



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110199223 A

(43)申请公布日 2019.09.03

(21)申请号 201880007451.4

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2018.01.30

11105

代理人 王利波

(30)优先权数据

2017-016190 2017.01.31 JP

(51)Int.Cl.

G02F 1/13357(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/002909 2018.01.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/143176 JA 2018.08.09

(71)申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 服部大辅 中村恒三 吉川贵博

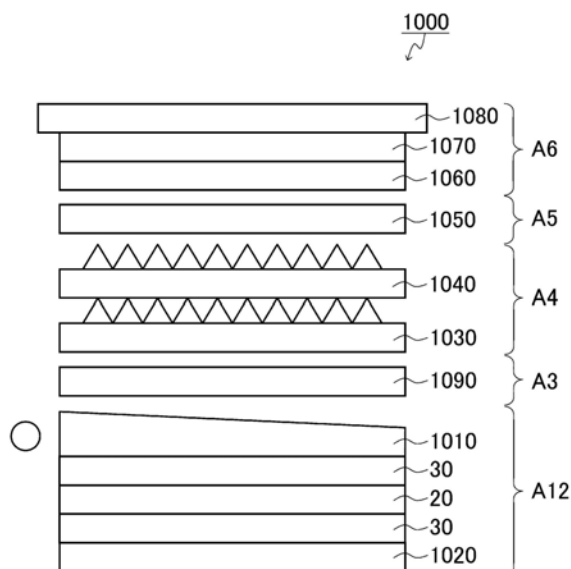
权利要求书1页 说明书40页 附图5页

(54)发明名称

导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器

(57)摘要

本发明提供具有折射率非常低的低折射率层的导光板式液晶显示器用光学片。本发明的导光板式液晶显示器(1000)用光学片A12依次层叠有第1光学膜(导光板)(1010)、低折射率层(20)、以及第2光学膜(反射板)(1020)，低折射率层(20)的折射率为1.25以下。



1. 一种导光板式液晶显示器用光学片,其依次层叠有第1光学膜、低折射率层、以及第2光学膜,

所述低折射率层的折射率为1.25以下。

2. 根据权利要求1所述的导光板式液晶显示器用光学片,其中,

所述第1光学膜及所述第2光学膜分别为下板偏振片、亮度提高膜、棱镜片、扩散板、导光板或反射板。

3. 根据权利要求1或2所述的导光板式液晶显示器用光学片,其中,

所述第1光学膜及所述第2光学膜中的至少一者为导光板。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的导光板式液晶显示器用光学片,其中,

所述第1光学膜及所述第2光学膜的一者为导光板,另一者为导光板以外的光学构件。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的导光板式液晶显示器用光学片,其中,

所述第1光学膜及所述第2光学膜中的至少一者夹隔着粘合粘接层与所述低折射率层层叠在一起。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的导光板式液晶显示器用光学片,其中,

所述低折射率层为空隙率35体积%以上的空隙层。

7. 一种导光板式液晶显示器用背光单元,其包含权利要求1~6中任一项所述的导光板式液晶显示器用光学片、边灯、以及导光板。

8. 根据权利要求8所述的导光板式液晶显示器用背光单元,其中,所述边灯为LED边灯。

9. 一种导光板式液晶显示器,其包含权利要求7或8所述的导光板式液晶显示器用背光单元。

导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器。

背景技术

[0002] 在导光板式LCD(Liquid Crystal Display,也称为液晶显示装置、或液晶显示器)等光学器件中,例如,利用低折射率的空气层作为全反射层。具体而言,例如,液晶器件中的各光学膜构件(例如,导光板和反射板)夹隔着空气层而层叠。然而,由于器件薄型化的趋势,期望各构件的一体化。因此,进行了利用粘合粘接剂将各构件一体化,而使其不夹隔空气层(例如专利文献1)。然而,如果没有发挥全反射作用的空气层,则倾斜入射光不发生全反射,而不能利用回射,因此,存在光的利用效率降低的担心。

[0003] 因此,提出了使用低折射率层来代替空气层。例如,在专利文献2中记载了在导光板与反射板之间插入折射率比导光板低的层的结构。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-156082号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平10-62626号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 然而,低折射率层的折射率比空气层高很多,因此,不能充分发挥作为空气层的作用,无法避免光学特性降低。

[0010] 因此,本发明的目的在于,提供具有折射率非常低的低折射率层的导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器。

[0011] 解决问题的方法

[0012] 为了实现上述目的,本发明的导光板式液晶显示器用光学片依次层叠有第1光学膜、低折射率层、以及第2光学膜,上述低折射率层的折射率为1.25以下。

[0013] 本发明的导光板式液晶显示器用背光单元包含上述本发明的导光板式液晶显示器用光学片、边灯、以及导光板。

[0014] 本发明的导光板式液晶显示器包含上述本发明的导光板式液晶显示器用背光单元。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明,可提供具有折射率非常低的低折射率层的导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器。

附图说明

[0017] 图1是示出本发明的导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器的构成的一例的剖面图。

[0018] 图2是示出本发明的导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器的构成的另一例的剖面图。

[0019] 图3是示意性地示出本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法的一例的工序剖面图。

[0020] 图4是示意性地示出本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法的工序的一部分、以及用于该制造方法的装置的一例的图。

[0021] 图5是示意性地示出本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法的工序的一部分、以及用于该制造方法的装置的另一例的图。

[0022] 图6是示出不具有本发明的导光板式液晶显示器用光学片的导光板式液晶显示器的构成的一例的剖面图。

[0023] 符号说明

[0024] 10 基材

[0025] 20 低折射率层

[0026] 20' 涂敷膜(前驱层)

[0027] 20'' 含凝胶粉碎物液体

[0028] 30 粘合粘接层(粘合剂)

[0029] 40 光学膜(第1光学膜或第2光学膜)

[0030] 101 送出辊

[0031] 102 涂敷辊

[0032] 105 卷取辊

[0033] 106 辊

[0034] 110 烘箱区域

[0035] 111 热风器(加热装置)

[0036] 120 化学处理区域

[0037] 121 灯(光照射装置)或热风器(加热装置)

[0038] 201 送出辊

[0039] 202 贮液部

[0040] 203 刮刀(doctor knife)

[0041] 204 微型凹版涂布机

[0042] 210 烘箱区域

[0043] 211 加热装置

[0044] 220 化学处理区域

[0045] 221 灯(光照射装置)或热风器(加热装置)

[0046] 251 卷取辊

[0047] 1000、2000、6000 导光板式液晶显示器(导光板式LCD)

[0048] A1~A6、A12、A123 单元

- [0049] 1010 导光板 (第1或第2光学膜)
- [0050] 1020 反射板 (第1或第2光学膜)
- [0051] 1030 棱镜片
- [0052] 1040 扩散片 (带扩散的棱镜片)
- [0053] 1050 亮度提高膜
- [0054] 1060 下板偏振片
- [0055] 1070 粘合剂 (粘合粘接层)
- [0056] 1080 液晶面板
- [0057] 1090 扩散板 (第1或第2光学膜)

具体实施方式

[0058] 接下来,举例对本发明更具体地进行说明。然而,本发明不受以下说明的任何限制。

[0059] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如上述第1光学膜及上述第2光学膜可以分别为下板偏振片、亮度提高膜、棱镜片、扩散板、导光板或反射板。

[0060] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如上述第1光学膜及上述第2光学膜中的至少一者可以为导光板。

[0061] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如上述第1光学膜及上述第2光学膜的一者可以为导光板,另一者为导光板以外的光学构件。作为上述导光板以外的光学构件,例如为反射板、扩散板、或者棱镜片或带扩散功能的棱镜片。

[0062] 另外,对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如可含有1片或多片上述第1光学膜及上述第2光学膜以外的其它光学膜。

[0063] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如上述第1光学膜及上述第2光学膜中的至少一者可以夹隔着粘合粘接层与上述低折射率层层叠在一起。需要说明的是,以下,在将上述低折射率层和上述第1光学膜夹隔着粘合粘接层层叠在一起的情况下,有时将上述粘合粘接层称作“第1粘合粘接层”。另外,以下,在将上述低折射率层和上述第2光学膜夹隔着粘合粘接层层叠在一起的情况下,有时将上述粘合粘接层称作“第2粘合粘接层”。

[0064] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如上述低折射率层可以为空隙层。另外,例如,上述低折射率层可以为空隙率35体积%以上的空隙层。

[0065] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如相对于上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的厚度的总计,上述第1粘合粘接层及上述第2粘合粘接层的厚度的总计例如可以为85%以上、88%以上、90%以上、或92%以上,例如可以为99.9%以下、99.5%以下、99.3%以下、或99.2%以下。

[0066] 对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的层叠体的透光率可以为80%以上。另外,例如,上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的层叠体的雾度可以为3%以下。对于上述透光率而言,上述透光率例如可以为82%以上、84%以上、86%以上、或88%以上,其上限没有特别限定,理想的是100%,例如可以为95%以下、92%以下、91%以下、或

90%以下。上述层叠体的雾度的测定可通过例如与后面叙述的低折射率层的雾度的测定同样的方法进行。另外,上述透光率是波长550nm的光的透射率,例如可以通过以下的测定方法来测定。

[0067] (透光率的测定方法)

[0068] 使用分光光度计U-4100(株式会社日立制作所的商品名),将含低折射率层粘合粘接片的未粘贴隔膜的状态(上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的层叠体)作为测定对象的样品。然后,测定将空气的总透光率设为100%时的上述样品的总光线透射率(透光率)。对于上述总光线透射率(透光率)的值而言,以波长550nm下的测定值作为该值。

[0069] 本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法没有特别限定,例如可以是包括在转印用树脂膜基材上形成上述低折射率层的低折射率层形成工序、以及将上述低折射率层转印至上述粘合粘接层上的转印工序的制造方法。需要说明的是,以下,有时将该制造方法称作“第1导光板式液晶显示器用光学片的制造方法”。另外,通常有时将厚度比较小的材料称作“膜”,将厚度比较大的材料称作“片”而进行区分,但在本发明中,不对“膜”和“片”特别进行区分。

[0070] 本发明中的第1导光板式液晶显示器用光学片的制造方法例如可进一步具有在上述粘合粘接层中与上述低折射率层相反侧的面上粘贴上述隔膜的隔膜粘贴工序。

[0071] 本发明中的第1导光板式液晶显示器用光学片的制造方法例如可以在上述隔膜粘贴工序后进一步具有将上述转印用树脂膜基材剥离的转印用树脂膜基材剥离工序。该情况下,优选上述隔膜与上述粘合粘接层的剥离力比上述转印用树脂膜基材与上述低折射率层的剥离力大。另外,例如,可以进一步具有将上述隔膜从上述粘合粘接层剥离的隔膜剥离工序;以及之后将上述第1光学膜或上述第2光学膜粘贴于上述粘合粘接层的光学膜粘贴工序。另外,例如也可以不使用上述隔膜,直接将上述第1光学膜或上述第2光学膜粘贴于上述粘合粘接层来代替上述隔膜。

[0072] 对于本发明中的第1导光板式液晶显示器用光学片的制造方法而言,例如,上述转印用树脂膜基材可以由含脂环式结构树脂或含脂肪族结构树脂形成。从低折射率层形成时对加热干燥等的耐久性的观点出发,特别期望耐热性优异的含脂环式结构树脂。作为上述含脂肪族结构树脂,没有特别限定,可列举例如聚烯烃、聚丙烯、聚甲基戊烯等。上述含脂环式结构树脂没有特别限定,可列举例如聚降冰片烯、环状烯烃共聚物等。

[0073] 另外,本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法可以是包括在上述粘合粘接层上直接涂敷作为上述低折射率层的原料的涂敷液的涂敷工序、以及使上述涂敷液干燥的干燥工序的制造方法。需要说明的是,以下,有时将该制造方法称作“第2导光板式液晶显示器用光学片的制造方法”。

[0074] 另外,本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法可以是包括在上述第1光学膜上或上述第2光学膜上直接涂敷作为上述低折射率层的原料的涂敷液的涂敷工序、以及使上述涂敷液干燥的干燥工序的制造方法。需要说明的是,以下,有时将该制造方法称作“第3导光板式液晶显示器用光学片的制造方法”。此外,以下,有时将本发明的第1、第2及第3导光板式液晶显示器用光学片的制造方法统称为“本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法”。

[0075] 导光板式液晶显示器(以下,有时称作“导光板式LCD”)中有例如在背光(边灯)中使用了LED(light emitting diode:发光二极管)的LED导光板式LCD。例如,在比导光板式LCD的下板偏振片更靠近背光侧的各光学膜中,可以隔着表现出在光学上将以一定以上的角度入射来的光反射的作用的空气层层叠各光学膜。在LED导光板式的LCD中,例如可依次层叠反射板、导光板(包括LED)、扩散板、棱镜片、带扩散的棱镜片、亮度提高膜(反射偏振膜)、下板偏振片。

[0076] 然而,在存在上述空气层的情况下,例如,由于伴随着LCD大型化的光学膜的变形,存在引起光学特性的降低等的担心。另外,例如,由于异物进入上述空气层,存在导光板式LCD的组装工序时的成品率降低的担心。因此,为了解决这些问题,考虑了不使用空气层来实现将各光学膜一体化组装工序时需要层叠的各光学膜数的减少。然而,此时,如果单纯地通过粘合粘接剂进行一体化,则由于不存在发挥全反射的作用的空气层,如上所述,存在倾斜入射光不发生全反射而不能利用回射的忧虑。而且,由此会存在光的利用效率降低的忧虑。

[0077] 另一方面,为了解决上述问题,也考虑了插入低折射率层来代替空气层。然而,如上所述,由于现有的低折射率层的折射率比空气层高很多,因此不能作为空气层的替代充分发挥作用,不能避免光学特性降低。与此相对,本发明的导光板式液晶显示器用光学片的上述低折射率层的折射率为1.25以下,非常低,因此可发挥良好的光学特性。

[0078] 根据本发明的导光板式液晶显示器用光学片,例如,可以将比LED导光板式LCD的下板偏振片更靠近背光侧的光学膜一体化。另外,例如,通过本发明,使LED导光板式LCD的各光学膜(例如,导光板与反射板,或导光板、反射板及扩散板)一体化,可减少LCD组装工序时的构件数量,因此,异物混入构件间的机会减少,可改善组装成品率。另外,例如,可消除由伴随着LCD的大型化的构件设置时的光学膜(例如反射板)变形导致的光学特性的降低(例如亮度不均等)。

[0079] 另外,如果想要在将低折射率层固定于基材上的状态下直接处理,则包括低折射率层在内的总厚度仅增加基材的厚度的部分,将低折射率层导入导光板式LCD中使用时,导光板式LCD本身的厚度也增加。与此相对,对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如,通过不含基材,可实现薄型化。具体而言,例如,通过不含基材,除上述粘合粘接层本身的厚度以外的厚度几乎不增加,可以将低折射率层功能导入导光板式LCD中。然而,本发明并不限于此,例如,本发明的导光板式液晶显示器用光学片也可以包含基材。

[0080] 另外,对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片而言,例如如前面所述,上述低折射率层可以与上述第1光学膜及上述第2光学膜分别夹隔着粘合粘接层层叠在一起。由此,上述粘合粘接层可实质性提高上述低折射率层的强度,保护其不受到物理损伤。因此,可防止低折射率层的脆性成为致命的问题。作为上述物理损伤,具体来说,例如,通过低折射率层将各光学膜一体化时,在低折射率层的强度不足的情况下,存在折射率层不能耐受由于各光学膜的热膨胀系数不同导致的低光学膜间的变形的忧虑。根据上述粘合粘接层,可保护低折射率层不受上述光学膜间的变形的伤害。另外,例如,可通过上述粘合粘接层补充上述低折射率层的耐擦伤性,可保护上述低折射率层不受擦伤的伤害。而且,本发明的导光板式液晶显示器用光学片可隔着上述粘合粘接层粘贴于其它构件,因此,容易将上述低折射率层本身导入导光板式LCD中。即,根据本发明的导光板式液晶显示器用光学片,例如,

可在保持具有高空隙率的低折射率层的状态下实现薄型化和低折射率层的物理保护,进而容易在保持高透明性的同时将低折射率层所具有的功能导入其它导光板式LCD中。

[0081] [1. 导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元及导光板式液晶显示器]

[0082] 以下,对于本发明的导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元及导光板式液晶显示器的构成,利用图1、2及6举例进行说明。需要说明的是,图1、2及6是剖面图,但为了简化图示,省略阴影。

[0083] 首先,图6的剖面图中示出的是不使用低折射率层的导光板式液晶显示器(导光板式LCD)的构成的一例。如图所示,该导光板式LCD6000由单元A1~A6从下起依次层叠而构成。单元A1由反射板1020构成。单元A2由导光板1010构成。导光板1010具有边灯。单元A3由扩散板1090构成。单元A4由棱镜片1030及扩散片(带扩散的棱镜片)1040从下起依次层叠而构成。单元A5由亮度提高膜1050构成。单元A6由下板偏振片1060、粘合剂(粘合粘接层)1070及液晶面板1080从下起依次层叠而构成。另外,单元A1与A2之间、以及单元A2与A3之间分别配置有空气层。

[0084] 另外,在图1的剖面图中示出本发明的导光板式液晶显示器(导光板式LCD)的构成的一例。如图所示,对于该导光板式LCD1000而言,单元A1及单元A2隔着粘合粘接层及低折射率层一体化而形成了单元A12,除此以外,与图6的导光板式LCD6000相同。更具体而言,该导光板式LCD1000在单元A1与A2之间具有低折射率层20与粘合粘接层30的层叠体来代替空气层。该层叠体在低折射率层20的两面分别直接层叠有粘合粘接层30。单元A1的反射板1020及单元A2的导光板1010分别隔着粘合粘接层30粘接(粘合)于低折射率层20。由此、如上所述,单元A1及单元A2一体化,形成了单元A12。另外,低折射率层20的折射率为1.25以下。单元A12相当于本发明的导光板式液晶显示器用光学片。可以使导光板1010及反射板1020中的任一者为上述第1光学膜,另一者为上述第2光学膜。另外,单元A12为导光板式液晶显示器用光学片,其包括导光板1010,并且导光板1010如上所述,具有边灯。因此,单元A12也相当于本发明的导光板式液晶显示器用背光单元。

[0085] 对于图1的导光板式LCD1000而言,低折射率层20的折射率为1.25以下,非常低,接近空气层的折射率,由此可发挥良好的光学特性。

[0086] 另外,对于图1的导光板式LCD1000而言,由于没有用于固定低折射率层20的基材,因此,将低折射率层20导入,而没有由基材带来的厚度增加。由此,可实现导光板式LCD的薄型化。

[0087] 此外,图1的导光板式LCD1000在低折射率层20的两面层叠有粘合粘接层30,由此,防止低折射率层20不受到物理损伤。具体而言,例如,可保护低折射率层20不受由导光板1010及反射板1020的热膨胀系数不同导致的变形的伤害。另外,进行将低折射率层20导入导光板式LCD1000内的操作时,可保护低折射率层20不受到擦伤。

[0088] 此外,图1的导光板式LCD1000在导光板1010及反射板1020之间没有空气层,由此,可减少异物混入导光板1010及反射板1020之间的机会,可改善组装成品率。

[0089] 另外,图2的剖面图中示出本发明的导光板式液晶显示器(导光板式LCD)的构成的另一例。如图所示,对于该导光板式LCD2000而言,单元A12及单元A3隔着粘合粘接层及低折射率层一体化,形成了单元A123,除此以外,与图1的导光板式LCD1000相同。更具体而言,对

于该导光板式LCD2000而言,在单元A12与A3之间具有低折射率层20与粘合粘接层30的层叠体来代替空气层。该层叠体在低折射率层20的两面分别直接层叠有粘合粘接层30。单元A12的导光板1010及单元A3的扩散板1090分别隔着粘合粘接层30粘接(粘合)于低折射率层20。由此、如上所述,单元A12及单元A3一体化,形成了单元A123。另外,低折射率层20的折射率为1.25以下。单元A123相当于本发明的导光板式液晶显示器用光学片。可以使导光板1010及扩散板1090中的任一者为上述第1光学膜,另一者为上述第2光学膜。此外,与图1的导光板式LCD1000同样,可以使导光板1010及反射板1020中的任一者为上述第1光学膜,另一者为上述第2光学膜。另外,单元A123为导光板式液晶显示器用光学片,包含导光板1010,并且导光板1010如上所述,具有边灯。因此,单元A123也相当于本发明的导光板式液晶显示器用背光单元。

[0090] 对于图2的导光板式LCD2000而言,通过使导光板1010及反射板1020分别隔着粘合粘接层30粘接(粘合)于低折射率层20,发挥与图1的导光板式LCD1000同样的有利效果。另外,对于图2的导光板式LCD2000而言,通过使导光板1010及扩散板1090分别隔着粘合粘接层30粘接(粘合)于低折射率层20,进一步发挥与上述同样的有利效果。

