



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101128752 B

(45) 授权公告日 2011.03.02

(21) 申请号 200580048676.7

(22) 申请日 2005.12.21

(30) 优先权数据

375001/2004 2004.12.24 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/023527 2005.12.21

(87) PCT申请的公布数据

W02006/068200 JA 2006.06.29

(73) 专利权人 松下电工株式会社

地址 日本大阪府

专利权人 日本瑞翁株式会社

(72) 发明人 山本健之 横川弘 辻本光

福崎僚三 曾根笃 丰嶋哲也

吉原真纪 荒川公平

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 赵仁临

(51) Int. Cl.

G02B 1/11 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1502048 A, 2004.06.02, 说明书第10页
第5至6行、第11页5行至第12页第10行。

JP 特开 2004-272197 A, 2004.09.30, 说明书
[0020]-[0021]、[0024]-[0025]、[0029]、
[0034]、[0047]、[0054]、[0062]-[0067]、[0070]、
[0074] [0095]-[0096]、[0101] 段。

JP 特开平 11-258403 A, 1999.09.24, 说明书
[0008]-[0009]、[0019]-[0020]、[0026]-
[0035]、[0031] 段。

EP 1447433 A1, 2004.08.18, 实施例 10。

US 20030076596 A1, 2003.04.24, 说明书
[0012]-[0014]、[0021]、[0029]-[0038] 段。

JP 昭 57-209817 A, 1982.12.23, 说明书全文。

JP 特开 2004-287123 A, 2004.10.14, 说明书全文。

审查员 安娜

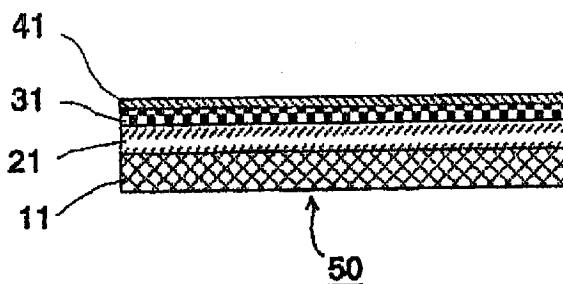
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 2 页

(54) 发明名称

液晶显示装置用光学层压薄膜

(57) 摘要

一种液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,
在包含透明树脂的基材薄膜的一侧面,直接或通过其他层依次层压硬涂层和包含气凝胶的低折射率层,设硬涂层的折射率为 n_H ,低折射率层的折射率为 n_L 时,满足以下式 (1)、(2) 及 (3): (1) $n_L \leq 1.37$; (2) $n_H \geq 1.53$; (3) $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$ 。



1. 一种液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,在包含透明树脂的基材薄膜的一侧面,直接或通过其他层层压膜厚为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 的硬涂层,再在该硬涂层上层压包含气凝胶的低折射率层,设硬涂层的折射率为 n_H ,低折射率层的折射率为 n_L 时,满足以下式 (1)、(2) 及 (3) :

$$(1) n_L \leq 1.37$$

$$(2) n_H \geq 1.53$$

$$(3) (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2, \text{ 且}$$

所述低折射率层为下述涂料组合物的固化覆膜,其包含:中空二氧化硅微粒,并且包含:下述水解产物 (A) 和下述共聚水解产物 (B) 中的至少一种,还包含下述水解性有机硅烷 (C) 或下述硅氧烷二醇 (D),

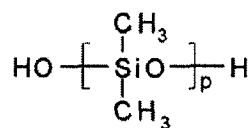
(A) 对由通式 (1): SiX_4 表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物,在通式 (1) 中, X 为水解性基团;

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

(C) 具有通式 (3): $-(\text{CF}_2-)_n-$ 表示的疏水性直链部,且分子内具有两个以上结合了烷氧基的硅原子的水解性有机硅烷,在通式 (3) 中, n 是 $2 \sim 20$ 的整数;

(D) 由下述通式 (4) 表示的二甲基型硅氧烷二醇,

通式 (4) :



