

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4857124号
(P4857124)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.	F I
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
GO2B 1/11 (2006.01)	GO2B 1/10 A

請求項の数 13 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2006-549094 (P2006-549094)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月26日(2005.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/024215
 (87) 国際公開番号 W02006/068331
 (87) 国際公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)
 審査請求日 平成20年10月31日(2008.10.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-374923 (P2004-374923)
 (32) 優先日 平成16年12月24日(2004.12.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005832
 パナソニック電気株式会社
 大阪府門真市大字門真1048番地
 (73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 100075351
 弁理士 内山 充
 (72) 発明者 山木 健之
 大阪府門真市大字門真1048番地 松下
 電気株式会社内
 (72) 発明者 横川 弘
 大阪府門真市大字門真1048番地 松下
 電気株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

出射側偏光子を含む出射側偏光板と該出射側偏光子の透過軸と略直交する透過軸を有する入射側偏光子を含む入射側偏光板から構成される一対の偏光板の間に、 k 枚(k は2以上の整数)の光学異方体及び液晶セルを有するインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置であって、 i 番目の光学異方体の面内の主屈折率を n_{xi} 、 n_{yi} (ただし、 $n_{xi} > n_{yi}$ である。)、厚さ方向の主屈折率を n_{zi} としたとき、

$$\left(\frac{n_{xi} + n_{yi}}{2} \right) / 2 < n_{zi}$$

(ただし、 \sum は $i = 1 \sim k$ の総和を表す。)

を満たし、 k 枚の光学異方体と液晶セルとを積層してなる光学積層体(O)において、波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーションを R_0 、波長550nmの光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーションを R_{40} としたとき、

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

であり、該出射側偏光板が、該出射側偏光子の両面に保護フィルムを有し、該出射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に、中空微粒子又は多孔質微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率1.37以下の低屈折率層を有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】

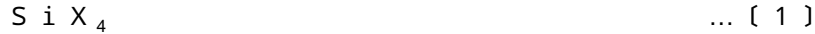
低屈折率層が、中空微粒子又は多孔質微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)

10

20

の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1に記載の液晶表示装置。

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



(ただし、式中、Xは加水分解基である。)

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

(C)撥水基を直鎖部に備えるとともに、アルコキシル基が結合したケイ素原子を分子内に2個以上有する加水分解性オルガノシラン。

10

【請求項3】

加水分解性オルガノシラン(C)の撥水基が、一般式〔2〕又は一般式〔3〕で示される構造を有する請求項2に記載の液晶表示装置。

【化1】



(ただし、式中、R¹及びR²はアルキル基であり、nは2～200の整数である。)

20



(ただし、式中、mは2～20の整数である。)

【請求項4】

低屈折率層が、中空微粒子又は多孔質微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1に記載の液晶表示装置。

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



(ただし、式中、Xは加水分解基である。)

30

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

(D)一般式〔4〕で表わされるジメチル型のシリコーンジオール。

【化2】



(ただし、式中、pは正の整数である。)

40

【請求項5】

pが、20～100である請求項4に記載の液晶表示装置。

【請求項6】

低屈折率層が、下記(A)の加水分解物と中空微粒子又は多孔質微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1に記載の液晶表示装置。

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



50

(ただし、式中、Xは加水分解基である。)

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物。

【請求項7】

低屈折率層を形成するコーティング材組成物に含まれる多孔質微粒子が、(a)アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させたのち、溶媒を除去して得られた多孔質粒子、(b)アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止することにより安定化させたオルガノシリカゾルから溶媒を除去して得られた凝集平均粒子径10~100nmの多孔質粒子、又はこれらの多孔質粒子(a)と(b)の混合物である請求項2、又は4に記載の液晶表示装置。

10

【請求項8】

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物が、一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランを、モル比〔H₂O〕/〔X〕が1.0~5.0となる量の水及び酸触媒の存在下で加水分解して得られる重量平均分子量2,000以上の部分加水分解物又は完全加水分解物である請求項2、又は4に記載の液晶表示装置。

【請求項9】

出射側偏光子の透過軸又は入射側偏光子の透過軸と、光学積層体(O)の遅相軸が略平行又は略垂直である請求項1に記載の液晶表示装置。

20

【請求項10】

光学異方体の遅相軸と電圧無印加状態の液晶セル中の液晶分子の遅相軸が、略平行又は略垂直である請求項1に記載の液晶表示装置。

【請求項11】

光学異方体の少なくとも一つが、固有複屈折が負である材料を含む層である請求項1に記載の液晶表示装置。

【請求項12】

光学異方体の少なくとも一つが、ディスコチック液晶分子若しくはライオトロピック液晶分子を含む層である請求項1に記載の液晶表示装置。

【請求項13】

光学異方体の少なくとも一つが、光異性化物質を含む層である請求項1に記載の液晶表示装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、反射防止性及び耐傷つき性に優れ、正面方向からの画像特性を低下させることなく、画面を斜め方向から見たときのコントラストの低下を防止し、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを示す液晶表示装置に関する。

【背景技術】

40

【0002】

液晶表示装置は、高画質、薄型、軽量、低消費電力などの特徴をもち、テレビジョン、パーソナルコンピューター、カーナビゲーターなどに広く用いられている。液晶表示装置は、液晶セルの上下に透過軸が直交するように2枚の偏光子を配置し、液晶セルに電圧を印加することにより液晶分子の配向を変化させて、画面に画像を表示させる。ツイステッドネマチックモードの液晶表示装置では、電圧印加時に液晶分子が垂直配向状態となり、黒表示となる構成が多い。インプレーンスイッチングモードの液晶表示装置では、電圧無印加時に液晶分子が一定の方向に配向し、電圧印加時に配向方向が45度回転して、白表示となる構成が多い。

2枚の偏光子の透過軸が上下方向と左右方向を指して直交するように配置された液晶表

50

示装置では、上下左右方向から画面を見るときは、十分なコントラストが得られる。しかし、上下左右から外れた方向から画面を斜めに見ると、透過光が複屈折を生じて光が洩れるために、十分な黒が得られず、コントラストが低下してしまう。このために、液晶表示装置に光学補償手段を加えて、画面のコントラストの低下を防止する試みがなされている。

例えば、第1偏光板、光学補償フィルム、第1基板、液晶層、第2基板、第2偏光板をこの順序で配置し、偏光板の一方が液晶層の黒表示時に液晶遅相軸に対して平行な透過軸を有し、他方が液晶層の黒表示時に液晶遅相軸に対して垂直な透過軸を有し、光学補償フィルムが有するフィルム遅相軸と偏光板の一方が有する透過軸とが形成する角度が0~2度又は88~90度であるインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置が提案されている(特許文献1)。

10

また、液晶セルと偏光板からなり、液晶の分子長軸の方向が液晶セルに付与される電圧の変化により、基板に平行な面内で変化する液晶表示装置において、液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に光学補償シートが備えられ、該光学補償シートが光学的に負の一軸性を有し、かつその光軸が該シート面に対して平行である液晶表示装置が提案されている(特許文献2)。

しかし、これらの手段によっても、どの方向から見ても均質で高いコントラストを示す液晶表示装置を得るにはまだ不十分で、さらなる改善が求められている。

【特許文献1】特開平11-305217号公報(第2-3頁)(米国特許6285430、B1)

20

【特許文献2】特開平10-54982号公報(第2-3頁)(米国特許6184957、B1)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、正面方向からの画像特性を低下させることなく、画面を斜め方向から見たときのコントラストの低下を防止し、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを示す液晶表示装置を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

30

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、出射側偏光子を含む出射側偏光板と該出射側偏光子の透過軸と略直交する透過軸を有する入射側偏光子を含む入射側偏光板から構成される一対の偏光板の間に、少なくとも2枚の光学異方体及び液晶セルを有するインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置であって、光学異方体の面内の2つの主屈折率の総和が、厚さ方向の主屈折率の総和の2倍以下であり、光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーション R_{40} と光が垂直入射したときのレターデーション R_0 の比 R_{40}/R_0 が0.90~1.10であり、出射側偏光子が、その両面に保護フィルムを有し、観察側の保護フィルム面より観察側に、中空微粒子又は多孔質微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率1.37以下の低屈折率層を有する表示装置は、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを示すことを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明は、

(1) 出射側偏光子を含む出射側偏光板と該出射側偏光子の透過軸と略直交する透過軸を有する入射側偏光子を含む入射側偏光板から構成される一対の偏光板の間に、 k 枚(k は2以上の整数)の光学異方体及び液晶セルを有するインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置であって、 i 番目の光学異方体の面内の主屈折率を n_{xi} 、 n_{yi} (ただし、 $n_{xi} > n_{yi}$ である。)、厚さ方向の主屈折率を n_{zi} としたとき、

$$\left(\frac{n_{xi} + n_{yi}}{2} \right) / n_{zi}$$

(ただし、 \sum は $i = 1 \sim k$ の総和を表す。)

を満たし、 k 枚の光学異方体と液晶セルとを積層してなる光学積層体(O)において、波長

50

550 nmの光が垂直入射したときのレターデーションを R_0 、波長550 nmの光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーションを R_{40} としたとき、

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

であり、該出射側偏光板が、該出射側偏光子の両面に保護フィルムを有し、該出射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に、中空微粒子又は多孔質微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率1.37以下の低屈折率層を有することを特徴とする液晶表示装置、

(2) 低屈折率層が、中空微粒子又は多孔質微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である(1)に記載の液晶表示装置、

10

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



(ただし、式中、Xは加水分解基である。)

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

(C)撥水基を直鎖部に備えるとともに、アルコキシル基が結合したケイ素原子を分子内に2個以上有する加水分解性オルガノシラン、

(3) 加水分解性オルガノシラン(C)の撥水基が、一般式〔2〕又は一般式〔3〕で示される構造を有する(2)に記載の液晶表示装置、

20

【化1】



(ただし、式中、 R^1 及び R^2 はアルキル基であり、 n は2~200の整数である。)



30

(ただし、式中、 m は2~20の整数である。)

(4) 低屈折率層が、中空微粒子又は多孔質微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である(1)に記載の液晶表示装置、

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



(ただし、式中、Xは加水分解基である。)

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

40

(D)一般式〔4〕で表わされるジメチル型のシリコーンジオール。

【化2】



(ただし、式中、 p は正の整数である。)

(5) p が、20~100である(4)に記載の液晶表示装置、

50

(6) 低屈折率層が、下記(A)の加水分解物と中空微粒子又は多孔質微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である(1)に記載の液晶表示装置、

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



(ただし、式中、Xは加水分解基である。)

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

(7) 低屈折率層を形成するコーティング材組成物に含まれる多孔質微粒子が、(a)アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させたのち、溶媒を除去して得られた多孔質粒子、(b)アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止することにより安定化させたオルガノシリカゾルから溶媒を除去して得られた凝集平均粒子径10~100nmの多孔質粒子、又はこれらの多孔質粒子(a)と(b)の混合物である(2)、又は(4)に記載の液晶表示装置、

(8) (A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物が、一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランを、モル比〔H₂O〕/〔X〕が1.0~5.0となる量の水及び酸触媒の存在下で加水分解して得られる重量平均分子量2,000以上の部分加水分解物又は完全加水分解物である(2)、又は(4)に記載の液晶表示装置、

(9) 出射側偏光子の透過軸又は入射側偏光子の透過軸と、光学積層体(O)の遅相軸が略平行又は略垂直である(1)に記載の液晶表示装置、

(10) 光学異方体の遅相軸と電圧無印加状態の液晶セル中の液晶分子の遅相軸が、略平行又は略垂直である(1)に記載の液晶表示装置、

(11) 光学異方体の少なくとも一つが、固有複屈折が負である材料を含む層である(1)に記載の液晶表示装置、

(12) 光学異方体の少なくとも一つが、ディスコチック液晶分子若しくはライオトロピック液晶分子を含む層である(1)に記載の液晶表示装置、及び

(13) 光学異方体の少なくとも一つが、光異性化物質を含む層である(1)に記載の液晶表示装置、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0005】

本発明の液晶表示装置は、反射防止性及び傷つき性に優れ、正面方向からの画像特性を低下させることなく、画面を斜め方向から見たときのコントラストの低下を防止し、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを有する。本発明の液晶表示装置は、大画面のフラットパネルディスプレイに特に適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の液晶表示装置は、出射側偏光子を含む出射側偏光板と前記出射側偏光子の透過軸と略直交する透過軸を有する入射側偏光子を含む入射側偏光板から構成される一対の偏光板の間に、k枚(kは2以上の整数)の光学異方体及び液晶セルを有するインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置であって、i番目の光学異方体の面内の主屈折率を n_{x_i} 、 n_{y_i} (ただし、 $n_{x_i} > n_{y_i}$ である。)、厚さ方向の主屈折率を n_{z_i} としたとき、

$$\left(\frac{n_{x_i} + n_{y_i}}{2} \right) > n_{z_i}$$

(ただし、 $\sum_{i=1}^k$ は $i = 1 \sim k$ の総和を表す。)

を満たし、k枚の光学異方体と液晶セルとを積層してなる光学積層体(O)において、波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーションを R_0 、波長550nmの光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーションを R_{40} としたとき

10

20

30

40

50

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

であり、前記出射側偏光板が、前記出射側偏光子の両面に保護フィルムを有し、前記出射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に、中空微粒子又は多孔質微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率1.37以下の低屈折率層を有することを特徴とする液晶表示装置である。

本発明において、透過軸が略垂直の位置関係にある出射側偏光子と入射側偏光子の二つの透過軸がなす角度は、角度を0～90度として表示したとき、87～90度であることが好ましく、89～90度であることがより好ましい。出射側偏光子と入射側偏光子の二つの透過軸がなす角度が87度未満であると、光が洩れて、表示画面の黒表示品位が低下するおそれがある。

10

【0007】

本発明に用いる光学異方体は、主屈折率 n_x 、 n_y 及び n_z のうちの少なくとも一つが他と異なる物質である。光学異方体の中では、一つの単色光源から出た光が一つの方向に進むとき、互いに速度の異なる二つの偏光に分かれて進み、この二つの偏光の振動方向は互いに垂直である。

本発明において、一对の偏光板の間の k 枚の光学異方体と液晶セルの配列に制限はなく、 k 枚の光学異方体に対して任意の位置に液晶セルを配置することができる。例えば、2枚の光学異方体と液晶セルを用いる場合、入射側偏光板から出射側偏光板に向けて、光学異方体-液晶セル-光学異方体、光学異方体-光学異方体-液晶セル又は液晶セル-光学異方体-光学異方体のいずれの配列とすることもできる。

20

本発明の液晶表示装置において、

$$(n_{xi} + n_{yi}) / 2 > n_{zi}$$

であると、表示画面を斜め方向から見たとき、黒表示品位が悪く、コントラストが低下するおそれがある。コントラスト(CR)とは、液晶表示装置の暗表示時の輝度を Y_{OFF} 、明表示時の輝度を Y_{ON} としたとき、 Y_{ON} / Y_{OFF} で表される値であり、コントラストが大きいほど視認性が良好である。明表示とは、液晶表示装置の表示画面が最も明るい状態であり、暗表示とは、液晶表示装置の表示画面が最も暗い状態である。極角とは、液晶表示装置の表示画面を観察する際に、正面方向から傾けて見るときの角度である。

本発明の液晶表示装置においては、 k 枚の光学異方体と液晶セルを積層した光学積層体(O)において、波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーションを R_0 、波長550nmの光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーションを R_{40} としたとき、

30

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

であり、より好ましくは、

$$0.92 < R_{40} / R_0 < 1.08$$

であり、さらに好ましくは、

$$0.95 < R_{40} / R_0 < 1.05$$

である。波長550nmの光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーション R_{40} は、図1に示す光学積層体(O)の遅相軸を回転軸とした極角で、光線がY-Z面内に存在する方向と、光学積層体(O)の進相軸を回転軸とした極角で、光線がX-Z面内に存在する方向の2方向について測定することが好ましい。 R_{40} / R_0 の値が0.90以下又は1.10以上であって、波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーション R_0 と、波長550nmの光が法線から主軸方向へ40度傾いた角度で入射したときのレターデーション R_{40} との差が大きいと、表示画面を斜め方向から見たとき、黒表示品位が悪く、コントラストが低下するおそれがある。

40

【0008】

本発明の液晶表示装置は、出射側偏光板が、前記出射側偏光子の両面に保護フィルムを有し、前記出射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に、中空微粒子又は多孔質微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率1.37以下の低屈折率層を有する。出

50

射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に、中空微粒子又は多孔質微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率1.37以下の低屈折率層を設けることにより、前記観察側の保護フィルム面における反射を防止して、液晶表示装置の視認性を向上することができる。保護フィルムは、低屈折率層以外にハードコート層を有することが好ましい。低屈折率層は、例えば、保護フィルム面に直接又はハードコート層を介して積層することができる。低屈折率層の屈折率が1.37を超えると、反射防止性能が不十分となるおそれがある。