[0091] [2.导光板式液晶显示器用光学片及其制造方法]

[0092] 本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法没有特别限定,可以通过例如上述本发明中的第1导光板式液晶显示器用光学片的制造方法、上述本发明中的第2导光板式液晶显示器用光学片的制造方法、或者上述本发明中的第3导光板式液晶显示器用光学片的制造方法(本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造方法)进行。以下,举例进行说明。需要说明的是,以下,有时将作为本发明的导光板式液晶显示器用光学片的构成要素的低折射率层称作“本发明的低折射率层”。此外,有时将制造本发明的低折射率层的方法称作“本发明的低折射率层的制造方法”。

[0093] [2-1.低折射率层及其制造方法]

[0094] 本发明的低折射率层例如可以由硅化合物形成。另外,本发明的低折射率层可以是例如通过微细孔粒子彼此的化学结合而形成的低折射率层。例如,上述微细孔粒子可以是凝胶的粉碎物。

[0095] 在本发明的低折射率层的制造方法中,例如,用于将上述多孔体的凝胶粉碎的凝胶粉碎工序可以通过1个阶段进行,也可以分成多个粉碎阶段进行。上述粉碎阶段数没有特别限制,例如,可以为2个阶段,也可以为3个阶段以上。

[0096] 在本发明的低折射率层的制造方法中,例如,上述多个粉碎阶段可以包括用于将上述凝胶粉碎的第1粉碎阶段及第2粉碎阶段,上述第1粉碎阶段可以是将上述凝胶粉碎而制成体积平均粒径为 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 的粒子的阶段,上述第2粉碎阶段可以是在上述第1粉碎阶段后将上述粒子进一步粉碎而制成体积平均粒径 $10\sim 1000\text{nm}$ 的粒子的阶段。另外,该情况下,上述多个粉碎阶段可以包括除上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段以外的粉碎阶段,也可以不包括这样的粉碎阶段。

[0097] 需要说明的是,在本发明中,“粒子”(例如,上述凝胶的粉碎物的粒子等)的形状没有特殊限定,例如可以为球状,也可以为非球状等。另外,本发明中,上述粉碎物的粒子例如可以为溶胶凝胶念珠状粒子、纳米粒子(中空纳米二氧化硅/纳米空心球粒子)、纳米纤维等。

[0098] 在本发明中,例如,上述凝胶优选为多孔质凝胶,上述凝胶的粉碎物优选为多孔质,但并不限于此。

[0099] 在本发明中,上述凝胶粉碎物例如可以由具有粒子状、纤维状、平板状中的至少一种形状的结构构成。上述粒子状及平板状的构成单元例如可以由无机物构成。另外,上述粒子状构成单元的构成元素可以包括例如选自Si、Mg、Al、Ti、Zn及Zr中的至少一种元素。形成粒子状的结构体(结构单元)可以为实心粒子,也可以为中空粒子,具体而言,可列举:有机硅粒子、具有微孔的有机硅粒子、二氧化硅中空纳米粒子、二氧化硅中空纳米空心球等。上述纤维状的构成单元例如是直径为纳米尺寸的纳米纤维,具体而言,可列举纤维素纳米纤维、氧化铝纳米纤维等。平板状的构成单元可列举例如纳米粘土,具体而言,可列举纳米尺寸的膨润土(例如Kunipia F[商品名])等。上述纤维状的构成单元没有特殊限定,例如,可以是选自碳纳米纤维、纤维素纳米纤维、氧化铝纳米纤维、甲壳质纳米纤维、壳聚糖纳米纤维、聚合物纳米纤维、玻璃纳米纤维及二氧化硅纳米纤维中的至少一种纤维状物质。

[0100] 在本发明的低折射率层的制造方法中,上述凝胶粉碎工序(例如为上述多个粉碎阶段,例如为上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)例如可以在上述“其它溶剂”中进行。需要说明的是,对于上述“其它溶剂”的详细情况在后文进行叙述。

[0101] 需要说明的是,在本发明中,“溶剂”(例如,凝胶制造用溶剂、低折射率层制造用溶剂、置换用溶剂等)可以不溶解凝胶或其粉碎物等,例如,可以将上述凝胶或其粉碎物等分散于上述溶剂中、或使其沉淀。

[0102] 上述第1粉碎阶段后的上述凝胶的体积平均粒径可以为例如 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 、 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、 $2\sim 20\mu\text{m}$ 、或 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。上述第2粉碎阶段后的上述凝胶的体积平均粒径可以为例如 $10\sim 1000\text{nm}$ 、 $100\sim 500\text{nm}$ 、或 $200\sim 300\text{nm}$ 。上述体积平均粒径表示包含上述凝胶的液体(含凝胶的液体)中的上述粉碎物的粒度偏差。上述体积平均粒径可以通过例如动态光散射法、激光衍射法等粒度分布评价装置、以及扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等电子显微镜等测定。

[0103] 另外,刚进行完上述第1粉碎阶段后的上述液体的剪切粘度在 1000 1/s 的剪切速度下可以为例如 50mPa/s 以上、 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、或 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,也可以为例如 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、或 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。刚进行完上述第2粉碎阶段后的上述液体的剪切粘度可以为例如 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、或 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,也可以为例如 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、或 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。需要说明的是,剪切粘度的测定方法没有特殊限定,例如,如后述的实施例中所记载,可以使用振动式粘度测定仪(SEKONIC公司制、商品名FEM-1000V)来测定。

[0104] 上述第1粉碎阶段后,例如,包含上述粒子的液体的剪切粘度可以为 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,上述粒子的体积平均粒径可以为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0105] 本发明的低折射率层的制造方法例如优选在上述溶剂置换工序后、最初的粉碎阶段开始前包括进行包含上述凝胶的液体的浓度调整的浓度调整工序,但也可以不包括该浓度调整工序。在包括上述浓度调整工序的情况中,例如,优选在最初的粉碎阶段开始时以后,不进行包含上述凝胶的液体的浓度调整。

[0106] 在上述浓度调整工序中,可以将包含上述多孔体凝胶的液体的凝胶浓度调整为例如1重量%以上、1.5重量%以上、1.8重量%以上、2.0重量%以上、或2.8重量%以上,也可

以调整为例如5重量%以下、4.5重量%以下、4.0重量%以下、3.8重量%以下、或3.4重量%以下。在上述浓度调整工序中,可以将包含上述凝胶的液体的凝胶浓度调整为例如1~5重量%、1.5~4.0重量%、2.0~3.8重量%、或2.8~3.4重量%。从凝胶粉碎工序中的处理容易程度的观点出发,为了不使粘度变得过高,优选上述凝胶浓度不过高。另外,从作为后面叙述的涂敷液使用的观点出发,为了使粘度不会变得过低,优选上述凝胶浓度不过低。包含上述凝胶的液体的凝胶浓度例如可以通过测定上述液体的重量和将上述液体的溶剂除去后的固体成分(凝胶)的重量,并且用后者的测定值除以前者的测定值而算出。

[0107] 需要说明的是,上述浓度调整工序中,例如,为了适宜地调整包含上述凝胶的液体的凝胶浓度,可以通过添加溶剂使浓度降低,或者通过溶剂挥发使浓度上升等。或者,上述浓度调整工序中,例如,测定包含上述凝胶的液体的凝胶浓度的结果,如果凝胶浓度合适,则可以不进行浓度降低或浓度上升(浓度调整),而将包含上述凝胶的液体直接供于后续工序。或者,上述浓度调整工序中,例如,如果即使不进行测定也确知包含上述凝胶的液体的凝胶浓度是合适的,则可以不进行任何测定及浓度调整,而将包含上述凝胶的液体直接供于后续工序。

[0108] 在上述凝胶粉碎工序中,从最初的粉碎阶段刚开始前直至最后的粉碎阶段刚结束后的包含上述凝胶的液体的重量%浓度变化可以为例如 $\pm 3\%$ 以内、 $\pm 2.8\%$ 以内、 $\pm 2.6\%$ 以内、 $\pm 2.4\%$ 以内、或 $\pm 2.2\%$ 以内。

[0109] 在本发明的低折射率层的制造方法中,优选在上述溶剂置换工序之前,进一步包括控制上述凝胶的形状及大小的凝胶形态控制工序。在上述凝胶形态控制工序中,优选控制凝胶的大小不变得过小。这是因为,如果凝胶的大小不过小,则可以防止下述问题:由于溶剂大量附着在被微细地粉碎的凝胶的周围,因此,溶剂浓度的测定值比实际浓度低、或溶剂残存而比实际浓度高,进而测定偏差大。另外是由于,在上述溶剂置换工序之前,如果凝胶的大小不过大,则溶剂置换效率良好。另外,上述凝胶形态控制工序后,优选控制使各凝胶的大小变得基本均匀。这是因为,如果各凝胶的大小基本均匀,则可以抑制含凝胶粉碎物液体各批次间的凝胶粉碎物的粒径、凝胶浓度等的偏差,从而容易得到均匀性极其优异的含凝胶粉碎物液体。

[0110] 上述凝胶形态控制工序中,可以控制上述凝胶的短径,使其为例如0.5cm以上、0.6cm以上、0.7cm以上、或0.8cm以上,且可以控制为例如15cm以下、13cm以下、10cm以下、或8cm以下。另外,上述凝胶形态控制工序中,可以控制上述凝胶的长径,使其达到例如30cm以下、小于30cm、28cm以下、25cm以下、或20cm以下,且可以控制为例如1cm以上、2cm以上、3cm以上、4cm以上、或5cm以上。需要说明的是,在本发明中,立体物(三维物体)的“短径”是指,在可测定上述立体物的长度的位置,在长度达到最短的位置所测定的长度。另外,本发明中,立体物(三维物体)的“长径”是指,在可测定上述立体物的长度的位置中,在长度达到最长的位置所测定的长度。

[0111] 上述凝胶形态控制工序后的上述凝胶的形状没有特殊限定,控制为例如长方体(也包括立方体)、圆柱形、多边形的立体物(例如三棱柱、六棱柱等多棱柱)、球型、或椭圆球(例如像橄榄球那样的形状)等即可。从简便方面考虑,优选在上述凝胶形态控制工序后控制上述凝胶的形状成为长方体或大致长方体。在上述凝胶形态控制工序中控制上述凝胶成为长方体的情况下,可以控制短边为例如0.5cm以上、0.6cm以上、0.7cm以上、或0.8cm以上,

且可以控制该短边为例如15cm以下、13cm以下、10cm以下、或8cm以下。另外,在上述凝胶形态控制工序中控制上述凝胶成为长方体的情况下,可以控制长边为例如30cm以下、小于30cm、28cm以下、25cm以下、或20cm以下,且可以控制该长边为例如1cm以上、2cm以上、3cm以上、4cm以上、或5cm以上。需要说明的是,在本发明中,长方体的“短边”是指最短的一边,“长边”是指最长的一边。

[0112] 上述凝胶形态控制工序例如可以在制造上述凝胶的上述凝胶制造工序后进行,也可以在上述凝胶制造工序中(与上述凝胶制造工序同时)进行。更具体而言,例如如下所述。

[0113] 在上述凝胶形态控制工序中,例如,可以通过在将上述凝胶固定的状态下,将上述凝胶切断,从而将上述凝胶控制为上述立体物。在上述凝胶的脆性极高的情况下,将凝胶切断时,存在凝胶与切断方向无关系地不均匀崩塌的担心。于是,通过将凝胶周围固定而使切断时施加的压缩方向的压力对凝胶自身均匀地施加,因此,可以将凝胶在切断方向上均匀地切断。例如,上述溶剂置换工序前的上述凝胶的形状为大致长方体,在上述凝胶形态控制工序中,可以使上述大致长方体的凝胶表面的6个面中的5个面与其它物质接触,由此将上述凝胶固定,且在另1个面露出的状态下,将切断夹具从上述露出面插入至上述凝胶,由此将上述凝胶切断。作为上述切断夹具,没有特殊限定,可列举例如:刀、电线状的形状较细的夹具、薄且锐利的板状形状的夹具等。另外,上述凝胶的切断例如可以在上述其它溶剂中进行。

[0114] 另外,例如,在上述凝胶制造工序中,通过使上述凝胶的原料在与上述立体物的形状及大小对应的模型(容器)内固化,可以将上述凝胶控制为上述立体物。由此,即使在凝胶的脆性极高的情况下,也不需要将上述凝胶切断,而可以将上述凝胶控制为给定的形状及大小,因此,在将凝胶切断时,可以防止凝胶与切断方向无关系地不均匀崩塌。

[0115] 例如,可以在最初的粉碎阶段结束后、最后的粉碎阶段结束前,测定包含上述凝胶的液体(含凝胶的液体)的凝胶浓度,仅将上述凝胶浓度在给定的数值范围内的上述液体供于其后的粉碎阶段。需要说明的是,在测定凝胶浓度时,需要为均匀液,为此,优选在上述粉碎阶段结束后,成为粘度高达一定程度的不易固液分离的液体。如上所述,从含凝胶的液体的处理容易程度的观点出发,为使粘度不变得过高,优选凝胶浓度不过高,从作为涂敷液使用的观点出发,为了使粘度不变得过低,优选凝胶浓度不过低。例如,从这样的观点出发,可以从开始直至最终的粉碎阶段结束后仅提供上述凝胶浓度在给定的数值范围内的液体。上述凝胶浓度的给定数值范围例如如上所述,可以为例如2.8重量%以上且3.4重量%以下,但并不限于此。另外,上述凝胶浓度测定(浓度管理)如上所述,可以在最初的粉碎阶段结束后、最后的粉碎阶段结束前进行,但除此以外,或者也可以代替上述情况在上述溶剂置换工序后上述凝胶粉碎工序前、以及最终的粉碎阶段(例如,上述第2粉碎阶段)后的一个阶段或两个阶段进行。而且,在上述凝胶浓度测定后,例如,仅将上述凝胶浓度为给定的数值范围内的上述液体供于其后的粉碎阶段,或者以完成品、即含凝胶粉碎物液体的形式提供。另外,在上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前进行上述凝胶浓度测定的情况下,之后也可以根据需要进行上述浓度调整工序。

[0116] 需要说明的是,上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前的浓度管理中,由于附着于凝胶的溶剂量不稳定,因此,存在每次测定的浓度测定值的偏差大的情况。因此,优选在上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前的浓度管理之前,通过前面叙述的凝胶形态

控制工序,控制上述凝胶的形状及大小成为基本均匀。由此,可以稳定地进行浓度测定。另外,由此,例如,可以以良好的精度对上述含凝胶的液体的凝胶浓度集中管理。

[0117] 在本发明的低折射率层的制造方法中,优选上述多个粉碎阶段中的至少一个阶段与其它至少一个粉碎阶段在粉碎方式上是不同的。上述多个粉碎阶段中的粉碎方式可以全部不同,也可以存在以相同的粉碎方式进行的粉碎阶段。例如,在上述多个粉碎阶段为3个阶段的情况下,可以3个阶段全部以不同的方式(即,使用3种粉碎方式)进行,也可以任意2个粉碎阶段以相同的粉碎方式进行,仅其它1个粉碎阶段以不同的粉碎方式进行。需要说明的是,作为粉碎方式,没有特殊限定,例如有后面叙述的气穴方式、无介质方式等。

[0118] 在本发明的低折射率层的制造方法中,上述含凝胶粉碎物液体例如是含有将上述凝胶粉碎而得到的粒子(粉碎物的粒子)的溶胶液。

[0119] 在本发明的低折射率层的制造方法中,上述多个粉碎阶段可以包括粗粉碎阶段及主粉碎阶段,通过上述粗粉碎阶段得到块状溶胶粒子后,通过上述主粉碎阶段而得到保持有多孔凝胶网络的溶胶粒子。

[0120] 本发明的低折射率层的制造方法例如在上述多个阶段的粉碎阶段的至少一个阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段)后进一步包括对上述凝胶的粒子进行分级的分级工序。

[0121] 本发明的低折射率层的制造方法包括例如使块状的多孔体在溶剂中凝胶化而制成上述凝胶的凝胶化工序。该情况下,例如在上述多个阶段的粉碎阶段中的最初的粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段)中使用通过上述凝胶化工序凝胶化后的上述凝胶。

[0122] 本发明的低折射率层的制造方法包括例如使凝胶化后的上述凝胶在溶剂中熟化的熟化工序。该情况下,例如在上述多个阶段的粉碎阶段中最初的粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段)中,使用上述熟化工序后的上述凝胶。

[0123] 本发明的低折射率层的制造方法中,例如在上述凝胶化工序后进行将上述溶剂置换成其它溶剂的上述溶剂置换工序。该情况下,例如可以在上述多个阶段的粉碎阶段中最初的粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段)中使用上述其它溶剂中的上述凝胶。

[0124] 本发明的低折射率层的制造方法的上述多个阶段的粉碎阶段的至少一个阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段)中,例如边测定上述液体的剪切粘度边控制上述多孔体的粉碎。

[0125] 本发明的低折射率层的制造方法的上述多个阶段的粉碎阶段的至少一个阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段)通过例如高压无介质粉碎来进行。

[0126] 在本发明的低折射率层的制造方法中,上述凝胶是例如至少包含3官能以下的饱和键官能团的硅化合物的凝胶。

[0127] 需要说明的是,以下,在本发明的低折射率层的制造方法中,有时将通过包括上述凝胶粉碎工序的工序得到的含凝胶粉碎物液体称作“本发明的含凝胶粉碎物液体”。

[0128] 根据本发明的含凝胶粉碎物液体,例如,可以通过形成上述涂敷膜,并使上述涂敷膜中的上述粉碎物彼此进行化学结合来形成作为功能性多孔体的上述本发明的低折射率层。根据本发明的含凝胶粉碎物液体,例如,可以对各种对象物赋予上述本发明的低折射率层。因此、本发明的含凝胶粉碎物液体及其制造方法例如在上述本发明的低折射率层的制

造中是有用的。

[0129] 本发明的含凝胶粉碎物液体例如由于具有非常优异的均匀性,因此,例如在将上述本发明的低折射率层适用于光学构件等用途的情况下,可以使其外观良好。

[0130] 本发明的含凝胶粉碎物液体例如可以是用于通过将上述含凝胶粉碎物液体涂敷(涂布)于基板上、进一步进行干燥而得到具有高的空隙率的层(低折射率层)的含凝胶粉碎物液体。另外,本发明的含凝胶粉碎物液体例如可以是用于得到高空隙率多孔体(厚度大、或块状的块状物)的含凝胶粉碎物液体。上述块状物例如可通过使用上述含凝胶粉碎物液体进行块状制膜而得到。

[0131] 如上所述,本发明的低折射率层可以是空隙层。以下,有时将作为空隙层的本发明的低折射率层称作“本发明的空隙层”。例如,通过包括制造上述本发明的含凝胶粉碎物液体的工序、将上述含凝胶粉碎物液体涂敷于基板上而形成涂敷膜的工序、以及使上述涂敷膜干燥的工序的制造方法,可以制造具有高的空隙率的上述本发明的空隙层。

[0132] 另外,例如可以通过下述制造方法来制造层叠膜卷,所述制造方法包括:制造上述本发明的含凝胶粉碎物液体的工序、将卷状的上述树脂膜送出的工序、在送出的上述树脂膜涂敷上述含凝胶粉碎物液体而形成涂敷膜的工序、使上述涂敷膜干燥的工序、以及在上述干燥工序后卷绕在上述树脂膜上形成有上述本发明的低折射率层的层叠膜的工序。以下,有时将这样的制造方法称作“本发明的层叠膜卷的制造方法”。另外,以下,有时将通过本发明的层叠膜卷的制造方法制造的层叠膜卷称作“本发明的层叠膜卷”。

[0133] [2-2. 含凝胶粉碎物液体及其制造方法]

[0134] 本发明的含凝胶粉碎物液体包含例如通过上述凝胶粉碎工序(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)粉碎而得到的凝胶的粉碎物和上述其它溶剂。

[0135] 本发明的低折射率层的制造方法例如如上所述,可以包括多个阶段的用于将上述凝胶(例如多孔体凝胶)粉碎的凝胶粉碎工序,例如,可以包括上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段。以下,主要对本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法包括上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段的情况举例说明。以下,主要对上述凝胶为多孔体(多孔体凝胶)的情况进行说明。然而,本发明并不限于此,除了上述凝胶为多孔体的情况以外,也可以类推适用上述凝胶为多孔体(多孔体凝胶)的情况的说明。另外,以下,有时将本发明的低折射率层的制造方法中的上述多个粉碎阶段(例如,上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)一起称为“凝胶粉碎工序”。