在通式 (4) 中, p 是正整数。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,上述硅氧烷二醇 (D) 的通式 (4) 的 p 为整数 $20 \sim 100$ 。

3. 一种液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,在包含透明树脂的基材薄膜的一侧面,直接或通过其他层层压膜厚为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 的硬涂层,再在该硬涂层上层压包含气凝胶的低折射率层,设硬涂层的折射率为 n_H ,低折射率层的折射率为 n_L 时,满足以下式 (1)、(2) 及 (3) :

$$(1) n_L \leq 1.37$$

$$(2) n_H \geq 1.53$$

$$(3) (n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2, \text{ 且}$$

低折射率层为下述涂料组合物的固化覆膜,其包含:下述水解产物 (A) 与中空二氧化硅微粒混合的状态下,将下述水解产物 (A) 经水解而得到的再水解物,以及下述共聚水解产物 (B),

(A) 对由通式 (1): SiX_4 表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物,在通式 (1) 中, X 为水解性基团;

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

4. 根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,形成低

折射率层的涂料组合物,包含以下(a)、(b)中的至少一种,(a)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合而进行水解聚合后,干燥去除溶剂而得到的多孔粒子;(b)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合而进行水解聚合后,从在凝胶化之前通过终止聚合反应而稳定化的有机硅溶胶中除去溶剂而得到的凝集平均粒径在10nm以上100nm以下的多孔粒子。

5. 根据权利要求1至3中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,所述水解产物(A)为重均分子量在2000以上的部分水解产物或完全水解产物,该水解产物是将式(1)的水解性有机硅烷在摩尔比 $(\text{H}_2\text{O})/(\text{X})$ 为1.0~5.0的水的存在下,且在酸催化剂的存在下进行水解而得到的。

6. 根据权利要求1至3中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,硬涂层的折射率 n_{H} 和低折射率层的折射率 n_{L} 满足以下式(4)、(5)和(6)的关系,

$$\text{式 (4): } 1.25 \leq n_{\text{L}} \leq 1.35$$

$$\text{式 (5): } n_{\text{H}} \geq 1.55$$

$$\text{式 (6): } (n_{\text{H}})^{1/2} - 0.15 < n_{\text{L}} < (n_{\text{H}})^{1/2} + 0.15。$$

7. 根据权利要求1至3中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,在波长550nm下的反射率为0.7%以下,在波长430~700nm下的反射率为1.5%以下。

8. 根据权利要求1至3中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,基材薄膜的口型线的深度或高度在0.1 μm 以下。

9. 根据权利要求1至3中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,透明树脂为选自具有脂环结构的聚合物树脂、纤维素树脂以及聚酯树脂中的树脂。

10. 根据权利要求1至3中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,透明树脂为具有脂环结构的聚合物树脂。

液晶显示装置用光学层压薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶显示装置用光学层压薄膜,特别涉及层压了可有效实现低光反射率的低折射率层的液晶显示装置用光学层压薄膜。

背景技术

[0002] 在液晶显示装置(以下称作“LCD”)中使用的偏光薄膜中,为了防止反光,有时施行设置低折射率层的加工处理。特别是,在野外等场合使用的 LCD 中的偏光薄膜中,要求赋予高性能的防反射功能。由此,可在基材薄膜的表面形成多层膜或单层膜的low折射率层。

[0003] 作为多层膜的low折射率层,有依次层压具有相对高的折射率的膜和具有相对低的折射率的膜的结构(例如参照专利文献 1)。

[0004] 作为形成膜的方法,可列举溶胶-凝胶法、真空蒸镀法、溅射法、化学气相析出法等,所述方法均包含伴随高温或真空的工序,特别是在包含使基材处于高温的工序的情况下,在高温工艺中树脂基材可能发生变形、变质,并且使膜的光学特性变化,从而难以形成所希望的防反射膜。并且,在真空成膜工艺中由于在真空装置内存在由树脂排放的气体,因而不能得到膜形成所需的高真空,从而难以形成所希望特性的防反射膜。

