聚硅氧烷水解产物 (A) 中加入作为中空二氧化硅微粒的中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶[触媒化成工业公司制造, 平均一次粒径约为 60nm, 外壳厚度约为 10nm, 固体成分为 20 重量%], 以固体成分为基准的重量比为 40/60 的比例混合中空二氧化硅微粒/基体形成材料 (换算成缩合化合物), 接着, 用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液 (按照稀释后的溶液总量中的 5 重量%为醋酸丁酯, 总量中的 2 重量%为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液) 稀释使总固体成分成为 1 重量%, 再添加用醋酸乙酯稀释二甲基聚硅氧烷二醇 ($n=40$) 并使固体成分成为 1 重量%的溶液, 并使二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分相对于中空二氧化硅微粒和基体形成材料 (换算成缩合化合物) 的固体成分之和为 2 重量%, 由此, 制备低折射率层形成用组合物 L3。

制造例 10 (低折射率层形成用组合物 L4 的制备)

在 208 重量份的四乙氧基硅烷中加入 356 重量份的甲醇, 再加入 36 重量份的 0.005 摩尔/升的盐酸 (“H₂O” / “OR” = 0.5), 使用分散器将其充分混合, 获得混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 1 小时, 获得作为基体形成材料的重均分子量调节到 780 的聚硅氧烷水解产物 (A)。

接着，在聚硅氧烷水解产物（A）中加入作为中空二氧化硅微粒的中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶[触媒化成工业公司制造，平均一次粒径约为60nm，外壳厚度约为10nm，固体成分为20重量%]，以固体成分为基准的重量比为50/50的比例混合中空二氧化硅微粒/聚硅氧烷水解产物（换算成缩合化合物），再在25℃的恒温槽中搅拌2小时，获得重均分子量调节到980的再水解产物（换算成缩合化合物的固体成分为10重量%）。

另一方面，在104重量份的四乙氧基硅烷中加入439.8重量份的甲醇，在加入36.6重量份的十七氟癸基三乙氧基硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和19.6重量份的0.005摩尔/升的盐酸（“ H_2O ” / “OR” = 0.5），使用分散器将其充分混合，获得混合液。在25℃恒温槽中搅拌该混合液2小时，获得重均分子量调节到850的氟/聚硅氧烷共聚水解产物（B）（换算成缩合化合物的固体成分为10重量%）。

将再水解产物（包含中空二氧化硅微粒）和共聚水解产物（B）以固体成分为基准的80/20的比例混合，接着，用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液（按照稀释后的溶液总量中的5重量%为醋酸丁酯，总量中的2重量%为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液）稀释并以总固体成分成为1重量%，由此制备低折射率层形成用组合物L4。

制造例 11（低折射率层形成用组合物 L5 的制备）

在166.4重量份的四乙氧基硅烷中加入493.1重量份的甲醇，再加入30.1重量份的0.005摩尔/升的盐酸（“ H_2O ” / “OR” = 0.5），使用分散器将其充分混合，获得混合液。在25℃恒温槽中搅拌该混合液2小时，获得重均分子量调节到850的聚硅氧烷水解产物（A）。接着加入30.4重量份作为（C）成分的 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，将该混合液在25℃恒温槽中搅拌1小时，获得基体形成材料（换算成缩合化合物的固体成分为10重量%）。

另一方面，分别以重量比470:812:248:6的比例混合四甲氧基硅烷、甲醇、水和28重量%的氨水，制备溶液，搅拌该溶液1分钟后，相对于100重量份溶液添加20重量份的六甲基二硅氨烷，搅拌，再用异丙醇稀释到2体积倍，在凝胶化前停止聚合，并使之稳定化，制备分散了多孔二氧化硅粒子（平均粒径：50nm）的有机二氧化硅溶胶。

接着，在聚硅氧烷水解产物（A）中加入作为中空二氧化硅微粒的中空

二氧化硅的异丙醇分散溶胶[触媒化成工业公司制造, 平均一次粒径约为60nm, 外壳厚度约为10nm, 固体成分为20重量%], 以固体成分为基准的重量比为30/10/60的比例混合中空二氧化硅微粒/多孔粒子/基体形成材料(换算成缩合化合物), 接着, 用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(按照稀释后的溶液总量中的5重量%为醋酸丁酯, 总量中的2重量%为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液)稀释使总固体成分成为1重量%, 再添加用醋酸乙酯稀释二甲基聚硅氧烷二醇($n \approx 250$)并使固体成分成为1重量%的溶液, 并使二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分相对于中空二氧化硅微粒和基体形成材料(换算成缩合化合物)的固体成分之和为2重量%, 由此, 制备低折射率层形成用组合物L5。

制造例12(低折射率层形成用组合物L6的制备)