[0136] 本发明的含凝胶粉碎物液体如后面所叙述,可以用于例如发挥与空气层同样的功能(例如,低折射性)的功能性多孔体的制造。上述功能性多孔体例如可以为本发明的低折射率层。具体而言,通过本发明的制造方法得到的含凝胶粉碎物液体包含上述多孔体凝胶的粉碎物,上述粉碎物中,未粉碎的上述多孔体凝胶的三维结构被破坏,可以形成与上述未粉碎的多孔体凝胶不同的新的三维结构。因此,例如,使用上述含凝胶粉碎物液体形成的涂敷膜(功能性多孔体的前体)成为形成了新的孔结构(新的空隙结构)的层,所述新的孔结构(新的空隙结构)是使用上述未粉碎的多孔体凝胶形成的层不能得到的。由此,上述层可以发挥与空气层同样的功能(例如,同样的低折射性)。另外,对于本发明的含凝胶粉碎物液体而言,例如,由于上述粉碎物含有残留硅烷醇基,可以在以上述涂敷膜(功能性多孔体的前体)的形式形成新的三维结构后使上述粉碎物彼此进行化学结合。由此,形成的功能性多孔

体为具有空隙的结构,但可保持充分的强度和挠性。因此,根据本发明,可以容易且简便地对各种对象物赋予功能性多孔体。通过本发明的制造方法得到的含凝胶粉碎物液体例如在可作为空气层的代替品的上述多孔结构的制造中非常有用。另外,在上述空气层的情况下,例如,由于将构件与构件通过在两者之间夹隔着间隔件等而设置间隙并层叠,需要在上述构件间形成空气层。然而,仅通过将使用本发明的含凝胶粉碎物液体形成的上述功能性多孔体配置于目标部位,可发挥与上述空气层同样的功能。因此,如前面所述那样,可以与形成上述空气层相比更容易且简便地对各种对象物赋予与上述空气层同样的功能。

[0137] 本发明的含凝胶粉碎物液体可以是例如上述功能性多孔体的形成用溶液、或者低折射层的形成用溶液。在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述多孔体为其粉碎物。

[0138] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,粉碎物(多孔体凝胶的粒子)的体积平均粒径的范围为例如10~1000nm、100~500nm、200~300nm。上述体积平均粒径表示本发明的含凝胶粉碎物液体中上述粉碎物的粒度偏差。上述体积平均粒径如上所述,可以通过例如动态光散射法、激光衍射法等粒度分布评价装置、以及扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等电子显微镜等测定。

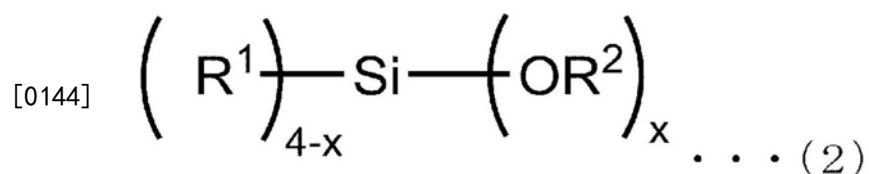
[0139] 另外,在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述粉碎物的凝胶浓度没有特殊限制,例如,粒径10~1000nm的粒子为2.5~4.5重量%、2.7~4.0重量%、或2.8~3.2重量%。

[0140] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述凝胶(例如,多孔体凝胶)没有特殊限制,可列举例如硅化合物等。

[0141] 上述硅化合物没有特殊限制,可列举例如至少包含3官能团以下的饱和键官能团的硅化合物。上述“包含3官能团以下的饱和键官能团”是指,硅化合物具有3个以下的官能团,且这些官能团与硅(Si)形成饱和键。

[0142] 上述硅化合物是例如由下述式(2)表示的化合物。

[0143] [化学式1]



[0145] 上述式(2)中,例如,X为2、3或4,

[0146] R^1 以及 R^2 分别为直链或支化烷基,

[0147] R^1 以及 R^2 可以相同,也可以不同,

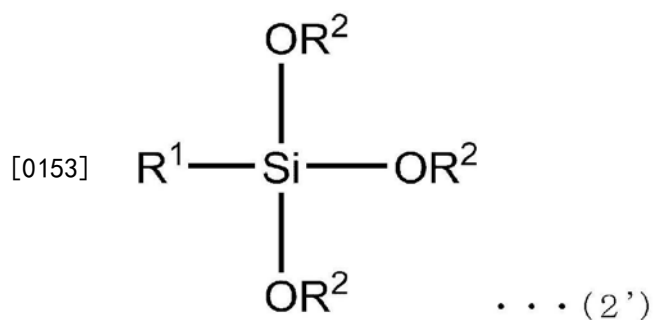
[0148] 在X为2的情况下, R^1 可以相同,也可以不同,

[0149] R^2 可以相同,也可以不同。

[0150] 上述X及 R^1 例如与上述式(1)中的X及 R^1 相同。另外,上述 R^2 可以援用例如后面叙述的式(1)中的 R^1 的示例。

[0151] 作为由上述式(2)表示的硅化合物的具体例,可列举例如X为3的下述式(2')所示的化合物。下述式(2')中, R^1 及 R^2 分别与上述式(2)相同。在 R^1 及 R^2 为甲基的情况下,上述硅化合物是三甲氧基(甲基)硅烷(以下也称为“MTMS”)。

[0152] [化学式2]



[0154] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,上述溶剂中的上述多孔体凝胶的粉碎物的浓度没有特殊限制,例如为0.3~50% (v/v)、0.5~30% (v/v)、1.0~10% (v/v)。上述粉碎物的浓度过高时,存在例如上述含凝胶粉碎物液体的流动性显著降低、产生涂敷时的凝聚物/涂敷条纹的可能性。另一方面,上述粉碎物的浓度过低时,例如,不但溶剂的干燥耗费较多的时间,而且刚干燥后的残留溶剂也变多,因此,存在空隙率降低的可能性。

[0155] 本发明的含凝胶粉碎物液体的物性没有特殊限制。上述含凝胶粉碎物液体的剪切粘度例如在10001/s的剪切速度下例如为1mPa·s~1Pa·s、1mPa·s~500mPa·s、1mPa·s~50mPa·s、1mPa·s~30mPa·s、1mPa·s~10mPa·s、10mPa·s~1Pa·s、10mPa·s~500mPa·s、10mPa·s~50mPa·s、10mPa·s~30mPa·s、30mPa·s~1Pa·s、30mPa·s~500mPa·s、30mPa·s~50mPa·s、50mPa·s~1Pa·s、50mPa·s~500mPa·s、或500mPa·s~1Pa·s的范围。上述剪切粘度过高时,可能会观察到例如产生涂敷条纹、凹版涂敷的转印率降低等不良情况。相反,剪切粘度过低时,例如,可能会不能增厚涂敷时的湿涂布厚度、在干燥后不能得到期望的厚度。

[0156] 在本发明的含凝胶粉碎物液体中,作为上述溶剂,可列举例如分散介质等。上述分散介质(以下也称为“涂敷用溶剂”)没有特殊限制,可列举例如后面叙述的凝胶化溶剂及粉碎用溶剂,优选为上述粉碎用溶剂。作为上述涂敷用溶剂,包括沸点为70℃以上且小于180℃、且在20℃下的饱和蒸气压为15kPa以下的有机溶剂。

[0157] 作为上述有机溶剂,可列举例如:四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、异丁醇、异丙醇、异戊醇、1-戊醇(戊醇)、乙醇、乙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚、乙二醇单甲基醚、二甲苯、甲酚、氯苯、乙酸异丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异戊酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸正丙酯、乙酸正戊酯、环己醇、环己酮、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、苯乙烯、四氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、甲苯、1-丁醇、2-丁醇、甲基异丁基酮、甲乙酮、甲基环己醇、甲基环己酮、甲基正丁基酮、异戊醇等。另外,上述分散介质中,可以适量含有降低表面张力的全氟类表面活性剂、硅类表面活性剂等。

[0158] 本发明的含凝胶粉碎物液体可列举例如分散于上述分散介质中的溶胶状的上述粉碎物、即溶胶粒子液等。本发明的含凝胶粉碎物液体可以在例如基材上涂敷/干燥后,利用后面叙述的结合工序进行化学交联,从而使具有一定水平以上的膜强度的空隙层连续成膜。需要说明的是,本发明中的“溶胶”是指,通过将凝胶的三维结构粉碎,使粉碎物(也就是说,保持空隙结构的一部分的纳米三维结构的多孔体溶胶的粒子)在溶剂中分散而显示出流动性的状态。

[0159] 本发明的含凝胶粉碎物液体可以含有例如用于使上述凝胶的粉碎物彼此进行化学结合的催化剂。上述催化剂的含有率没有特殊限定,例如相对于上述凝胶的粉碎物的重

量为0.01~20重量%、0.05~10重量%、或0.1~5重量%。

[0160] 另外,本发明的含凝胶粉碎物液体例如可以进一步含有用于使上述凝胶的粉碎物彼此间接结合的交联辅助剂。上述交联辅助剂的含有率没有特殊限定,例如相对于上述凝胶的粉碎物的重量为0.01~20重量%、0.05~15重量%、或0.1~10重量%。

[0161] 需要说明的是,对于本发明的含凝胶粉碎物液体而言,上述凝胶的结构单元单体的官能团中对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例可以为例如30mol%以下、25mol%以下、20mol%以下、15mol%以下,且可以为例如1mol%以上、2mol%以上、3mol%以上、4mol%以上。上述对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例例如可以如下所述地测定。

[0162] (对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例的测定方法)

[0163] 使凝胶干燥后,测定固体NMR(Si-NMR),根据NMR的峰比计算出对交联结构没有贡献的残存硅烷醇基(对凝胶内交联结构没有贡献的官能团)的比例。另外,在上述官能团为硅烷醇基以外的情况下,也可以按照上述方法,根据NMR的峰比计算出对凝胶内交联结构没有贡献的官能团的比例。

[0164] 以下,举例对本发明含凝胶粉碎物液体的制造方法进行说明。只要没有特别记载,本发明的含凝胶粉碎物液体可以援用以下的说明。

[0165] 在本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法中,混合工序是将上述多孔体凝胶的粒子(粉碎物)和上述溶剂混合的工序,可以有或者也可以没有该工序。作为上述混合工序的具体例,可列举例如将由至少包含3官能以下的饱和键官能团的硅化合物得到的凝胶状的硅化合物(硅化合物凝胶)的粉碎物和分散介质混合的工序。在本发明中,上述多孔体凝胶的粉碎物可以通过后面叙述的凝胶粉碎工序、由上述多孔体凝胶得到。另外,上述多孔体凝胶的粉碎物可以由例如实施了后面叙述的熟化工序的熟化处理后的上述多孔体凝胶得到。

[0166] 在本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法中,凝胶化工序是例如使块状的多孔体在溶剂中凝胶化而制成上述多孔体凝胶的工序,作为上述凝胶化工序的具体例,例如是使上述至少包含3官能以下的饱和键官能团的硅化合物在溶剂中凝胶化而生成硅化合物凝胶的工序。

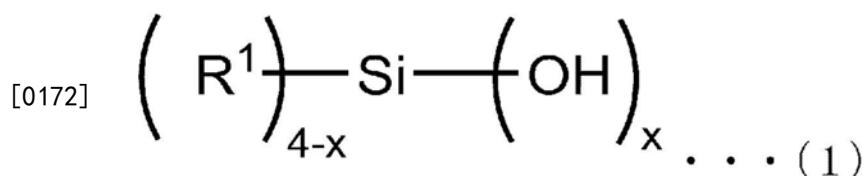
[0167] 以下,以上述多孔体为硅化合物的情况为例对上述凝胶化工序进行说明。

[0168] 上述凝胶化工序为例如使单体的上述硅化合物在脱水缩合催化剂的存在下通过脱水缩合反应而凝胶化的工序,由此得到硅化合物凝胶。上述硅化合物凝胶例如具有残留硅烷醇基,上述残留硅烷醇基优选根据后面叙述的上述硅化合物凝胶的粉碎物彼此的化学结合适当调整。

[0169] 在上述凝胶化工序中,上述硅化合物没有特殊限制,通过脱水缩合反应凝胶化即可。通过上述脱水缩合,例如,上述硅化合物间结合。上述硅化合物间的结合例如为氢键或分子间力结合。

[0170] 上述硅化合物可列举例如由下述式(1)表示的硅化合物。上述式(1)的硅化合物由于具有羟基,因此,上述式(1)的硅化合物间可以通过例如各自的羟基形成氢键或分子间力结合。

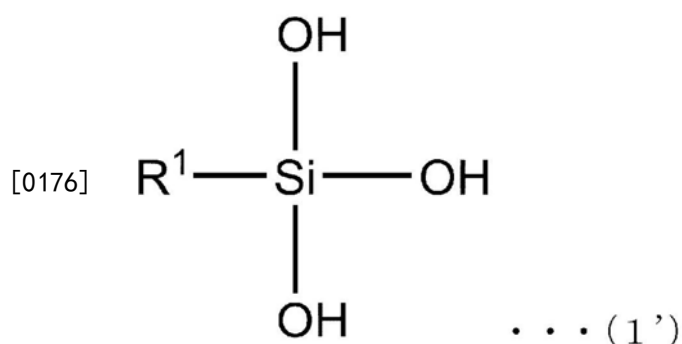
[0171] [化学式3]



[0173] 在上述式(1)中,例如,X为2、3或4,R¹为直链或支化烷基。上述R¹的碳原子数例如为1~6、1~4、1~2。上述直链烷基可列举例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等,上述支化烷基可列举例如异丙基、异丁基等。上述X为例如3或4。

[0174] 作为由上述式(1)表示的硅化合物的具体例,可列举例如,X为3的由下述式(1')表示的化合物。下述式(1')中,R¹与上述式(1)同样,例如为甲基。在R¹为甲基的情况下,上述硅化合物为三(羟基)甲基硅烷。在上述X为3的情况下,上述硅化合物例如为具有3个官能团的3官能硅烷。

[0175] [化学式4]



[0177] 另外,作为由上述式(1)表示的硅化合物的具体例,可列举例如X为4的化合物。该情况下,上述硅化合物例如为具有4个官能团的4官能硅烷。

[0178] 上述硅化合物例如可以是通过水解形成上述式(1)的硅化合物的前体。作为上述前体,例如,只要可以通过水解生成上述硅化合物即可,作为具体例,可列举由上述式(2)表示的化合物。

[0179] 在上述硅化合物为由上述式(2)表示的前体的情况下,本发明的制造方法例如在上述凝胶化工序之前可以包括使上述前体水解的工序。

[0180] 上述水解的方法没有特殊限制,例如,可以通过催化剂存在下的化学反应进行。作为上述催化剂,可列举例如草酸、乙酸等酸等。上述水解反应可以通过下述方法进行:例如,将草酸的水溶液在室温环境下缓慢地滴加在上述硅化合物前体的二甲基亚砷溶液中并使其混合,然后在该状态下搅拌30分钟左右。使上述硅化合物前体水解时,例如,通过使上述硅化合物前体的烷氧基完全水解,以更良好的效率表现出之后的凝胶化/熟化/空隙结构形成后的加热/固定化。

[0181] 本发明中,上述硅化合物可示例出例如三甲氧基(甲基)硅烷的水解物。

[0182] 上述单体的硅化合物没有特殊限制,例如可以根据要制造的功能性多孔体的用途适当选择。在上述功能性多孔体的制造中,例如,在重视低折射率性质的情况下,从低折射率优异方面出发,上述硅化合物优选为上述3官能硅烷,另外,在重视强度(例如,耐擦伤性)的情况下,从耐擦伤性优异方面出发,优选为上述4官能硅烷。另外,成为上述硅化合物凝胶的原料的上述硅化合物例如可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。作为具体例,例

如,作为上述硅化合物,可以仅含有上述3官能硅烷,可以仅含有上述4官能硅烷,也可以含有上述3官能硅烷和上述4官能硅烷这两者,还可以进一步含有其它硅化合物。在使用两种以上的硅化合物作为上述硅化合物的情况下,其比率没有特殊限制,可以适当设定。

[0183] 上述硅化合物等多孔体的凝胶化可以通过例如上述多孔体间的脱水缩合反应进行。上述脱水缩合反应例如优选在催化剂存在下进行,作为上述催化剂,可列举例如:盐酸、草酸、硫酸等酸催化剂、以及氨、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等碱催化剂等脱水缩合催化剂。上述脱水缩合催化剂可以是酸催化剂,也可以是碱催化剂,优选为碱催化剂。在上述脱水缩合反应中,上述催化剂相对于上述多孔体的添加量没有特殊限制,相对于上述多孔体1摩尔,催化剂为例如0.01~10摩尔、0.05~7摩尔、0.1~5摩尔。

[0184] 上述硅化合物等多孔体的凝胶化例如优选在溶剂中进行。上述溶剂中的上述多孔体的比例没有特殊限制。上述溶剂可列举例如:二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、 γ -丁内酯(GBL)、乙腈(MeCN)、乙二醇乙基醚(EGEE)等。上述溶剂例如可以为1种,也可以组合使用2种以上。以下,将上述凝胶化中使用的溶剂也称作“凝胶化用溶剂”。

[0185] 上述凝胶化的条件没有特殊限制。对包含上述多孔体的上述溶剂的处理温度例如为20~30℃、22~28℃、24~26℃,处理时间例如为1~60分钟、5~40分钟、10~30分钟。在进行上述脱水缩合反应的情况下,其处理条件没有特殊限制,可援用上述示例。通过进行上述凝胶化,在上述多孔体为硅化合物的情况下,例如,硅氧烷键生长,形成上述硅化合物的一次粒子,进而反应进行,由此,上述一次粒子彼此连接成念珠状,生成三维结构的凝胶。

[0186] 在上述凝胶化工序中得到的上述多孔体的凝胶形态没有特殊限制。“凝胶”通常是指,溶质具有失去用于相互作用的独立的运动性而集合的结构、且为固化的状态。另外,在凝胶中,通常,湿凝胶是指包含分散介质,且在分散介质中溶质采取同样的结构的凝胶,干凝胶是指,溶剂被除去,溶质采取具有空隙的网眼结构的凝胶。本发明中,上述硅化合物凝胶优选使用例如湿凝胶。在上述多孔体凝胶为硅化合物凝胶的情况下,上述硅化合物凝胶的残量硅烷醇基没有特殊限制,例如,可同样地示例出后面叙述的范围。

[0187] 通过上述凝胶化得到的上述多孔体凝胶例如可以直接供于上述溶剂置换工序及上述第1粉碎阶段,也可以在上述第1粉碎阶段之前,在上述熟化工序中实施熟化处理。上述熟化工序将凝胶化后的上述多孔体(多孔体凝胶)在溶剂中熟化。在上述熟化工序中,上述熟化处理的条件没有特殊限制,例如,将上述多孔体凝胶在溶剂中以给定温度培养即可。根据上述熟化处理,例如,对于通过凝胶化而得到的具有三维结构的多孔体凝胶,可以使上述一次粒子进一步生长,由此,可以增大上述粒子本身的尺寸。而且,其结果,可以使上述粒子彼此接触的颈部的接触状态例如从点接触增加至面接触。对于进行了上述这样的熟化处理的多孔体凝胶而言,例如,凝胶本身的强度增加,其结果,可以进一步提高进行了粉碎后的上述粉碎物的三维基本结构的强度。由此,在使用上述本发明的含凝胶粉碎物液体形成涂敷膜的情况下,例如,在涂敷后的干燥工序中,也可以抑制上述三维基本结构堆积的空隙结构的细孔尺寸随着在上述干燥工序中产生的上述涂敷膜中的溶剂的挥发而收缩。

[0188] 上述熟化处理的温度的下限为例如30℃以上、35℃以上、40℃以上,其上限为例如80℃以下、75℃以下、或70℃以下,其范围为例如30~80℃、35~75℃、40~70℃。上述给定的时间没有特殊限制,其下限为例如5小时以上、10小时以上、15小时以上,其上限为例如50

小时以下、40小时以下、30小时以下,其范围例如5~50小时、10~40小时、15~30小时。需要说明的是,关于熟化的最佳条件,例如,如上所述,优选设定为能够实现上述多孔体凝胶中的上述一次粒子的尺寸的增大、以及上述颈部的接触面积的增大的条件。另外,在上述熟化工序中,上述熟化处理的温度优选考虑例如使用的溶剂的沸点。在上述熟化处理中,例如,熟化温度过高时,上述溶剂过量挥发,由于上述涂敷液的浓缩,可能会发生三维空隙结构的细孔闭合等不良情况。另一方面,在上述熟化处理中,例如,熟化温度过低时,不能充分得到利用上述熟化的效果,量产工艺的经时温度偏差增大,可能会产生品质差的产品。