[0005] 并且,在low折射率层由两个以上的膜构成的情况下,除了因膜的涂布操作需要进行两次以上而使工序变得繁杂以外,存在制造成本高、膜厚控制困难、难以实现低光反射率等问题。

[0006] 作为单层膜的low折射率层,有在玻璃上通过溶胶-凝胶法形成多成分的金属氧化物膜,接着通过加热处理使多成分的金属氧化物膜分相,然后用氢氟酸对分相的金属氧化物膜进行蚀刻并利用各相的蚀刻速度之差形成多孔的low折射率层(例如参照非专利文献 1);在玻璃上通过溶胶-凝胶法形成氧化镁与二氧化硅的复合膜后,在高温下暴露于含氟的气体中而将氧置换成氟的low折射率层(例如参照非专利文献 2)。

[0007] 公开有一种低反射树脂基材,其中,将至少含具有氨基的有机硅化合物的一种以上有机硅化合物或含其水解产物的涂布液涂布在树脂基材的表面,并使涂布液干燥而在树脂基材的表面形成第一次覆膜,在上述第一次覆膜上形成折射率在 1.40 以下,且表面为凹凸形状的二氧化硅膜(专利文献 2)。根据专利文献 2,记载有可通过低温工艺粘着性良好地同时形成在树脂基材的整个表面。

[0008] 但是,特别是将专利文献 2 中记载的低反射树脂基材用在液晶显示装置上时,有时可见性(例如亮度)变差,明暗显示的对比度变差。因而要求进一步的改善。

[0009] 专利文献 1:特开平 4-357134 号公报

[0010] 专利文献 2:特开 2002-328202 号公报

[0011] 非专利文献 1:S. P. Mukherjee 等、J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48, p177(1982)

[0012] 非专利文献 2:J. H. Simmons 等、J. Non-Cryst. Solids, Vol. 178, p166(1994)

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 由此,本发明的目的在于提供一种光学层压薄膜,与现有的层压薄膜相比,光反射率低,眩光和反光少,可见性优良,另外在用于液晶显示装置中时,明暗显示中的对比度优良。

[0015] 解决课题的方法

[0016] 根据本发明,可提供以下(1)至(13)的液晶显示装置用光学层压薄膜。

[0017] (1) 一种液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,在包含透明树脂的基材薄膜的一侧,直接或通过其他层依次层压硬涂层和包含气凝胶的低折射率层,设硬涂层的折射率为 n_H ,低折射率层的折射率为 n_L 时,满足以下式(1)、(2)及(3);

[0018] (1) $n_L \leq 1.37$

[0019] (2) $n_H \geq 1.53$

[0020] (3) $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$ 。

[0021] (2) 根据上述(1)所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,低折射率层为一种涂料组合物的固化覆膜,所述涂料组合物包含外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少一种、和下述(C)的水解性有机硅烷。

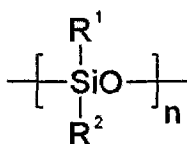
[0022] (A) 对由通式(1): SiX_4 (在式(1)中,X为水解性基团)表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物;

[0023] (B) 式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物;

[0024] (C) 在直链部具有憎水性基团,且分子内有两个以上结合了烷氧基的硅原子的水解性有机硅烷。

[0025] (3) 根据上述(2)所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,水解性有机硅烷(C)的憎水性基团为由下述式(2)或下述式(3)表示的物质,通式(2):

[0026]



[0027] (在式(2)中, R^1 、 R^2 为烷基,n是2~200的整数)

[0028] 通式(3): $\text{---}(\text{---CF}_2\text{---})_m\text{---}$

[0029] (在式(3)中,m是2~20的整数)。

[0030] (4) 根据上述(1)所述的液晶显示装置用光学层压薄膜,其中,低折射率层为一种涂料组合物的固化覆膜,所述涂料组合物包含外壳包含金属氧化物形成的中空微粒、下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少一种、和下述(D)的硅氧烷二醇,