在156重量份的四乙氧基硅烷中加入402.7重量份的甲醇, 再加入13.7重量份的十七氟癸基三乙氧基硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和27.6重量份的0.005摩尔/升的盐酸(“ H_2O ” / “OR” = 0.5), 使用分散器将其充分混合, 获得混合液。在25℃恒温槽中搅拌该混合液2小时, 获得作为基体形成材料的重均分子量调节到830的氟/聚硅氧烷共聚水解产物(B)(换算成缩合化合物的固体成分为10重量%)。

另一方面, 在208重量份的四乙氧基硅烷中加入356重量份的甲醇, 再加入126重量份的水和18重量份的0.01摩尔/升的盐酸(“ H_2O ” / “OR” = 2.0), 使用分散器将其充分混合, 获得混合液。在60℃恒温槽中搅拌该混合液20小时, 将重均分子量调节到8000, 由此获得聚硅氧烷完全水解产物(换算成缩合化合物的固体成分为10重量%)。

接着, 在氟/聚硅氧烷共聚水解产物(B)中加入作为中空二氧化硅微粒的中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶[触媒化成工业公司制造, 平均一次粒径约为60nm, 外壳厚度约为10nm, 固体成分为20重量%], 以固体成分为基准的重量比50/40/10的比例混合中空二氧化硅微粒/共聚水解产物(B)/聚硅氧烷完全水解产物(换算成缩合化合物), 接着, 用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(按照稀释后的溶液总量中的5重量%为醋酸丁酯, 总量中的2重量%为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液)稀释使总固体成分成为1重量%, 再添加用醋酸乙酯稀释二甲基聚硅氧烷二醇($n \approx 40$)并使固体成分成为1重量%的溶液, 并使二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分相对于中空二氧化硅微

粒、共聚水解产物 (B) 和聚硅氧烷完全水解产物 (换算成缩合化合物) 的固体成分之和为 4 重量%, 由此制备低折射率层形成用组合物 L6。

制造例 13 (低折射率层形成用组合物 L7 的制备)

在 166.4 重量份的四乙氧基硅烷中加入 493.1 重量份的甲醇, 再加入 30.1 重量份的 0.005 摩尔/升的盐酸 (“H₂O” / “OR” = 0.5), 使用分散器将其充分混合, 获得混合液。在 25℃ 恒温槽中搅拌该混合液 1 小时, 获得重均分子量调节到 800 的聚硅氧烷水解产物 (A)。接着加入 30.4 重量份作为 (C) 成分的 (H₃CO)₃SiCH₂CH₂(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, 将该混合液在 25℃ 恒温槽中搅拌 1 小时, 获得重均分子量调节到 950 的基体形成材料 (换算成缩合化合物的固体成分为 10 重量%)。

接着, 在聚硅氧烷水解产物 (A) 中加入作为中空二氧化硅微粒的中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶 [触媒化成工业公司制造, 平均一次粒径约为 60nm, 外壳厚度约为 10nm, 固体成分为 20 重量%], 以固体成分为基准的重量比为 30/70 的比例混合中空二氧化硅微粒/聚硅氧烷水解产物 (A) (换算成缩合化合物), 接着, 用异丙醇/醋酸丁酯/丁基溶纤剂混合液 (按照稀释后的溶液总量中的 5 重量% 为醋酸丁酯, 总量中的 2 重量% 为丁基溶纤剂的比例预混合的溶液) 稀释使总固体成分成为 1 重量%, 再添加用醋酸乙酯稀释二甲基聚硅氧烷二醇 (n=40) 并使固体成分成为 1 重量% 的溶液, 以使二甲基聚硅氧烷二醇的固体成分相对于中空二氧化硅微粒和水解产物 (A) (换算成缩合化合物) 的固体成分之和为 2 重量%, 由此, 制备低折射率层形成用组合物 L7。

制造例 14 (起偏镜的制备)

在卡盘 (chuck) 上安装厚度为 85 μm 的 PVA 膜 [KURARAY 公司制造, 维尼纶 #8500], 拉伸 2.5 倍, 在含有 0.2g/L 碘和 60g/L 的碘化钾的水溶液中 30℃ 下浸渍 240 秒, 接着在包含 70g/L 硼酸和 30g/L 的碘化钾的水溶液中浸渍, 在该状态下单向拉伸至 6.0 倍, 保持 5 分钟。最后在室温下干燥 24 小时, 获得平均厚度为 30 μm, 偏振度为 99.993% 的起偏镜。

制造例 15 (起偏镜 P 的制备)

在三乙酰基纤维素膜 [KONICA MINOLTA 公司制造, KC8UX2M] 的一个表面上以 25mL/m² 涂布氢氧化钾的 1.5 摩尔/L 异丙醇溶液, 在 25℃ 下干燥 5 秒钟。接着, 用流水清洗 10 秒钟, 通过吹送 25℃ 的空气使膜表面干燥。