[0189] 在上述熟化处理中,例如,可使用与上述凝胶化工序相同的溶剂,具体而言,优选对上述凝胶处理后的反应物(即,包含上述多孔体凝胶的上述溶剂)直接实施。在上述多孔体凝胶为上述硅化合物凝胶的情况下,凝胶化后的熟化处理结束后的上述硅化合物凝胶中所含的残留硅烷醇基的摩尔数例如将凝胶化中使用的原材料(例如,上述硅化合物或其前体)的烷氧基的摩尔数设为100的情况下的残留硅烷醇基的比例,其下限例如50%以上、40%以上、30%以上,其上限例如1%以下、3%以下、5%以下,其范围例如1~50%、3~40%、5~30%。出于提高上述硅化合物凝胶的硬度的目的,例如,残留硅烷醇基的摩尔数越低越优选。残留硅烷醇基的摩尔数过高时,例如,上述功能性多孔体形成时,可能不能将空隙结构保持至上述功能性多孔体的前体交联为止。另一方面,残留硅烷醇基的摩尔数过低时,例如,在上述结合工序中,上述功能性多孔体的前体可能无法交联,不能赋予充分的膜强度。需要说明的是,上述为残留硅烷醇基的实例,例如,在使用利用各种反应性官能团对上述硅化合物进行了修饰而得到的化合物作为上述硅化合物凝胶的原材料的情况下,对于各个官能团,也可以适用同样的现象。

[0190] 对于通过上述凝胶化得到的上述多孔体凝胶而言,例如,在上述熟化工序中实施了熟化处理后,实施溶剂置换工序,然后,进一步供于上述凝胶粉碎工序。上述溶剂置换工序将上述溶剂置换成其它溶剂。

[0191] 在本发明中,上述凝胶粉碎工序如上所述那样,是将上述多孔体凝胶粉碎的工序。上述粉碎例如可以对上述凝胶化工序后的上述多孔体凝胶实施,也可以进一步对实施了上述熟化处理的上述熟化后的多孔体凝胶实施。

[0192] 另外,如上所述,可以在上述溶剂置换工序之前(例如,上述熟化工序后)进行控制上述凝胶的形状及大小的凝胶形态控制工序。在上述凝胶形态控制工序中控制的上述凝胶的形状及大小没有特殊限定,例如,如上所述。上述凝胶形态控制工序例如可以通过将上述凝胶分割成合适的大小及形状的立体物(三维体)(例如切分)而进行。

[0193] 此外,如上所述,也可以在对上述凝胶实施上述溶剂置换工序后进行上述凝胶粉碎工序。上述溶剂置换工序将上述溶剂置换成其它溶剂。这是因为如果不将上述溶剂置换成上述其它溶剂,则例如在凝胶化工序中使用的催化剂及溶剂在上述熟化工序后也会残存,由此,进一步经时地发生凝胶化,存在影响最终得到的含凝胶粉碎物液体的适用期的担心、对使用上述含凝胶粉碎物液体形成的涂敷膜进行干燥时的干燥效率降低的担心等。需要说明的是,以下,将上述凝胶粉碎工序中的上述其它溶剂也称作“粉碎用溶剂”。

[0194] 上述粉碎用溶剂(其它溶剂)没有特殊限制,可使用例如有机溶剂。上述有机溶剂可列举例如:沸点140℃以下、130℃以下、沸点100℃以下、沸点85℃以下的溶剂。作为具体例,可列举例如:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇、戊醇、丙二醇单甲基醚

(PGME)、甲基溶纤剂、丙酮等。上述粉碎用溶剂例如可以为1种,也可以组合2种以上使用。

[0195] 另外,在上述粉碎用溶剂的极性低等情况下,例如,可以将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段而进行,在上述溶剂置换阶段中使后进行阶段与先进行的阶段相比,上述其它溶剂的亲水性降低。通过如此地进行操作,例如可以提高溶剂置换效率,也可以将上述凝胶中的凝胶制造用溶剂(例如DMSO)的残存量降至极低水平。作为具体例,例如,可以将上述溶剂置换工序分成3个阶段的溶剂置换阶段来进行,在第1溶剂置换阶段中,首先将凝胶中的DMSO置换成水,接下来,在第2溶剂置换阶段中,将凝胶中的上述水置换成IPA,进而在第3置换阶段中,将凝胶中的上述IPA置换成异丁醇。

[0196] 上述凝胶化用溶剂与上述粉碎用溶剂的组合没有特殊限制,可列举例如:DMSO与IPA的组合、DMSO与乙醇的组合、DMSO与异丁醇的组合、DMSO与正丁醇的组合等。这样一来,可以通过将上述凝胶化用溶剂置换成上述粉碎用溶剂,例如在后面叙述的涂膜形成时,可以形成更均匀的涂敷膜。

[0197] 上述溶剂置换工序没有特殊限定,例如可以如下所述地进行。即,首先,使通过上述凝胶制造工序制造的凝胶(例如,上述熟化处理后的凝胶)在上述其它溶剂中浸渍或者与其接触,使上述凝胶中的凝胶制造用催化剂、通过缩合反应生成的醇成分、水等在上述其它溶剂中溶解。然后,舍弃使上述凝胶浸渍或者接触的溶剂,使上述凝胶再次在新的溶剂中浸渍或者与其接触。重复上述操作直到上述凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量成为期望的量为止。每1次的浸渍时间为例如0.5小时以上、1小时以上、或1.5小时以上,其上限值没有特殊限定,例如为10小时以下。另外,上述溶剂的浸渍可以通过上述溶剂连续地与凝胶接触来对应。另外,上述浸渍中的温度没有特殊限定,例如可以为20~70℃、25~65℃、或30~60℃。进行加热时,使溶剂置换尽快进行、置换所需的溶剂为少量即可,但也可以在室温中简便地进行溶剂置换。另外,例如,在将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行的情况下,可以如上所述地进行上述多个溶剂置换阶段的各个阶段。

[0198] 另外,例如,可以将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行,可以使上述其它溶剂的亲水性在之后进行阶段比先前进行的阶段低。这样一来,通过将置换用溶剂(上述其它溶剂)从亲水性高的溶剂逐渐变成亲水性低的(疏水性高的)溶剂,可以使凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量非常少。这样一来,例如,可制造空隙率更高的(因此,例如低折射率的)空隙层。

[0199] 进行了上述溶剂置换工序后的上述凝胶中的凝胶制造用溶剂残存量优选为0.005g/ml以下,进一步优选为0.001g/ml以下,特别优选为0.0005g/ml以下。上述凝胶中的凝胶制造用溶剂残存量的残存量的下限值没有特别限定,例如为零或检测极限值以下或小于该检测极限值。

[0200] 进行了上述溶剂置换工序后的上述凝胶中的凝胶制造用溶剂残存量例如可如下所述地进行测定。

[0201] (凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量测定方法)

[0202] 采取凝胶0.2g,添加丙酮10ml,在室温下使用振荡器,以120rpm振荡3天,进行提取。将该提取液1μl注入气相色谱分析器(Aglent公司制、商品名7890A)进行分析。需要说明的是,为了确认测定的再现性,例如,可以以n=2(测定次数2次)或2次以上的测定次数取样,进行测定。此外,通过标准品制作校准曲线,求出平均每1g凝胶的各分量,计算出平均

每1g凝胶的凝胶制造溶剂的残存量。

[0203] 可以将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行,上述其它溶剂的亲水性在之后进行的阶段比在先前进行的阶段低的情况下,上述其它溶剂(置换用溶剂)没有特别限定。最后进行的上述溶剂置换阶段中,上述其它溶剂(置换用溶剂)优选为空隙层制造用溶剂。作为上述空隙层制造用溶剂,可列举例如沸点140℃以下的溶剂。另外,作为上述空隙层制造用溶剂,可列举例如:醇、醚、酮、酯类溶剂、脂肪族烃类溶剂、芳香族类溶剂等。作为沸点140℃以下的醇的具体例,可列举例如:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、1-戊醇、2-戊醇等。作为沸点140℃以下的醚的具体例,可列举例如:丙二醇单甲基醚(PGME)、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等。作为沸点140℃以下的酮的具体例,可列举例如:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮等。作为沸点140℃以下的酯类溶剂的具体例,可列举乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯等。作为沸点140℃以下的脂肪族烃类溶剂的具体例,可列举例如:己烷、环己烷、庚烷、辛烷等。作为沸点140℃以下的芳香族类溶剂的具体例,可列举例如:甲苯、苯、二甲苯、苯甲醚等。涂敷时,从不易侵蚀基材(例如树脂膜)的观点出发,上述空隙层制造用溶剂优选为醇、醚或脂肪族烃类溶剂。另外,上述粉碎用溶剂例如可以为1种,也可以组合使用2种以上。从室温下的低挥发性的方面出发,特别优选异丙醇(IPA)、乙醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、戊醇、丙二醇单甲基醚(PGME)、甲基溶纤剂、庚烷、辛烷。特别是,为了抑制凝胶材质的粒子(例如二氧化硅化合物)的飞散,优选上述空隙层制造用溶剂的饱和蒸气压不过高(挥发性不过高)。作为这样的溶剂,优选例如具有碳原子数3或4以上的脂肪族基的溶剂,更优选具有碳原子数4以上的脂肪族基的溶剂。上述具有碳原子数3或4以上的脂肪族基的溶剂例如可以是醇。作为这样的溶剂,具体而言,优选例如异丙醇(IPA)、异丁醇(IBA)、正丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇,特别优选异丁醇(IBA)。

[0204] 最后进行的上述溶剂置换阶段以外的上述其它溶剂(置换用溶剂)没有特别限定,可列举例如醇、醚、酮等。作为醇的具体例,可列举例如:异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、戊醇等。作为醚的具体例,可列举例如:丙二醇单甲基醚(PGME)、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等。作为酮的具体例,可列举例如丙酮等。上述其它溶剂(置换用溶剂)也可以置换上述凝胶制造用溶剂或之前的阶段中的上述其它溶剂(置换用溶剂)。另外,最后进行的上述溶剂置换阶段以外的上述其它溶剂(置换用溶剂)优选为最终在凝胶中不残留、或者即使残留、在涂敷时也不易侵蚀基材(例如树脂膜)的溶剂。涂敷时,从不易侵蚀基材(例如树脂膜)的观点出发,最后进行的上述溶剂置换阶段以外的上述其它溶剂(置换用溶剂)优选为醇。这样一来,上述多个溶剂置换阶段的至少一阶段中,上述其它溶剂优选为醇。

[0205] 最初进行的上述溶剂置换阶段中,上述其它溶剂可以为例如水或以任意比例含有水的混合溶剂。如果是水或含有水的混合溶剂,则与亲水性高的凝胶制造用溶剂(例如DMSO)的相容性高,因此,容易置换上述凝胶制造用溶剂,另外,从成本方面出发也优选。

[0206] 上述多个溶剂置换阶段可包括:上述其它溶剂为水的阶段;之后进行的上述其它溶剂为具有碳原子数3以下的脂肪族基团的溶剂的阶段;以及之后进行的上述其它溶剂为具有碳原子数4以上的脂肪族基团的溶剂的阶段。另外,上述具有碳原子数3以下的脂肪族基团的溶剂、与上述具有碳原子数4以上的脂肪族基团的溶剂中的至少一者可以为醇。具有碳原子数3以下的脂肪族基团的醇没有特别限定,可列举例如异丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正

丙醇等。具有碳原子数4以上的脂肪族基团的醇没有特别限定,可列举例如正丁醇、2-丁醇、异丁醇(IBA)、戊醇等。例如,上述具有碳原子数3以下的脂肪族基团的溶剂为异丙醇,上述具有碳原子数4以上的脂肪族基团的溶剂可以为异丁醇。

[0207] 本发明人等发现,例如,为了在200℃以下的比较温和的条件下形成具有膜强度的空隙层,着眼于上述凝胶制造用溶剂的残存量是非常重要的。该见解在包括上述专利文献及非专利文献在内的现有技术中没有示出,为本发明人等独自发现的见解。

[0208] 如上所述,可以通过降低凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量来制造低折射率的光学层的理由(机理)尚未明确,但例如可如下所述地进行推测。即,如上所述,凝胶制造用溶剂优选为用于使凝胶化反应进行的高沸点溶剂(例如DMSO等)。而且,将由上述凝胶制造的溶胶液涂敷干燥而制造空隙层时,对于通常的干燥温度及干燥时间(没有特别限定,例如在100℃下1分钟等),难以将上述高沸点溶剂完全除去。这是因为干燥温度过高、或干燥时间过长时,存在发生基材的劣化等问题的忧虑。而且推测:上述涂敷干燥时残留的上述高沸点溶剂会进入上述凝胶的粉碎物彼此之间,使上述粉碎物彼此滑动,上述粉碎物彼此紧密堆积,空隙率变少,因此难以表现出低折射率。即认为:相反,如果减少上述高沸点溶剂的残存量,则可抑制这样的现象,可表现出低折射率。然而,这仅是推测的机理的一例,并不对本发明做任何限定。

[0209] 需要说明的是,本发明中,“溶剂”(例如,凝胶制造用溶剂、空隙层制造用溶剂、置换用溶剂等)可以不溶解凝胶或其粉碎物等,例如,上述凝胶或其粉碎物等可以在上述溶剂中分散或沉淀。

[0210] 上述凝胶制造用溶剂如上所述,例如,沸点可以为140℃以上。

[0211] 上述凝胶制造用溶剂例如为水溶性溶剂。需要说明的是,在本发明中,“水溶性溶剂”是指能与水以任意比率混合的溶剂。

[0212] 在将上述溶剂置换工序分成多个溶剂置换阶段进行的情况下,其方法没有特别限定,例如可以如下所述地进行各个溶剂置换阶段。即,首先,使上述凝胶浸渍于上述其它溶剂或与其接触,将上述凝胶中的凝胶制造用催化剂、缩合反应生成的醇成分、水等溶解于上述其它溶剂中。然后,将浸渍上述凝胶或与其接触的溶剂丢弃,再次将上述凝胶浸渍于新的溶剂或与其接触。重复该操作直到上述凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量成为期望的量为止。每1次的浸渍时间为例如0.5小时以上、1小时以上、或1.5小时以上,上限值没有特别限定,为例如10小时以下。另外,上述溶剂的浸渍以与上述溶剂对凝胶的连续接触对应。另外,上述浸渍中的温度没有特别限定,可以为例如20~70℃、25~65℃、或30~60℃。如果进行加热,则溶剂置换快速进行,取代所需的溶剂量可以较少,但也可以在室温下简便地进行溶剂置换。可以将上述其它溶剂(置换用溶剂)逐渐从亲水性高的溶剂变成亲水性低的(疏水性高的)溶剂,多次进行该溶剂置换阶段。为了除去亲水性高的凝胶制造用溶剂(例如DMSO等),例如,如上所述,最初将水作为置换用溶剂使用的情况简易且效率良好。而且,用水除去DMSO等后,将凝胶中的水用例如异丙醇⇒异丁醇(涂敷用溶剂)的顺序置换。即,水与异丁醇的相容性低,因此,暂时用置换成异丙醇后,置换成作为涂敷溶剂的异丁醇,由此可以高效地进行溶剂置换。然而,这仅是一例,如上所述,上述其它溶剂(置换用溶剂)没有特别限定。

[0213] 在本发明中,凝胶的制造方法例如如上所述,可以将上述其它溶剂(置换用溶剂)

逐渐从亲水性高的溶剂变成亲水性低的(疏水性高的)溶剂,进行多次上述溶剂置换阶段。这样一来,如上所述,可以使上述凝胶中的凝胶制造用溶剂的残存量非常低。不仅如此,例如,与仅使用涂敷用溶剂以1个阶段进行溶剂置换相比,能够将溶剂的使用量抑制为非常少,也可低成本化。

[0214] 而且,在上述溶剂置换工序后,进行将上述凝胶在上述粉碎用溶剂中粉碎的凝胶粉碎工序。另外,例如,如上所述,可以根据需要在上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前进行凝胶浓度测定,然后,可以根据需要进一步进行上述凝胶浓度调整工序。上述溶剂置换工序后、上述凝胶粉碎工序前的凝胶浓度测定例如可以如下所述地进行。即,首先,在上述溶剂置换工序后,将凝胶从上述其它溶剂(粉碎用溶剂)中取出;将该凝胶例如通过上述凝胶形态控制工序控制为合适的形状及大小(例如,块状)的块;接下来,将附着于上述凝胶块周围的溶剂除去后,通过重量干燥法测定固体成分在一块凝胶块中所占的浓度。此时,为了获得测定值的再现性,利用随机取出的多个(例如6个)块进行测定,计算其值与平均值的偏差。上述浓度调整工序中,例如可以通过进一步添加上述其它溶剂(粉碎用溶剂)来降低上述含凝胶的液体的凝胶浓度。另外,上述浓度调整工序也可以相反地通过使上述其它溶剂(粉碎用溶剂)蒸发来使上述含凝胶的液体的凝胶浓度上升。

[0215] 在本发明的含凝胶粉碎物液体的制造方法中,如上所述,可以将上述凝胶粉碎工序以1个阶段进行,但优选分成多个粉碎阶段进行。具体而言,例如,可以进行上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段。另外,上述凝胶粉碎工序除上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段以外,可以进一步实施凝胶粉碎工序。即,在本发明的制造方法中,上述凝胶粉碎工序不限于仅2个阶段的粉碎阶段,也可以包括3个阶段以上的粉碎阶段。

[0216] 以下,对上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段进行说明。

[0217] 上述第1粉碎阶段是将上述多孔体凝胶粉碎的工序。上述第2粉碎阶段是在上述第1粉碎阶段后将上述多孔体凝胶的粒子进一步粉碎的工序。

[0218] 通过上述第1粉碎阶段得到的上述多孔体凝胶的粒子的体积平均粒径、以及通过上述第2粉碎阶段得到的上述多孔体凝胶的粒子的体积平均粒径例如如上所述。关于上述体积平均粒径的测定方法例如如上所述。

[0219] 刚进行上述第1粉碎阶段后及刚进行上述第2粉碎阶段后的上述含凝胶粉碎物液体的剪切粘度例如如上所述。关于上述剪切粘度的测定方法例如如上所述。

[0220] 需要说明的是,例如,如上所述,可以在刚进行上述第1粉碎阶段后测定含凝胶的液体的凝胶浓度,仅将上述凝胶浓度为给定的数值范围内的上述液体供于上述第2粉碎阶段,由此进行上述含凝胶的液体的浓度管理。

[0221] 上述多孔体凝胶的粉碎方法没有特殊限制,例如,可以通过高压无介质粉碎装置、超声波均质机、高速旋转均质机、高压挤出粉碎装置、其它利用气穴现象的湿式无介质粉碎装置等进行。对于上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段,可以实施相同的粉碎方法,也可以实施相互不同的粉碎方法,但优选实施相互不同的粉碎方法。

[0222] 作为上述粉碎方法,优选对上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段实施通过控制能量而将上述多孔体凝胶粉碎的方法。作为通过控制上述能量而将上述多孔体凝胶粉碎的方法,可列举例如利用高压无介质粉碎装置等进行的方法。

[0223] 通过超声波将上述多孔体凝胶粉碎的方法的粉碎强度强,但粉碎控制(增减)困

难。与此相对,如果是通过控制能量而将上述多孔体凝胶粉碎的方法,则可以边控制(增减)上述粉碎边进行粉碎。由此,能够以有限的作功量制造均匀的含凝胶粉碎物液体。因此,能够以量产制造上述含凝胶粉碎物液体。

[0224] 球磨机等进行介质粉碎的装置例如在粉碎时将凝胶的空隙结构物理破坏,与此相对,均质机等气穴方式粉碎装置例如由于为无介质方式,因此用高速的剪切力将已经内包于凝胶三维结构中的比较弱的键的多孔质粒子接合面剥离。这样一来,通过将上述多孔体凝胶粉碎,可得到新的溶胶三维结构,上述三维结构例如可以在涂敷膜的形成中保持具有一定范围的粒度分布的空隙结构,从而能够再形成由涂敷/干燥时的堆积带来的空隙结构。上述粉碎的条件没有特殊限制,例如优选可以通过瞬间赋予高速的流动将凝胶粉碎而不使溶剂挥发。例如,优选以形成前面所述那样的粒度偏差(例如,体积平均粒径或粒度分布)的粉碎物的方式进行粉碎。假设在粉碎时间/强度等作功量不足的情况下,例如,可能残存粗粒,不能形成致密的细孔,外观缺点也增加,不能得到高的品质。另一方面,在上述作功量过多的情况下,例如,可能成为比期望的粒度分布更微细的溶胶粒子,在涂敷/干燥后堆积的空隙尺寸变得微细,不能满足期望的空隙率。

[0225] 优选在上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段中的至少一个阶段中,边测定上述液体的剪切粘度边控制上述多孔体的粉碎。作为具体的方法,例如可列举:在上述粉碎阶段的中途阶段对兼顾期望的剪切粘度及极其优异的均匀性的溶胶液进行调整的方法;在线监视上述液体的剪切粘度、并向上述粉碎阶段反馈的方法。由此,可以制造兼顾期望的剪切粘度及极其优异的均匀性的含凝胶粉碎物液体。因此,例如,可以根据用途控制上述含凝胶粉碎物液体的特性。