[0031] (A) 对由通式(1): SiX_4

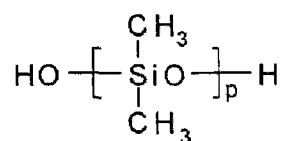
[0032] (在式(1)中,X为水解性基团)表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物;

[0033] (B) 式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物;

[0034] (D) 由下述通式(4)表示的二甲基型硅氧烷二醇

[0035] 通式 (4) :

[0036]



[0037] (在式 (4) 中, p 是正整数)。

[0038] (5) 根据上述 (4) 所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 硅氧烷二 醇 (D) 的式 (4) 中的 p 是 20 ~ 100 的整数。

[0039] (6) 根据上述 (1) 所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 低折射率层为一种涂料组合物的固化覆膜, 所述涂料组合物包括: 在混合下述 (A) 的水解产物和外壳由金属氧化物形成的中空微粒的状态下水解下述 (A) 的水解产物的再水解产物、和下述 (B) 的共聚水解产物,

[0040] (A) 对由通式 (1) : SiX_4

[0041] (在式 (1) 中, X 为水解性基团) 表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物;

[0042] (B) 式 (1) 的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

[0043] (7) 根据上述 (2) 至 (6) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 形成低折射率层的涂料组合物, 包含以下 (a)、(b) 中的至少一种, (a) 将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合而进行水解聚合后, 干燥去除溶剂而得到的多孔粒子; (b) 将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合而进行水解聚合后, 从在凝胶化之前通过终止聚合反应而稳定化的有机硅溶胶中除去溶剂而得到的凝集平均粒径在 10nm 以上 100nm 以下的多孔粒子。

[0044] (8) 根据上述 (2) 至 (6) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 上述 (A) 的水解产物包含将式 (1) 的水解性有机硅烷在摩尔比 $(\text{H}_2\text{O})/(\text{X})$ 为 1.0 ~ 5.0 的水量, 且存在酸催化剂的条件下进行水解而得到的、重均分子量在 2,000 以上的部分水解产物或完全水解产物。

[0045] (9) 根据上述 (2) 至 (8) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 硬涂层的折射率 n_H 和低折射率层的折射率 n_L 满足以下式 (4)、(5) 和 (6) 的关系,

[0046] 式 (4) : $1.25 \leq n_L \leq 1.35$

[0047] 式 (5) : $n_H \geq 1.55$

[0048] 式 (6) : $(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$ 。

[0049] (10) 根据上述 (2) 至 (9) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 波长 550nm 的反射率在 0.7% 以下, 波长 430 ~ 700nm 的反射率在 1.5% 以下。

[0050] (11) 根据上述 (2) 至 (10) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 基材薄膜的口型线的深度或高度在 0.1 μm 以下。

[0051] (12) 根据上述 (2) 至 (11) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其中, 透明树脂为选自具有脂环结构的聚合物树脂、纤维素树脂以及聚酯树脂中的树脂。

[0052] (13) 根据上述 (2) 至 (11) 中的任一项所述的液晶显示装置用光学层压薄膜, 其

中,透明树脂为具有脂环结构的聚合物树脂。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,可提供一种光反射率低,眩光和反光少,可见性优良,另外在用于液晶显示装置中时,明暗显示中的对比度优良的光学层压薄膜。

附图说明

[0055] 图 1 是示出本发明的光学层压薄膜的一个例子的层结构剖面图。

[0056] 图 2 是示出使用本发明的光学层压薄膜的带防反射功能的偏光板的一个例子的层结构剖面图。

[0057] 图 3 是将使用本发明的光学层压薄膜的带防反射功能的偏光板粘贴到液晶显示元件上的层结构剖面图。

[0058] 图 4 是图 3 所示的液晶显示元件的层结构剖面图。

[0059] 标号说明

[0060] 11 :基材薄膜

[0061] 21 :高折射率层(硬涂层)