这样，只皂化三乙酰基纤维素膜的一个表面。

皂化处理过的膜表面重叠在制造例 14 中获得的起偏镜的一个面上，使用聚乙烯醇类粘接剂通过卷轴 (roll-to-roll) 法粘贴，在起偏镜的入射侧面上叠层三乙酰基纤维素膜，获得起偏镜 P。

制造例 16 (带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 的制造)

在三乙酰基纤维素膜[KONICA MINOLTA 公司制造, KC8UX2M]的一个面上以 25mL/m^2 涂布氢氧化钾的 1.5 摩尔/L 异丙醇溶液，在 25°C 下干燥 5 秒钟。接着，用流水清洗 10 秒钟，通过吹送 25°C 的空气使膜表面干燥。这样，只皂化三乙酰基纤维素膜的一个面。

在另一个面上使用高频振荡机[春日电机公司制造，高频电源 AGI-024，输出功率 0.8kW]进行电晕放电处理，获得表面张力为 0.055N/m 的两面处理基材膜。

接着，在上述基材膜的实施了电晕放电处理的表面上使用口模涂布器涂布制造例 6 获得的硬涂层形成用组合物 H1，在 80°C 的干燥炉中干燥 5 分钟，获得涂膜。然后照射紫外线 (累积照射量 300mJ/cm^2)，形成厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的硬涂层，获得叠层膜 1A。硬涂层的折射率为 1.62，铅笔硬度为 2H。

通过金属棒涂布器 (wire bar coater) 将制造例 7 获得的低折射率层形成用组合物 L1 涂布在上述叠层膜 1A 的硬涂层侧，放置 1 小时，使之干燥，将获得的涂膜在 120°C 下、氧气氛围气下热处理 10 分钟，并叠层厚度为 100nm 的低折射率层，获得带低折射率层的基材 (TAC 基材)。在制造例 14 中获得的起偏镜的一个面上重叠获得的带低折射率层的基材 (TAC 基材) 的经过皂化处理的表面，使用聚乙烯醇类粘合剂通过卷轴法粘贴，获得带低折射率层的起偏镜 (TAC 基材) 2A。

制造例 17 (带低折射率层的偏振片 (COP 基材) 的制造)

通过挤出成形得到由降冰片烯类聚合物[日本 ZEON 公司制造，ZEONOR 1420R，玻璃化转变温度 136°C]制成的厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的长带状未拉伸膜。在获得的未拉伸膜的两面上使用高频振荡机[春日电机公司制造，高频电源 AGI-024，输出功率 0.8kW]进行电晕放电处理，获得表面张力为 0.072N/m 的基材膜。

接着，在上述基材膜的一个面上使用口模涂布器涂布制造例 6 中获得的硬涂层形成用组合物 H1，在 80°C 的干燥炉中干燥 5 分钟，获得涂膜。进而，

照射紫外线（累积照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），形成厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的硬涂层，获得叠层膜 1B。硬涂层的折射率为 1.62，铅笔硬度为 H。

通过金属棒涂布器将制造例 9 获得的低折射率层形成用组合物 L3 涂布于上述叠层膜 1B 的硬涂层侧，放置 1 小时使之干燥，将获得的涂膜在 $120\ ^\circ\text{C}$ 下、氧气氛围气下热处理 10 分钟，形成厚度为 100nm 的低折射率层，获得带低折射率层的基材（COP 基材）。将获得的带低折射率层的基材（COP 基材）的未叠层低折射率层侧的表面与制造例 14 中获得的起偏镜的一个面重叠，使用丙烯酸类粘合剂通过卷轴法粘贴，获得带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2C。

实施例 1（液晶显示装置 1 的制备）

依次叠层制造例 2 中获得的光学各向异性体膜 B1、液晶单元以及制造例 1 中获得的光学各向异性体膜 A1，并使光学各向异性体膜 B1 的滞相轴和液晶单元未施加电压时的滞相轴垂直，液晶单元未施加电压时的滞相轴和光学各向异性体膜 A1 的滞相轴平行，制造光学叠层体 1。

获得的光学叠层体 1 在波长 550nm 的光垂直入射时的延迟 R_0 为 201nm ，与法线夹角为 40 度入射时的延迟 R_{40} 是， α 方向为 198nm ， β 方向为 207nm 。 R_{40}/R_0 在 α 方向是 0.99 ， β 方向是 1.03 。

接着，叠层制造例 15 中获得的起偏镜 P 和光学叠层体 1，并使起偏镜 P 的吸收轴和光学各向异性体膜 B1 的滞相轴平行，并且使未叠层保护膜的面与光学各向异性体膜 B1 接触。