本発明において、保護フィルムの基材は透明樹脂からなることが好ましい。透明樹脂は、厚さ1mmの成形体の全光線透過率が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。透明樹脂としては、例えば、脂環式構造を有する樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどの鎖状オレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂などを挙げることができる。これらの樹脂は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

これらの中で、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体及びこれらの水素化物などの脂環式構造を有する樹脂；セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートなどのセルロース系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂；を好適に用いることができ、透明性、低吸湿性、寸法安定性、軽量性に優れるノルボルネン系重合体、トリアセチルセルロース及びポリエチレンテレフタレートをより好適に用いることができ、ノルボルネン系重合体を特に好適に用いることができる。ノルボルネン系重合体としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体と他の単量体との開環共重合体及びそれらの水素添加物；ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体と他の単量体との付加共重合体及びそれらの水素添加物などを挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物は、透明性に優れるので、特に好適に用いることができる。

【0009】

透明樹脂は、溶媒としてシクロヘキサン又はトルエンを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、10,000~300,000であることが好ましく、15,000~250,000であることがより好ましく、20,000~200,000であることがさらに好ましい。重量平均分子量が10,000~300,000である透明樹脂は、基材の機械的強度と成形加工性が高度にバランスするので好適に用いることができる。

透明樹脂の分子量分布に特に制限はないが、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が1~10であることが好ましく、1~6であることがより好ましく、1.1~4であることがさらに好ましい。重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比が1~10である透明樹脂は、基材の機械的強度と成形加工性が良好にバランスするので好適に用いることができる。

本発明において、透明樹脂には、各種の配合剤を添加することができる。配合剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリレート系紫外線吸収剤、金属錯体系紫外線吸収剤などの紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系光安定剤などの光安定剤；染料や顔料などの着色剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールのエステル、脂肪酸アミド、無機粒子などの滑剤；トリエステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸-塩基酸エステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤などの可塑剤；多価アルコールの脂肪酸エステルなどの帯電防止剤；などを挙げることができる。

本発明に用いる保護フィルムは、上記の透明樹脂を公知の成形方法によりフィルムに形

10

20

30

40

50

成し、必要に応じて延伸することにより得ることができる。成形方法としては、フィルム中の揮発性成分の含有量や厚さむらを少なくし得る点から、溶融押出成形法が好ましい。溶融押出成形法としては、Tダイなどのダイスを用いる方法やインフレーション法などを挙げることができるが、生産性や厚さ精度に優れる点で、Tダイを用いる方法が好ましい。

【0010】

本発明においては、保護フィルムの片面又は両面に表面改質処理を施すことができる。表面改質処理を行うことにより、ハードコート層や偏光子との密着性を向上させることができる。表面改質処理としては、例えば、エネルギー線照射処理、薬品処理などを挙げることができる。

10

エネルギー線照射処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理などを挙げることができる。これらの中で、処理効率の良好なコロナ放電処理とプラズマ処理を好適に用いることができ、コロナ放電処理を特に好適に用いることができる。薬品処理としては、例えば、重クロム酸カリウム水溶液、濃硫酸などの酸化剤水溶液中に浸漬し、その後、水で洗浄する方法などを挙げることができる。

保護フィルムの基材の厚さは、5～300 μm であることが好ましく、40～200 μm であることがより好ましく、50～150 μm であることがさらに好ましい。保護フィルムの基材の厚さを5～300 μm とすることにより、表示画面の耐久性、機械的強度、耐傷つき性及び光学性能に優れた液晶表示装置を得ることができる。

ハードコート層は、表面硬度の高い層である。ハードコート層は、JIS K 5600-5-4に規定される鉛筆硬度試験で、HB以上の硬度であることが好ましく、H以上の硬度であることがより好ましい。

20

ハードコート層は、屈折率が1.50以上であることが好ましく、1.53以上であることがより好ましく、1.55以上であることがさらに好ましい。ハードコート層の屈折率が1.50以上であると、外光の映り込みなどが防止され、可視光域全体にわたるような広い波長帯域における反射防止性能に優れ、ハードコート層の上に積層する低屈折率層の設計が容易になり、耐傷つき性に優れた光学積層フィルムを得ることができる。屈折率は、例えば、分光エリプソメータを用いて測定することができる。

ハードコート層は、JIS B 0601に規定される算術平均粗さRaが35nm以下であることが好ましく、1～30nmであることがより好ましい。算術平均粗さRaを35nm以下とすることにより、アンカー効果などによって、ハードコート層と低屈折率層との密着性が高くなり、防眩性と低反射率のバランスを向上することができる。ハードコート層の平均厚さに特に制限はないが、通常は0.5～30 μm であることが好ましく、3～15 μm であることがより好ましい。算術平均粗さRaは、三次元構造解析顕微鏡〔ZYGOS社製〕を用い、一定速度で走査させて干渉縞を観測することにより測定することができる。

30

【0011】

本発明において、ハードコート層を形成する材料に特に制限はなく、例えば、シリコン系、メラミン系、エポキシ系、アクリル系、ウレタンアクリレート系などの有機ハードコート材料；二酸化ケイ素などの無機ハードコート材料；などを挙げることができる。これらの中で、ウレタンアクリレート系ハードコート材料と多官能アクリレート系ハードコート材料は、接着力が大きく、生産性に優れるので、好適に用いることができる。

40

特に好ましいハードコート材料としては、例えば、活性エネルギー線硬化型樹脂及び/又は無機酸化物粒子を含有してなるものを挙げることができる。活性エネルギー線硬化型樹脂は、分子中に重合性不飽和結合又はエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマーが、活性エネルギー線の照射により硬化する樹脂である。プレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマーを重合して硬化させるために、光重合開始剤や光重合促進剤を配合することができる。活性エネルギー線は、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合又は架橋し得るエネルギー量子を有するものであり、通常は紫外線又は電子線を用いることができる。

50

無機酸化物粒子は、ハードコート層の導電性、屈折率などを調整することのできる粒子である。屈折率を高くするための無機酸化物粒子は、屈折率が1.6以上であることが好ましく、1.6~2.3であることがより好ましい。屈折率の高い無機酸化物粒子としては、例えば、チタニア(酸化チタン)、ジルコニア(酸化ジルコニウム)、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、五酸化アンチモン、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)、アンチモンをドーブした酸化スズ(ATO)、リンをドーブした酸化錫(PTO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム(IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、フッ素をドーブした酸化スズ(FTO)などを挙げることができる。これらの中で、五酸化アンチモン、リンをドーブした酸化スズ及び酸化チタンは、屈折率が高く、導電性と透明性のバランスに優れるので、屈折率を調整するための成分として好適に用いることができる。

10

【0012】

無機酸化物粒子は、ハードコート層の透明性を低下させないために、一次粒子径が1~100nmであることが好ましく、1~50nmであることがより好ましい。無機酸化物粒子の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)などにより得られる二次電子放出のイメージ写真から目視計測することができ、あるいは、動的光散乱法や静的光散乱法などを利用する粒度分布計などにより機械計測することもできる。

無機酸化物粒子は、その表面の少なくとも一部がアニオン性の極性基を有する有機化合物又は有機金属化合物により被覆されていることが好ましい。無機酸化物粒子は、2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上の無機酸化物粒子を組み合わせることにより、複数の機能をバランスよく備えたハードコート層を形成することができる。例えば、屈折率は極めて大きい導電性の小さいルチル型酸化チタン粒子と、導電性は極めて大きい屈折率はルチル型酸化チタンよりも小さい導電性無機酸化物を組み合わせ、所定の屈折率と良好な帯電防止性能とを兼ね備えたハードコート層を形成することができる。また、無機酸化物粒子の配合量は、活性エネルギー線硬化性樹脂100重量部に対して、200~1,200重量部であることが好ましく、300~800重量部であることがより好ましい。

20

【0013】

本発明においては、無機酸化物粒子をハードコート層に均一に分散させるために、レベリング剤を含有させることができる。レベリング剤としては、フッ素系界面活性剤を好適に用いることができ、フッ化アルキル基を有するオリゴマーからなるノニオン性フッ素系界面活性剤を特に好適に用いることができる。ハードコート層には、さらに有機反応性ケイ素化合物を含有させることができる。

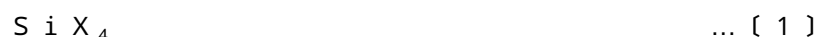
30

ハードコート層は、通常、活性エネルギー線硬化型樹脂、無機酸化物粒子及び必要に応じて配合されるフッ化アルキル基を有するオリゴマーなどを溶解または分散させた液を、透明樹脂基材上に塗工し、乾燥して塗膜を得、次いで、活性エネルギー線を照射して、硬化させることにより形成することができる。塗工法としては、例えば、ワイヤーバーコート法、ディップ法、スプレー法、スピコート法、ロールコート法、グラビアコート法などを挙げることができる。活性エネルギー線の照射強度及び照射時間に特に制限はなく、用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に応じて、照射強度、照射時間などの照射条件を設定することができる。

40

本発明の液晶表示装置においては、低屈折率層が、中空微粒子又は多孔質微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜であることが好ましい。

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



ただし、一般式〔1〕において、Xは加水分解基である。

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有

50

する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

(C)撥水基を直鎖部に備えるとともに、アルコキシル基が結合したケイ素原子を分子内に2個以上有する加水分解性オルガノシラン。

本発明において用いる(A)加水分解物は、一般式〔1〕で表される4官能加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる4官能シリコーンレジンである。一般式〔1〕で表される4官能加水分解性オルガノシランとしては、例えば、一般式〔5〕で表される4官能オルガノアルコキシシランを挙げることができる。



ただし、一般式〔5〕において、Rは1価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数1~8の1価の炭化水素基である。炭化水素基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。このような炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などを挙げることができる。

【0014】

一般式〔1〕で表される4官能加水分解性オルガノシランの加水分解基としては、アルコキシル基の他に、例えば、アセトキシ基、オキシム基(-O-N=C-R(R'))、エノキシ基(-O-C(R)=C(R')(R''))、アミノ基、アミノキシ基(-O-N(R)R')、アミド基(-N(R)-C(=O)-R')や、ハロゲンなどを挙げることができる。なお、上記の化学式において、R、R'及びR''は、それぞれ独立に水素原子又は1価の炭化水素基などである。加水分解基Xとしては、アルコキシル基を好適に用いることができる。

4官能シリコーンレジンである加水分解物(A)を調製するにあたっては、上記の4官能オルガノアルコキシシランなどの4官能加水分解性オルガノシランを完全加水分解又は部分加水分解することにより行うことができる。ここで、得られる4官能シリコーンレジンである加水分解物(A)の分子量に特に制限はないが、中空シリカ微粒子などの中空微粒子に対して、より少ない割合のマトリクス形成材料により硬化被膜の機械的強度を得るために、重量平均分子量が200~2,000であることが好ましい。重量平均分子量が200未満であると、被膜形成能が劣るおそれがある。重量平均分子量が2,000を超えると、硬化被膜の機械的強度が劣るおそれがある。

【0015】

上記のシリコーンレジン、一般式〔5〕で表されるテトラアルコキシシランを、モル比〔H₂O〕/〔OR〕が1.0以上、例えば、1.0~5.0、好ましくは1.0~3.0となる量の水の存在下、ならびに好ましくは酸又は塩基触媒存在下で、加水分解して得られる部分加水分解物及び/又は完全加水分解物を用いることができる。特に、酸触媒存在下で加水分解して得られる部分加水分解物及び/又は完全加水分解物は、2次元架橋構造を形成しやすいために、乾燥被膜の多孔度が増加する傾向がある。モル比〔H₂O〕/〔OR〕が1.0未満であると、未反応アルコキシル基の量が多くなり、被膜の屈折率を高くするなどの悪影響を及ぼすおそれがある。モル比〔H₂O〕/〔OR〕が5.0を超えると、縮合反応が極端に速く進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。加水分解は、いずれの適当な条件で実施してもよく、例えば、5~30の温度で、10分~2時間これらの材料を攪拌して混合することにより加水分解することができる。また、重量平均分子量を2,000以上にして、マトリクス自身の屈折率をより小さくするためには、得られた加水分解物を、例えば、40~100で2~10時間反応させて、所望のシリコーンレジンを得ることができる。

本発明に用いる共重合加水分解物(B)は、加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物である。加水分解性オルガノシランとしては、一般式〔1〕で表される4官能加水分解性オルガノシランを挙げることができ、4官能加水分解性オルガノシランとしては一般式〔5〕で表される4官能オルガノアルコキシシランを挙げることができる。

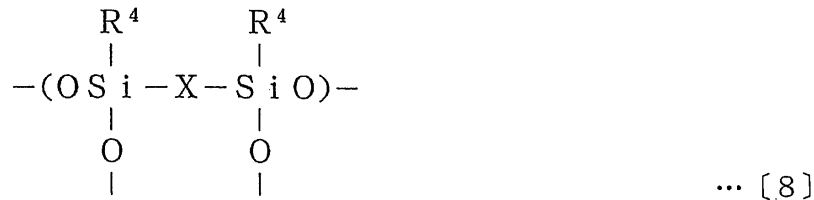
フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとしては、一般式〔6〕、一

一般式〔7〕又は一般式〔8〕で表される構成単位を有するオルガノシランを好適に用いることができる。

【化3】



10



20

ただし、一般式〔6〕～〔8〕において、 R^3 は炭素数1～16のフルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基であり、 R^4 は炭素数1～16のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、水素原子又はハロゲン原子である。また、 X は $-(\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c)-$ であり、 a は1～12の整数、 $b+c$ は $2a$ であり、 b は0～24の整数、 c は0～24の整数である。このような X としては、フルオロアルキレン基とアルキレン基とを有する基が好ましい。

30

【0016】

加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとを混合し、加水分解させて共重合することにより、共重合加水分解物(B)を得ることができる。加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランの共重合比率に特に制限はないが、縮合化合物換算の重量比率で、加水分解性オルガノシラン/フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランの比が99/1～50/50であることが好ましい。共重合加水分解物の重量平均分子量に特に制限はないが、200～5,000であることが好ましい。重量平均分子量が200未満であると、被膜形成能が劣るおそれがある。重量平均分子量が5,000を超えると、被膜強度が低下するおそれがある。

40

本発明に用いる加水分解性オルガノシラン(C)は、撥水性(疎水性)の直鎖部を備え、アルコキシル基が結合したケイ素原子を分子内に2個以上有するものであり、このシリコーンアルコキシドは直鎖部の少なくとも両末端に結合していることが好ましい。加水分解性オルガノシラン(C)において、シリコーンアルコキシドは2個以上有しておればよく、シリコーンアルコキシドの個数の上限は特に限定されない。

加水分解性オルガノシラン(C)としては、直鎖部がジアルキルシロキシ系のものと、直鎖部がフッ素系のもののいずれをも用いることができる。

ジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシラン(C)の直鎖部は、一般式〔2〕で表される構造であり、直鎖部の長さは n が2～200であることが好ましい。

50

【化4】



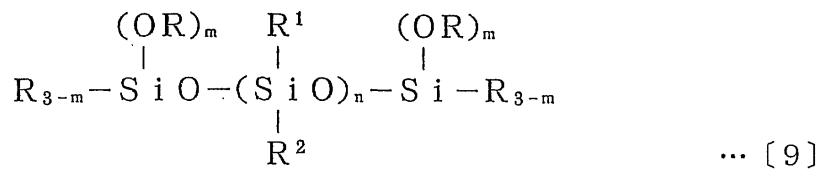
nが2未満、すなわち1であると、直鎖部の撥水性が不十分であり、加水分解性オルガノシラン(C)を含有することによる効果が十分に発現しないおそれがある。nが200を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

10

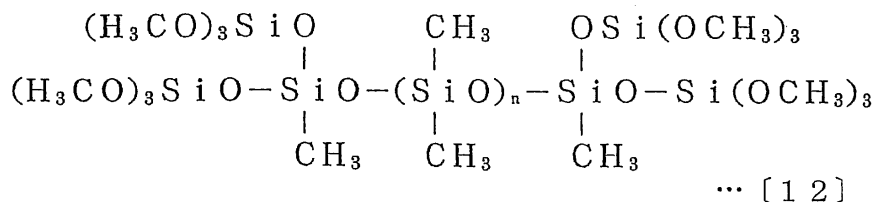
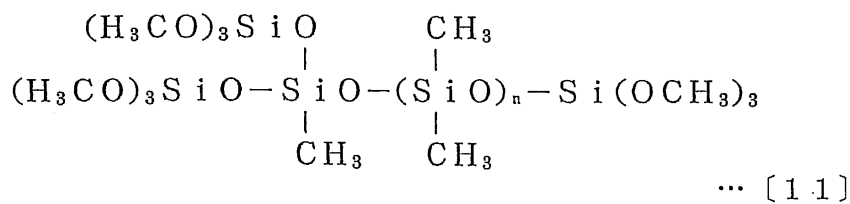
【0017】

ジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシラン(C)としては、一般式〔9〕、〔11〕、〔12〕で表される化合物等を用いることができる。

【化5】



20



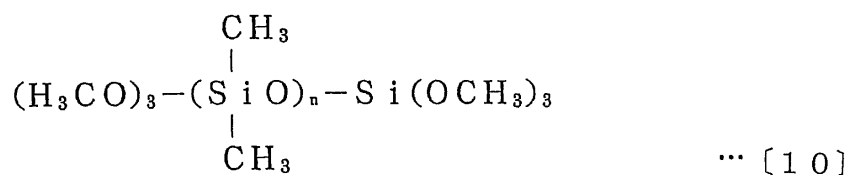
30

ただし、一般式〔9〕において、R¹及びR²はアルキル基であり、mは1～3の整数、nは2～200の整数であり、一般式〔11〕及び〔12〕においてnは2～200の整数である。

一般式〔9〕で表される化合物としては、例えば、一般式〔10〕で表される化合物を挙げることができる。

40

【化6】



フッ素系の加水分解性オルガノシラン(C)の直鎖部は、一般式〔3〕のように形成されるものであり、直鎖部の長さmは2～20であることが好ましい。

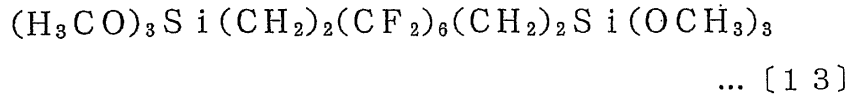


50

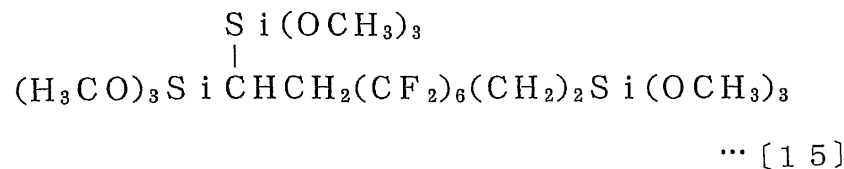
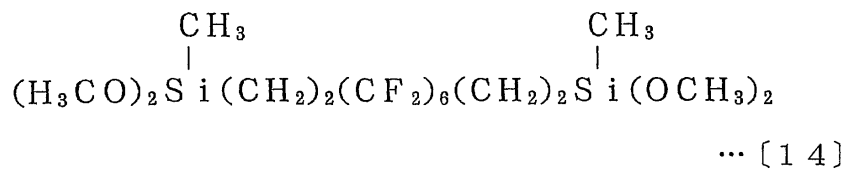
mが2未満すなわち1であると、直鎖部の撥水性が不十分であり、加水分解性オルガノシラン(C)を含有させることによる効果が十分に発現しないおそれがある。mが20を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

フッ素系の加水分解性オルガノシラン(C)としては、例えば、一般式〔13〕～〔16〕で表される化合物を挙げることができる。

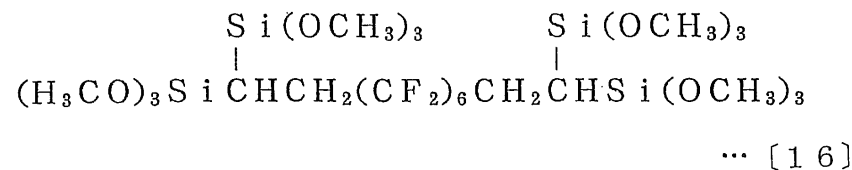
【化7】



10



20



これらの中で、一般式〔15〕や一般式〔16〕で表される化合物のように、直鎖部にアルコキシル基が結合したケイ素原子が3個以上結合したオルガノシラン(C)が特に好ましい。このようにアルコキシル基が結合したケイ素原子を3個以上有することにより、撥水性の直鎖部が被膜の表面により強固に結合し、硬化被膜の表面を撥水性にする効果を高く得ることができる。

30

【0018】

上記の加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)とを含有してマトリクス形成材料が形成される。マトリクス形成材料において、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)との配合比に特に制限はないが、縮合化合物換算の重量比で((A)と(B)の少なくとも一方)/(C)が99/1～50/50であることが好ましい。

40

本発明においては、透明樹脂基材の表面に形成した被膜を乾燥させたのち、熱処理を行うことが好ましい。熱処理によって、硬化被膜の機械的強度を向上させることができる。熱処理は、80～150で1～10分行うことが好ましい。このように低温、短時間で熱処理することができるので、高温、長時間の熱処理の場合のように、基材の種類が制限されることがない。マトリクス形成材料は、加水分解性オルガノシラン(C)を含有し、この加水分解性オルガノシラン(C)はアルコキシル基が結合した2個以上のケイ素原子が被膜の表面に配位して、撥水基がブリッジ状に被膜の表面に結合し、硬化被膜の表面を撥水性にするとともに、硬化被膜の表面の緻密化が進んで多孔質の空孔を小さくすることができる。したがって、低温で熱処理を行っても、硬化被膜の内部に水などが浸入することを抑制することができ、水分の浸入により膜屈折率が上昇して反射防止性能が低下することを

50

防ぐことができる。

本発明の液晶表示装置においては、低屈折率層が、中空微粒子又は多孔質微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜であることが好ましい。

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



ただし、一般式〔1〕において、Xは加水分解基である。

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物、

(D)一般式〔4〕で表わされるジメチル型のシリコーンジオール、
【化8】



ただし、一般式〔4〕において、pは20～100の整数である。

【0019】

加水分解性オルガノシランの加水分解物(A)と、加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物(B)は、先記したものと同一である。

コーティング材組成物に、マトリクス形成材料の一部としてシリコーンジオール(D)を含有させることにより、硬化被膜の表面摩擦抵抗を小さくし、硬化被膜の表面への引っ掛かりを低減して傷が入りがたくし、耐傷つき性を向上することができる。本発明に用いるジメチル型シリコーンジオールは、被膜を形成した際には被膜の表面に局在し、被膜の透明性を損なわない。また、ジメチル型シリコーンジオールは、マトリクス形成材料との相溶性に優れ、しかもマトリクス形成材料のシラノール基と反応性を有するために、マトリクスの一部として硬化被膜の表面に固定され、両末端ともにメチル基であるシリコーンオイルを混入した場合のように、硬化被膜の表面を拭くと除去されてしまうことがなく、長期にわたって硬化被膜の表面摩擦抵抗を小さくして、耐傷つき性を長期間維持することができる。

本発明に用いるシリコーンジオール(D)は、一般式〔4〕で表されるジメチル型のシリコーンジオールである。一般式〔4〕において、ジメチルシロキサンの繰り返し数pは、20～100であることが好ましい。pが20未満であると、摩擦抵抗の低減効果が十分に発現しないおそれがある。pが100を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなり、硬化被膜の透明性が低下し、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。マトリクス材料は、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、シリコーンジオール(D)を含有する。シリコーンジオール(D)の含有量は、コーティング材組成物の全固形分に対して1～10重量%であることが好ましい。

【0020】

本発明の液晶表示装置は、低屈折率層が、下記(A)の加水分解物と中空微粒子又は多孔質微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜であることが好ましい。

(A)一般式〔1〕で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物、



ただし、一般式〔1〕において、Xは加水分解基である。

(B)一般式〔1〕で表される加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物。

加水分解性オルガノシランの加水分解物(A)と、加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物(B)は、先記したものと同一である。

加水分解性オルガノシランを加水分解して加水分解物(A)を調製するにあたって、本発明においては、中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した状態で加水分解物(A)をさらに加水分解することができ、加水分解物(A)を中空微粒子又は多孔質微粒子と混合した状態の再加水分解物とすることができる。この再加水分解物において、加水分解物(A)は、加水分解の際に中空微粒子又は多孔質微粒子の表面と反応し、中空微粒子又は多孔質微粒子に加水分解物(A)が化学的に結合した状態となり、中空微粒子又は多孔質微粒子に対する加水分解物(A)の親和性を高めることができる。中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した状態での加水分解は、20～30で行うことが好ましい。反応温度が20未満であると、反応が進まず、親和性を高める効果が不十分となるおそれがある。反応温度が30を超えると、反応が速く進みすぎて一定の分子量の確保が困難になるとともに、分子量が大きくなりすぎて膜強度が低下するおそれがある。

【0021】

なお、このように加水分解性オルガノシランを加水分解して加水分解物(A)を調製したのちに、中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した状態で加水分解物(A)をさらに加水分解して再加水分解物を得る他に、中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した状態で加水分解性オルガノシランを加水分解することにより加水分解物(A)を調製すると同時に、中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した状態の再加水分解物を得ることもできる。

上記の中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した再加水分解物と、共重合加水分解物(B)を混合することにより、加水分解物(A)からなる再加水分解物と共重合加水分解物(B)との混合物をマトリクス形成材料とし、中空微粒子又は多孔質微粒子をフィラーとして含有するコーティング材組成物を得ることができる。加水分解物(A)からなる中空微粒子又は多孔質微粒子を含む再加水分解物と、共重合加水分解物(B)との重量比は、50/50～99/1であることが好ましい。共重合加水分解物(B)の比率が1重量%未満であると、撥水、撥油性や防汚性が十分に発現しないおそれがある。共重合加水分解物(B)の比率が50重量%を超えると、共重合加水分解物(B)が再加水分解物の上に浮き上がる作用が顕著に現れなくなり、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)を単に混合したコーティング材組成物との差がなくなるおそれがある。

本発明においては、中空微粒子又は多孔質微粒子を混合した状態で加水分解物(A)を加水分解することにより、中空微粒子又は多孔質微粒子に対する加水分解物(A)の親和性を高め、その後に共重合加水分解物(B)を混合してコーティング材組成物を調製することが好ましい。コーティング材組成物を基材の表面に塗布して被膜を形成するにあたって、共重合加水分解物(B)は被膜の表層に浮き上がって局在する傾向にある。このように共重合加水分解物(B)が被膜の表層に局在する理由は明らかではないが、加水分解物(A)は中空微粒子又は多孔質微粒子に親和して被膜中に均一に存在するが、中空微粒子又は多孔質微粒子に対する親和性を有しない共重合加水分解物(B)は、中空微粒子又は多孔質微粒子から離れて被膜の表層に浮き上がるものと推測される。特に基材が共重合加水分解物(B)との親和性の低いものである場合は、共重合加水分解物(B)は基材から離れた被膜の表層に局在しやすいので、この傾向は大きくなる。このように表層に共重合加水分解物(B)が偏在した状態で硬化被膜が形成されると、硬化被膜の表層には共重合加水分解物(B)に含有されるフッ素成分が局在することになり、フッ素成分の局在によって硬化被膜の表面の撥水、撥油性を高めることができ、硬化被膜の表面の防汚性を向上することができる。

【0022】

本発明において、中空微粒子又は多孔質微粒子としては、中空シリカ微粒子を用いることができる。中空シリカ微粒子は、外殻の内部に空洞が形成されたものであり、例えば、

シリカ系無機酸化物からなる外殻の内部に空洞を有する中空シリカ微粒子を挙げることができる。シリカ系無機酸化物としては、例えば、シリカ単一層、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、シリカ単一層と複合酸化物の単一層との二重層などを挙げることができる。外殻は、細孔を有する多孔質でも、細孔が閉塞されて空洞が密封されたものであってもよい。外殻は、内側の第一シリカ被覆層と外側の第二シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第二シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞して緻密化し、外殻で内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができる。

第一シリカ被覆層の厚さは、1 ~ 50 nmであることが好ましく、5 ~ 20 nmであることがより好ましい。第一シリカ被覆層の厚さが1 nm未満であると、粒子形状を保持することが困難となり、中空シリカ微粒子が得られないおそれがある。また、第二シリカ被覆層を形成する際に、有機ケイ素化合物の部分加水分解物などが核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となるおそれがある。第一シリカ被覆層の厚さが50 nmを超えると、中空シリカ微粒子中の空洞の割合が減少して、屈折率の低下が不十分となるおそれがある。外殻の厚さは、平均粒子径の1/50 ~ 1/5であることが好ましい。第二シリカ被覆層の厚さは、第一シリカ被覆層との合計厚さが1 ~ 50 nmとなるように選択することができ、外殻を緻密化するためには、20 ~ 49 nmであることが好ましい。

【0023】

中空微粒子の空洞には、中空シリカ微粒子を調製するときに使用した溶媒及び/又は乾燥時に侵入する気体が存在する。また、空洞には、空洞を形成するための前駆体物質が残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存することもあり、空洞内の大部分を占めることもある。前駆体物質とは、第一シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去したのちに残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いることができる。無機酸化物としては、例えば、 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 、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 TiO_2-ZrO_2 などを挙げることができる。これらの多孔質物質の細孔内にも、溶媒あるいは気体が存在する。このときの構成成分の除去量が多くなると、空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は、屈折率が低く反射防止性能に優れる。

本発明に用いるコーティング材組成物は、上記のマトリクス形成材料と中空微粒子又は多孔質微粒子を配合することにより、調製することができる。コーティング材組成物において、中空微粒子又は多孔質微粒子とその他の成分との重量割合は、中空微粒子又は多孔質微粒子/その他の成分(固形分)が25/75 ~ 90/10であることが好ましく、35/65 ~ 75/25であることがより好ましい。中空微粒子又は多孔質微粒子の量が25/75未満であると、硬化被膜の低屈折率を発現させる効果が小さくなるおそれがある。中空微粒子又は多孔質微粒子の量が90/10を超えると、コーティング材組成物により得られる硬化被膜の機械的強度が低下するおそれがある。

【0024】

本発明において、コーティング材組成物に、外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子を添加することができる。外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子を添加することにより、コーティング材組成物により形成される硬化被膜の機械的強度を向上することができ、さらに表面平滑性と耐クラック性をも改善することができる。外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子の形態に特に制限はなく、例えば、粉体状の形態、ゾル状の形態などを挙げることができる。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合は、例えば、水分散性コロイダルシリカ、アルコールなどの親水性の有機溶媒分散性コロイダルシリカなどとして使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20 ~ 50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。シリカ粒子の添加量は、コーティング材組成物中における固形分全量に対して0.1 ~ 30重量%であることが好ましい。シリカ粒子の添加量が固形分全量に対し

10

20

30

40

50

て0.1重量%未満であると、機械的強度、表面平滑性、耐クラック性などの向上効果が十分に発現しないおそれがある。シリカ粒子の添加量が固形分全量に対して30重量%を超えると、硬化被膜の屈折率を高くするように悪影響を及ぼすおそれがある。

本発明の液晶表示装置においては、中空微粒子に代えて、又は、中空微粒子と併用して、アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させたのち、溶媒を除去して得られた多孔質粒子、又は、アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止することにより安定化させたオルガノシリカゾルから溶媒を除去して得られた凝集平均粒子径10~1000nmの多孔質粒子の少なくとも一方を用いることができる。

本発明に用いる多孔質粒子は、アルコキシシランを溶媒、水及び加水分解重合触媒と混合して、加水分解、重合させたのちに、溶媒を乾燥除去して得ることができる。乾燥方法は、超臨界乾燥であることが好ましい。すなわち、加水分解、重合反応により得られたシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状物を、アルコール、二酸化炭素などの分散媒中に分散させ、分散媒の臨界点以上の超臨界状態で乾燥させる。超臨界乾燥は、例えば、ゲル状物を液化二酸化炭素に浸漬し、ゲル状物が含まれていた溶媒の全部又は一部を、その溶媒よりも臨界点が高い液化二酸化炭素により置換し、その後、二酸化炭素の単独系、あるいは、二酸化炭素と他の溶媒との混合系の超臨界条件下で乾燥することにより、行うことができる。

【0025】

多孔質粒子を製造するに際しては、アルコキシシランの加水分解、重合反応により得られるゲル状物を、疎水化処理することにより、多孔質粒子に疎水性を付与することが好ましい。このように疎水性を付与した多孔質粒子は、湿気や水などが浸入しがたくなり、屈折率、光透過性などの性能の劣化を防止することができる。疎水化処理は、ゲル状物を臨界乾燥する前、あるいは、臨界乾燥中に行うことができる。