[0062] 31 :低折射率层

[0063] 41 :防污层

[0064] 50 :光学层压薄膜

[0065] 61 :粘接剂或粘着剂层

[0066] 71 :偏光膜

[0067] 81 :带防反射功能的偏光板

[0068] 91 :偏光板

[0069] 92 :相位差板

[0070] 93 :液晶单元

[0071] 94 :透明电极

[0072] 95 :电极基板

[0073] 96 :液晶

[0074] 97 :封口

[0075] 98 :液晶显示元件

具体实施方式

[0076] 作为在本发明的液晶显示装置用光学层压薄膜的基材薄膜中使用的透明树脂,可使用 1mm 厚度时的总光线穿透率在 80% 以上的树脂。树脂的种类不特别限制,例如可列举具有脂环结构的聚合物树脂、聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃聚合物、聚碳酸酯聚合物、聚酯聚合物、聚砜聚合物、聚醚砜聚合物、聚苯乙烯聚合物、聚乙烯醇聚合物、酰基改性纤维素聚合物、聚氯乙烯聚合物以及聚甲基丙烯酸酯聚合物等。所述聚合物可以单独使用一种,或者也可以组合二种以上来使用。

[0077] 其中,从透明性优良、双折射小的观点出发,优选二乙酰纤维素、丙酰纤维素、三乙酰纤维素、丁酰纤维素等酰基改性纤维素树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二

醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂以及具有脂环结构的聚合物树脂,从透明性和轻量性的观点出发,进而优选三乙酰纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯以及具有脂环结构的聚合物树脂。从尺寸稳定性和膜厚控制性的观点出发,特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯以及具有脂环结构的聚合物树脂。

[0078] 具有脂环结构的聚合物树脂,在主链和 / 或侧链上具有脂环结构,其中,从机械强度、耐热性等观点出发,优选在主链上含脂环结构的树脂。

[0079] 作为脂环结构,可列举饱和脂环烃(环烷烃)结构、不饱和脂环烃(环烯)结构等,从机械强度和耐热性等观点出发,优选环烷烃结构和环烯结构。其中,最优选环烷烃结构。构成脂环结构的碳原子数,虽然没有特别的限制,但通常为 4 ~ 30 个,优选 5 ~ 20 个,进而优选在 5 ~ 15 个的范围内时,机械强度、耐热性以及薄膜的成形性达到高度的平衡,从而适合。具有脂环结构的聚合物树脂中的含有脂环结构的重复单元的比例,虽然根据使用目的来适当选择即可,但优选 30 重量%以上,进而优选 50 重量%以上,特别优选 70 重量%以上,最优选 90 重量%以上。具有脂环结构的聚合物树脂中的含有脂环结构的重复单元的比例这样大时,基材薄膜的透明性和耐热性变高。

[0080] 作为具有脂环结构的聚合物树脂,具体而言,可列举(1)降冰片烯聚合物、(2)单环的环状烯烃类聚合物、(3)环状共轭二烯烃聚合物、(4)乙烯基脂环烃聚合物以及这些聚合物的加氢物等。其中,从透明性和成形性的观点出发,进而优选降冰片烯聚合物。

[0081] 作为降冰片烯聚合物,具体可列举降冰片烯单体的开环聚合物、和可与降冰片烯单体开环共聚的其它单体的开环共聚物以及这些聚合物的加氢物、降冰片烯单体的加成聚合物、和可与降冰片烯单体共聚的其它单体的加成共聚物。其中,从透明性的观点出发,特别优选降冰片烯单体的开环(共)聚合物加氢物。

[0082] 具有上述脂环结构的聚合物树脂,例如可选自特开 2002-321302 号公报等中公开的公知的聚合物。

[0083] 在基材薄膜中使用的透明树脂的玻璃化温度,优选为 80℃ 以上的范围,进而优选为 100 ~ 250℃ 的范围。由玻璃化温度如此高的透明树脂形成的基材薄膜,在高温下使用时不会产生变形、应力,因此耐久性优良。