再叠层制造例 16 中获得的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 和光学叠层体 1，并使带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 的吸收轴和光学各向异性体膜 A1 的滞相轴平行，并且使带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 的未叠层低折射率层的一面与光学各向异性体膜 A1 接触，由此制造液晶显示装置 1。

目视评价获得的液晶显示装置的显示特性时，从正面看时和从极角 80 度以内斜向看时显示画面均良好且均匀。评价结果示于表 1 中。

实施例 2（液晶显示装置 2 的制备）

在制造例 16 中，除了使用制造例 8 中获得的低折射率层形成用组合物 L2 来代替低折射率层形成用组合物 L1 以外，采用与制造例 16 同样的方法

获得带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2B。

接着，使用该带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2B 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A，此外采用与实施例 1 同样的方法，制造液晶显示装置 2。获得的液晶显示装置 2 的评价结果示于表 2 中。

实施例 3（液晶显示装置 3 的制造）

除了使用制造例 17 中获得的带低折射率层的偏振片（COP 基材）2C 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 以外，采用与实施例 1 同样的方法，得到液晶显示装置 3。获得的液晶显示装置 3 的评价结果示于表 1 中。

实施例 4（液晶显示装置 4 的制造）

在制造例 16 中，除了使用制造例 10 中获得的低折射率层形成用组合物 L4 代替低折射率层形成用组合物 L1 以外，采用与制造例 16 同样的方法获得带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2D。

接着，使用该带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2D 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A，此外，采用与实施例 1 同样的方法，制造液晶显示装置 4。获得的液晶显示装置 4 的评价结果示于表 1 中。

实施例 5（液晶显示装置 5 的制造）

在制造例 16 中，除了使用制造例 11 中获得的低折射率层形成用组合物 L5 代替低折射率层形成用组合物 L1 以外，采用与制造例 16 同样的方法制造带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2E。

接着，使用该带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2E 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A，此外，采用与实施例 1 同样的方法，制造液晶显示装置 5。获得的液晶显示装置 5 的评价结果示于表 1 中。

实施例 6（液晶显示装置 6 的制造）

在制造例 16 中，除了使用制造例 12 中获得的低折射率层形成用组合物 L6 代替低折射率层形成用组合物 L1 以外，采用与制造例 16 同样的方法获得带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2F。

接着，使用该带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2F 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A，此外，采用与实施例 1 同样的方法，制造液晶显示装置 6。获得的液晶显示装置 6 的评价结果示于表 1 中。

实施例 7（液晶显示装置 7 的制造）

依次叠层制造例 4 中获得的光学各向异性体膜 D1、制造例 3 中获得的光学各向异性体膜 C1 和液晶单元，并使光学各向异性体膜 D1 的滞相轴和光学各向异性体膜 C1 的滞相轴相垂直，光学各向异性体膜 C1 的滞相轴和液晶单元未施加电压时的滞相轴平行，由此制造光学叠层体 2。

获得的光学叠层体 2 在波长 550nm 的光垂直入射时的延迟 R_0 为 614nm，与法线夹角为 40 度入射时的延迟 R_{40} 在 α 方向是 600nm， β 方向是 633nm。 R_{40}/R_0 是 α 方向是 0.98， β 方向是 1.03。

接着，叠层制造例 15 中获得的起偏镜 P 和光学叠层体 2，并使起偏镜 P 的吸收轴和光学各向异性体膜 D1 的滞相轴平行，并且使未叠层保护膜的面与光学各向异性体膜 D1 接触。

另外，叠层制造例 16 中获得的带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2A 和光学叠层体 2，使带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2A 的吸收轴和光学各向异性体膜 C1 的滞相轴平行，并且使带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2A 的未叠层低折射率层的一面与光学各向异性体膜 C1 接触，由此制造液晶显示装置 6。获得的液晶显示装置 7 的评价结果示于表 1 中。

实施例 8 (液晶显示装置 8 的制造)

除了使用制造例 17 中获得的带低折射率层的偏振片 (COP 基材) 2C 代替实施例 7 中的带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2A 以外，采用与实施例 7 一样来制造液晶显示装置 8。获得的液晶显示装置 8 的评价结果示于表 1 中。

比较例 1 (液晶显示装置 9 的制造)

使液晶单元的未施加电压时的滞相轴和光学各向异性体膜 E1 的滞相轴垂直这样来叠层液晶单元和制造例 5 中获得的光学各向异性体膜 E1，制造光学叠层体 3。

获得的光学叠层体 3 在波长 550nm 的光垂直入射时的延迟 R_0 为 149nm，与法线夹角为 40 度入射时的延迟 R_{40} 在 α 方向是 167nm， β 方向是 129nm。 R_{40}/R_0 在 α 方向是 1.12， β 方向是 0.87。