疎水化処理は、ゲル状物の表面に存在するシラノール基のヒドロキシル基を、疎水化処理剤の官能基と反応させ、シラノール基を疎水化処理剤の疎水基と置換することにより行うことができる。疎水化処理を行う方法としては、例えば、疎水化処理剤を溶媒に溶解させた疎水化処理液中にゲル状物を浸漬し、混合などによりゲル状物内に疎水化処理剤を浸透させたのち、必要に応じて加熱し、疎水化反応を行うことができる。疎水化処理に用いる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルジシロキサンなどを挙げることができる。疎水化処理の溶媒は、疎水化処理剤が容易に溶解し、疎水化処理前のゲル状物が含有する溶媒と置換可能なものであればよく、これらに限定されるものではない。

疎水化処理の後の工程で超臨界乾燥を行う場合、疎水化処理に使用する溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、液体二酸化炭素などの超臨界乾燥の容易な媒体、又は、これらと置換可能な媒体であることが好ましい。疎水化処理剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0026】

多孔質粒子は、多孔質粒子の乾燥バルクを粉砕することによっても得ることができる。しかし、本発明のように、被膜を反射防止膜として形成する場合、硬化被膜の膜厚は100nm程度に薄く形成されるものであり、多孔質粒子はその粒子径を50nm程度に形成することが必要になるが、バルクを粉砕して得る場合には、多孔質粒子を粒子径50nm程度の微粒子に形成することは難しい。多孔質粒子の粒子径が大きいと、硬化被膜を均一な膜厚で形成することや、硬化被膜の表面粗さを小さくすることが困難になる。

そこで、この場合には、次のようにして微粒子状の多孔質粒子を調製することが好ましい。まず、アルコキシシランを溶媒、水、加水分解重合触媒と混合して、加水分解、重合

10

20

30

40

50

することにより、オルガノシリカゾルを調製する。溶媒としては、例えば、メタノールなどのアルコールを挙げることができ、加水分解重合触媒としては、例えば、アンモニアなどを挙げることができる。次に、ゲル化が起こる前に、オルガノシリカゾルを溶媒で希釈し、あるいは、オルガノシリカゾルをpH調整することによって、重合を停止させることにより、シリカ重合粒子の成長を抑制し、オルガノシリカゾルを安定化させることができる。

希釈によりオルガノシリカゾルを安定化させる方法としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトンなどの最初に調製したオルガノシリカゾルが容易に均一に溶解する溶媒を用い、少なくとも2容量倍以上に希釈することが好ましい。このとき、最初に調製したオルガノシリカゾルに含まれる溶媒がアルコールで、かつ希釈溶媒としてもアルコールを用いる場合、最初に調製したオルガノゾルに含まれるアルコールよりも炭素数の多いアルコールを用いて希釈することが好ましい。これは、シリカゾルの含有するアルコール置換反応により、希釈とともに加水分解重合反応が抑制される効果が高いためである。

【0027】

pH調整によりオルガノシリカゾルを安定化させる方法としては、例えば、最初に調製したオルガノシリカゾルにおける加水分解重合触媒がアルカリの場合は酸を添加し、加水分解重合触媒が酸の場合はアルカリを添加し、オルガノシリカゾルのpHを弱酸性に調整する方法を挙げることができる。弱酸性とは、調製に用いた溶媒の種類や水の量などにより、適宜安定なpHを選択する必要があるが、おおよそpH3~4であることが好ましい。例えば、加水分解触媒としてアンモニアを選定した場合のオルガノシリカゾルに対しては、硫酸や塩酸を添加することにより、pHを3~4にすることが好ましく、加水分解重合触媒として硝酸を選定した場合のオルガノシリカゾルに対しては、アンモニアや炭酸水素ナトリウムなどの弱アルカリを添加することにより、pHを3~4にすることが好ましい。

オルガノシリカゾルを安定化させる方法として、希釈とpH調整のいずれの方法も選択することができるが、希釈とpH調整を併用することはさらに有効である。また、これらの処理の際に、ヘキサメチルジシラザンやトリメチルククロシランなどの有機シラン化合物を添加して、シリカエアロゲル微粒子の疎水化処理を行うことによっても、加水分解重合反応を一層抑制することができる。

次に、このオルガノシリカゾルを直接乾燥することにより、多孔質シリカエアロゲル微粒子を得ることができる。シリカエアロゲル微粒子は、凝集平均粒子径が10~100nmであることが好ましい。凝集平均粒子径が10nm未満であると、マトリクス形成材料と混合してコーティング材組成物を調製する際に、マトリクス形成材料がシリカエアロゲル粒子内に入り込んで、乾燥した被膜ではシリカエアロゲル粒子が多孔質体でなくなるおそれがある。凝集平均粒子径が100nmを超えると、硬化被膜の均一な膜厚を得ることや、表面粗さを小さくすることが困難になるおそれがある。

オルガノシリカゾルを乾燥する方法としては、例えば、オルガノシリカゾルを高圧容器内に充填し、シリカゾル中の溶媒を液化二酸化炭素で置換したのちに、32以上の温度、8MPa以上の圧力にし、その後に減圧にすることにより、オルガノシリカゾルを乾燥してシリカエアロゲル粒子を得ることができる。また、オルガノシリカゾルの重合成長を抑制する方法としては、上記の希釈法、pH調整法の他に、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルククロシランなどの有機シラン化合物を添加して、シリカ粒子の重合反応を止める方法もある。この方法では、有機シラン化合物でシリカエアロゲル粒子を同時に疎水化することができる。

【0028】

本発明において、反射防止膜として被膜を形成する場合、硬化被膜はクリア感を有する高い透明性を備えることが好ましく、ヘーズが0.2%以下であることがより好ましい。このために、マトリクス形成材料にシリカエアロゲル粒子を添加してコーティング材組成物を調製するにあたって、シリカエアロゲル粒子はマトリクス形成材料に添加する前に溶

10

20

30

40

50

媒に均一に分散していることが好ましい。このためには、アルコキシシランをメタノールなどの溶媒、水、アンモニアなどのアルカリ性加水分解重合触媒と混合し、加水分解、重合することにより、オルガノシリカゾルを調製する。次に、ゲル化が起こる前にオルガノシリカゾルを溶媒で希釈し、あるいは、オルガノシリカゾルのpHを調整することにより、シリカ重合粒子の成長を抑制し、オルガノシリカゾルを安定化させる。このように安定化させたオルガノシリカゾルをシリカエアロゲル分散液として用い、マトリクス形成材料に添加してコーティング材組成物を調製することができる。

オルガノシリカゾル中のシリカエアロゲル粒子の凝集平均粒子径は、10～100nmであることが好ましい。凝集平均粒子径が10nm未満であると、コーティング材組成物を調製するためにマトリクス形成材料と混合した際に、マトリクス形成材料がシリカエアロゲル粒子内に入り込み、乾燥した被膜ではシリカエアロゲル粒子が多孔体でなくなるおそれがある。凝集平均粒子径を10nm以上にすることにより、シリカエアロゲル粒子内へのマトリクス形成材料の侵入を防止することができる。凝集平均粒子径が100nmを超えると、硬化被膜を均一な膜厚で形成することや、硬化被膜の表面粗さを小さくすることが困難になるおそれがある。

【0029】

コーティング材組成物を塗布して塗膜を形成する際の乾燥によって、溶媒が除去されてシリカエアロゲル粒子の多孔質体が形成される。本発明に用いるコーティング材組成物において、エアロゲルよりなる多孔質粒子の含有量は、コーティング材組成物の固形分に換算して5～80重量%であることが好ましく、20～50重量%であることがより好ましい。多孔質粒子の含有量が5重量%未満であると、反射防止効果を目的として塗膜の屈折率を低下させる効果が十分に発現しないおそれがある。多孔質粒子の含有量が80重量%を超えると、均一な透明被膜を形成することが困難になるおそれがある。実用上、形成した塗膜の強度や外観などの成膜性も重要であるために、取り扱いやすい被膜強度と、有効な低屈折率効果を両立させる上で、エアロゲルよりなる多孔質粒子の含有量は20～50重量%であることがより好ましい。

本発明の液晶表示装置は、屈折率の低い硬化被膜を容易に形成することができ、良好な低屈折率層を有する。例えば、基材の屈折率が1.60以下の場合には、基材の表面に屈折率が1.60を超える硬化被膜を形成してこれを中間層とし、さらにこの中間層の表面に、コーティング材組成物による硬化被膜を形成することができる。中間層を形成するための硬化被膜は、公知の高屈折率材料を用いて形成することができ、中間層の屈折率が1.60を超えれば、コーティング材組成物による硬化被膜との屈折率の差が大きくなり、反射防止性能に優れた反射防止基材を得ることができる。また、反射防止基材の硬化被膜の着色を緩和するために、中間層を屈折率の異なる複数の層で形成することができる。

本発明の液晶表示装置においては、低屈折率層の表面における入射角5度の反射率の最大値が、波長430～700nmで1.4%以下であることが好ましく、1.3%以下であることがより好ましく、1.1%以下であることが特に好ましい。また、入射角5度の反射率が、波長550nmで0.7%以下であることが好ましく、0.6%以下であることがより好ましい。さらに、入射角20度の反射率の最大値が、波長430nm～700nmでの1.5%以下であることが好ましく、1.4%以下であることがより好ましい。加えて、入射角20度の反射率が、波長550nmで0.9%以下であることが好ましく、0.8%以下であることがより好ましい。各反射率が上記の範囲にあることにより、外部光の映り込みとギラツキを防ぎ、視認性に優れた液晶表示装置とすることができる。反射率は、分光光度計〔日本分光社製、紫外可視近赤外分光光度計、V-570〕を用いて測定することができる。

【0030】

本発明の液晶表示装置においては、出射側偏光子の透過軸又は入射側偏光子の透過軸と、光学積層体(O)の遅相軸が略平行又は略垂直であることが好ましい。角度を0～90度で表示したとき、略平行とは、二つ軸のなす角度が0～3度、より好ましくは0～1度であることを意味し、略垂直とは、二つ軸のなす角度が87～90度、より好ましくは89

10

20

30

40

50

～ 90度であることを意味する。出射側偏光子の透過軸又は入射側偏光子の透過軸と、光学積層体(O)の遅相軸がなす角度が3度を超え87度未満であると、光が洩れて、黒表示品位が低下するおそれがある。

本発明の液晶表示装置においては、光学異方体の遅相軸と電圧無印加状態の液晶セル中の液晶分子の遅相軸が、略平行又は略垂直であることが好ましい。角度を0～90度で表示したとき、略平行とは、二つ軸のなす角度が0～3度、より好ましくは0～1度であることを意味し、略垂直とは、二つ軸のなす角度が87～90度、より好ましくは89～90度であることを意味する。光学異方体の遅相軸と液晶セル中の液晶分子の遅相軸がなす角度が3度を超え87度未満であると、光が洩れて、黒表示品位が低下するおそれがある。なお、本発明の液晶表示装置は、電圧無印加状態において黒表示となる。

本発明の液晶表示装置においては、光学異方体の少なくとも一つが、固有複屈折が負である材料を含む層、ディスコチック液晶分子若しくはライオトロピック液晶分子を含む層又は光異性化物質を含む層のいずれかであることが好ましい。固有複屈折が負である材料とは、一軸性の秩序をもって分子が配向した層に光が入射したとき、前記配向方向の光の屈折率が前記配向方向に直交する方向の光の屈折率より小さくなるものをいう。固有複屈折が負である材料としては、例えば、ビニル芳香族系重合体、ポリアクリロニトリル系重合体、ポリメタクリル酸メチル系重合体、セルロースエステル系重合体、これらの多元共重合体などを挙げることができる。これらの中で、ビニル芳香族系重合体、ポリアクリロニトリル系重合体及びポリメタクリル酸メチル系重合体を好適に用いることができ、ビニル芳香族系重合体は、複屈折発現性が高いので特に好適に用いることができる。

【0031】

ビニル芳香族系重合体としては、例えば、ポリスチレン、または、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-アミノスチレン、*p*-ビニル安息香酸、*p*-フェニルスチレンなどのビニル芳香族単量体と、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、(メタ)アクリロニトリル、*m*-クロロアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、酢酸ビニルなどのその他の単量体との共重合体などを挙げることができる。これらの中で、ポリスチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体を好適に用いることができる。

固有複屈折が負である材料を含む層を形成する方法に特に制限はないが、固有複屈折が負である高分子からなるフィルムを延伸する方法が好ましい。フィルムの延伸により、光学異方体の厚さ方向の屈折率を効率よく制御することができる。延伸により得られた固有複屈折が負であるフィルムに、他のフィルムを積層することができ、あるいは、固有複屈折が負である高分子のフィルムに、接着性樹脂層を介して他の高分子フィルムを積層して多層構造体とし、該多層構造体を延伸することにより、固有複屈折が負である材料を含む層を形成することもできる。多層構造体として延伸することにより、強度が低く単独では延伸が困難な固有複屈折が負である高分子のフィルムも、延伸が可能となり、固有複屈折が負である材料を含む層を、複屈折が発現しやすい温度で、破断することなく安定して延伸し、 $(n_{xi} + n_{yi}) / 2 = n_{zi}$ を満たす光学異方体を形成することができる。

【0032】

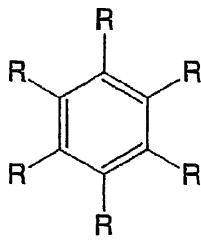
固有複屈折が負である高分子のフィルム又は前記の多層構造体を延伸する方法に特に制限はなく、例えば、ロール間の周速の差を利用して縦方向に一軸延伸する方法、テンターを用いて横方向に一軸延伸する方法などの一軸延伸法；フィルムを把持するクリップの間隔が開いて縦方向の延伸と同時にガイドレールの広がり角度により横方向に延伸する同時二軸延伸法、ロール間の周速の差を利用して縦方向に延伸したのち、両端部をクリップにより把持してテンターを用いて横方向に延伸する逐次二軸延伸法などの二軸延伸法；横又は縦方向に左右異なる速度の送り力若しくは引っ張り力又は引き取り力を付加し得るテンター延伸機や、横又は縦方向に左右等速度の送り力若しくは引っ張り力又は引き取り力を付加することができ、移動する距離が同じで延伸角度を固定し得る又は移動する距離が異なるテンター延伸機を用いて斜め延伸する方法；などを挙げることができる。これらの中

で、一軸延伸法を好適に用いることができる。

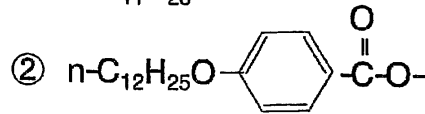
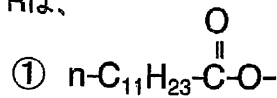
ディスコチック液晶分子としては、種々の文献（例えば、C. Desrude et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 71, page 111 (1981年)に記載されているベンゼン誘導体や、B. Kohneらの研究報告、*Angew. Chem.* 96巻, 70頁 (1984)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、*J. Chem. Commun.*, 1794頁 (1985年)、J. Zhangらの研究報告、*J. Am. Chem. Soc.* 116巻, 2655頁 (1994年))に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどが挙げられ、一般的にこれらを分子中心の母核として、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基などがその直鎖として放射状に置換された構造を有する。

さらに、ディスコチック液晶分子としては、例えば、一般式〔17〕で表される化合物、及び一般式〔18〕で表される化合物などを挙げるることができる。

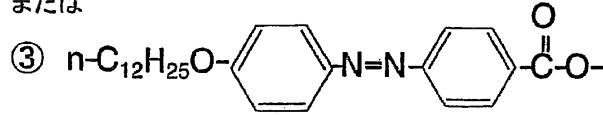
【化9】



Rは、



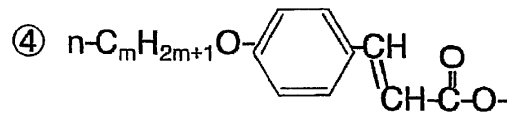
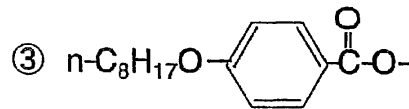
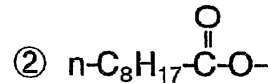
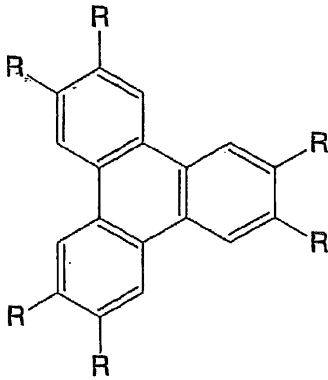
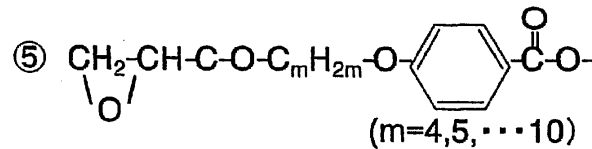
または