[0226] 在上述粉碎阶段后、上述多孔体凝胶为上述硅化合物凝胶的情况下,上述粉碎物中所含的残留硅烷醇基的比例没有特殊限制,例如,与对上述熟化处理后的硅化合物凝胶示例出的范围同样。

[0227] 在本发明的制造方法中,可以在上述凝胶粉碎工序(上述第1粉碎阶段及上述第2粉碎阶段)中的至少一工序后进一步进行分级工序。上述分级工序将上述多孔体凝胶的粒子分级。上述“分级”是指,例如,根据粒径区分上述多孔体凝胶的粒子。分级的方法没有特殊限制,可以使用筛进行。这样一来,通过以多个阶段实施粉碎处理,如上所述,上述多孔体凝胶的粉碎物的均匀性变得非常优异。因此,在将上述多孔体凝胶的粉碎物适用于光学构件等用途的情况下,可以使上述光学构件等的外观良好。进一步通过对上述多孔体凝胶的粉碎物实施分级处理,可以使上述光学构件等的外观更良好。

[0228] 上述凝胶粉碎工序及任选进行的上述分级工序后,包含上述粉碎物的上述溶剂中的上述粉碎物的比例没有特殊限制,例如,可示例出前面所述的上述本发明的含凝胶粉碎物液体中的条件。上述比例例如可以为包含上述凝胶粉碎工序后的上述粉碎物的溶剂本身的条件,也可以为在上述凝胶粉碎工序后、作为上述含凝胶粉碎物液体使用前的经过了调整的条件。

[0229] 这样一来,可以制造包含上述微细孔粒子(凝胶状化合物的粉碎物)的液体(例如悬浮液)。此外,可以通过在制作包含上述微细孔粒子的液体后、或者在制作工序中,添加使上述微细孔粒子彼此化学结合的催化剂,从而制作包含上述微细孔粒子及上述催化剂的含有液。上述催化剂的添加量没有特殊限定,相对于上述凝胶状硅化合物的粉碎物的重量为

例如0.01~20重量%、0.05~10重量%、或0.1~5重量%。上述催化剂例如可以是促进上述微细孔粒子彼此的交联结合的催化剂。作为使上述微细孔粒子彼此进行化学结合的化学反应,优选利用二氧化硅溶胶分子中所含的残留硅烷醇基的脱水缩合反应。通过利用上述催化剂促进硅烷醇基的羟基彼此的反应,从而可以在短时间内进行使空隙结构固化的连续成膜。作为上述催化剂,可列举例如,光活性催化剂及热活性催化剂。根据上述光活性催化剂,例如在上述空隙层形成工序中,不通过加热就可以使上述微细孔粒子彼此进行化学结合(例如交联结合)。由此,例如由于在上述空隙层形成工序中不易引起上述空隙层整体的收缩,因此可以保持更高的空隙率。另外,可以除上述催化剂以外进一步使用产生催化剂的物质(催化剂产生剂),或者使用产生催化剂的物质(催化剂产生剂)来代替该催化剂。例如,可以除上述光活性催化剂以外进一步使用通过光产生催化剂的物质(光催化剂产生剂),或者使用通过光产生催化剂的物质(光催化剂产生剂)来代替该光活性催化剂,还可以除上述以外进一步使用通过热产生催化剂的物质(热催化剂产生剂),或者使用通过热产生催化剂的物质(热催化剂产生剂)来代替热活性催化剂。作为上述光催化剂产生剂,没有特殊限定,可列举例如:光致产碱剂(通过光照射产生碱性催化剂的物质)、光致产酸剂(通过光照射产生酸性催化剂的物质)等,优选光致产碱剂。作为上述光致产碱剂,可列举例如:9-蒽甲基N,N-二乙基氨基甲酸酯(9-anthrylmethyl N,N-diethylcarbamate、商品名WPBG-018)、(E)-1-[3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酰基]哌啶((E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine、商品名WPBG-027)、1-(蒽醌-2-基)咪唑甲酸乙酯(1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate、商品名WPBG-140)、4-甲基丙烯酰氧基哌啶-1-羧酸2-硝基苯基甲酯(商品名WPBG-165)、2-(3-苯甲酰苯基)丙酸1,2-二异丙基-3-(双(二甲基氨基)亚甲基)胍盐(商品名WPBG-266)、正丁基三苯基硼酸1,2-二环己基-4,4,5,5-四甲基二胍盐(商品名WPBG-300)、以及2-(9-氧代咕吨-2-基)丙酸1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(东京化成工业株式会社)、包含4-哌啶甲醇的化合物(商品名HDPD-PB100:Heraeus公司制)等。需要说明的是,上述包含“WPBG”的商品名均是和光纯药工业株式会社的商品名。作为上述光致产酸剂,可列举例如:芳香族铈盐(商品名SP-170:ADEKA株式会社)、三芳基铈盐(商品名CPI101A:San-Apro Ltd.)、芳香族碘鎓盐(商品名Irgacure250:汽巴日本株式会社)等。另外,使上述微细孔粒子彼此进行化学结合的催化剂不限于上述光活性催化剂及上述光催化剂产生剂,例如可以是热活性催化剂或热催化剂产生剂。使上述微细孔粒子彼此进行化学结合的催化剂可列举例如:氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等碱催化剂、盐酸、乙酸、草酸等酸催化剂等。这些中,优选碱催化剂。使上述微细孔粒子彼此进行化学结合的催化剂或催化剂产生剂例如可以在刚要涂敷前添加在包含上述粉碎物(微细孔粒子)的溶胶粒子液(例如悬浮液)中而使用,或者可以以将上述催化剂或催化剂产生剂混合于溶剂中而成的混合液的形式使用。上述混合液例如可以是直接添加于上述溶胶粒子液中并溶解而得到的涂敷液、将上述催化剂或催化剂产生剂溶解于溶剂中而得到的溶液、或者将上述催化剂或催化剂产生剂分散于溶剂中而得到的分散液。上述溶剂没有特殊限制,可列举例如:水、缓冲液等。

[0230] [2-3.低折射率层的制造方法及导光板式液晶显示器用光学片的制造方法]

[0231] 以下,举例对本发明的低折射率层的制造方法及导光板式液晶显示器用光学片的制造方法进行说明。以下,主要对上述本发明的低折射率层为由硅化合物形成的有机硅多

孔体的情况进行说明。然而,本发明的低折射率层不仅限于有机硅多孔体。本发明的低折射率层为有机硅多孔体以外的情况下,只要没有特别说明,则可适用以下的说明。

[0232] 本发明的低折射率层的制造方法例如包括下述工序:使用上述本发明的含凝胶粉碎物液体,形成上述低折射率层的前体的前体形成工序;以及使上述前体中所含的上述含凝胶粉碎物液体的上述粉碎物彼此进行化学结合的结合工序。上述前体例如也可以称为涂敷膜。

[0233] 根据本发明的低折射率层的制造方法,可形成例如发挥与空气层同样的功能的多孔结构。其理由例如可推测如下,但本发明不限于该推测。以下,举例对本发明的低折射率层为有机硅多孔体的情况进行说明。

[0234] 在上述有机硅多孔体的制造方法中使用的上述本发明的含凝胶粉碎物液体由于包含上述硅化合物凝胶的粉碎物,因此,上述凝胶状二氧化硅化合物的三维结构成为分散于三维基本结构中的状态。因此,在上述有机硅多孔体的制造方法中,例如,如果使用上述含凝胶粉碎物液体形成上述前体(例如,涂敷膜),则上述三维基本结构堆积,基于上述三维基本结构形成空隙结构。也就是说,根据上述有机硅多孔体的制造方法,形成与上述硅化合物凝胶的三维结构不同的、由上述三维基本结构的上述粉碎物形成的新的三维结构。另外,在上述有机硅多孔体的制造方法中,由于上述粉碎物彼此的化学结合,因此,上述新的三维结构被固定。因此,通过上述有机硅多孔体的制造方法得到的上述有机硅多孔体为具有空隙的结构,但可保持足够的强度和挠性。通过本发明得到的低折射率层(例如,有机硅多孔体)可作为例如利用空隙的构件用于隔热材料、隔音材料、光学构件、油墨接受层等广泛领域的产品中,此外,可制作赋予了各种功能的层叠膜。

[0235] 本发明的低折射率层的制造方法只要没有特别记载,就可以援用上述本发明的含凝胶粉碎物液体的说明。

[0236] 在上述多孔体的前体的形成工序中,例如,将上述本发明的含凝胶粉碎物液体涂敷于上述基材上。本发明的含凝胶粉碎物液体例如涂敷于基材上,使上述涂敷膜干燥后,通过上述结合工序使上述粉碎物彼此进行化学结合(例如,交联),由此可以使具有一定水平以上的膜强度的低折射率层连续成膜。

[0237] 上述含凝胶粉碎物液体相对于上述基材的涂敷量没有特殊限制,例如,可以根据期望的上述本发明的低折射率层的厚度等适当设定。作为具体例,在形成厚度为 $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ 的上述有机硅多孔体的情况下,对于上述含凝胶粉碎物液体相对于上述基材的涂敷量而言,平均每 1m^2 上述基材的面积为例如上所述粉碎物 $0.01\sim 60000\mu\text{g}$ 、 $0.1\sim 6000\mu\text{g}$ 、 $1\sim 50\mu\text{g}$ 。上述含凝胶粉碎物液体的优选涂敷量与例如液体的浓度、涂敷方式等有关,因此难以唯一地定义,但若考虑生产性,则优选尽可能以薄层涂敷。涂布量过多时,例如,溶剂挥发前在干燥炉中干燥的可能性变高。由此,纳米粉碎溶胶粒子在溶剂中沉降/堆积,在形成空隙结构前,由于溶剂干燥,可能阻碍空隙的形成、使空隙率大幅降低。另一方面,如果涂布量过薄,则因基材的凹凸/亲疏水性的偏差等而产生涂敷缩孔的风险可能变高。

[0238] 可以在将上述含凝胶粉碎物液体涂敷于上述基材后,对上述多孔体的前体(涂敷膜)实施干燥处理。其目的在于,通过上述干燥处理,例如,不仅将上述多孔体的前体中的上述溶剂(上述含凝胶粉碎物液体中所含的溶剂)除去,而且在干燥处理中,使溶胶粒子沉降/堆积,形成空隙结构。上述干燥处理的温度例如为 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 、 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $70\sim 130^\circ\text{C}$,上述

干燥处理的时间例如为0.1~30分钟、0.2~10分钟、0.3~3分钟。对于干燥处理温度、以及时间而言,例如在表现出连续生产性、高空隙率的关系中,温度越低时间越短越优选。条件过于严苛时,例如,基材为树脂膜的情况下,接近上述基材的玻璃化转变温度时会导致上述基材在干燥炉中伸展,存在在刚涂敷后形成的空隙结构产生裂纹等缺点的可能性。另一方面,条件过于宽缓时,例如,由于在从干燥炉取出的时刻含有残留溶剂,因此,在接下来的工序中与辊摩擦时,存在形成刮擦伤痕等产生外观上的不良情况的可能性。

[0239] 上述干燥处理可以是例如自然干燥,也可以是加热干燥,还可以是减压干燥。上述干燥方法没有特殊限制,例如,可使用通常的加热装置。上述加热装置可列举例如:热风器、加热辊、远红外线加热器等。其中,在以工业上连续生产为前提的情况下,优选使用加热干燥。另外,关于使用的溶剂,出于抑制伴随干燥时的溶剂挥发的收缩应力的产生、由此导致的低折射率层(上述有机硅多孔体)的裂纹现象的目的,优选表面张力低的溶剂。作为上述溶剂,可列举例如:以异丙醇(IPA)为代表的低级醇、己烷、全氟己烷等,但不限于这些。

[0240] 上述基材没有特殊限制,可优选使用例如:热塑性树脂制的基材、玻璃制的基材、以硅为代表的无机基板、由热固化性树脂等成型而成的塑料、半导体等元件、以碳纳米管为代表的碳纤维类材料等,但不限于这些。上述基材的形态可列举例如膜、板等。上述热塑性树脂可列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯酸、乙酸丙酸纤维素(CAP)、环烯烃聚合物(COP)、三乙酸酯(TAC)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

[0241] 在本发明的低折射率层的制造方法中,上述结合工序是使上述多孔体的前体(涂敷膜)中所含的上述粉碎物彼此进行化学结合的工序。通过上述结合工序,例如,上述多孔体的前体中的上述粉碎物的三维结构被固定。在利用现有的烧结进行固定化的情况下,例如,通过进行200℃以上的高温处理,诱发硅烷醇基的脱水缩合、硅氧烷键的形成。在本发明中的上述结合工序中,通过使对上述的脱水缩合反应进行催化的各种添加剂反应,例如在基材为树脂膜的情况下,可以在100℃左右的较低的干燥温度及小于数分钟的短处理时间下连续地形成空隙结构、并进行固定化,而不会对上述基材造成损伤。

[0242] 上述化学结合的方法没有特殊限制,例如,可以根据上述凝胶(例如,硅化合物凝胶)的种类适当决定。作为具体例,上述化学结合可以通过例如上述粉碎物彼此的化学交联结合进行,除此以外,例如在将氧化钛等无机粒子等添加至上述粉碎物中的情况下,也可考虑使上述无机粒子与上述粉碎物进行化学交联结合。另外,也存在负载酶等生物催化剂的情况、使与催化剂活性点不同的部位与上述粉碎物进行化学交联结合的情况。因此,本发明不仅考虑例如由上述溶胶粒子彼此形成的低折射率层,也考虑有机无机杂化物低折射率层、主体-客体低折射率层等的应用扩展,但不限于这些。

[0243] 上述结合工序例如可以根据上述凝胶(例如,硅化合物凝胶)的粉碎物的种类、通过在催化剂存在下的化学反应进行。作为本发明中的化学反应,优选利用上述硅化合物凝胶的粉碎物中所含的残留硅烷醇基的脱水缩合反应。通过上述催化剂促进硅烷醇基的羟基彼此的反应,由此可以在短时间内实现使空隙结构固化的连续成膜。作为上述催化剂,可列举例如:氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等碱催化剂、盐酸、乙酸、草酸等酸催化剂等,但不限于这些。上述脱水缩合反应的催化剂特别优选为碱催化剂。另外,也可以优选使用通过照射光(例如紫外线)表现出催化活性的光酸产生催化剂、光碱产生催化剂等。作为光酸产生催化剂及光碱产生催化剂,没有特殊限定,例如,如上所述。对于上述催化剂而言,例如如上

所述,优选在刚要涂敷前添加于包含上述粉碎物的溶胶粒子液中使用,或者以将上述催化剂混合于溶剂中而成的混合液的形式使用。上述混合液例如可以是直接添加于上述溶胶粒子液并溶解而成的涂敷液、将上述催化剂溶解于溶剂中而得到的溶液、将上述催化剂分散于溶剂中而得到的分散液。上述溶剂没有特殊限制,如上所述,可列举例如水、缓冲液等。

[0244] 另外,例如,可以在本发明的含凝胶的液体中进一步添加用于使上述凝胶的粉碎物彼此间接结合的交联辅助剂。该交联辅助剂进入粒子(上述粉碎物)之间,通过使粒子与交联辅助剂分别相互作用或结合,使距离上略分离的粒子彼此也可以结合,从而可以高效地提高强度。作为上述交联辅助剂,优选多交联硅烷单体。上述多交联硅烷单体具体而言例如可以具有2个以上且3个以下的烷氧基甲硅烷基,烷氧基甲硅烷基间的链长为碳原子数1以上且10以下,也可以含有除碳以外的元素。作为上述交联辅助剂,可列举例如:双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、双(三甲氧基甲硅烷基)甲烷、双(三乙氧基甲硅烷基)甲烷、双(三乙氧基甲硅烷基)丙烷、双(三甲氧基甲硅烷基)丙烷、双(三乙氧基甲硅烷基)丁烷、双(三甲氧基甲硅烷基)丁烷、双(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、双(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、双(三乙氧基甲硅烷基)己烷、双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、双(三甲氧基甲硅烷基)正丁基-N-丙基乙烷-1,2-二胺、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯等。作为该交联辅助剂的添加量,没有特殊限定,例如,相对于上述硅化合物的粉碎物的重量为0.01~20重量%、0.05~15重量%、或0.1~10重量%。

[0245] 在上述催化剂存在下的化学反应例如可以通过下述方法进行:对包含事先添加于上述含凝胶粉碎物液体中的上述催化剂或催化剂产生剂的上述涂敷膜进行光照射或加热;或者对上述涂敷膜喷吹上述催化剂后进行光照射或加热;或者边喷吹上述催化剂或催化剂产生剂边进行光照射或加热。例如,在上述催化剂为光活性催化剂的情况下,可以通过光照射,使上述微细孔粒子彼此进行化学结合,形成上述有机硅多孔体。另外,在上述催化剂为热活性催化剂的情况下,可以通过加热使上述微细孔粒子彼此进行化学结合,形成上述有机硅多孔体。上述光照射中的光照射量(能量)没有特殊限定,以@360nm换算例如为200~800mJ/cm²、250~600mJ/cm²、或300~400mJ/cm²。从防止照射量不充分、催化剂产生剂不进行由光吸收而引起的分解而使效果变得不充分的观点出发,200mJ/cm²以上的累积光量为宜。另外,从防止对低折射率层下的基材造成损伤、产生热褶皱的观点出发,800mJ/cm²以下的累积光量为宜。上述光照射中的光的波长没有特殊限定,例如为200~500nm、300~450nm。上述光照射中的光的照射时间没有特殊限定,例如为0.1~30分钟、0.2~10分钟、0.3~3分钟。上述加热处理的条件没有特殊限制,上述加热温度例如为50~250℃、60~150℃、70~130℃,上述加热时间例如为0.1~30分钟、0.2~10分钟、0.3~3分钟。另外,关于使用的溶剂,例如,出于抑制伴随着干燥时溶剂挥发的收缩应力的产生、由此导致的低折射率层的裂纹现象的目的,优选表面张力低的溶剂。可列举例如:以异丙醇(IPA)为代表的低级醇、己烷、全氟己烷等,但不限于这些。

[0246] 可以如上所述地制造本发明的低折射率层(例如,有机硅多孔体)。但是本发明的低折射率层的制造方法不限于上述方法。需要说明的是,以下有时将作为有机硅多孔体的本发明的低折射率层称为“本发明的有机硅多孔体”。

[0247] 另外,如上所述,在本发明的导光板式液晶显示器用光学片的制造中,可以进一步在本发明的低折射率层上形成粘合粘接层(粘合粘接层形成工序)。具体而言,例如,可以通

过在本发明的低折射率层上涂布(涂敷)粘合剂或粘接剂,形成上述粘合粘接层。另外,可以通过将在基材上层叠有上述粘合粘接层的粘合带等的上述粘合粘接层侧贴合于本发明的低折射率层上,从而在本发明的低折射率层上形成上述粘合粘接层。该情况下,上述粘合带等基材可以直接贴合,也可以从上述粘合粘接层上剥离。特别地,如上所述,可以通过将基材从上述低折射率层剥离,设为无基材(没有基材),从而大幅减少厚度,可以抑制设备等的厚度增加。本发明中,“粘合剂”及“粘合层”是指,例如以被粘附物的再剥离为前提的剂或层。本发明中,“粘接剂”及“粘接层”是指,例如不以被粘附物的再剥离为前提的剂或层。然而,在本发明中,未必能够明确区分“粘合剂”和“粘接剂”,也未必能够明确区分“粘合层”和“粘接层”。在本发明中,形成上述粘合粘接层的粘合剂或粘接剂没有特殊限定,例如可使用通常的粘合剂或粘接剂等。作为上述粘合剂或粘接剂,可列举例如:丙烯酸类、乙烯醇类、有机硅类、聚酯类、聚氨酯类、聚醚类等聚合物制粘接剂、橡胶类粘接剂等。另外,也可列举由戊二醛、三聚氰胺、草酸等的乙烯醇类聚合物的水溶性交联剂等构成的粘接剂等。这些粘合剂及粘接剂可以仅使用1种,也可以组合使用(例如混合、层叠等)多种。如上所述,可以通过上述粘合粘接层保护上述低折射率层不受到物理损伤(特别是擦伤)。另外,上述粘合粘接层优选为即使制成不具有基材的(无基材的)导光板式液晶显示器用光学片、上述低折射率层也不会破碎、耐压性优异的粘合粘接层,但没有特别限定。另外,上述粘合粘接层的厚度没有特殊限制,例如为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 、 $5\sim 50\mu\text{m}$ 、 $10\sim 30\mu\text{m}$ 、或 $12\sim 25\mu\text{m}$ 。

[0248] 这样得到的本发明的低折射率层可进一步与上述第1光学膜及上述第2光学膜层叠,从而制造本发明的导光板式液晶显示器用光学片。该情况下,上述低折射率层、上述第1光学膜及上述第2光学膜例如如上所述,可夹隔着上述粘合粘接层(粘合剂或粘接剂)层叠在一起。