接着，叠层制造例 15 中获得的起偏镜 P 和光学叠层体 3，使起偏镜 P 的吸收轴和液晶单元未施加电压时的滞相轴垂直，并且使未叠层保护膜的面与液晶单元接触。

进而，叠层制造例 16 中获得的带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2A

和光学叠层体 3，并使带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 的吸收轴和光学各向异性体膜 E1 的滞相轴垂直，并且使带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 的未叠层低折射率层的一面与光学各向异性体膜 E1 接触，由此制造液晶显示装置 9。

目视评价获得的液晶显示装置的显示特性，从正面看时显示良好，但是从方位角 45 度斜向看时黑色显示品质差，对比度低。获得的液晶显示装置 9 的评价结果示于表 2 中。

比较例 2（液晶显示装置 10 的制造）

依次叠层制造例 5 中获得的光学各向异性体膜 E1、液晶单元和光学各向异性体膜 E1，并使光学各向异性体膜 E1 的滞相轴和液晶单元的未施加电压时的滞相轴垂直，液晶单元未施加电压时的滞相轴和另一片光学各向异性体膜 E1 的滞相轴垂直，由此制造光学叠层体 4。

获得的光学叠层体 4 在波长 550nm 的光垂直入射时的延迟 R_0 为 27nm，与法线夹角为 40 度入射时的延迟 R_{40} 在 α 方向是 32nm， β 方向是 19nm。 R_{40}/R_0 在 α 方向是 1.19， β 方向是 0.70。

接着，叠层制造例 15 中获得的起偏镜 P 和光学叠层体 4，并使起偏镜 P 的吸收轴和光学各向异性体膜 E1 的滞相轴平行，并且使未叠层保护膜的面与光学各向异性体膜 E1 接触。

进而，叠层制造例 16 中获得的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 和光学叠层体 4，并使带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 的吸收轴和光学各向异性体膜 E1 的滞相轴垂直，并且使带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 的未叠层低折射率层的一面与光学各向异性体膜 E1 接触，由此制造液晶显示装置 10。

目视评价获得的液晶显示装置的显示特性，从正面看时显示良好，但是从方位角 45 度斜向看时黑色显示品质差，对比度低。获得的液晶显示装置 10 的评价结果示于表 2 中。

比较例 3（液晶显示装置 11 的制造）

除了使用制造例 16 中获得的叠层膜 1A 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片（TAC 基材）2A 以外，采用与实施例 1 同样的方法制造液晶显示装置 11。获得的液晶显示装置 11 的评价结果示于表 2 中。

比较例 4（液晶显示装置 12 的制造）

除了使用制造例 13 中获得的低折射率层形成用组合物 L7 代替制造例 16 中的低折射率层形成用组合物 L1 以外, 采用与制造例 16 同样的方法获得带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2G。

接着, 使用该带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2G 代替实施例 1 中的带低折射率层的偏振片 (TAC 基材) 2A, 此外, 采用与实施例 1 同样的方法, 制造液晶显示装置 12。获得的液晶显示装置 12 的评价结果示于表 2 中。

表 1-1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
$(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / \sum n_{zi}$		1.9989	1.9989	1.9989	1.9989
R ₀ (nm)		201	201	201	201
R ₄₀ (nm)	α 方向	198	198	198	198
	β 方向	207	207	207	207
R ₄₀ /R ₀	α 方向	0.99	0.99	0.99	0.99
	β 方向	1.03	1.03	1.03	1.03
折射率	硬涂层	1.62	1.62	1.62	1.62
	低折射率层	1.35	1.34	1.37	1.36
特性	视场角特性	A	A	A	A
	对比率	380	400	350	370
	反射率 (%)	0.6	0.5	0.6	0.6
	宽带域性	A	A	A	A
	可见性	A	A	A	A
	耐擦伤性	A	A	A	A

表 1-2

		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
$(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / \sum n_{zi}$		1.9989	1.9989	1.9643	1.9643
R ₀ (nm)		201	201	614	614
R ₄₀ (nm)	α 方向	198	198	600	600
	β 方向	207	207	633	633

R_{40}/R_0	α 方向	0.99	0.99	0.98	0.98
	β 方向	1.03	1.03	1.03	1.03
折射率	硬涂层	1.62	1.62	1.62	1.62
	低折射率层	1.36	1.33	1.35	1.37
特性	视场角特性	A	A	A	A
	对比率	370	420	330	300
	反射率 (%)	0.6	0.4	0.6	0.6
	宽带域性	A	A	A	A
	可见性	A	A	A	A
	耐擦伤性	A	A	A	A