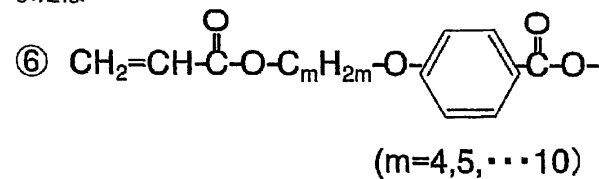
10

… [17]

Rは、

 $(m=7,8,9,10)$ 

または



20

30

… [18]

40

ディスコチック液晶分子を含む層を形成する方法に特に制限はないが、ディスコチック液晶分子を基材に積層する方法が好ましく、ディスコチック液晶分子の円盤面を基材面に対して実質的に垂直に配向させて積層する方法が特に好ましい。ディスコチック液晶分子を基材面に対して実質的に垂直に配向させることにより、 $(n_{x_i} + n_{y_i}) / 2$ n_{z_i} を満たす光学異方体を効率的に形成することができる。ディスコチック液晶分子を積層する基材としては、例えば、ガラス、合成樹脂などからなるフィルム、板状物などを挙げることができる。ディスコチック液晶分子を、本発明に用いる偏光子、光学異方体などの表面に積層することにより、液晶表示装置を軽量化、薄型化し、製造効率を高めること

50

ができる。実質的に垂直配向とは、液晶分子の平面が、基材面に対して60～90度の範囲で配向していることを言う。

【0033】

ディスコチック液晶分子を実質的に垂直配向させる方法としては、例えば、ディスコチック液晶分子又はディスコチック液晶分子と他の添加剤、重合開始剤などを含む塗布液を、基材上に塗布された垂直配向膜上に塗布して固定化する方法、該塗布液を垂直配向膜上に塗布して固定化したのち、垂直配向膜から剥離して、基材上に積層する方法などを挙げることができる。

塗布液の調製には、水や有機溶媒を使用することができ、有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；ピリジンなどのヘテロ環化合物；ベンゼン、ヘキサンなどの炭化水素類；クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化物；酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；及びテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類；などを挙げることができる。塗布液の塗布方法に特に制限はなく、例えば、押出コーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法などを挙げることができる。

【0034】

垂直配向させたディスコチック液晶分子は、配向状態を維持して固定化することが好ましい。固定化する方法としては、例えば、熱重合開始剤を用いる熱重合反応、光重合開始剤を用いる光重合反応などを挙げることができる。これらの中で、光重合反応を特に好適に用いることができる。光重合開始剤としては、例えば、 α -カルボニル化合物、アシロインエーテル、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物、多核キノン化合物、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ、アクリジン及びフェナジン化合物、オキサジアゾール化合物などを挙げることができる。

垂直配向膜とは、液晶分子を垂直に配向させることができる表面エネルギーが低い膜であり、通常はポリマーから構成される。垂直配向膜を構成するポリマーとして、側鎖にフッ素原子又は炭素数10以上の炭化水素基を導入したポリマーを好適に用いることができる。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基のいずれをも用いることができる。ポリマーの主鎖は、ポリイミド構造又はポリビニルアルコール構造を有することが好ましい。ポリマーの重合度は、200～5,000であることが好ましく、300～3,000であることがより好ましい。ポリマーの分子量は、9,000～200,000であることが好ましく、13,000～130,000であることがより好ましい。

本発明においては、垂直配向膜の形成において、ポリマーを含む膜の表面を、布、紙などで一定方向に数回擦ることにより、ラビング処理を施すことが好ましい。垂直配向膜を用いて液晶分子を垂直に配向させたのち、その配向状態のまま液晶分子を固定して光学異方体層を形成し、光学異方体層のみを透明ポリマーフィルム上に転写することができる。垂直配向状態で固定された液晶分子は、垂直配向膜がなくても配向状態を維持することができる。ディスコチック液晶分子の配向により、ディスコチック液晶分子を含む層の面内屈折率が最大となる方向は、ディスコチック液晶分子の円盤面と実質的に平行な方向に発現する。

【0035】

ライオトロピック液晶分子は、特定の溶媒に、特定の濃度範囲で溶解したとき、液晶性を示す分子である。ライオトロピック液晶分子としては、例えば、セルロース誘導体、ポリペプチド、核酸などの主鎖が棒状骨格を有する高分子を溶解してなる高分子ライオトロピック液晶分子；両親媒性低分子化合物の濃厚水溶液からなる両親媒性ライオトロピック液晶分子；水溶性が付与された芳香環を有する低分子化合物の溶液からなるクロモニック液晶分子；などを挙げることができる。本発明に用いるライオトロピック液晶分子は、剪断により特定の方向に配向することが好ましく、液晶分子平面が基材面に対して実質的に垂直に配向し得ることが特に好ましい。ここで、「実質的に垂直に配向」とは、液晶分子の平面が、基材面に対して60～90度の範囲で配向していることを言う。液晶分子平面

10

20

30

40

50

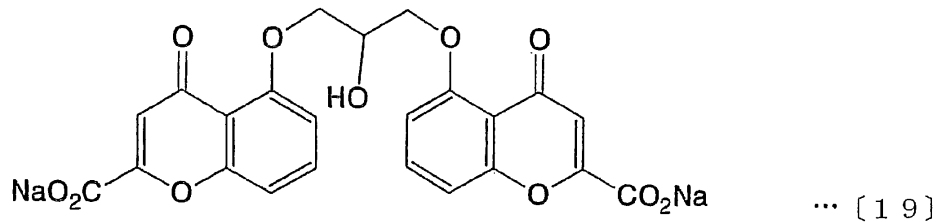
が基材面に対して実質的に垂直に配向することにより、光学異方体の厚さ方向の屈折率を制御し、 $(n_{x_i} + n_{y_i}) / 2 = n_{z_i}$ を満たす光学異方体を形成することができる。

本発明において、ライオトロピック液晶分子を積層する基材としては、例えば、ガラス、合成樹脂などからなるフィルム、板状物などを挙げることができる。ライオトロピック液晶分子を、本発明に用いる偏光子、光学異方体などの表面に積層することにより、液晶表示装置を軽量化、薄型化し、製造効率を高めることができる。

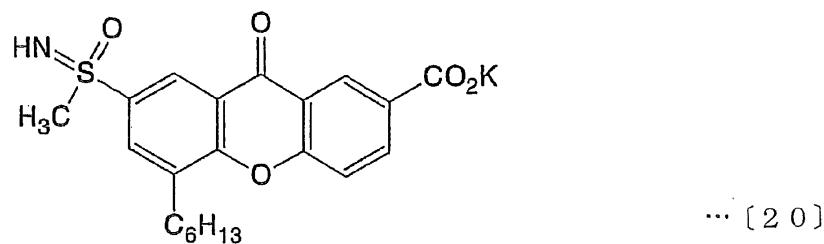
本発明に用いるライオトロピック液晶分子は、可視光領域において実質的に吸収を有しないことが好ましい。このようなライオトロピック液晶分子としては、例えば、化学式〔19〕、化学式〔20〕で表される化合物などを挙げることができる。

【化10】

10



20



本発明において、ライオトロピック液晶分子を含む層を形成する方法に特に制限はないが、剪断によりライオトロピック液晶分子を基材面に対して実質的に垂直配向させる方法が好ましい。ライオトロピック液晶分子を基材面に対して垂直配向させることにより、光学異方体の厚さ方向の屈折率を効率よく制御することができる。ライオトロピック液晶分子を垂直配向させる方法としては、例えば、ライオトロピック液晶分子の溶液又はライオトロピック液晶分子と添加剤を含む溶液を基材上に塗布して、固定化する方法を挙げることができる。この配向処理に際しては、製造効率に優れ、軽量化、薄型化を達成することができ、基材への損傷を防ぎ、均一な厚さで塗布することができるなどの理由により、配向膜を使用しないことが好ましい。

30

【0036】

ライオトロピック液晶分子の溶液の調製に用いる溶媒としては、水や有機溶媒を使用することができる。有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；ピリジンなどのヘテロ環化合物；ベンゼン、ヘキサンなどの炭化水素類；クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化物；酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類；などを挙げることができる。ライオトロピック液晶分子の溶液の濃度は、溶液が液晶性を示す限り特に制限はないが、溶媒100重量部に対してライオトロピック液晶分子0.0001~100重量部であることが好ましく、0.001~1重量部であることがより好ましい。ライオトロピック液晶分子の溶液の塗布方法に特に制限はなく、例えば、押出コーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法などを挙げることができる。

40

本発明において、剪断により配向させたライオトロピック液晶分子は、配向状態を維持

50

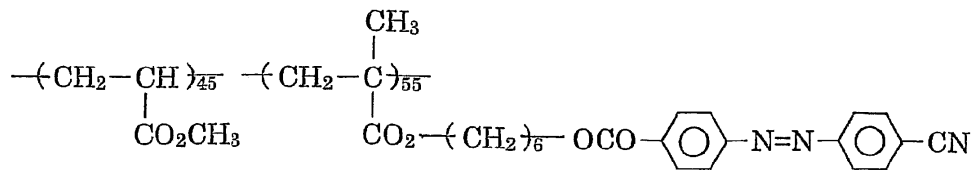
したまま固定化することが好ましい。固定化する方法としては、例えば、乾燥による溶媒除去、熱重合開始剤を用いる熱重合反応、光重合開始剤を用いる光重合反応などを挙げることができる。ライオトロピック液晶分子の配向により、ライオトロピック液晶分子を含む層の面内屈折率が最大となる方向は、ライオトロピック液晶分子の分子平面と実質的に平行な方向又は実質的に垂直な方向に発現する。

【 0 0 3 7 】

光異性化物質は、光により立体異性化又は構造異性化を起こす物質であり、中でも、異なる波長の光又は熱によって逆異性化を起こす物質を好適に用いることができる。そのような物質には、構造異性化とともに可視域での色調変化を伴うフォトクロミック化合物が含まれ、その具体例としては、例えば、アゾベンゼン系化合物、ベンズアルドキシム系化合物、アゾメチン系化合物、スチルベン系化合物、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ジアリールエテン系化合物、ケイ皮酸系化合物、レチナル系化合物、ヘミチオインジゴ系化合物などを挙げることができる。

光異性化し得る官能基を有する光異性化物質としては、低分子化合物又はポリマーのいずれをも用いることができる。ポリマーの場合、光異性化基は、主鎖又は側鎖のいずれに存在することもできる。ポリマーは、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよい。コポリマーは、光異性化能、ガラス転移温度などを調節するために、コモノマー及び共重合比を適宜選択することができる。本発明においては、光異性化し得る官能基を有する光異性化物質が同時に液晶化合物である、すなわち、液晶化合物を光異性化し得る官能基を有する化合物とすることもできる。光異性化物質としては、例えば、化学式〔 2 1 〕で表されるアクリル酸エステル系ポリマーなどを挙げることができる。

【 化 1 1 】



…〔 2 1 〕

本発明において、光異性化物質を含む層を形成する方法に特に制限はなく、例えば、光異性化物質を含む溶液を基材上に塗布して膜状面を形成し、乾燥工程を経て、直線偏光を照射する方法などを挙げることができる。直線偏光は、膜状面に垂直な方向から照射することが好ましい。直線偏光の照射は、塗布層が概ね乾燥した時点から行うことができる。概ね乾燥とは、塗布層中の残留溶媒 3 0 重量%以下を目安とすることができる。直線偏光を照射する温度は、残留溶媒の量に応じて適宜選択することができるが、光異性化物質のガラス転移温度を T_g () としたとき、 $T_g - 5 0$ () から $T_g + 3 0$ () の範囲であることが好ましい。直線偏光の光源に特に制限はなく、例えば、水銀ランプ、ハロゲンランプなどを挙げることができる。直線偏光を照射することにより、光異性化物質を含む層の面内屈折率が最大となる方向が、照射光の偏光軸と実質的に直交する方向に発現する。このような方法により、 $(n_{xi} + n_{yi}) / 2 = n_{zi}$ を満たす光学異方体を効率的に形成することができる。光異性化物質を含む溶液を塗布する基材としては、例えば、ガラス、合成樹脂などからなるフィルム、板状物などを挙げることができる。光異性化物質を、本発明に用いる偏光子、光学異方体などの表面に積層することにより、液晶表示装置を軽量化、薄型化し、製造効率を高めることができる。

【 0 0 3 8 】

光異性化物質を含む溶液の調製に用いる溶媒に特に制限はなく、例えば、メタノール、塩化メチレン、アセトン、メチルエチルケトンなどを挙げることができる。溶液の濃度に特に制限はなく、塗布に好適な粘度となるように適宜選択することができるが、通常は 1

～50重量%であることが好ましい。溶液の塗布方法に特に制限はなく、例えば、パーコーター、ロールコーターなどを用いて塗布することができる。

一般に、液晶表示装置のモードであるインプレーススイッチング（IPS）モードでは、水平方向にホモジニアスな配向をした液晶分子と、透過軸が画面正面に対して上下と左右の方向を指して垂直の位置関係にある2枚の偏光子が用いられる。そのため、上下左右の方向から画面を斜めに見るときには、2本の透過軸は直交して見える位置関係にあり、ホモジニアス配向液晶層はツイステッドモード液晶層で生ずるような複屈折も少ないことから、十分なコントラストが得られる。これに対して、方位角45度の方向から画面を斜めに見るときには、2枚の偏光子の透過軸のなす角度が90度からずれる位置関係となるために、透過光が洩れ、十分な黒が得られず、コントラストが低下する。そこで、本発明の液晶表示装置においては、インプレーススイッチングモードの液晶表示装置の2枚の偏光子の間に、 $(n_{x_i} + n_{y_i}) / 2 = n_{z_i}$ を満たすk枚の光学異方体を配置し、光学異方体の遅相軸が偏光子の透過軸と略平行又は略垂直の位置関係とすることにより、本発明に用いる光学異方体で、液晶セル中の液晶により生ずる位相差の補償を行うことに加えて、偏光子の視野角補償も行うことができる。このような構成により、透過光に生じた位相差を効果的に補償して光の洩れを防ぎ、全方位角において高いコントラストを得ることができる。図2、図3、図4及び図5は、本発明の液晶表示装置の構成の4例を示す説明図である。液晶表示装置は、入射側偏光子板1、液晶セル2、光学異方体3、光学異方体4及び出射側偏光子板5により構成されている。図中の矢印は、偏光子では吸収軸を、液晶セル及び光学異方体では遅相軸を示す。図6及び図7は、従来の液晶表示装置の構成の2例を示す説明図である。

【0039】

本発明の液晶表示装置において、使用する偏光子に特に制限はなく、例えば、ポリビニルアルコール、部分ホルマール化ポリビニルアルコールなどのビニルアルコール系ポリマーよりなるフィルムに、ヨウ素、二色性染料などの二色性物質による染色処理、延伸処理、架橋処理などを施して、自然光を入射すると直線偏光を透過する偏光子を挙げることができる。偏光子の厚さに特に制限はないが、通常は厚さ5～80μmのものを用いることが好ましい。

偏光子は、通常その両側に保護フィルムが積層され、偏光子として使用される。偏光子の保護フィルムとしては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性などに優れたポリマーからなるフィルムを好適に用いることができる。このようなポリマーとしては、例えば、脂環式構造を有する重合体、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、(メタ)アクリル酸エステル-ビニル芳香族化合物共重合体などを挙げることができる。これらの中で、脂環式構造を有する重合体及びポリエチレンテレフタレートは、透明性、軽量性、寸法安定性、膜厚制御性が良好であり、トリアセチルセルロースは、透明性、軽量性が良好なので、好適に用いることができる。本発明の液晶表示装置において、光学異方体と偏光子が接する構成の場合は、光学異方体を偏光子の保護フィルムとして用いることができる（光学異方体が偏光子の保護フィルムを兼ねることができる）。光学異方体が偏光子の保護フィルムを兼ねることにより、液晶表示装置を薄型化することができる。

【0040】

保護フィルム形成材料として好ましく用いられる脂環式構造を有する重合体としては、例えば、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体及びこれらの重合体の水素添加物などを挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系重合体は、透明性と成形性が良好なので好適に用いることができる。ノルボルネン系重合体としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体と他の単量体との開環共重合体及びこれらの重合体の水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体と他の単量体との付加共重合体及びこれらの重合体の水素添加物などを挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系単量体の重

合体又は共重合体の水素添加物は、透明性に優れるので、特に好適に用いることができる。

本発明において、光学異方体と偏光子が接する構成を有し、光学異方体が偏光子の保護フィルムを兼ねる場合は、光学異方体と偏光子とは、接着剤、粘着剤などの接着手段により貼り合わせることができる。接着剤又は粘着剤としては、例えば、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系などの接着剤又は粘着剤を挙げることができる。これらの中で、アクリル系接着剤又は粘着剤は、耐熱性と透明性が良好なので好適に用いることができる。光学異方体と偏光子とを積層する方法に特に制限はなく、例えば、光学異方体及び偏光子をそれぞれ所定の大きさに切り出して積層することができ、あるいは、長尺の光学異方体と偏光子をロールトゥーロールで積層することもできる。