[0249] 例如从高效的方面出发,本发明的导光板式液晶显示器用光学片中的上述各构成要素的层叠可以通过使用了长条膜的连续处理(所谓的辊对辊等)进行层叠,在基材为成型物/元件等的情况下,也可以对进行了批量处理的基材进行层叠。

[0250] 以下,使用图3~5,举例对使用转印用树脂膜基材(以下有时简称为“基材”)制造本发明的低折射率层及导光板式液晶显示器用光学片的方法进行说明。需要说明的是,图示的制造方法仅为一例,并不限于此。

[0251] 图3的剖面图中示意性地示出使用上述基材制造本发明的低折射率层及导光板式液晶显示器用光学片的工序的一例。在图3中,上述低折射率层的形成方法包括:在基材10上涂敷上述本发明的含凝胶粉碎物液体20”的涂敷工序(1);使含凝胶粉碎物液体20”干燥,形成作为上述低折射率层的前驱层的涂敷膜20’的涂敷膜形成工序(干燥工序)(2);以及对涂敷膜20’进行化学处理(例如,交联处理),形成低折射率层20的化学处理工序(例如,交联处理工序)(3)。这样一来,如图所示,可使用基材10形成低折射率层20。需要说明的是,上述低折射率层的形成方法可适宜包括或不包括上述工序(1)~(3)以外的工序。此外,如图所示,可进行在低折射率层20的与基材10相反侧的面上涂敷粘合粘接层30的粘合粘接层涂敷工序(4)、用光学膜40包覆粘合粘接层30的包覆工序(5)、将基材10从低折射率层20剥离去除的剥离工序(6)、将低折射率层20的剥离了基材10后的侧的一面上涂敷其它粘合粘接层30的粘合粘接层涂敷工序(7)、以及用其它光学膜40包覆上述其它粘合粘接层30的包覆工序(8),制造包括在低折射率层20的一面或两面直接层叠有粘合粘接层30的层叠体的导光

板式液晶显示器用光学片。2片光学膜40中的一片可以相当于上述第1光学膜,另一片可以相当于上述第2光学膜。另外,将上述第1光学膜与低折射率层20粘接(粘合)在一起的粘合粘接层30可以为上述第1粘合粘接层。将上述第2光学膜和低折射率层20粘接(粘合)在一起的粘合粘接层30可以为上述第2粘合粘接层。需要说明的是,在图3中,示出了分别进行粘合粘接层涂敷工序(4)及包覆工序(5)的方法,但也可以将预先赋予了光学膜40的粘合粘接层30(例如,光学膜40及粘合粘接层30成为一体的粘合带)粘贴于低折射率层20,从而同时进行粘合粘接层涂敷工序(4)及包覆工序(5)。对于粘合粘接层涂敷工序(7)及包覆工序(8)也是同样的。另外,上述导光板式液晶显示器用光学片的形成方法可以适宜包括或不包括上述工序(1)~(8)以外的工序。另外,例如,在图3中,可以粘贴隔膜来代替光学膜40保护粘合粘接层30。例如,可以在将保护粘合粘接层30的上述隔膜剥离后,在粘合粘接层30上粘贴上述第1光学膜或上述第2光学膜,制造本发明的导光板式液晶显示器用光学片。另外,例如,在图3中,可以不使用基材10,代替基材10而直接在第1光学膜或第2光学膜40上进行上述工序(1)~(3),形成上述低折射率层。该情况下,代替基材10使用的光学膜40与低折射率层20直接层叠在一起,而不夹隔着粘合粘接层30。

[0252] 在上述涂敷工序(1)中,含凝胶粉碎物液体20”的涂敷方法没有特殊限定,可采用通常的涂敷方法。作为上述涂敷方法,可列举例如:狭缝模头法、逆向凹版涂布法、微型凹版涂布机法(微型凹版涂布机涂布法)、浸渍法(浸渍涂布法)、旋涂法、刷涂法、辊涂法、柔性印刷法、线棒涂布法、喷涂法、挤出涂布法、帘涂法、逆向涂布法等。这些中,从生产性、涂膜的平滑性等观点出发,优选挤出涂布法、帘涂法、辊涂法、微型凹版涂布机涂布法等。含凝胶粉碎物液体20”的涂敷量没有特殊限定,例如可以以使多孔结构(低折射率层)20的厚度合适的方式适当设定。多孔结构(低折射率层)20的厚度没有特殊限定,例如如上所述。

[0253] 在上述干燥工序(2)中,对含凝胶粉碎物液体20”进行干燥(即,除去含凝胶粉碎物液体20”中所含的分散介质),形成涂敷膜(前驱层)20’。干燥处理的条件没有特殊限定,如前面所述。

[0254] 此外,在上述化学处理工序(3)中,对包含涂敷前添加的上述催化剂(例如,光活性催化剂、光催化剂产生剂、热活性催化剂或热催化剂产生剂)的涂敷膜20’进行光照射或加热,使涂敷膜(前体)20’中的上述粉碎物彼此进行化学结合(例如,交联),形成低折射率层20。上述化学处理工序(3)中的光照射或加热条件没有特殊限定,如前面所述。

[0255] 接下来,图4中示意性地示出狭缝模头法的涂敷装置及使用该装置的上述低折射率层的形成方法的一例。需要说明的是,图4是剖面图,为了容易观察,省略阴影。

[0256] 如图所示,使用了该装置的方法中的各工序边利用辊将基材10向一个方向运送边进行。运送速度没有特殊限定,例如为1~100m/分、3~50m/分、5~30m/分。

[0257] 首先,将基材10从送出辊101送出并运送,同时在涂敷辊102中进行在基材上涂敷本发明的含凝胶粉碎物液体20”的涂敷工序(1),接下来,在烘箱区域110内转移至干燥工序(2)。在图4的涂敷装置中,在涂敷工序(1)之后、干燥工序(2)之前进行预干燥工序。预干燥工序在室温下进行而不进行加热。在干燥工序(2)中,使用加热装置111。作为加热装置111,如前面所述,可以适当使用热风器、加热辊、远红外线加热器等。另外,例如,可以将干燥工序(2)分成多个工序,将干燥温度提高至达到之后的干燥工序的程度。

[0258] 在干燥工序(2)之后,在化学处理区域120内进行化学处理工序(3)。在化学处理工

序(3)中,例如,在干燥后的涂敷膜20'包含光活性催化剂的情况下,用配置于基材10的上下的灯(光照射装置)121进行光照射。或者,例如,在干燥后的涂敷膜20'包含热活性催化剂的情况下,使用热风器(加热装置)代替灯(光照射装置)121,用配置于基材10的上下的热风器121对基材10进行加热。通过该交联处理,引起涂敷膜20'中的上述粉碎物彼此的化学结合,使低折射率层20固化/强化。此外,虽然省略了图示,但可以通过辊对辊法进行图3的上述工序(4)~(8),制造上述导光板式液晶显示器用光学片。然后,利用卷取辊105卷绕所制造的上述导光板式液晶显示器用光学片。

[0259] 图5中示意性地示出微型凹版涂布机法(微型凹版涂布机涂布法)的涂敷装置及使用该装置的上述多孔结构的形成方法的一例。需要说明的是,该图是剖面图,但为了容易观察,省略阴影。

[0260] 如图所示,使用了该装置的方法中的各工序与图4同样,边通过辊将基材10向一个方向运送边进行。运送速度没有特殊限定,例如为1~100m/分、3~50m/分、5~30m/分。

[0261] 首先,边通过送出辊201将基材10送出并运送,边进行在基材10涂敷本发明的含凝胶粉碎物液体20"的涂敷工序(1)。含凝胶粉碎物液体20"的涂敷如图所示,使用贮液部202、刮刀(doctor knife)203以及微型凹版涂布机204进行。具体而言,使贮留于贮液部202中的含凝胶粉碎物液体20"附着于微型凹版涂布机204表面,进而用刮刀203控制为给定的厚度,同时用微型凹版涂布机204涂敷于基材10表面。需要说明的是,微型凹版涂布机204是示例,并不限于此,也可以使用其它任意的涂敷装置。

[0262] 接下来,进行干燥工序(2)。具体而言,如图所示,在烘箱区域210中。运送涂敷有含凝胶粉碎物液体20"的基材10,通过烘箱区域210内的加热装置211进行加热并干燥。加热装置211例如可以与图4相同。另外,例如,通过将烘箱区域210分成多个区间,将干燥工序(2)分成多个工序,可以将干燥温度提高至达到之后的干燥工序的程度。干燥工序(2)之后,在化学处理区域220内进行化学处理工序(3)。在化学处理工序(3)中,例如,在干燥后的涂敷膜20'包含光活性催化剂的情况下,用配置于基材10的上下的灯(光照射装置)221进行光照射。或者,例如,在干燥后的涂敷膜20'包含热活性催化剂的情况下,使用热风器(加热装置)代替灯(光照射装置)221,用配置于基材10的下方的热风器(加热装置)221对基材10进行加热。通过该交联处理,引起涂敷膜20'中的上述粉碎物彼此的化学结合,形成低折射率层20。

[0263] 此外,虽然省略图示,但可以通过辊对辊法进行图3的上述工序(4)~(8),制造上述导光板式液晶显示器用光学片。然后,利用卷取辊251卷绕所制造的上述导光板式液晶显示器用光学片。

[0264] [3. 空隙层]

[0265] 以下,举例对本发明的低折射率层为空隙层的情况(本发明的空隙层)进行说明。

[0266] 对于本发明的空隙层而言,例如空隙率可以为35体积%以上,且峰值细孔径可以为50nm以下。然而,这仅是示例,本发明的空隙层并不限于此。

[0267] 上述空隙率可以为例如35体积%以上、38体积%以上、或40体积%以上,可以为90体积%以下、80体积%以下、或75体积%以下。上述本发明的空隙层可以是例如空隙率为60体积%以上的高空隙层。

[0268] 上述空隙率例如可通过下述的测定方法来测定。

[0269] (空隙率的测定方法)

[0270] 如果作为空隙率的测定对象的层为单层、且仅包含空隙,则层的构成物质与空气的比例(体积比)可通过常规方法(例如测定重量及体积计算出密度)算出,由此,可算出空隙率(体积%)。另外,折射率与空隙率存在相关关系,因此,例如,可以由层形式的折射率值计算出空隙率。具体而言,例如,根据通过椭率计测定的折射率值、并利用Lorentz-Lorenz's式计算出空隙率。

[0271] 本发明的空隙层例如如上所述,可通过凝胶粉碎物(微细孔粒子)的化学结合来制造。该情况下,为了方便,空隙层的空隙可分成下述(1)~(3)这3种。

[0272] (1) 原料凝胶本身(粒子内)所具有的空隙

[0273] (2) 凝胶粉碎物单元所具有的空隙

[0274] (3) 由于凝胶粉碎物的堆积产生的粉碎物间的空隙

[0275] 上述(2)的空隙与凝胶粉碎物(微细孔粒子)的尺寸、大小等无关,其是通过将上述凝胶粉碎而生成的各粒子组视为一个块(块体)时,可在各块体内形成的与上述(1)粉碎时分别形成的空隙。另外,上述(3)的空隙是在粉碎(例如,无介质粉碎等)中,因凝胶粉碎物(微细孔粒子)的尺寸、大小等不均等而产生的空隙。本发明的空隙层通过具有例如上述(1)~(3)的空隙,具有适当的空隙率及峰值细孔径。

[0276] 另外,上述峰值细孔径可以为例如5nm以上、10nm以上、或20nm以上,可以为50nm以下、40nm以下、或30nm以下。在空隙层中,在空隙率高的状态下,峰值细孔径过大时,光散射而变得不透明。另外,在本发明中,空隙层的峰值细孔径的下限值没有特别限定,但峰值细孔径过小时,难以提高空隙率,因此,优选峰值细孔径不过小。在本发明中,峰值细孔径可通过例如下述的方法来测定。

[0277] (峰值细孔径的测定方法)

[0278] 使用细孔分布/比表面积测定装置(BELLSORP MINI/MICRO TRACK BELL公司的商品名),根据利用氮气吸附计算出的BJH曲线及BET曲线、等温吸附线的结果计算出峰值细孔径。

[0279] 另外,本发明的空隙层的厚度没有特别限定,可以为例如100nm以上、200nm以上、或300nm以上,可以为10000nm以下、5000nm以下、或2000nm以下。

[0280] 另外,对于本发明的空隙层而言,例如,利用表示膜强度的Bemcot(注册商标)测定的耐擦伤性为60~100%,利用表示挠性的MIT试验测定的耐折次数可以为100次以上,但不限于此。

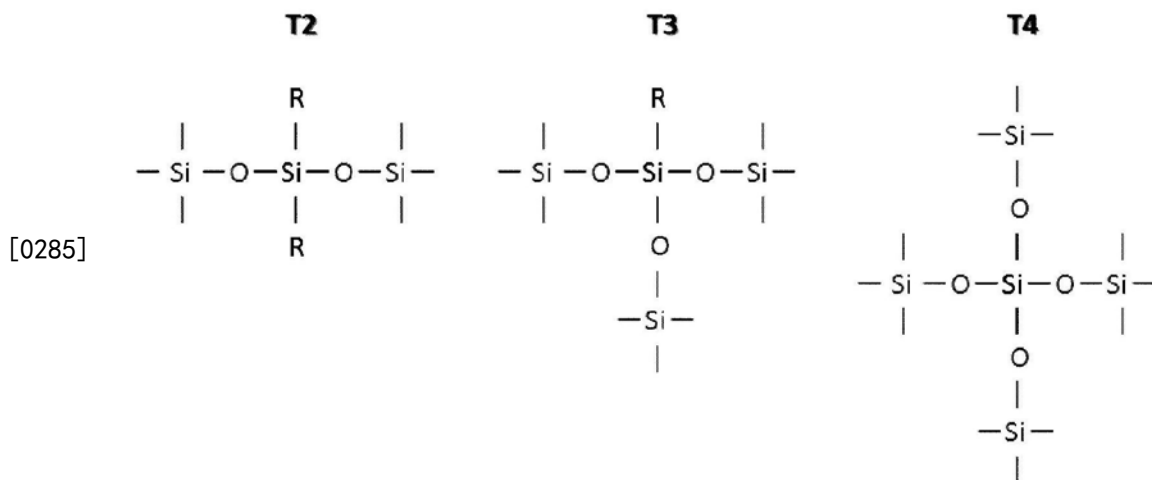
[0281] 本发明的空隙层例如使用上述多孔体凝胶的粉碎物,因此,上述多孔体凝胶的三维结构被破坏,形成与上述多孔体凝胶不同的新的三维结构。这样一来,本发明的空隙层成为可形成由上述多孔体凝胶形成的层所不能得到的新的孔结构(新的空隙结构)的层,由此,可形成空隙率高的纳米级空隙层。另外,对于本发明的空隙层而言,例如在上述空隙层为有机硅多孔体的情况下,例如,调整硅化合物凝胶的硅氧烷键官能团数,并使上述粉碎物彼此化学结合。另外,形成新的三维结构作为上述空隙层的前体后,在结合工序中化学结合(例如交联),因此,本发明的空隙层在例如上述空隙层为功能性多孔体的情况下为具有空隙的结构,但可保持充分的强度和挠性。因此,根据本发明,可容易且简便地对各种对象物赋予空隙层。

[0282] 本发明的空隙层例如如前面所述那样包含多孔体凝胶的粉碎物,上述粉碎物彼此

化学结合。在本发明的空隙层中,上述粉碎物彼此的化学结合(化学键合)的形态没有特别限制,上述化学结合的具体例可列举例如交联结合等。需要说明的是,使上述粉碎物彼此化学结合的方法例如如上述的空隙层的制造方法中所详细说明的那样。

[0283] 上述交联结合例如为硅氧烷键。硅氧烷键可示例出例如以下所示的T2键、T3键、T4键。在本发明的有机硅多孔体具有硅氧烷键的情况下,例如,可以具有任一种键,也可以具有任意两种键,还可以具有全部三种键。上述硅氧烷键中,T2及T3的比率越多,越富有挠性,可期待凝胶原有的特性,但膜强度变弱。另一方面,上述硅氧烷键中,T4的比率多时,容易表现出膜强度,但空隙尺寸变小,挠性变脆。因此,例如,优选根据用途改变T2、T3、T4的比率。

[0284] [化学式5]



[0286] 在本发明的空隙层具有上述硅氧烷键的情况下,例如,将T2相对地表示为“1”时,T2、T3及T4的比例为T2:T3:T4=1:[1~100]:[0~50]、1:[1~80]:[1~40]、1:[5~60]:[1~30]。

[0287] 另外,对于本发明的空隙层而言,优选例如所包含的硅原子进行了硅氧烷键合。作为具体例,上述有机硅多孔体中所含的全部硅原子中,未键合的硅原子(即残留硅烷醇)的比例为例如小于50%、30%以下、15%以下。

[0288] 本发明的空隙层具有孔结构,孔的空隙尺寸是指在空隙(孔)的长轴的直径及短轴的直径中的上述长轴的直径。空孔尺寸例如为5nm~50nm。上述空隙尺寸的下限为例如5nm以上、10nm以上、20nm以上,其上限为例如50nm以下、40nm以下、30nm以下,其范围例如为5nm~50nm、10nm~40nm。对于空隙尺寸而言,根据使用空隙结构的用途确定优选的空隙尺寸,因此,例如,需要根据目的调整成期望的空隙尺寸。空隙尺寸例如可以通过以下的方法来进行评价。

[0289] (空隙层的截面SEM观察)

[0290] 在本发明中,空隙层的形态可使用SEM(扫描型电子显微镜)进行观察及解析。具体而言,例如,可以对上述空隙层在冷却下进行FIB加工(加速电压:30kV),通过FIB-SEM(FEI公司制:商品名Helios NanoLab600、加速电压:1kV)对得到的截面样品以观察倍率100000倍获得截面电子图像。

[0291] (空隙尺寸的评价)

[0292] 在本发明中,上述空隙尺寸可以通过BET试验法来定量化。具体而言,将样品(本发明的空隙层)0.1g投入细孔分布/比表面积测定装置(BELLSORP MINI/MICRO TRACK BELL公

司的商品名)的毛细管后,在室温下进行24小时的减压干燥,对空隙结构内的气体进行脱气。然后,通过使氮气吸附于上述样品来描绘出BET曲线及BJH曲线、吸附等温线,求出细孔分布,由此,可以评价空隙尺寸。

[0293] 对于本发明的空隙层而言,例如,表示膜强度的基于Bemcot (注册商标)测定的耐擦伤性为60~100%。本发明例如由于具有这样的膜强度,因此在各种工艺中的耐擦伤性优异。本发明例如在对上述空隙层进行制膜后的卷绕及对产品膜进行处理时的生产工艺内,具有耐刮擦性。而且,另一方面,本发明的空隙层例如可以利用在后面叙述的加热工序中的催化剂反应来提高上述硅化合物凝胶的粉碎物的粒子尺寸、以及上述粉碎物彼此结合的颈部的结合力,由此来代替减小空隙率。由此,本发明的空隙层例如可以对原本脆弱的空隙结构赋予一定水平的强度。

[0294] 上述耐擦伤性的下限为例如60%以上、80%以上、90%以上,其上限为例如100%以下、99%以下、98%以下,其范围例如60~100%、80~99%、90~98%。

[0295] 上述耐擦伤性可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0296] (耐擦伤性的评价)

[0297] (1) 从在丙烯酸类膜涂敷/成膜后的空隙层(本发明的空隙层)上取样直径15mm左右的圆状的样品。

[0298] (2) 接下来,对于上述样品,用荧光X射线(株式会社岛津制作所制:ZSX PrimusII)对硅进行鉴定,测定Si涂布量(Si_0)。接下来,对于上述丙烯酸类膜上的上述空隙层,从前面所述的取样的附近将上述空隙层切下50mm×100mm,将其固定于玻璃板(厚度3mm)上,然后进行Bemcot (注册商标)滑动试验。滑动条件设为砝码100g、往返10次。

[0299] (3) 从结束了滑动的上述空隙层中,与上述(1)同样地进行取样及荧光X射线测定,由此测定擦伤试验后的Si残存量(Si_1)。耐擦伤性以Bemcot (注册商标)试验前后的Si残存率(%)定义,由下式表示。

[0300] 耐擦伤性(%) = [残存的Si量(Si_1)/Si涂布量(Si_0)] × 100(%)

[0301] 本发明的空隙层的表示挠性的基于MIT试验的耐弯折次数例如为100次以上。本发明具有例如这样的挠性,因此,例如制造时的卷取、使用时等的处理性优异。

[0302] 上述耐弯折次数的下限为例如100次以上、500次以上、1000次以上,其上限没有特殊限制、例如为10000次以下,其范围例如100~10000次、500~10000次、1000~10000次。

[0303] 上述挠性是指例如物质的变容易程度。利用上述MIT试验的耐弯折次数可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0304] (耐折试验的评价)