表 2

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
$(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / \sum n_{zi}$		-	1.9989	1.9989	1.9989
R_0 (nm)		149	27	201	201
R_{40} (nm)	α 方向	167	32	198	198
	β 方向	129	19	207	207
R_{40}/R_0	α 方向	1.12	1.19	0.99	0.99
	β 方向	0.87	0.70	1.03	1.03
折射率	硬涂层	1.62	1.62	1.62	1.62
	低折射率层	1.35	1.35	-	1.40
特性	视场角特性	B	B	A	A
	对比率	150	150	200	250
	反射率 (%)	0.6	0.6	5.0	1.3
	宽带域性	A	A	-	A
	可见性	A	A	B	AB
	耐擦伤性	A	A	B	A

从表 1 可以看出, 在一对起偏镜之间具有满足 $(\sum n_{xi} + \sum n_{yi}) / 2 \leq \sum n_{zi}$ 的二片光学各向异性体, 并且 R_{40}/R_0 是 0.98 ~ 1.03, 靠近出射侧起偏镜观察

侧的保护膜面观察侧具有由包含中空二氧化硅微粒的聚硅氧烷固化涂膜制得的折射率为 1.33 ~ 1.37 的低折射率层的实施例 1 ~ 8 的液晶显示装置从正面看时, 以及从斜向看时显示画面良好且均匀, 视场角特性良好, 对比率大。并且, 反射率低至 0.4 ~ 0.6%, 反射色是黑色, 宽带域性良好, 没有看到眩光或反射, 可见性优良。另外, 用钢丝棉擦拭没有擦伤, 耐擦伤性也优良。

与此相反, 从表 2 可以看出, 仅带有 1 个光学各向异性体、 α 方向的 R_{40}/R_0 为 1.12、 β 方向的 R_{40}/R_0 为 0.87 的比较例 1 的液晶显示装置视场角特性不好, 对比率小。 α 方向的 R_{40}/R_0 为 1.19、 β 方向的 R_{40}/R_0 为 0.70 的比较例 2 的液晶显示装置视场角特性也不好, 对比率小。在出射侧起偏镜观察侧的保护膜表面观察侧不具有低折射率层的比较例 3 的液晶显示装置其对比率小, 反射率高, 可见性和耐擦伤性不好。低折射率层的折射率为 1.40 的比较例 4 的液晶显示装置对比率稍稍小, 发现少量的眩光和反射, 可见性稍差。

工业实用性

本发明的液晶显示装置防反射性和耐擦伤性优良, 不会降低从正面方向看的图像特性, 能防止从斜向看画面时的对比度的降低, 即使从任何方向看黑色显示品质都良好, 具有均匀且高对比度。本发明的液晶显示装置特别适合于大画面的平板显示器。