[0084] 在基材薄膜中使用的透明树脂的分子量,通过以环己烷作为溶剂使用(在聚合物树脂不溶解的情况下为甲苯)的凝胶渗透色谱法(以下简称为“GPC”)测定聚异戊二烯(在使用甲苯作为溶剂的情况下为聚苯乙烯)进行换算的重均分子量(Mw)计,通常为 10,000 ~ 100,000,优选 25,000 ~ 80,000,进而优选 25,000 ~ 50,000。在重均分子量在上述范围内时,薄膜的机械强度和成形加工性高度平衡,从而适合。

[0085] 透明树脂的分子量分布(重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))虽然不特别限制,但通常为 1.0 ~ 10.0,优选为 1.0 ~ 4.0,进而优选为 1.2 ~ 3.5 的范围。

[0086] 在本发明的光学层压薄膜中使用的基材薄膜,除了透明树脂以外,还可以含有配合剂。作为配合剂,不特别限定,例如可列举无机微粒;抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、耐气候稳定剂、紫外线吸收剂、近红外线吸收剂等稳定剂;润滑剂、增塑剂等树脂改性剂;染料和颜料等着色剂;防静电剂等。所述配合剂可以单独使用,或者也可以组合二种以上来使用。其配合量可在不损坏本发明的目的的范围内适当选择,相对于透明树脂 100 重量份,通常为 0 ~ 5 重量份,优选为 0 ~ 3 重量份。

[0087] 基材薄膜的膜厚,从机械强度等观点出发,优选为 30 ~ 300 μm ,进而优选为 40 ~ 200 μm 。

[0088] 并且,优选的是,使基材薄膜的膜厚均匀,具体而言,优选的是,在基材薄膜宽度方向上膜厚变动在膜厚的 3% 以内。通过使基材薄膜的膜厚变动在膜厚的 3% 以内,可提高硬涂层的粘着性和在其上层压的低折射率层的表面平滑性。

[0089] 基材薄膜的口型线的深度或高度,优选为 0.1 μm 以下,进而优选为 0.05 μm 以下。通过使基材薄膜的口型线的深度或高度较小,可在将本发明的光学层压薄膜用作偏光板保护膜时,口型线不引人注意,可见性优良。

[0090] 口型线可使用非接触式三维表面形状、粗糙度测定器来进行测定。

[0091] 基材薄膜的挥发性成分的含量,优选为 0.1 重量% 以下,进而优选为 0.05 重量% 以下。基材薄膜的挥发性成分的含量这样少时,可提高基材薄膜的尺寸稳定性,能够减少层压硬涂层时的层压不均匀。此外,还可在薄膜的整个表面上形成均匀的低折射率层。其结果,可得到在薄膜的整个表面上没有不均匀现象的防反射效果。

[0092] 挥发性成分为在基材薄膜中含有微量的分子量在 200 以下的物质,例如可列举残留单体、溶剂等。挥发性成分的含量,作为在透明树脂中所含的分子量在 200 以下的物质的总和,可通过用气体色谱法对基材薄膜进行分析而进行定量。

[0093] 基材薄膜的饱和吸水率,优选为 0.01 重量% 以下,进而优选为 0.007 重量% 以下。饱和吸水率超过 0.01 重量% 时,硬涂层和基材薄膜之间的粘着性以及硬涂层和低折射率层之间的粘着性降低,在长时间使用中容易产生低折射率层的剥离。

[0094] 基材薄膜的饱和吸水率,可根据 ASTM D530,以 23℃ 浸渍 1 周后测定增加的重量来求出。

[0095] 作为基材薄膜,也可以使用在单面或双面施行表面改性处理的薄膜。通过进行表面改性处理,可提供与硬涂层之间的粘着性。作为表面改性处理,可列举能量线照射处理、药品处理等。