[0305] 将上述空隙层(本发明的空隙层)切割成20mm×80mm的长条状后,安装于MIT耐弯折试验机(TESTER SANGYO株式会社制:BE-202),施加1.0N的负载。夹持上述空隙层的卡盘部使用R2.0mm,将耐弯折次数设为最大10000次来进行,将上述空隙层断裂时的次数作为耐弯折次数。

[0306] 在本发明的空隙层中,表示空隙率的膜密度没有特殊限制,其下限为例如1g/cm³以上、5g/cm³以上、10g/cm³以上、15g/cm³以上,其上限为例如50g/cm³以下、40g/cm³以下、30g/cm³以下、2.1g/cm³以下,其范围例如5~50g/cm³、10~40g/cm³、15~30g/cm³、1~2.1g/cm³。

[0307] 上述膜密度可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0308] (膜密度的评价)

[0309] 在丙烯酸类膜上形成空隙层(本发明的空隙层)后,使用X射线衍射装置(RIGAKU株式会社制:RINT-2000)测定全反射区域的X射线反射率。进行强度(Intensity)和 2θ 的拟合后,根据空隙层/基材的全反射临界角计算出空隙率(P%),膜密度可以由下式表示。

[0310] 膜密度(%) = 100(%) - 空隙率(P%)

[0311] 本发明的空隙层如前面所述那样具有孔结构(多孔结构)即可,例如,可以是上述孔结构连续的开孔结构体。上述开孔结构体是指,例如在上述空隙层中,孔结构三维地连接,也可以说是上述孔结构的内部空隙连续的状态。在多孔体具有开孔结构的情况下,由此可以提高在块中所占的空隙率,但在使用像中空二氧化硅这样的闭孔粒子的情况下,不能形成开孔结构。与此相对,本发明的空隙层中,由于溶胶粒子(形成溶胶的多孔体凝胶的粉碎物)具有三维的树状结构,因此,在涂敷膜(包含上述多孔体凝胶的粉碎物的溶胶的涂敷膜)中,上述树状粒子沉降/堆积,由此可以容易地形成开孔结构。另外,本发明的空隙层中,优选开孔结构形成具有多个细孔分布的整体结构。上述整体结构是指,例如以存在纳米尺寸的微细的空隙的结构、和相同纳米空隙集合的开孔结构的形式存在的分级结构。在形成上述整体结构的情况下,例如,可以用微细的空隙赋予膜强度,并通过粗大的开孔空隙赋予高空隙率,从而同时实现膜强度和高空隙率。为了形成上述整体结构,例如,首先,重要的是在粉碎成上述粉碎物的前阶段的上述多孔体凝胶中控制生成的空隙结构的细孔分布。另外,例如,将上述多孔体凝胶粉碎时,可以通过将上述粉碎物的粒度分布控制为期望的尺寸而形成上述整体结构。

[0312] 在本发明的空隙层中,表示柔性的撕裂裂纹产生伸长率没有特殊限制,其下限为例如0.1%以上、0.5%以上、1%以上,其上限为例如3%以下。上述撕裂裂纹产生伸长率的范围例如为0.1~3%、0.5~3%、1~3%。

[0313] 上述撕裂裂纹产生伸长率可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0314] (撕裂裂纹产生伸长率的评价)

[0315] 在丙烯酸类膜上形成空隙层(本发明的空隙层)后,取样5mm×140mm的长条状的样品。接下来,将上述样品以卡盘间距离为100mm的方式夹持于拉伸试验机(株式会社岛津制作所制:AG-Xplus),然后以0.1mm/s的拉伸速度进行拉伸试验。认真观察试验中的上述样品,在裂纹进入上述样品的一部分的时刻结束试验,将裂纹进入的时刻的伸长率(%)作为撕裂裂纹产生伸长率。

[0316] 在本发明的空隙层中,表示透明性的雾度没有特殊限制,其下限为例如0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上,其上限为例如10%以下、5%以下、3%以下,其范围例如为0.1~10%、0.2~5%、0.3~3%。

[0317] 上述雾度可以通过例如如下所述的方法来测定。

[0318] (雾度的评价)

[0319] 将空隙层(本发明的空隙层)切割成50mm×50mm的尺寸,设置于雾度计(村上色彩技术研究所株式会社制:HM-150),测定雾度。关于雾度值,通过下式进行计算。

[0320] 雾度(%) = [扩散透射率(%) / 总透光率(%)] × 100(%)

[0321] 上述折射率是指,通常将真空中的光的波阵面的传递速度与介质内的传播速度之

比称作该介质的折射率。本发明的有机硅多孔体的折射率没有特别限制,其上限为例如1.3以下、小于1.3、1.25以下、1.2以下、1.15以下,其下限为例如1.05以上、1.06以上、1.07以上,其范围例如1.05以上且1.3以下、1.05以上且小于1.3、1.05以上且1.25以下、1.06以上~小于1.2、1.07以上~1.15以下。

[0322] 在本发明中,只要没有特殊说明,上述折射率是指在波长550nm下测定的折射率。另外,折射率的测定方法没有特殊限定,例如,可以通过下述的方法来测定。

[0323] (折射率的评价)

[0324] 在丙烯酸类膜上形成空隙层(本发明的空隙层)后,切割成50mm×50mm的尺寸,通过粘合层将其贴合于玻璃板(厚度:3mm)的表面。用黑色标记填涂上述玻璃板的背面中央部(直径20mm左右),制备在上述玻璃板的背面不反射的样品。将上述样品设置于椭圆率计(J.A.Woollam Japan公司制:VASE),以500nm的波长、入射角50~80度的条件测定折射率,将其平均值作为折射率。

[0325] 本发明的空隙层的厚度没有特别限制,其下限为例如0.05μm以上、0.1μm以上,其上限为例如1000μm以下、100μm以下,其范围例如0.05~1000μm、0.1~100μm。

[0326] 本发明的空隙层的形态没有特别限制,例如可以为膜状,也可以为块状等。

[0327] 本发明的空隙层的制造方法没有特别限制,可通过例如前面叙述的上述空隙层的制造方法来制造。

[0328] 实施例

[0329] 接下来,对本发明的实施例进行说明。然而,本发明不限于以下的实施例。

[0330] [参考例1]

[0331] 首先,进行硅化合物的凝胶化(下述工序(1))及熟化工序(下述工序(2)),制造了具有多孔结构的凝胶(有机硅多孔体)。然后,进行下述(3)形态控制工序、(4)溶剂置换工序、(5)浓度测定(浓度管理)及浓度调整工序、(6)凝胶粉碎工序,得到了低折射率层形成用涂敷液(含凝胶粉碎物液体)。需要说明的是,在本参考例中,如下面所述,将下述(3)形态控制工序设为与下述工序(1)不同的工序来进行。然而,本发明不限于此,例如也可以在下述工序(1)中进行下述(3)形态控制工序。

[0332] (1) 硅化合物的凝胶化

[0333] 在22kg的DMSO中溶解了9.5kg的作为硅化合物的前体的MTMS。在上述混合液中添加0.01mol/L的草酸水溶液,在室温下进行120分钟的搅拌,由此使MTMS水解,生成了三羟基甲基硅烷。

[0334] 在55kg的DMSO中添加28%浓度的氨水3.8kg及纯水2kg后,进一步追加添加经上述水解处理的上述混合液,在室温下搅拌了60分钟。使60分钟搅拌后的液体浇注到长30cm×宽30cm×高5cm的不锈钢容器中,在室温下静置,由此进行三羟基甲基硅烷的凝胶化,得到了凝胶状硅化合物。

[0335] (2) 熟化工序

[0336] 将进行上述凝胶化处理而得到的凝胶状硅化合物在40℃下培养20小时,进行熟化处理,得到了上述长方体形状的块的凝胶。对于该凝胶而言,由于原料中的DMSO(沸点130℃以上的高沸点溶剂)的使用量为原料整体的约83重量%,因此可知包含有50重量%以上的沸点130℃以上的高沸点溶剂。另外,对于该凝胶而言,由于原料中的MTMS(作为凝胶的结构

单元的单体)的使用量为原料整体的约8重量%,因此可知通过作为凝胶的结构单元的单体(MTMS)的水解产生的沸点小于130℃的溶剂(该情况为甲醇)的含量为20重量%以下。

[0337] (3) 形态控制工序

[0338] 在通过上述工序(1)、(2)在上述30cm×30cm×5cm的不锈钢容器中合成的凝胶上浇注作为置换溶剂的水。接下来,在上述不锈钢容器中,从相对于凝胶的上部缓慢地插入切断用夹具的切刀,将凝胶切成尺寸为1.5cm×2cm×5cm的长方体。

[0339] (4) 溶剂置换工序

[0340] 接着,如下述(4-1)~(4-3)所述地进行了溶剂置换工序。

[0341] (4-1)在上述“(3)形态控制工序”之后,将上述凝胶状硅化合物浸渍于上述凝胶状硅化合物的8倍重量的水中,以使水对流的方式缓慢搅拌1h。1h后,用相同量的水对水进行交换,进一步搅拌了3h。再之后,再次对水进行交换,然后,边在60℃下缓慢边加热3h。

[0342] (4-2)在(4-1)之后,将水交换成上述凝胶状硅化合物的4倍重量的异丙醇,同样在60℃下搅拌6h并加热。

[0343] (4-3)在(4-2)之后,将异丙醇交换成相同重量的异丁醇,同样在60℃下加热6h,将上述凝胶状硅化合物中所含的溶剂置换成异丁醇。如上所述,制造了本发明的空隙层制造用凝胶。

[0344] (5) 浓度测定(浓度管理)及浓度调整工序

[0345] 在上述(4)的溶剂置换工序后,将上述块状的凝胶取出,除去附着在凝胶的周围的溶剂。然后,通过重量干燥法测定固体成分在一块凝胶块中所占的浓度。此时,为了获得测定值的再现性,用随机取出的6个块进行测定,计算出其值与平均值的偏差。此时的凝胶中固体成分的浓度(凝胶浓度)的平均值为5.20重量%,6块凝胶中的上述凝胶浓度值的偏差为±0.1%以内。基于该测定值,以使凝胶固体成分的浓度(凝胶浓度)达到约3.0重量%的方式添加异丁醇溶剂,进行了调整。

[0346] (6) 凝胶粉碎工序

[0347] 对于上述(5)浓度测定(浓度管理)及浓度调整工序后的上述凝胶(凝胶状硅化合物),通过2个阶段进行粉碎:在第1粉碎阶段中进行连续式乳化分散(太平洋机工株式会社制、Milder MDN304型);在第2粉碎阶段中进行高压无介质粉碎(Sugino Machine株式会社制、STAR BURST HJP-25005型)。该粉碎处理中,对溶剂中含有经上述溶剂置换后的凝胶状硅化合物的凝胶43.4kg,追加异丁醇26.6kg,称量后,第1粉碎阶段通过循环粉碎进行了20分钟,第2粉碎阶段进行了粉碎压力100MPa的粉碎。这样一来,得到了分散有纳米尺寸的粒子(上述凝胶的粉碎物)的异丁醇分散液(含凝胶粉碎物液体)。

[0348] 另外,在上述第1粉碎阶段(粗粉碎工序)后、上述第2粉碎阶段(纳米粉碎工序)前,测定了上述液体(高粘度凝胶粉碎液)的固体成分浓度(凝胶浓度),该浓度为3.01重量%。在上述第1粉碎阶段(粗粉碎工序)后、上述第2粉碎阶段(纳米粉碎工序)前,上述凝胶的粉碎物的体积平均粒径为3~5μm,上述液体的剪切粘度为4,000mPa·s。此时的高粘度凝胶粉碎液为高粘度,因此不会进行固液分离,能够实现作为均匀液的处理,因此,直接采用上述第1粉碎阶段(粗粉碎工序)后的测定值。此外,上述第2粉碎阶段(纳米粉碎工序)后,上述凝胶的粉碎物的体积平均粒径为250~350nm,上述液体的剪切粘度为5m~10mPa·s。此外,在上述第2粉碎阶段(纳米粉碎工序)后,再次测定上述液体(含凝胶粉碎物液体)的固体成分

浓度(凝胶浓度),该浓度为3.01重量%,与上述第1粉碎阶段(粗粉碎工序)后没有变化。

[0349] 需要说明的是,在本参考例中,上述第1粉碎阶段后及上述第2粉碎阶段后的上述凝胶的粉碎物(溶胶粒子)的平均粒径通过动态光散射式纳米轨迹粒度分析计(日机装株式会社制、商品名UPA-EX150型)进行了确认。另外,在本实施例中,上述第1粉碎阶段后及上述第2粉碎阶段后的上述液体的剪切粘度通过振动式粘度测定机(SEKONIC公司制、商品名FEM-1000V)进行了确认。在以下的各实施例及比较例中也同样。

[0350] 另外,在上述第1粉碎工序(粗粉碎工序)后,测定(计算出)上述含凝胶粉碎物液体的固体成分(凝胶)中对凝胶内交联结构没有贡献的官能团(残存硅烷醇基)在结构单元单体的官能团(硅烷醇基)中的比例,得到11mol%的测定值。需要说明的是,上述对凝胶内交联结构没有贡献的官能团(残存硅烷醇基)的比例通过下述方法测定:使凝胶干燥后,测定固体NMR(Si-NMR),根据NMR的峰比计算出对交联结构没有贡献的残存硅烷醇基的比例。

[0351] 如上所述地制造了本参考例(参考例1)的空隙层形成用涂敷液(含凝胶粉碎物液体)。另外,通过上述的方法测定空隙层形成用涂敷液(含凝胶粉碎物液体)中的凝胶粉碎物(微细孔粒子)的峰值细孔径,结果为12nm。

[0352] [实施例1]

[0353] 在参考例1制作的低折射率层形成用涂敷液3g中添加光致产碱剂(WPBG266[和光纯药工业株式会社的商品名]:1.5%浓度MIBK溶液)0.36g、双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(TCI)(5%浓度MIBK溶液)0.11g并进行混合,将得到的液体涂敷于100 μ m的由含脂环式结构树脂膜(日本瑞翁株式会社、商品名“ZEONOR:ZF16膜”)形成的基材(基材膜)上并进行干燥,形成了膜厚约800nm的低折射率层(折射率:1.18、空隙率:59体积%)。进一步,从低折射率层面侧进行了UV照射(300mJ)后,将带隔膜(75 μ m)的厚度12 μ m的粘合剂(第1粘合粘接层)贴合于低折射率层面上。然后,将上述含脂环式结构树脂膜(基材膜)从上述粘合剂(粘合粘接层)与低折射率层的一体物剥离。然后,进一步对剥离了上述基材膜后的面贴合另一带隔膜的厚度5 μ m的粘合剂(第2粘合粘接层),得到了总厚度(总体厚度)为约18 μ m的含低折射率层粘合粘接片。需要说明的是,总厚度(总体厚度)是指上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的层叠体[无隔膜]的厚度的合计,在以下的各实施例及比较例中也同样。对于该含低折射率层粘合粘接片而言,粘合剂(粘合粘接层)的厚度(上述第1粘合粘接层及上述第2粘合粘接层的厚度的合计)在总厚度(总体厚度)中所占的比例为约95%。进而,将上述隔膜从上述含低折射率层粘合粘接片剥离,使用上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的层叠体,将背光LED边灯型液晶显示器(导光板式LCD)的导光板与反射板贴合,使其一体化,从而得到了本实施例的导光板式液晶显示器用光学片。将该导光板式液晶显示器用光学片的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0354] [实施例2]

[0355] 将上述低折射率层通过上述反射板上的直接涂敷而形成,除此以外,与实施例1同样地使背光LED边灯型液晶显示器(导光板式LCD)的导光板与反射板一体化,得到了导光板式液晶显示器用光学片。即,本实施例的导光板式液晶显示器用光学片在上述反射板与上述低折射率层之间不存在粘合剂(粘合粘接层),上述反射板与上述低折射率层直接层叠在一起,除此以外,与实施例1同样。将该导光板式液晶显示器用光学片的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0356] [实施例3]

[0357] 将上述低折射率层涂敷液变更为在低折射率层形成用涂敷液3g中混合添加了光致产碱剂(WPBG266[和光纯药工业株式会社的商品名]:1.5%浓度MIBK溶液)0.18g、双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷(TCI)(5%浓度MIBK溶液)0.05g而成的液体,以折射率成为1.14(空隙率:61%)的方式形成,除此以外,与实施例1同样地使背光LED边灯型液晶显示器(导光板式LCD)的导光板与反射板一体化,得到了导光板式液晶显示器用光学片。将该导光板式液晶显示器用光学片的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0358] [实施例4]

[0359] 将实施例1的导光板式液晶显示器用光学片中的导光板进一步通过与实施例1同样的方法隔着上述第1粘合粘接层、上述低折射率层、以及上述第2粘合粘接层的层叠体与扩散板贴合,得到了本实施例的导光板式液晶显示器用光学片(反射板/导光板/扩散板一体化片)。将该导光板式液晶显示器用光学片的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0360] [实施例5]

[0361] 使用厚度40 μ m的丙烯酸类膜作为基材膜,来代替实施例1中使用的基材膜,并且不将上述基材膜剥离,而在上述基材膜的与上述低折射率层相反侧的面上贴合上述带隔膜的厚度5 μ m的粘合剂(第2粘合粘接层),除此以外,与实施例1同样地使背光LED边灯型液晶显示器(导光板式LCD)的导光板与反射板一体化,得到了导光板式液晶显示器用光学片。即,本实施例的导光板式液晶显示器用光学片在上述低折射率层与上述第2粘合粘接层之间存在上述厚度40 μ m的丙烯酸类膜(基材膜),除此以外,与实施例1同样。将该导光板式液晶显示器用光学片的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0362] [比较例1]

[0363] 将背光LED边灯型液晶显示器(导光板式LCD)的导光板与反射板不夹隔着低折射率层而仅使用厚度12 μ m的粘合剂贴合,使其一体化,除此以外,与实施例1同样地得到了导光板式液晶显示器用光学片。将该导光板式液晶显示器用光学片的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0364] [比较例2]

[0365] 将与实施例1相同的背光LED边灯型液晶显示器(导光板式LCD)的导光板和反射板夹隔着空气层而层叠,而不使其一体化。即,在本比较例中,在上述导光板与上述反射板之间除了空气层以外不进行任何配置,不使用上述低折射率层及上述粘合粘接层(粘合剂)。将该情况下的亮度特性等的评价结果示于表1。

[0366] [表1]

[0367]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
低折射率层的折射率	1. 1 8	1. 1 8	1. 1 4	1. 1 8	1. 1 8	无空隙层	—
光学特性 (亮度均匀性)	○均匀	○均匀	○均匀	○均匀	○均匀	×不均匀 (导光板的 终端侧的 亮度降低)	×不均匀 (因变形导致 导光板与反 射板的接触 部位产生不 均)
亮度	○	○	○	○	○	×降低	△
组装工序时的成品率	○	○	○	○	○	○	×因异物 混入而降低
构成	反射板/粘合剂/低折射率层/粘合剂/导光板	反射板/低折射率层/粘合剂/导光板	反射板/粘合剂/低折射率层/粘合剂/导光板	反射板/粘合剂/低折射率层/粘合剂/导光板/粘合剂/低折射率层/粘合剂/扩散板	反射板/粘合剂/基材/低折射率层/粘合剂/导光板	反射板/粘合剂/导光板	反射板/导光板

[0368] 需要说明的是,在表1中,亮度特性(亮度均匀性)如下所述地测定。

[0369] (亮度特性的测定方法)

[0370] 对于具有LED边灯型背光的TV,使用使通过上述各实施例或比较例中的任意例制造的导光板与棱镜片一体化(然而在比较例2中,夹隔着空气层层叠,不进行一体化)的导光板式液晶显示器用光学片,使其进行白显示,通过分光放射计SR-UL2 (Topcon-Techno House株式会社的商品名)从导光板的LED入射侧向终端侧测定各坐标的亮度。

[0371] 如表1所示,在使用实施例1~5的导光板式液晶显示器用光学片使导光板与反射板一体化的情况下,来自LED的光从导光板的入射侧传播至终端侧,亮度特性良好(亮度均匀)。另外,在使导光板与反射板一体化时异物不会混入,组装工序时的成品率良好。

[0372] 与此相对,在比较例中,光传播至导光板的终端侧之前引起漏光,结果光不能传播至终端侧。即,不使用低折射率层而仅利用粘合剂(粘合粘接层)使导光板与反射板一体化的比较例1与实施例相比,亮度降低。另外,不使导光板与反射板一体化而夹隔着空气层层叠的比较例2中,发生亮度不均(亮度的不均匀),而且由于异物混入,组装工序时的成品率降低。

[0373] 另外,在实施例5中,将基材膜导入导光板式液晶显示器用光学片,但在其它实施例中,不将基材膜导入导光板式液晶显示器用光学片而进行了(剥离)制造,由此可使导光板式液晶显示器用光学片薄型化。