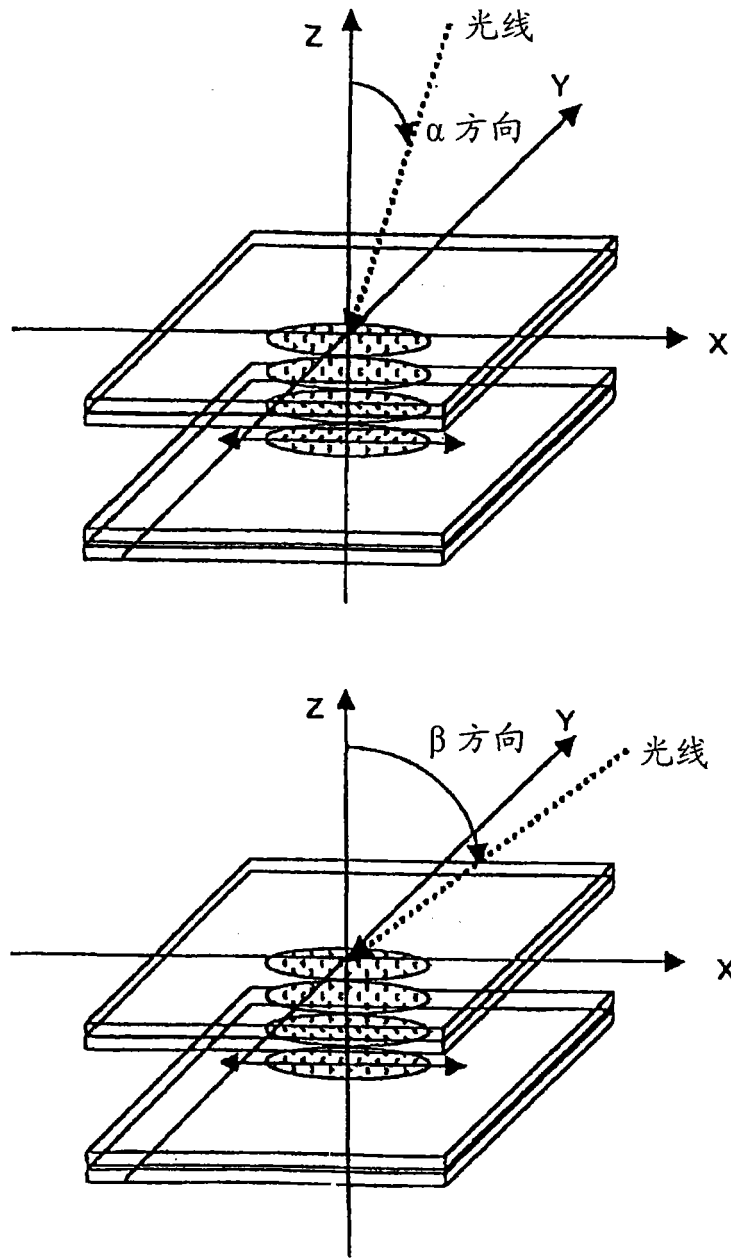


图 1

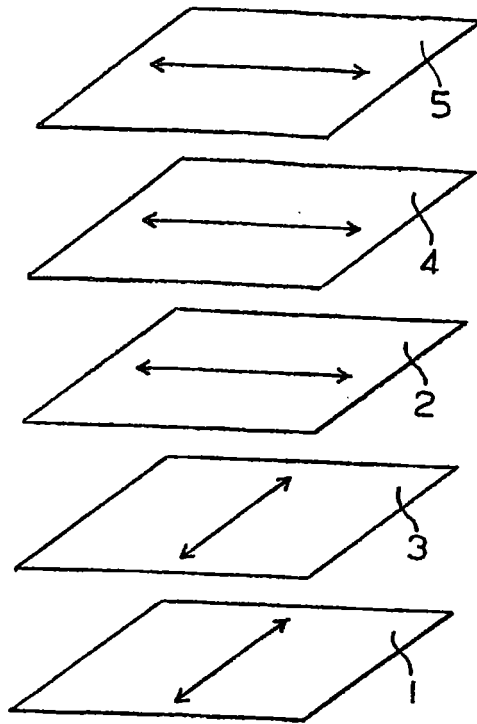


图 2

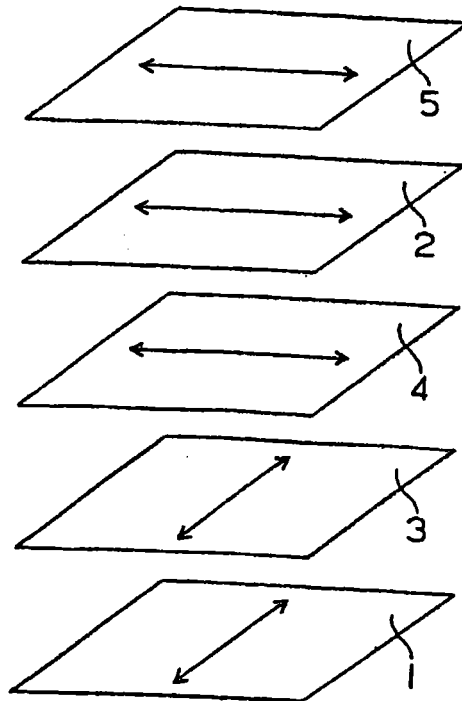


图 3

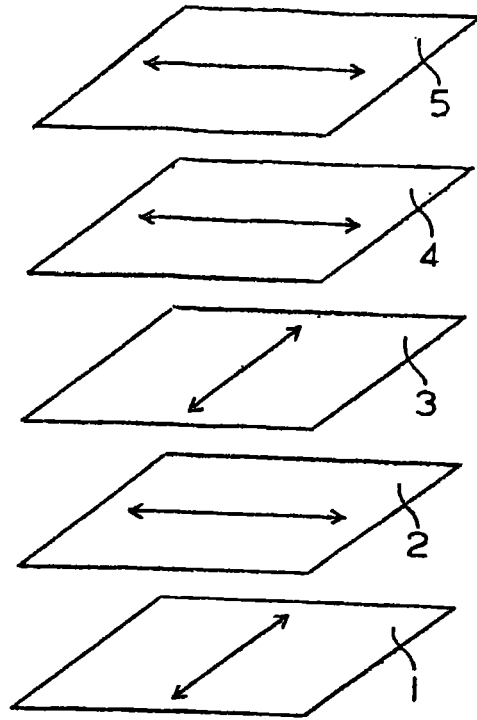


图 4

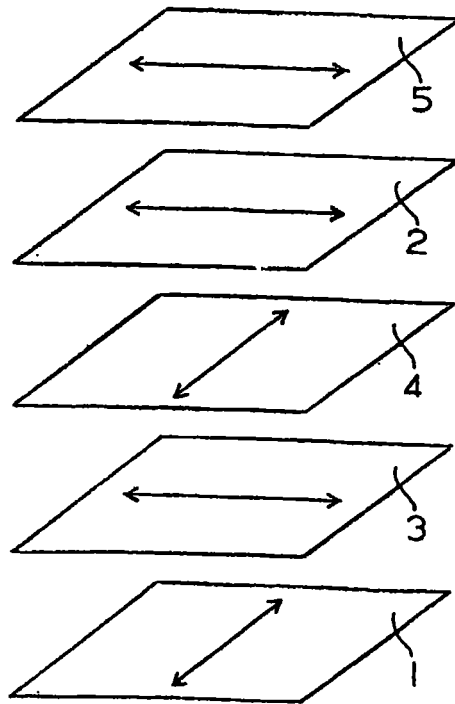


图 5

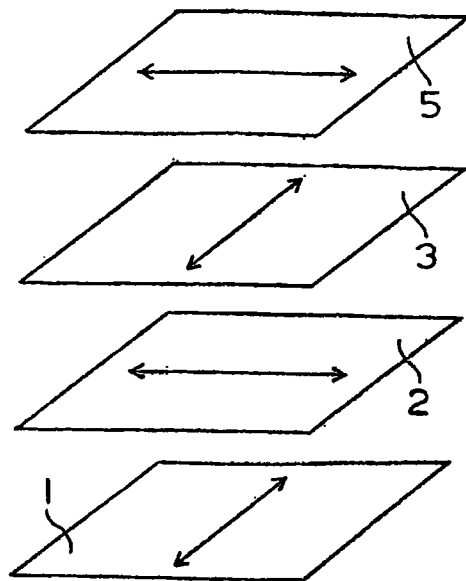


图 6

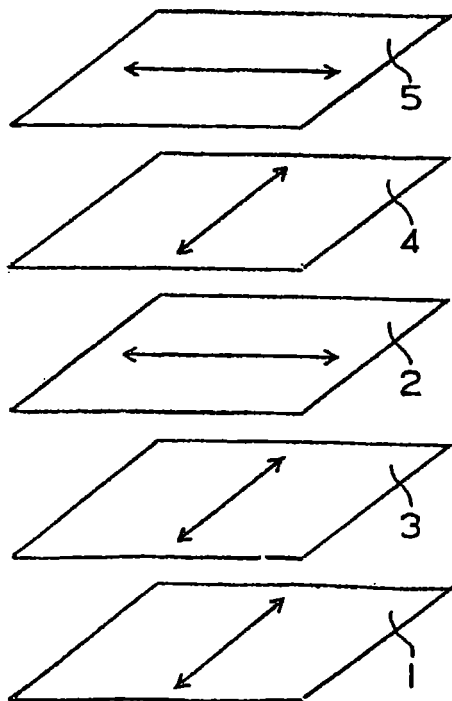


图 7

专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	CN101128769A	公开(公告)日	2008-02-20
申请号	CN200580048695.X	申请日	2005-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	松下电工株式会社 日本瑞翁株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电工株式会社 日本瑞翁株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电工株式会社 日本瑞翁株式会社		
[标]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		