[0096] 作为能量线照射处理,可列举电晕放电处理、等离子体处理、电子射线照射处理、紫外线照射处理等,从处理效率的观点等出发,优选电晕放电处理、等离子体处理,特别优选电晕放电处理。

[0097] 作为药品处理的优选方法,可采用在重铬酸钾溶液、浓硫酸等氧化剂水 溶液中浸渍后用水充分清洗的方法。在浸渍的状态下进行振动时浸渍效果增大。长时间处理时存在表面溶解或透明性降低之类的问题,根据所使用的药品的反应性、浓度等调整处理时间即可。

[0098] 作为形成基材薄膜的方法,可列举溶液流延法或熔融挤出成形法。其中,根据能够减少基材薄膜中的挥发性成分的含量、厚度不均的观点出发,优选熔融挤出成形法。并且作为熔融挤出成形法,可列举使用 T 模头的方法、吹塑法等,从生产率、厚度精度优良的观点出发,优选使用 T 模头的方法。

[0099] 在采用使用 T 模头的熔融挤出成形法的情况下,具有 T 模头的挤出机中的透明树脂的熔融温度,优选为比透明树脂的玻璃化温度高出 80 ~ 180℃ 的温度,进而优选为比玻璃化温度高出 100 ~ 150℃ 的温度。挤出机中的熔融温度过低时,可能导致透明树脂的流动性不足,相反,熔融温度过高时,可能导致树脂的劣化。

[0100] 作为使在本发明中使用的基材薄膜的口型线的深度或高度在 $0.1\mu\text{m}$ 以下的方法,可列举如下方法:(1) 使用在模唇的前端部施行铬、镍、钛等镀敷的塑模(ダイス)的方法;(2) 使用在模唇的内表面,通过PVD(Physical VaporDeposition)法等形成TiN、TiAlN、TiC、CrN、DLC(金刚石形碳)等覆膜的塑模的方法;(3) 使用在模唇的前端部喷镀其他陶瓷的塑模的方法;(4) 使用对模唇前端部的表面进行氮化处理的塑模的方法。

[0101] 由于这种塑模表面硬度高,与树脂之间的摩擦小,因而能够防止在所得到的基材薄膜上混入焚烧垃圾等,并且能够使口型线的深度或高度在 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

[0102] 另外通过使用表面精度良好的塑模,能够减少厚度不均。与表面的微观凹凸有关的表面粗糙度可通过“平均高度 Ra”进行表征。塑模内表面特别是模唇前端部的平均高度 Ra 优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下、Ra 进而优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

[0103] 平均高度 Ra 与由 JIS B 0601-2001 定义的“算术平均高度 Ra”相同,具体而言,使测定曲线以截止值 0.8mm 通过相位补偿型高频过滤器而求出粗糙度曲线,从该粗糙度曲线沿其平均线的方向抽取一定的基准长度,并计算该抽样部分的平均线至粗糙度曲线之间的偏差的绝对值的总和,通过取平均而求出平均高度 Ra。

[0104] 用于使基材薄膜的口型线的深度或高度在 $0.1\mu\text{m}$ 以下的其他方法,可列举如下:除去附着在模唇上的物质(例如灰渣、垃圾);提高模唇的脱模性;使模唇的湿润性在整个表面均匀;减少树脂颗粒的溶解氧量和/或树脂粉;在熔融挤出机内设置聚合物过滤器。

[0105] 作为减少基材薄膜的挥发性成分含量的方法,可列举(1)作为透明树脂本身使用挥发性成分量少的透明树脂的方法;(2)通过熔融挤出成形法形成基材薄膜的方法;(3)在形成薄膜之前对所使用的透明树脂进行预干燥等的方法。例如使原料形成颗粒等形态而通过热风干燥机等进行预干燥。干燥温度优选 100°C 以上,干燥时间优选 2 小时以上。通过进行预干燥,能够减少薄膜中的挥发成分量,并能够防止挤出透明树脂的发泡。