[0374] 工业实用性

[0375] 如以上所说明,根据本发明,可提供具有折射率非常低的低折射率层的导光板式液晶显示器用光学片、导光板式液晶显示器用背光单元、以及导光板式液晶显示器。

[0376] 本申请主张基于2017年1月31日申请的日本申请特愿2017-016190的优先权,在此引用其公开的全部内容。

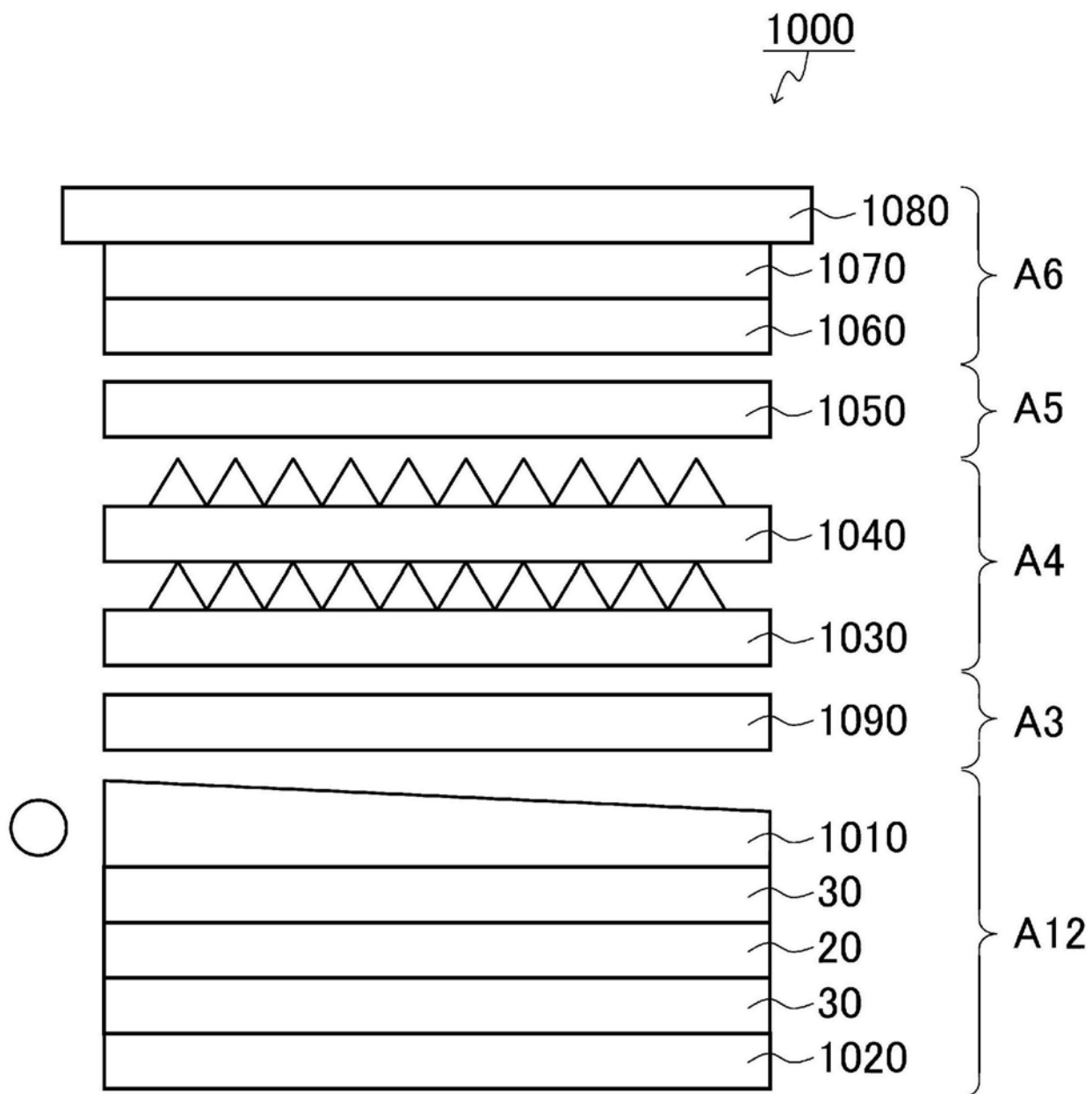


图1

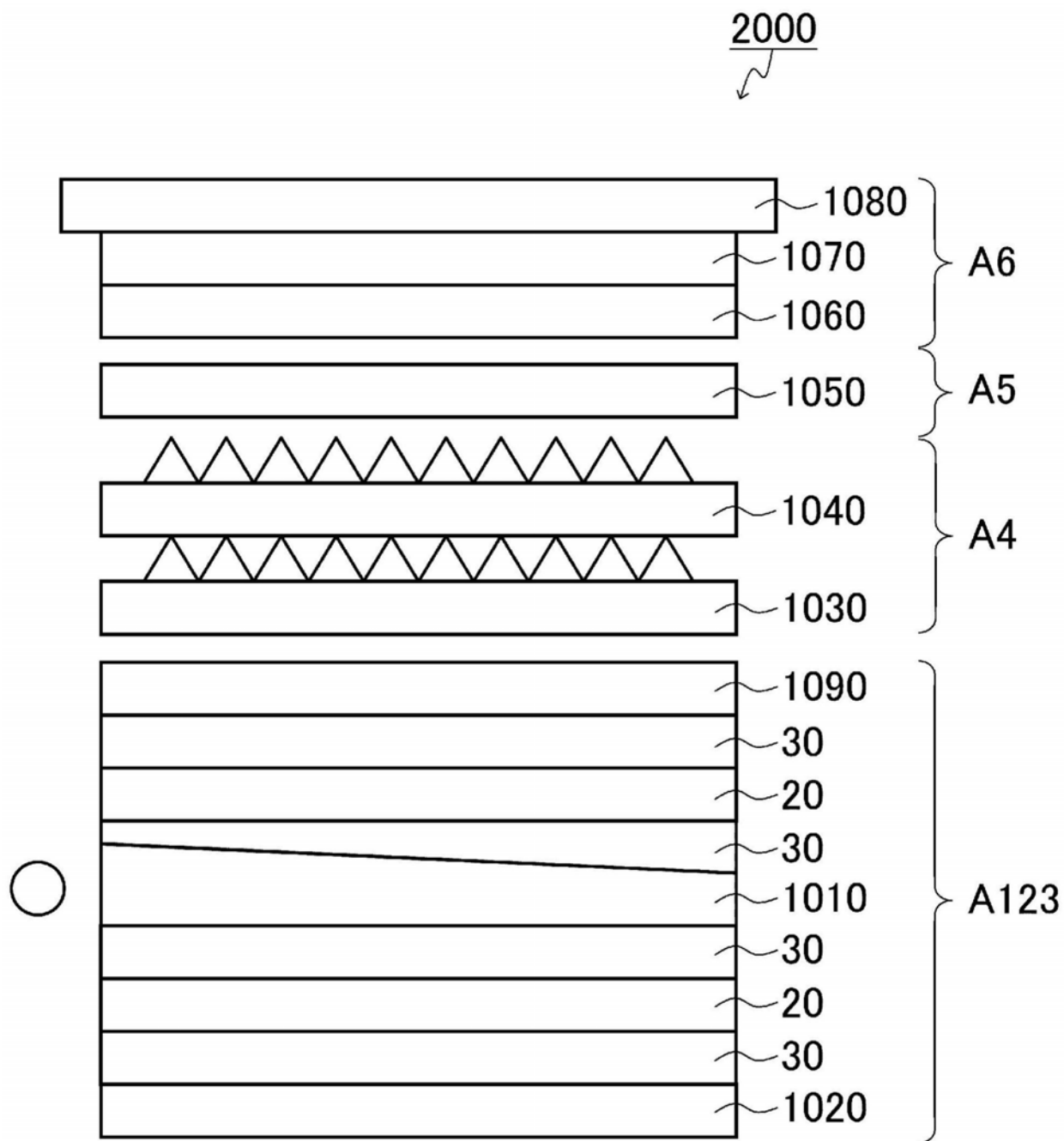


图2

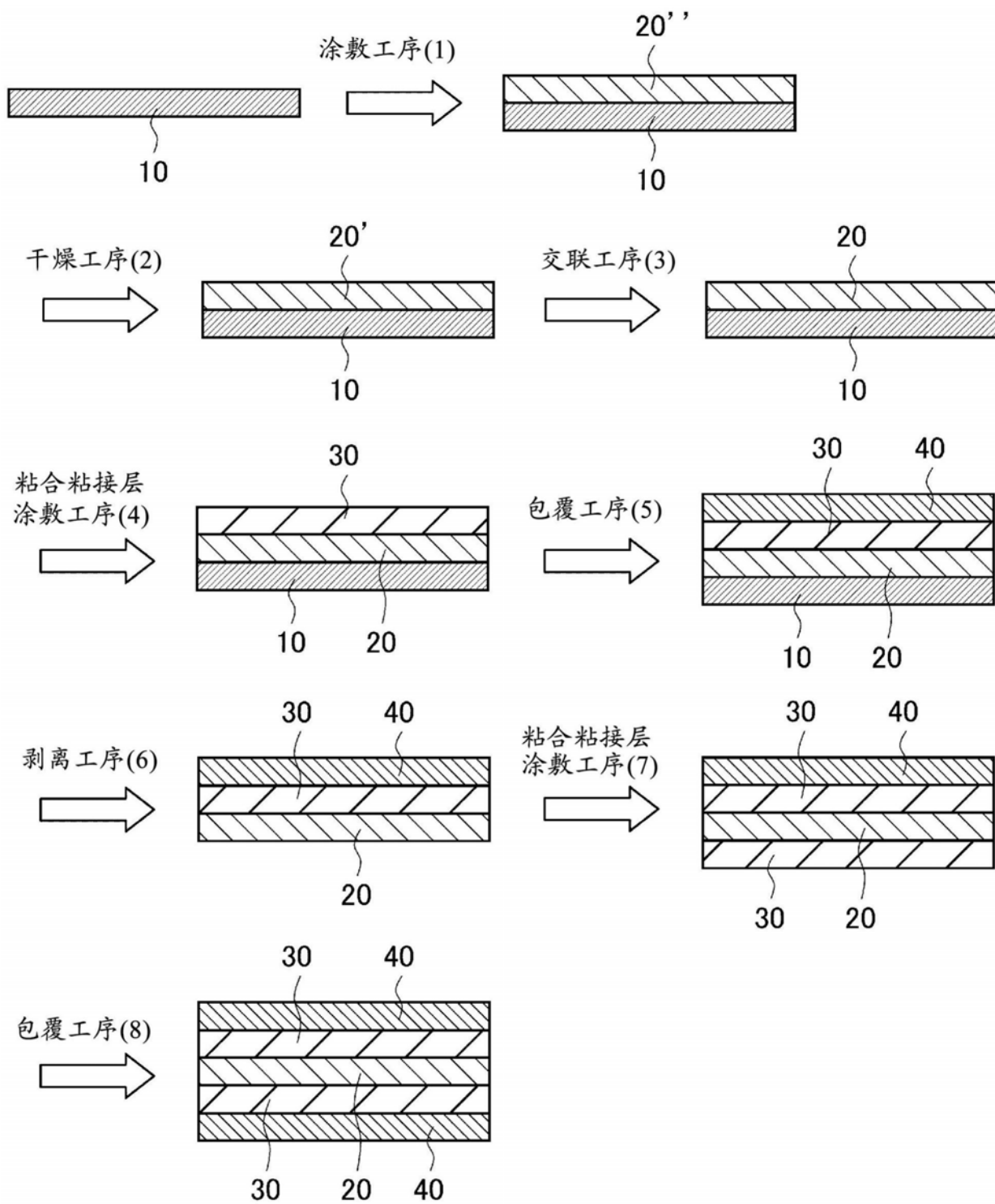


图3

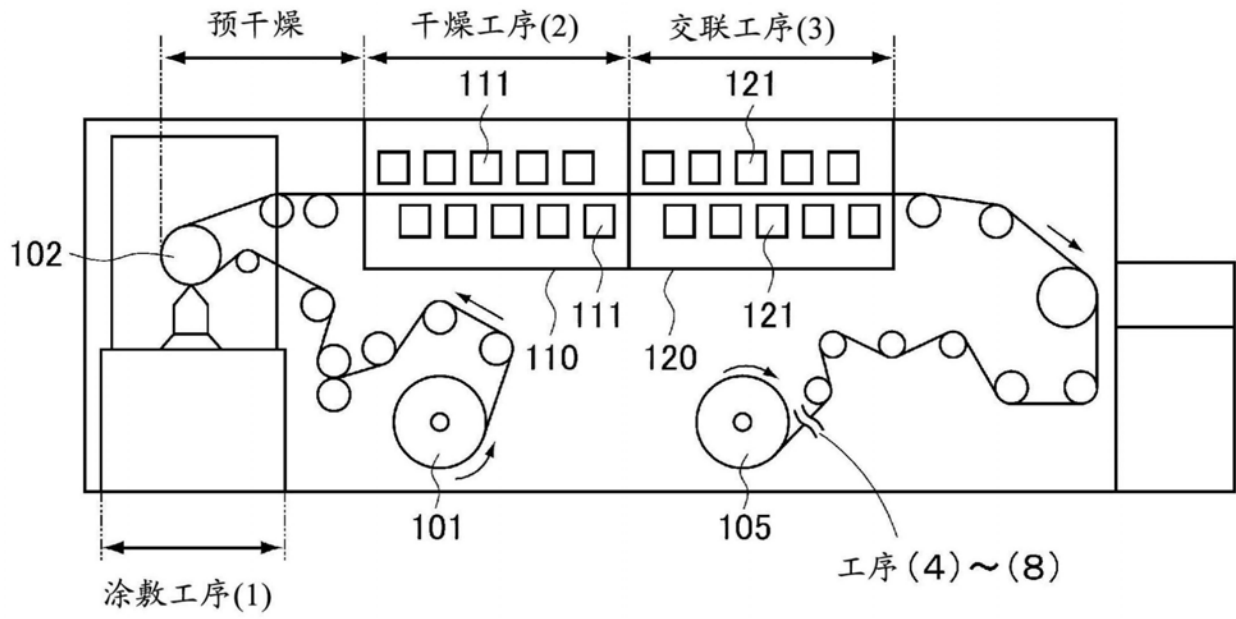


图4

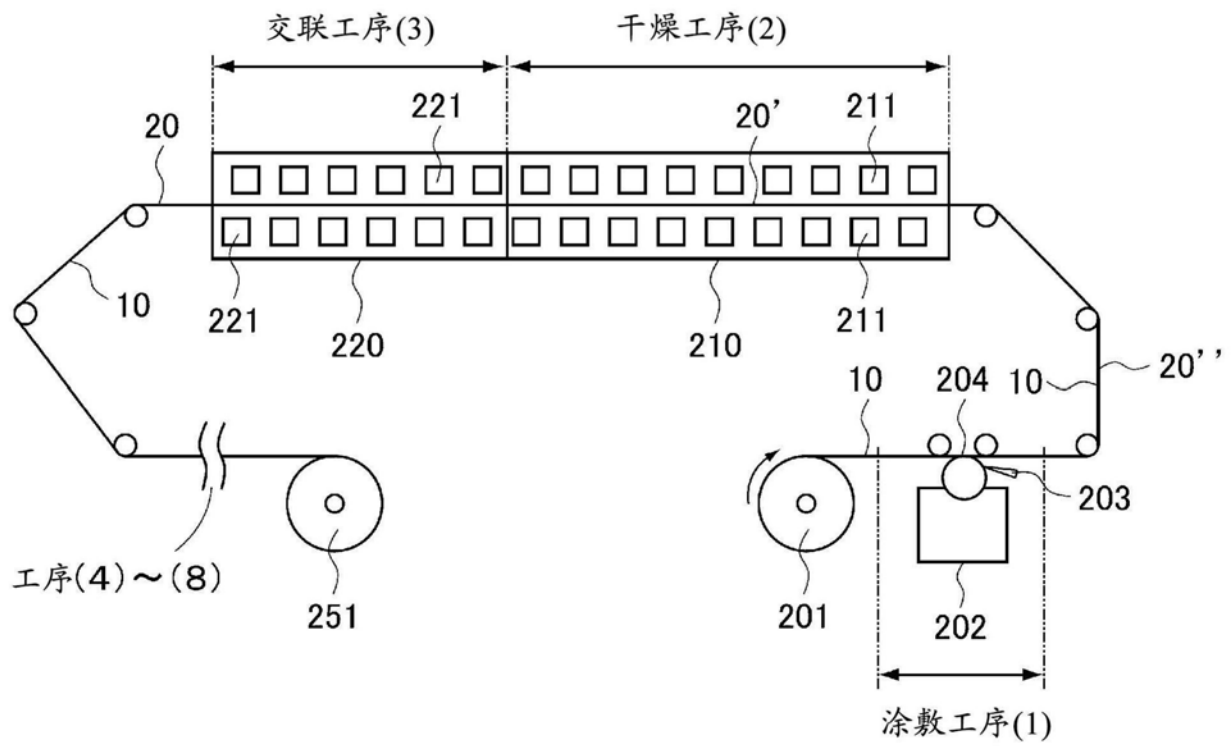


图5

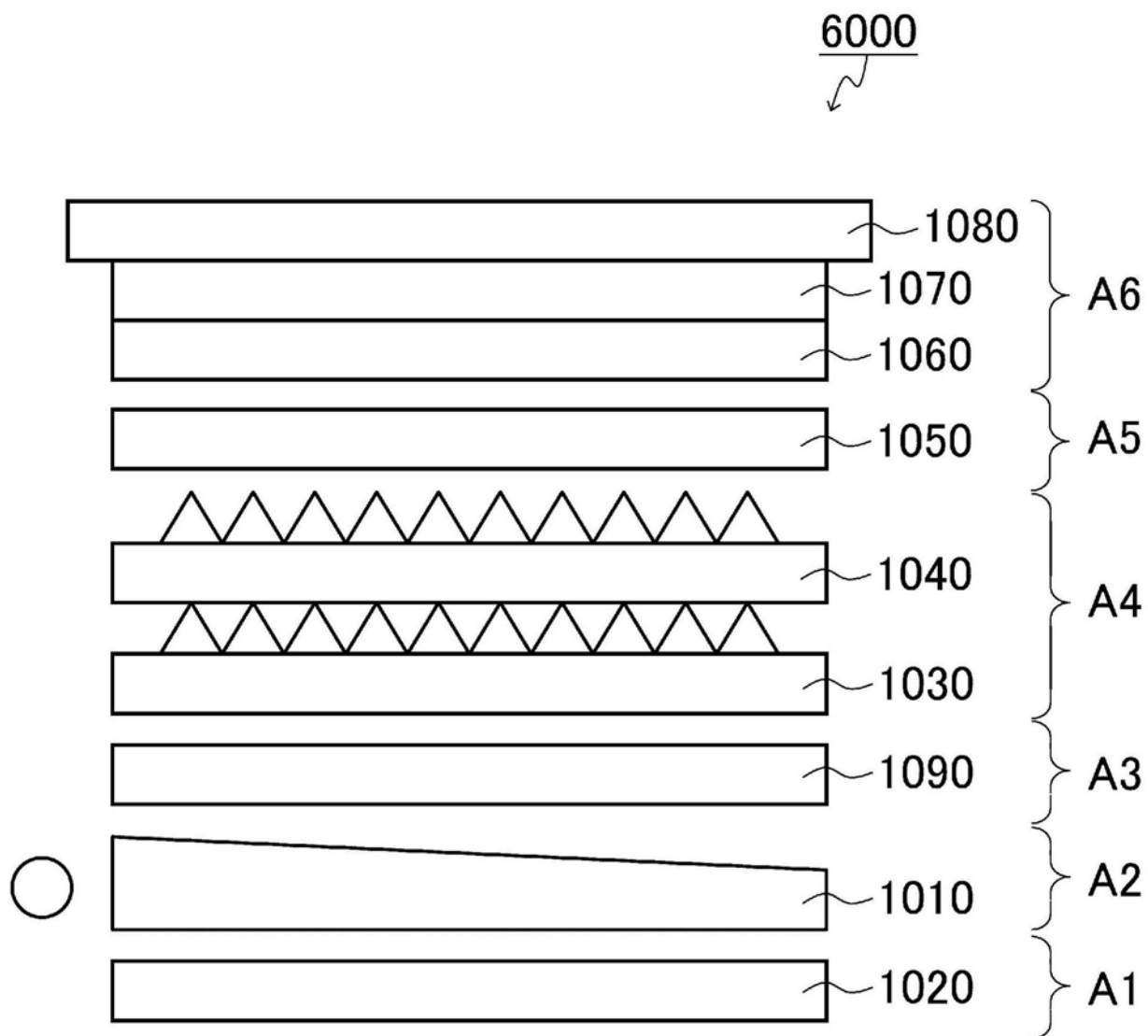


图6