10

【0041】

本発明に用いる出射側偏光板の観察側の表面の耐傷つき性を評価するためのスチールウール試験は、スチールウール#0000に荷重0.025MPaをかけた状態で、出射側偏光子の保護フィルム表面を10往復させ、その後の表面状態の変化を目視で観察する。スチールウール試験前後の反射率の変動は、試験前後の面内の異なる任意の場所5箇所で5回測定し、それらの算術平均値から算出した。スチールウール試験前後の反射率の変動は10%以下が好ましく、8%以下がより好ましい。反射率の変動が10%を超えると、画面のぼやけ、ギラツキが発生することがある。スチールウール試験前後の反射率の変動は下記式で求めた。R^bはスチールウール試験前の反射率、R^aはスチールウール試験後の反射率を表す。

20

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

本発明の液晶表示装置においては、例えば、プリズムアレイシート、レンズアレイシート、光拡散板、バックライト、輝度向上フィルムなどの適宜な部品を適宜な位置に、1層又は2層以上配置することができる。本発明の液晶表示装置においては、バックライトとして、冷陰極管、水銀平面ランプ、発光ダイオード、エレクトロルミネッセンスなどを用いることができる。

【実施例】

【0042】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

30

実施例においては、液晶セルとして、厚さ2.74μm、誘電異方性が正、波長550nmの複屈折率 $n = 0.09884$ 、プレチルト角0度のインプレーンスイッチングモードの液晶セルを用いた。

また、実施例及び比較例において、測定及び評価は下記の方法により行った。

(1) 厚さ

光学積層体をエポキシ樹脂に包埋したのち、ミクロトーム〔大和光機工業社製、RUB-2100〕を用いて0.05μm厚にスライスし、走査型電子顕微鏡を用いて断面を観察し、測定する。積層体については、各層ごとに測定した。

(2) 主屈折率

40

温度20 ± 2、湿度60 ± 5%の条件下で、自動複屈折計〔王子計測器社製、KOBRA-21〕を用いて、波長550nmで光学異方体の面内遅相軸の方向を求め、面内遅相軸方向の屈折率n_x、面内で遅相軸に垂直な方向の屈折率n_y、厚さ方向の屈折率n_zを測定した。

(3) 光学積層体(O)のレターデーション

温度20 ± 2、湿度60 ± 5%の条件下で、高速分光エリプソメーター〔J.A. Woollam社製、M-2000U〕を用いて、波長550nmの光を、正面から垂直入射したときのレターデーションR₀、及び、法線となす角度40度で入射したときのレターデーションR₄₀を測定する。ただし、角度40度で入射したときのレターデーションR₄₀は、光学積層体(O)の遅相軸を回転軸とした極角で、光線がY-Z面内に存在する

50

方向と、光学積層体(0)の進相軸を回転軸とした極角で、光線がX-Z面内に存在する方向の2方向について測定した。

(4) 視野角特性

ディスプレイを黒表示にして、目視により、正面方向と極角80度以内の斜め方向からの表示特性を観察して、下記2段階で評価した。

A: 良好かつ均質

B: 不良

(5) コントラスト比

液晶セルに55Hzの矩形波電圧(白表示6V、黒表示0V)を印加し、500ルクスの環境下で測定した白表示時の光線透過率と黒表示時の光線透過率との比(白/黒)をコントラスト比とした。

10

(6) 反射率

分光光度計〔日本分光社製、紫外可視近赤外分光光度計、V-570〕を用い、入射角5度で反射スペクトルを測定し、波長550nmにおける反射率を求めた。

(7) 低屈折率層及びハードコート層の屈折率

温度 20 ± 2 、湿度 $60 \pm 5\%$ の条件下で、高速分光エリプソメーター〔J.A. Woollam社製、M-2000U〕を用い、入射角度をそれぞれ55、60、65度として測定した場合の、波長領域400~1000nmのスペクトルから算出した。

(8) 耐傷つき性

スチールウール#0000に荷重0.025MPaをかけた状態で表面を10往復させ、試験後の表面状態を目視で観察して、下記2段階で評価した。

20

A: 傷が認められない

B: 傷が認められる

(9) 視認性

黒表示としたときのパネルを目視で観察して、下記3段階で評価した。

A: グレアや映り込みが見られない

AB: グレアや映り込みが少し見られる

B: グレアや映り込みが見られる

(10) 広帯域性

液晶表示パネルを明るさ100ルクスの環境に設置し、反射色を目視で観察して、下記2段階で評価した。

30

A: 反射色が黒

B: 反射色が青

(11) 重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフ〔東ソー社製、HLC8020〕を用い、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定した。

【0043】

製造例1(光学異方体フィルムA1の作製)

ノルボルネン系重合体〔日本ゼオン社製、ゼオノア1020、ガラス転移温度105〕からなる〔1〕層、スチレン-無水マレイン酸共重合体〔ガラス転移温度130、オリゴマー含有量3重量%〕からなる〔2〕層及び変性エチレン-酢酸ビニル共重合体〔ビカット軟化点80〕からなる〔3〕層を有し、〔1〕層(33 μ m)-〔3〕層(8 μ m)-〔2〕層(65 μ m)-〔3〕層(8 μ m)-〔1〕層(33 μ m)の構成の未延伸積層体を共押出成形により得た。得られた未延伸積層体を、温度135、倍率1.5倍、延伸速度12%/minでテンターにより横一軸延伸して、遅相軸がフィルム長手方向にある長尺の光学異方体フィルムA1を得た。

40

得られた光学異方体フィルムA1は、主屈折率 $n_x = 1.57024$ 、 $n_y = 1.56927$ 、 $n_z = 1.57048$ であり、厚さ $d = 98\mu$ mであった。

製造例2(光学異方体フィルムB1の作製)

ノルボルネン系重合体〔日本ゼオン社製、ゼオノア1020、ガラス転移温度105

50

〕からなる〔1〕層、スチレン-無水マレイン酸共重合体〔ガラス転移温度130、オリゴマー含有量3重量%〕からなる〔2〕層及び変性エチレン-酢酸ビニル共重合体〔ビカット軟化点55〕からなる〔3〕層を有し、〔1〕層(38 μm) - 〔3〕層(10 μm) - 〔2〕層(76 μm) - 〔3〕層(10 μm) - 〔1〕層(38 μm)の構成の未延伸積層体を共押出成形により得た。得られた未延伸積層体を、温度134、倍率1.7倍、延伸速度12%/minでテンターにより横一軸延伸して、遅相軸がフィルム長手方向にある長尺の光学異方体フィルムB1を得た。

得られた光学異方体フィルムB1は、主屈折率 $n_x = 1.57041$ 、 $n_y = 1.56878$ 、 $n_z = 1.57082$ であり、厚さ $d = 101\mu\text{m}$ であった。

製造例3(光学異方体フィルムC1の作製)

化学式〔22〕で表される構造を有する変性ポリビニルアルコールを、メタノールとアセトンの混合溶媒(容量比50:50)に溶解して、濃度5重量%の溶液を調製した。この溶液を、バーコーターを用いて縦40cm、横30cmの光学等方性透明ガラス基板上に厚さ約1 μm で塗布し、60の温風で2分間乾燥し、その表面をラビング処理して垂直配向膜を形成した。

形成した垂直配向膜の上に、化学式〔23〕で表される構造を有するディスコチック液晶32.6重量%、セルロースアセテートブチレート0.7重量%、変性トリメチロールプロパントリアクリレート3.2重量%、増感剤0.4重量%、光重合開始剤1.1重量%及びメチルエチルケトン62.0重量%からなる塗布液を塗布し、ディスコチック液晶をホモジニアス配向させた。次いで、500W/cm²の照度の水銀ランプで紫外線を1秒間照射して重合させ、光学異方体フィルムC1を得た。ディスコチック液晶分子は、光学等方性透明ガラス基板の横方向に遅相軸を有するようにホモジニアス配向をしていた。

得られた光学異方体フィルムC1は、主屈折率 $n_x = 1.63353$ 、 $n_y = 1.53293$ 、 $n_z = 1.63353$ であり、ディスコチック液晶層の厚さ $d = 4\mu\text{m}$ であった。

【0044】

製造例4(光学異方体フィルムD1の作製)

ノルボルネン系重合体〔日本ゼオン社製、ゼオノア1420R、ガラス転移温度136〕からなる厚さ100 μm の長尺の未延伸フィルムを、押出成形により得た。

化学式〔22〕で表される構造を有する変性ポリビニルアルコールを、メタノールとアセトンの混合溶媒(容量比50:50)に溶解して、濃度5重量%の溶液を調製した。この溶液を、上記の未延伸フィルムに厚さ約1 μm で塗布し、60の温風で2分間乾燥し、その表面をラビング処理して垂直配向膜を形成した。

形成した垂直配向膜の上に、化学式〔24〕で表される構造を有するディスコチック液晶22.3重量%、セルロースアセテートブチレート0.7重量%、変性トリメチロールプロパントリアクリレート3.2重量%、増感剤0.4重量%、光重合開始剤1.1重量%及びメチルエチルケトン72.3重量%からなる塗布液を塗布し、ディスコチック液晶をホモジニアス配向させた。次いで、500W/cm²の照度の水銀ランプで紫外線を1秒間照射して重合させ、光学異方体フィルムD1を得た。ディスコチック液晶分子は、光学異方体フィルムD1の長手方向に遅相軸を有するようにホモジニアス配向をしていた。

得られた光学異方体フィルムD1は、主屈折率 $n_x = 1.60497$ 、 $n_y = 1.59006$ 、 $n_z = 1.60497$ であり、ディスコチック液晶層の厚さ $d = 4\mu\text{m}$ であった。

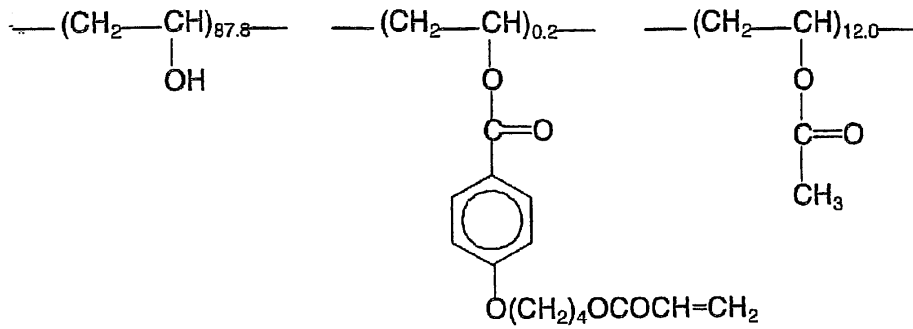
10

20

30

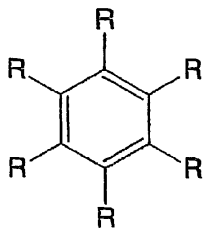
40

【化 1 2】

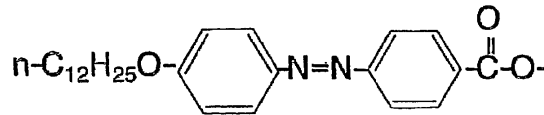


10

... [2 2]

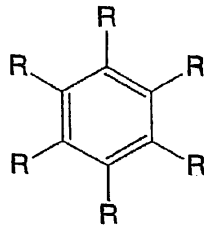


Rは、

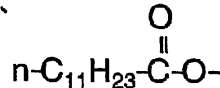


... [2 3]

20



Rは、



... [2 4]

30

製造例 5 (光学異方体フィルム E 1 の作製)

スチレン - ブタジエン (重量比 20 : 80) 共重合体 10 重量部に、スチレン - アクリロニトリル - -メチルスチレン (重量比 60 : 20 : 20) 混合物 90 重量部をグラフト共重合したスチレン系ポリマー 170 重量部を、塩化メチレン 830 重量部に溶解した。この溶液を、乾燥膜厚が 96 μm になるようにガラス板上に流延し、45 $^{\circ}\text{C}$ の温風で 20 分間乾燥させたのち、得られたフィルムをガラス板から剥がして枠に張り付け、70 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間、さらに 110 $^{\circ}\text{C}$ で 15 時間乾燥させた。次いで、温度 115 $^{\circ}\text{C}$ で、延伸倍率 1.9 倍で、引張試験機 (ストログラフ) を用いて縦一軸延伸を行い、光学異方体フィルム E 1 を得た。

得られた光学異方体フィルム E 1 は、主屈折率 $n_x = 1.55058$ 、 $n_y = 1.54884$ 、 $n_z = 1.55058$ であり、厚さ $d = 70 \mu\text{m}$ であった。

40

【 0 0 4 5 】

製造例 6 (ハードコート層形成用組成物 H 1 の調製)

6 官能ウレタンアクリレートオリゴマー [新中村化学工業社製、NKオリゴ U - 6 H A] 30 重量部、ブチルアクリレート 40 重量部、イソボロニルメタクリレート [新中村化学工業社製、NKエステル I B] 30 重量部及び 2,2 - ジフェニルエタン - 1 - オン 10 重量部をホモジナイザーで混合し、五酸化アンチモン微粒子 (平均粒子径 20 nm、水酸基がパイロクロア構造の表面に現われているアンチモン原子に 1 つの割合で結合している。) の 40 重量%メチルイソブチルケトン分散液を、五酸化アンチモン微粒子の重量がハードコート層形成用塗工液全固形分の 50 重量%を占める割合で混合して、ハードコー

50

ト層形成用組成物 H 1 を調製した。

【 0 0 4 6 】

製造例 7 (低屈折率層形成用組成物 L 1 の調製)

テトラエトキシシラン 1 6 6 . 4 重量部にメタノール 3 9 2 . 6 重量部を加え、さらにヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン $C F_3(C F_2)_7 C H_2 C H_2 S i(O C_2 H_5)_3$ 1 1 . 7 重量部と 0 . 0 0 5 モル / L 塩酸 2 9 . 3 重量部 (「 $H_2 O$ 」 / 「 $O R$ 」 = 0 . 5) を加え、ディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を 2 5 恒温槽中で 2 時間攪拌して、重量平均分子量を 8 3 0 に調整したフッ素 / シリコン共重合加水分解物 (B) をマトリクス形成材料として得た (縮合化合物換算固形分 1 0 重量 %) 。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約 6 0 n m、外殻厚さ約 1 0 n m、固形分 2 0 重量 % 〕をフッ素 / シリコン共重合加水分解物 (B) に加え、中空シリカ微粒子 / 共重合加水分解物 (B) (縮合化合物換算) が固形分基準で重量比が 5 0 / 5 0 となるように配合し、次いで、全固形分が 1 重量 % になるようにイソプロピルアルコール / 酢酸ブチル / ブチルセロソルブ混合液 (希釈後の溶液の全量中の 5 重量 % が酢酸ブチル、全量中の 2 重量 % がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液) で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール ($n = 4 0$) を酢酸エチルで固形分 1 重量 % になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と共重合加水分解物 (B) (縮合化合物換算) の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が 2 重量 % になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物 L 1 を調製した。

製造例 8 (低屈折率層形成用組成物 L 2 の調製)

テトラエトキシシラン 2 0 8 重量部にメタノール 3 5 6 重量部を加え、さらに 0 . 0 0 5 モル / L の塩酸 3 6 重量部 (「 $H_2 O$ 」 / 「 $O R$ 」 = 0 . 5) を加え、ディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を 2 5 恒温槽中で 2 時間攪拌して、重量平均分子量を 8 5 0 に調整したシリコン加水分解物 (A) をマトリクス形成材料として得た (縮合化合物換算固形分 1 0 重量 %) 。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約 6 0 n m、外殻厚さ約 1 0 n m、固形分 2 0 重量 % 〕をシリコン加水分解物 (A) に加え、中空シリカ微粒子 / 加水分解物 (A) (縮合化合物換算) が固形分基準で重量比が 6 0 / 4 0 となるように配合し、次いで、全固形分が 1 重量 % になるようにイソプロピルアルコール / 酢酸ブチル / ブチルセロソルブ混合液 (希釈後の溶液の全量中の 5 重量 % が酢酸ブチル、全量中の 2 重量 % がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液) で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール ($n = 2 5 0$) を酢酸エチルで固形分 1 重量 % になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と加水分解物 (A) (縮合化合物換算) の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が 2 重量 % になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物 L 2 を調製した。

【 0 0 4 7 】

製造例 9 (低屈折率層形成用組成物 L 3 の調製)