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		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 G02F1/13363 G09F9/00 G09F9/35 B82Y20/00 G02B1/11 G02B1/111		
CPC分类号	G02F2413/14 G02F2413/02 G02F2201/50 G02B27/281 G02F1/133502 G02F1/13363 G02F1/134363 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/1041		
优先权	2004374923 2004-12-24 JP		
其他公开文献	CN100526950C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种面内切换模式的液晶显示装置，其包括一对偏振片和位于上述一对偏振片之间的2片以上的光学各向异性体和液晶单元，所述一对偏振片包括出射侧偏振片和入射侧起偏镜偏振片，该出射侧起偏镜包括出射侧起偏镜，该入射侧偏振片包括具有与该出射侧起偏镜的透射轴大致垂直的透射轴的入射侧起偏镜，其中，光学各向异性体的面内的2个主折射率的总和为厚度方向的主折射率总和的2倍以下，光以从法线向主轴方向倾斜40度的角度入射时的延迟R40与光垂直入射时的延迟R0之比R40/R0为0.90~1.10，出射侧起偏镜在其两面上具有保护膜，并且，在位于观察侧的保护膜面的观察侧上，设有折射率为1.37以下的低折射率层，该低折射率层包括含有中空微粒或多孔微粒的聚硅氧烷固化涂膜。本发明的液晶显示装置，耐损伤性优异，不论从任何方向看黑色显示品质均为良好，显示均匀且具有高的对比度。