テトラエトキシシラン 1 6 6 . 4 重量部にメタノール 4 9 3 . 1 重量部を加え、さらに 0 . 0 0 5 モル / L 塩酸 3 0 . 1 重量部 (「 $H_2 O$ 」 / 「 $O R$ 」 = 0 . 5) を加え、ディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を 2 5 恒温槽中で 2 時間攪拌して、重量平均分子量を 8 5 0 に調整したシリコン加水分解物 (A) を得た。次に、(C) 成分として、 $(H_3 C O)_3 S i C H_2 C H_2 (C F_2)_7 C H_2 C H_2 S i (O C H_3)_3$ 3 0 . 4 重量部を加え、この混合液を 2 5 恒温槽中で 1 時間攪拌して、マトリクス形成材料を得た (縮合化合物換算固形分 1 0 重量 %) 。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約 6 0 n m、外殻厚さ約 1 0 n m、固形分 2 0 重量 % 〕をシリコン加水分解物 (A) に加え、中空シリカ微粒子 / マトリクス形成材料 (縮合化合物換算) が固形分基準で重量比が 4 0 / 6 0 となるように配合し、次いで、全固形分が 1 重量

10

20

30

40

50

%になるようにイソプロピルアルコール/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5重量%が酢酸ブチル、全量中の2重量%がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール(n 40)を酢酸エチルで固形分1重量%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L3を調製した。

【0048】

製造例10(低屈折率層形成用組成物L4の調製)

テトラエトキシシラン208重量部にメタノール356重量部を加え、さらに0.005モル/L塩酸36重量部(「H₂O」/「OR」=0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を780に調整したシリコーン加水分解物(A)をマトリクス形成材料として得た。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約60nm、外殻厚さ約10nm、固形分20重量%〕をシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/シリコーン加水分解物(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50/50となるように配合し、さらに25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を980に調整した再加水分解物を得た(縮合化合物換算固形分10重量%)。

一方、テトラエトキシシラン104重量部にメタノール439.8重量部を加え、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシランC₁₇F₃₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃36.6重量部、さらに0.005モル/L塩酸19.6重量部(「H₂O」/「OR」=0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したフッ素/シリコーン共重合加水分解(B)を得た(縮合化合物換算固形分10重量%)。

再加水分解物(中空シリカ微粒子を含む)と共重合加水分解物(B)を、再加水分解物/共重合加水分解物(B)が固形分基準で80/20となるように配合し、次いで、全固形分が1重量%になるようにイソプロピルアルコール/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5重量%が酢酸ブチル、全量中の2重量%がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液)で希釈し、低屈折率層形成用組成物L4を調製した。

【0049】

製造例11(低屈折率層形成用組成物L5の調製)

テトラエトキシシラン166.4重量部にメタノール493.1重量部を加え、さらに0.005モル/L塩酸30.1重量部(「H₂O」/「OR」=0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物(A)を得た。次に、(C)成分として、(H₃CO)₃SiCH₂CH₂(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃30.4重量部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、マトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10重量%)。

一方、テトラメトキシシラン、メタノール、水及び28重量%アンモニア水を、それぞれ重量部で470:812:248:6の割合で混合した溶液を調製し、この溶液を1分攪拌したのち、ヘキサメチルジシラザンを溶液100重量部に対して20重量部添加して攪拌し、さらにイソプロピルアルコールで2容量倍に希釈することによって、ゲル化前に重合を停止させて安定化させ、多孔質シリカ粒子(平均粒子径:50nm)が分散されたオルガノシリカゾルを調製した。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約60nm、外殻厚さ約10nm、固形分20重量%〕をシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/多孔質粒子/マトリクス形成材料(

10

20

30

40

50

縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が30/10/60となるように配合し、次いで、全固形分が1重量%になるようにイソプロピルアルコール/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5重量%が酢酸ブチル、全量中の2重量%がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール($n = 250$)を酢酸エチルで固形分重量1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L5を調製した。

【0050】

製造例12(低屈折率層形成用組成物L6の調製)

テトラエトキシシラン156重量部にメタノール402.7重量部を加え、さらにヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 13.7重量部と0.005モル/L塩酸27.6重量部(「 H_2O 」/「OR」=0.5)を加え、これをディスペーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を830に調整したフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)をマトリクス形成材料として得た(縮合化合物換算固形分10重量%)。

一方、テトラエトキシシラン208重量部にメタノール356重量部を加え、さらに水126重量部と0.01モル/L塩酸18重量部(「 H_2O 」/「OR」=2.0)を加え、これをディスペーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を60℃恒温槽中で20時間攪拌して、重量平均分子量を8,000に調整することにより、シリコーン完全加水分解物を得た(縮合化合物換算固形分10重量%)。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約60nm、外殻厚さ約10nm、固形分20重量%〕をフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)に加え、中空シリカ微粒子/共重合加水分解物(B)/シリコーン完全加水分解物(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50/40/10となるように配合し、次いで、全固形分が1重量%になるようにイソプロピルアルコール/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5重量%が酢酸ブチル、全量中の2重量%がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール($n = 40$)を酢酸エチルで固形分1重量%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と共重合加水分解物(B)とシリコーン完全加水分解物(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が4重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L6を調製した。

【0051】

製造例13(低屈折率層形成用組成物L7の調製)

テトラエトキシシラン166.4重量部にメタノール493.1重量部を加え、さらに0.005モル/L塩酸30.1重量部(「 H_2O 」/「OR」=0.5)を加え、これをディスペーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を800に調整したシリコーン加水分解物(A)を得た。次に(C)成分として、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 30.4重量部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を950に調整したマトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10重量%)。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカのイソプロピルアルコール分散ゾル〔触媒化成工業社製、平均一次粒子径約60nm、外殻厚さ約10nm、固形分20重量%〕をシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/シリコーン加水分解(A)(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が30/70となるように配合し、次いで、全固形分が1重量%になるようにイソプロピルアルコール/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5重量%が酢酸ブチル、全量中の2重量%がブチルセロソルブとなるようにあらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール($n = 40$)を酢酸エチルで固形分1重量%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子

10

20

30

40

50

とマトリクス形成材料（縮合化合物換算）の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L7を調製した。

【0052】

製造例14（偏光子の作製）

厚さ85 μm のPVAフィルム〔クラレ社製、ピニロン#8500〕をチャックに装着し、2.5倍延伸し、ヨウ素0.2g/Lとヨウ化カリウム60g/Lを含む水溶液中に30にて240秒浸漬し、次いでホウ酸70g/Lとヨウ化カリウム30g/Lを含む水溶液に浸漬し、その状態で6.0倍に一軸延伸して5分間保持した。最後に、室温で24時間乾燥し、平均厚さ30 μm で、偏光度99.993%の偏光子を得た。

10

製造例15（偏光子Pの作製）

トリアセチルセルロースフィルム〔コニカミノルタ社製、KC8UX2M〕の一方の面に、水酸化カリウムの1.5モル/Lイソプロピルアルコール溶液を25mL/m²塗布し、25で5秒間乾燥した。次いで、流水で10秒洗浄し、25の空気を吹き付けることによりフィルムの表面を乾燥した。このようにして、トリアセチルセルロースフィルム

の一方の表面のみをケン化した。ケン化処理したフィルム表面が製造例14で得られた偏光子の片面に重なるようにして、ポリビニルアルコール系接着剤を用いてロールトゥロール法により貼り合わせて、偏光子の入射側面にトリアセチルセルロースフィルムを積層させ、偏光子Pを得た。

20

【0053】

製造例16（低屈折率層付偏光板（TAC基材）の作製）

トリアセチルセルロースフィルム〔コニカミノルタ社製、KC8UX2M〕の一方の面に、水酸化カリウムの1.5モル/Lイソプロピルアルコール溶液を25mL/m²塗布し、25で5秒間乾燥した。次いで、流水で10秒洗浄し、25の空気を吹き付けることによりフィルムの表面を乾燥した。このようにして、トリアセチルセルロースフィルム

の一方の面に、高周波発信機〔春日電機社製、高周波電源AGI-024、出力0.8kW〕を用いてコロナ放電処理を行い、表面張力が0.055N/mの両面処理基材フィルムを得た。

次に、製造例6で得られたハードコート層形成用組成物H1を、前記基材フィルムのコロナ放電処理をした面に、ダイコーターを用いて塗工し、80の乾燥炉の中で5分間乾燥させて被膜を得た。その後、紫外線を照射（積算照射量300mJ/cm²）して、厚さ5 μm のハードコート層を形成し、積層フィルム1Aを得た。ハードコート層の屈折率は1.62、鉛筆硬度は2Hであった。

30

上記積層フィルム1Aのハードコート層側に、製造例7で得られた低屈折率層形成用組成物L1を、ワイヤーバーコーターにより塗工し、1時間放置して乾燥させ、得られた被膜を120で10分間、酸素雰囲気下で熱処理し、厚さ100nmの低屈折率層を積層し、低屈折率層付基材（TAC基材）を得た。得られた低屈折率層付基材（TAC基材）のケン化処理した表面が製造例14で得られた偏光子の片面に重なるようにして、ポリビニルアルコール系接着剤を用いてロールトゥロール法により貼り合わせて、低屈折率層付偏光板（TAC基材）2Aを得た。

40

製造例17（低屈折率層付偏光板（COP基材）の作製）

ノルボルネン系重合体〔日本ゼオン社製、ゼオノア1420R、ガラス転移温度136〕からなる厚さ100 μm の長尺の未延伸フィルムを、押出成形により得た。得られた未延伸フィルムの両面に、高周波発信機〔春日電機社製、高周波電源AGI-024、出力0.8kW〕を用いてコロナ放電処理を行い、表面張力が0.072N/mの基材フィルムを得た。

次に、製造例6で得られたハードコート層形成用組成物H1を前記基材フィルムの片面に、ダイコーターを用いて塗工し、80の乾燥炉の中で5分間乾燥させて被膜を得た。さらに、紫外線を照射（積算照射量300mJ/cm²）して、厚さ5 μm のハードコー

50

ト層を形成し、積層フィルム 1 B を得た。ハードコート層の屈折率は 1.62、鉛筆硬度は H であった。

上記積層フィルム 1 B のハードコート層側に、製造例 9 で得られた低屈折率層形成用組成物 L 3 を、ワイヤーバーコーターを用いて塗工し、1 時間放置して乾燥させ、得られた被膜を 120 で 10 分間、酸素雰囲気下で熱処理し、厚さ 100 nm の低屈折率層を形成し、低屈折率層付基材 (COP 基材) を得た。得られた低屈折率層付基材 (COP 基材) の低屈折率層が積層されていない側の表面が、製造例 14 で得られた偏光子の片面に重なるようにして、アクリル系接着剤を用いてロールトゥロール法により貼り合わせて、低屈折率層付偏光板 (COP 基材) 2 C を得た。

【0054】

実施例 1 (液晶表示装置 1 の作製)

製造例 2 で得られた光学異方体フィルム B 1 と液晶セル及び製造例 1 で得られた光学異方体フィルム A 1 を、光学異方体フィルム B 1 の遅相軸と液晶セルの電圧無印加時の遅相軸とが垂直、液晶セルの電圧無印加時の遅相軸と光学異方体フィルム A 1 の遅相軸とが平行になるように、この順に積層して、光学積層体 1 を作製した。

得られた光学積層体 1 の波長 550 nm の光が垂直入射したときのレターデーション R_0 は 201 nm であり、法線となす角度 40 度で入射したときのレターデーション R_{40} は、方向が 198 nm であり、方向が 207 nm であった。 R_{40}/R_0 は、方向が 0.99 であり、方向が 1.03 である。

次いで、製造例 15 で得られた偏光子 P を、偏光子 P の吸収軸と光学異方体フィルム B 1 の遅相軸とが平行になり、かつ保護フィルムが積層されていない面が光学異方体フィルム B 1 と接するように光学積層体 1 と積層した。

さらに、製造例 16 で得られた低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 A を、低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 A の吸収軸と光学異方体フィルム A 1 の遅相軸とが平行になり、かつ低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 A の低屈折率層が積層されていない面が光学異方体フィルム A 1 と接するように光学積層体 1 と積層して、液晶表示装置 1 を作製した。

得られた液晶表示装置の表示特性を目視で評価すると、正面から見た場合も、極角 80 度以内の斜め方向から見た場合も、表示画面は良好かつ均質であった。評価結果を第 1 表に示す。

【0055】

実施例 2 (液晶表示装置 2 の作製)

製造例 16 において、低屈折率層形成用組成物 L 1 に代えて、製造例 8 で得られた低屈折率層形成用組成物 L 2 を用いた他は、製造例 16 と同じ方法で低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 B を得た。

次いで、実施例 1 において低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 A に代えて、この低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 B を用いた他は実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 2 を作製した。得られた液晶表示装置 2 の評価結果を、第 1 表に示す。

実施例 3 (液晶表示装置 3 の作成)

実施例 1 において低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 A に換えて、製造例 17 で得られた低屈折率層付偏光板 (COP 基材) 2 C を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 3 を得た。得られた液晶表示装置 3 の評価結果を、第 1 表に示す。

実施例 4 (液晶表示装置 4 の作製)

製造例 16 において、低屈折率層形成用組成物 L 1 に代えて、製造例 10 で得られた低屈折率層形成用組成物 L 4 を用いた他は、製造例 16 と同じ方法で低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 D を得た。

次いで、実施例 1 において低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 A に代えて、この低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2 D を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 4 を作製した。得られた液晶表示装置 4 の評価結果を、第 1 表に示す。

実施例 5 (液晶表示装置 5 の作成)

10

20

30

40

50

製造例 16 において、低屈折率層形成用組成物 L1 に代えて、製造例 11 で得られた低屈折率層形成用組成物 L5 を用いた他は、製造例 16 と同じ方法で低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2E を作製した。

次いで、実施例 1 における低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A に代えて、この低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2E を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 5 を作製した。得られた液晶表示装置 5 の評価結果を、第 1 表に示す。

【0056】

実施例 6 (液晶表示装置 6 の作製)

製造例 16 において、低屈折率層形成用組成物 L1 に換えて、製造例 12 で得られた低屈折率層形成用組成物 L6 を用いた他は、製造例 16 と同じ方法で低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2F を得た。

次いで、実施例 1 における低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A に代えて、この低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2F を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 6 を作製した。得られた液晶表示装置 6 の評価結果を、第 1 表に示す。

実施例 7 (液晶表示装置 7 の作製)

製造例 4 で得られた光学異方体フィルム D1、製造例 3 で得られた光学異方体フィルム C1 及び液晶セルを、光学異方体フィルム D1 の遅相軸と光学異方体フィルム C1 の遅相軸とが垂直、光学異方体フィルム C1 の遅相軸と液晶セルの電圧無印加時の遅相軸とが平行になるように、この順に積層して、光学積層体 2 を作製した。

得られた光学積層体 2 の波長 550 nm の光が垂直入射したときのレターデーション R_0 は 614 nm であり、法線となす角度 40 度で入射したときのレターデーション R_{40} は、方向が 600 nm であり、方向が 633 nm であった。 R_{40}/R_0 は、方向が 0.98 であり、方向が 1.03 である。

次いで、製造例 15 で得られた偏光子 P を、偏光子 P の吸収軸と光学異方体フィルム D1 の遅相軸とが平行になり、かつ保護フィルムが積層されていない面が光学異方体フィルム D1 と接するように、光学積層体 2 と積層した。

さらに、製造例 16 で得られた低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A を、低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の吸収軸と光学異方体フィルム C1 の遅相軸とが平行になり、かつ低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の低屈折率層が積層されていない面が光学異方体フィルム C1 と接するように、光学積層体 2 と積層して、液晶表示装置 7 を作製した。得られた液晶表示装置 7 の評価結果を、第 1 表に示す。

【0057】

実施例 8 (液晶表示装置 8 の作製)

実施例 7 における低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A に代えて、製造例 17 で得られた低屈折率層付偏光板 (COP 基材) 2C を用いた他は、実施例 7 と同様の方法で液晶表示装置 8 を作製した。得られた液晶表示装置 8 の評価結果を、第 1 表に示す。

比較例 1 (液晶表示装置 9 の作製)

液晶セル及び製造例 5 で得られた光学異方体フィルム E1 を、液晶セルの電圧無印加時の遅相軸と光学異方体フィルム E1 の遅相軸とが垂直になるように積層して、光学積層体 3 を作製した。

得られた光学積層体 3 の波長 550 nm の光が垂直入射したときのレターデーション R_0 は 149 nm であり、法線となす角度 40 度で入射したときのレターデーション R_{40} は、方向が 167 nm であり、方向が 129 nm であった。 R_{40}/R_0 は、方向が 1.12 であり、方向が 0.87 である。

次いで、製造例 15 で得られた偏光子 P を、偏光子 P の吸収軸と液晶セルの電圧無印加時の遅相軸とが垂直になり、かつ保護フィルムが積層されていない面が液晶セルと接するように、光学積層体 3 と積層した。

さらに、製造例 16 で得られた低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A を、低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の吸収軸と光学異方体フィルム E1 の遅相軸とが垂直になり、かつ低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の低屈折率層が積層されていない面が光学

10

20

30

40

50

異方体フィルム E 1 と接するように、光学積層体 3 と積層して、液晶表示装置 9 を作製した。

得られた液晶表示装置の表示特性を目視で評価すると、正面から見た場合は表示は良好であったが、方位角 45 度の斜め方向から見た場合は、黒表示品位が悪く、コントラストが低かった。得られた液晶表示装置 9 の評価結果を、第 2 表に示す。

【 0 0 5 8 】

比較例 2 (液晶表示装置 10 の作製)

製造例 5 で得られた光学異方体フィルム E 1、液晶セル及び光学異方体フィルム E 1 を、光学異方体フィルム E 1 の遅相軸と液晶セルの電圧無印加時の遅相軸とが垂直、液晶セルの電圧無印加時の遅相軸ともう一枚の光学異方体フィルム E 1 の遅相軸とが垂直になるように、この順に積層して、光学積層体 4 を作製した。

得られた光学積層体 4 の波長 550 nm の光が垂直入射したときのレターデーション R_0 は 27 nm であり、法線となす角度 40 度で入射したときのレターデーション R_{40} は、方向が 32 nm であり、方向が 19 nm であった。 R_{40} / R_0 は、方向が 1.19 であり、方向が 0.70 である。

次いで、製造例 15 で得られた偏光子 P を、偏光子 P の吸収軸と光学異方体フィルム E 1 の遅相軸とが平行になり、かつ保護フィルムが積層されていない面が光学異方体フィルム E 1 と接する様に、光学積層体 4 と積層した。

さらに、製造例 16 で得られた低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A を、低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の吸収軸と光学異方体フィルム E 1 の遅相軸とが垂直になり、かつ低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の低屈折率層が積層されていない面が光学異方体フィルム E 1 と接するように、光学積層体 4 と積層して、液晶表示装置 10 を作製した。

得られた液晶表示装置の表示特性を目視で評価すると、正面から見た場合は表示は良好であったが、方位角 45 度の斜め方向から見た場合は、黒表示品位が悪く、コントラストが低かった。得られた液晶表示装置 10 の評価結果を、第 2 表に示す。

【 0 0 5 9 】

比較例 3 (液晶表示装置 11 の作製)

実施例 1 における低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A の代わりに、製造例 16 で得られた積層フィルム 1A を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 11 を作製した。得られた液晶表示装置 11 の評価結果を、第 2 表に示す。

比較例 4 (液晶表示装置 12 の作製)

製造例 16 における低屈折率層形成用組成物 L1 に代えて、製造例 13 で得られた低屈折率層形成用組成物 L7 を用いた他は、製造例 16 と同じ方法で低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2G を得た。

次いで、実施例 1 における低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2A に代えて、この低屈折率層付偏光板 (TAC 基材) 2G を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で液晶表示装置 12 を作製した。得られた液晶表示装置 12 の評価結果を、第 2 表に示す。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

【表 1】

第1表-1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 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
屈折率	ハードコート層	1.62	1.62	1.62	1.62
	低屈折率層	1.35	1.34	1.37	1.36
特性	視野角特性	A	A	A	A
	コントラスト比	380	400	350	370
	反射率 (%)	0.6	0.5	0.6	0.6
	広帯域性	A	A	A	A
	視認性	A	A	A	A
	耐傷つき性	A	A	A	A

10

20

【0061】

【表 2】

第1表-2

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 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
屈折率	ハードコート層	1.62	1.62	1.62	1.62
	低屈折率層	1.36	1.33	1.35	1.37
特性	視野角特性	A	A	A	A
	コントラスト比	370	420	330	300
	反射率 (%)	0.6	0.4	0.6	0.6
	広帯域性	A	A	A	A
	視認性	A	A	A	A
	耐傷つき性	A	A	A	A

30

40

【0062】

【表 3】

第2表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 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
屈折率	ハードコート層	1.62	1.62	1.62	1.62
	低屈折率層	1.35	1.35	—	1.40
特性	視野角特性	B	B	A	A
	コントラスト比	150	150	200	250
	反射率 (%)	0.6	0.6	5.0	1.3
	広帯域性	A	A	—	A
	視認性	A	A	B	AB
	耐傷つき性	A	A	B	A

10

20

【0063】

第1表に見られるように、一対の偏光子の間に $(n_{xi} + n_{yi}) / 2$ n_{zi} を満たす2枚の光学異方体を有し、 R_{40} / R_0 が $0.98 \sim 1.03$ であり、出射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に中空シリカ微粒子を含むシリコン硬化被膜からなる屈折率 $1.33 \sim 1.37$ の低屈折率層を有する実施例 1 ~ 8 の液晶表示装置は、正面から見た場合も、斜め方向から見た場合も、表示画面は良好かつ均質で視野角特性が良好であり、コントラスト比が大きい。また、反射率が $0.4 \sim 0.6\%$ と低く、反射色が黒であって広帯域性が良好であり、グレアも映り込みも見られず視認性に優れている。さらに、スチールウールで擦っても傷がつかず、耐傷つき性にも優れている。

30

これに対して、第2表に見られるように、光学異方体を1枚しか備えず、 α 方向の R_{40} / R_0 が 1.12 、 β 方向の R_{40} / R_0 が 0.87 である比較例 1 の液晶表示装置は、視野角特性が不良であり、コントラスト比が小さい。 α 方向の R_{40} / R_0 が 1.19 、 β 方向の R_{40} / R_0 が 0.70 である比較例 2 の液晶表示装置も、視野角特性が不良であり、コントラスト比が小さい。出射側偏光子の観察側の保護フィルム面より観察側に低屈折率層を有しない比較例 3 の液晶表示装置は、コントラスト比が小さく、反射率が高く、視認性と耐傷つき性が不良である。低屈折率層の屈折率が 1.40 である比較例 4 の液晶表示装置は、コントラスト比がやや小さく、グレアと映り込みが少し見られて視認性もやや劣る。

40

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の液晶表示装置は、反射防止性及び傷つき性に優れ、正面方向からの画像特性を低下させることなく、画面を斜め方向から見たときのコントラストの低下を防止し、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを有する。本発明の液晶表示装置は、大画面のフラットパネルディスプレイに特に適している。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】図1はレターデーション R_{40} の測定方法の説明図である。

【図2】図2は本発明の液晶表示装置の層構成の一態様を示す説明図である。

50

【図3】図3は本発明の液晶表示装置の層構成の他の態様を示す説明図である。
 【図4】図4は本発明の液晶表示装置の層構成の他の態様を示す説明図である。
 【図5】図5は本発明の液晶表示装置の層構成の他の態様を示す説明図である。
 【図6】図6は従来の液晶表示装置の層構成の一態様を示す説明図である。
 【図7】図7は従来の液晶表示装置の層構成の他の態様を示す説明図である。

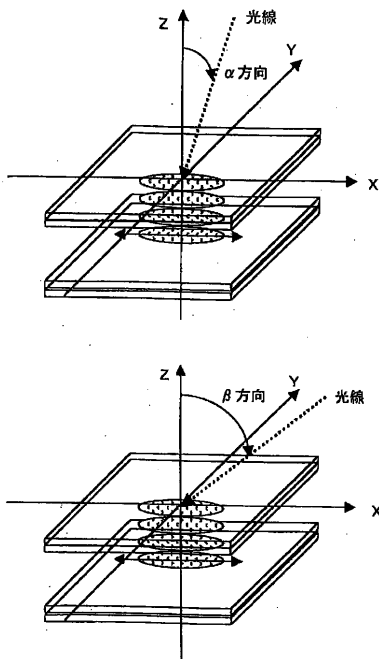
【符号の説明】

【0066】

- 1 入射側偏光板
- 2 液晶セル
- 3 光学異方体
- 4 光学異方体
- 5 出射側偏光板

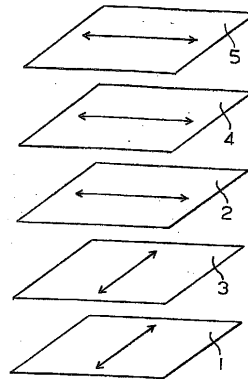
【図1】

Fig. 1



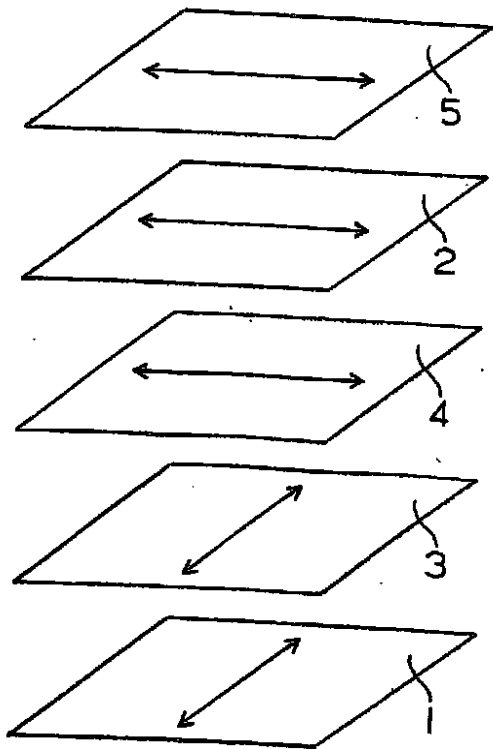
【図2】

Fig. 2



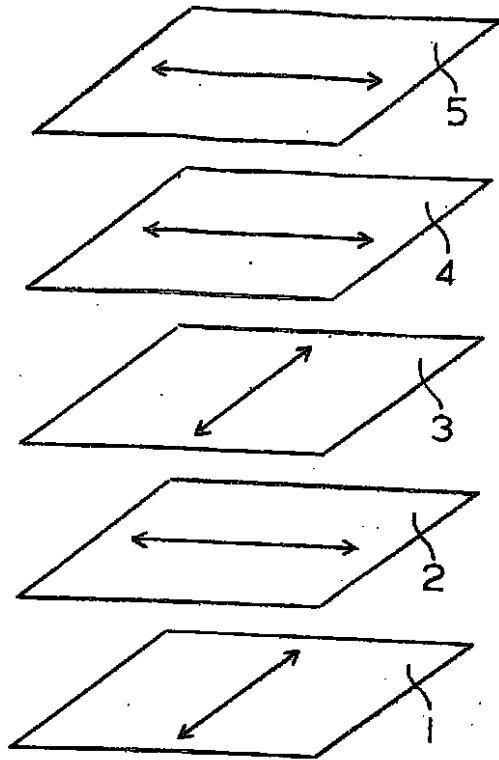
【図3】

Fig. 3



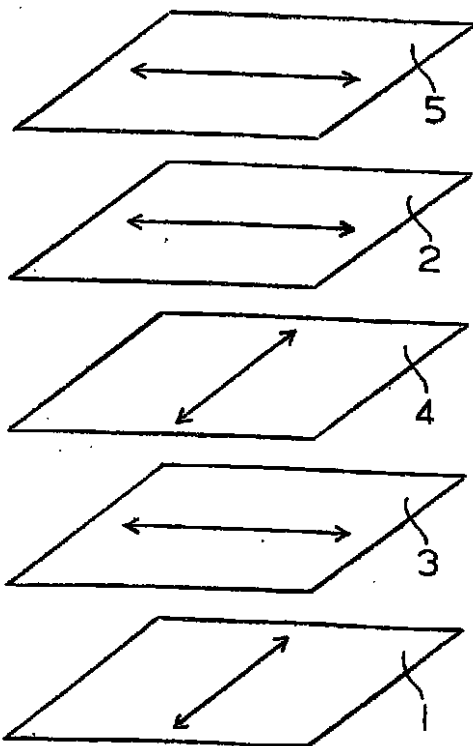
【図4】

Fig. 4



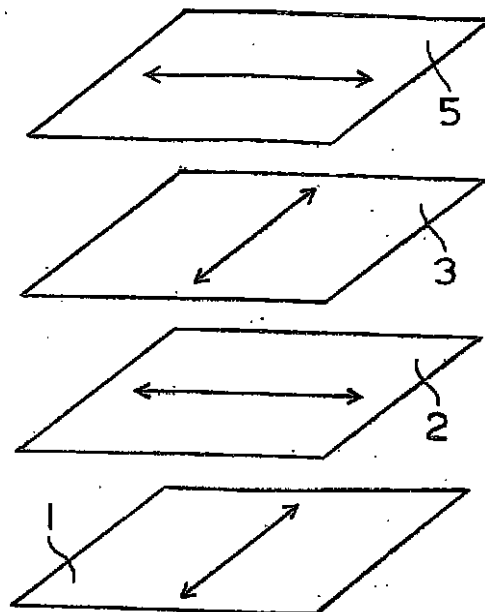
【図5】

Fig. 5



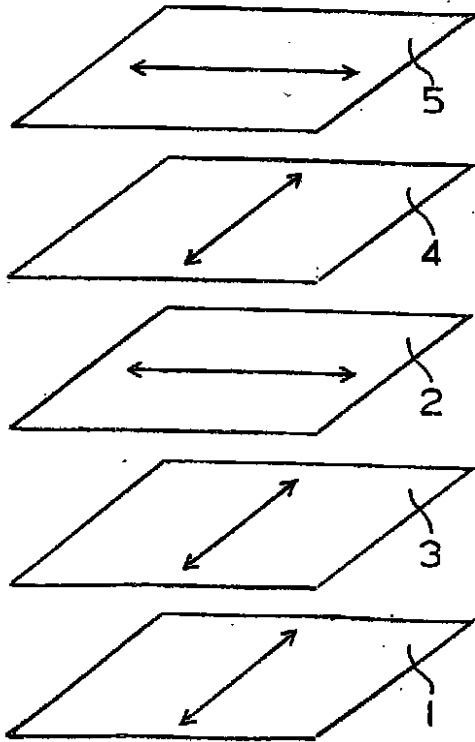
【図6】

Fig. 6



【図7】

Fig. 7



フロントページの続き

- (72)発明者 辻本 光
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
- (72)発明者 福崎 僚三
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
- (72)発明者 豊嶋 哲也
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 吉原 真紀
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 荒川 公平
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 福田 知喜

- (56)参考文献 特開2004-004642(JP,A)
特開2003-195310(JP,A)
特開2003-029038(JP,A)
特開2003-344603(JP,A)
特開2004-258267(JP,A)
特開2003-255136(JP,A)
特開2004-212525(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/13363

G02F 1/1335

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP4857124B2	公开(公告)日	2012-01-18
申请号	JP2006549094	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Zeon有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	松下电工有限公司 日本Zeon有限公司		
[标]发明人	山木健之 横川弘 辻本光 福崎僚三 豊嶋哲也 吉原真紀 荒川公平		
发明人	山木 健之 横川 弘 辻本 光 福崎 僚三 豊嶋 哲也 吉原 真紀 荒川 公平		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02B5/30 G02B1/11 B82Y20/00 G02B1/111		
CPC分类号	G02F1/134363 G02B27/281 G02F1/133502 G02F1/13363 G02F2201/50 G02F2413/02 G02F2413/14 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/1041		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02F1/13363 G02B5/30 G02B1/10.A		
代理人(译)	内山隆		
审查员(译)	福田 知喜		
优先权	2004374923 2004-12-24 JP		
其他公开文献	JPWO2006068331A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

面内切换模式的液晶显示装置包括一对偏振片，其由在输出侧的偏振片构成，该偏振片包括在输出侧的偏振器和在入射侧的偏振片，在入射侧包括偏振器其具有大致垂直于所述偏振器的输出侧的透射轴的透射轴，以及两片或更多片光学各向异性部件和设置在所述一对偏振片之间的液晶单元。在光学各向异性部件中，主面内折射率的总和是厚度方向上的主折射率之和的两倍或更小。以相对于垂直于长轴的法线 (R 40) 倾斜40度的角入射的光与垂直入射的光的延迟 (R 0) 的延迟之比为0.90~1.10。该装置包括折射率为1.37以下的低折射率层，其包含含有中空微粒或多孔微粒的硅酮固化涂膜，并且设置在保护膜的表面的侧观察偏振器。该装置表现出优异的耐刮擦性和优异的黑色深度质量，在任何角度观察均匀和高对比度。

$$\begin{array}{c}
 \mathbb{R}^4 \qquad \mathbb{R}^4 \\
 | \qquad | \\
 -(0 \ S \ i \ -X \ -S \ i \ 0) - \\
 | \qquad | \\
 0 \qquad 0 \\
 | \qquad |
 \end{array}$$