[0106] 构成本发明的光学层压薄膜的硬涂层,由在用 JIS K5600-5-4 表示的铅笔硬度试验(实验板为玻璃板)中表示“2H”以上的硬度的材料形成。只要是具有该硬度的材料,就不特别限制。作为其具体例,可列举有机系硅酮系、三聚氰胺类、环氧类、丙烯酸类、聚氨酯丙烯酸酯类等有机硬涂层材料以及二氧化硅等无机类硬涂层材料等。其中,从粘接力良好、生产率优良的观点出发,优选使用聚氨酯丙烯酸酯类和多官能丙烯酸酯类硬涂层材料。

[0107] 在本发明中,为了得到光反射率低,且耐擦伤性优良的光学层压薄膜,硬涂层的折射率 n_H 与在其上层压的低折射率层的折射率 n_L 之间需要满足以下关系式(2)和(3),优选满足以下关系式(5)和(6)。在硬涂层的折射率 n_H 不满足以下式(2)的情况下,在其上层压的低折射率层的设计变得困难,低折射率层会变脆。

[0108] 式(2): $n_H \geq 1.53$

[0109] 式(3): $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$

[0110] 式(5): $n_H \geq 1.55$

[0111] 式(6): $(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$

[0112] 在硬涂层上,可根据需要,以调整硬涂层的折射率、提高弯曲模量、体积收缩率的稳定化、耐热性、防静电性、防眩性为目的,例如也可以含有二氧化硅、氧化铝、水和氧化铝等各种填料。另外,也可以配合抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、防静电剂、流平剂、消泡剂等各种添加剂。

[0113] 在硬涂层含有填料的情况下,在调整折射率、防静电性的情况下,在各种填料中从容易调整硬涂层的折射率、防静电性的观点出发,优选氧化钛、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化铈、五氧化铋、掺入锡的氧化铟(ITO)、掺入铋的氧化锡(ATO)、掺入铝的氧化锌(AZO)、掺入氟的氧化锡(FTO),从能够维持透明性的观点出发进而优选五氧化铋、ITO、ATO、AZO、FTO。所述填料粒子的大小,一次粒子直径在1nm以上且100nm以下,优选30nm以下。

[0114] 在硬涂层含有填料的情况下,为了赋予防眩性,优选含有平均粒径在 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的填料,进而优选含有平均粒径在 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 的填料。作为赋予防眩性的填料的具体例子,可列举聚甲基丙烯酸甲酯树脂、偏氟乙烯树脂以及其它氟树脂、硅酮树脂、环氧树脂、尼龙树脂、聚苯乙烯树脂、苯酚树脂、聚氨酯树脂、交联丙烯酸树脂、交联聚苯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、苯代三聚氰二胺等有机树脂填料;或氧化钛、氧化铝、氧化铟、氧化锌、氧化铋、氧化锡、氧化锆、ITO、氟化镁、氧化硅等无机填料。

[0115] 硬涂层的形成方法不特别限制,例如可列举通过公知的涂布方法将硬涂层形成用涂布液涂布在基材薄膜上,并通过加热或紫外线照射的方式使其固化的方法。

[0116] 硬涂层的厚度,优选为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$,进而优选为 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 。硬涂层的厚度过薄时,不能维持在其上面形成的各层的硬度,相反,过厚时光学层压薄膜整体的柔软性降低,可能在固化中耗费时间,且导致生产效率降低。

[0117] 本发明的光学层压薄膜的低折射率层,由在基体中分散微小气泡的透明性多孔体即气凝胶构成。气泡的大部分其大小在200nm以下,气泡的含量,通常为 $10 \sim 60$ 体积%,优选为 $20 \sim 40$ 体积%。作为气凝胶,只要低折射率层的折射率 n_L 满足以下式(1)和(3)就不特别限制。

[0118] 式(1): $n_L \leq 1.37$

[0119] 式(3): $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$

[0120] 其中, n_H 是硬涂层的折射率。

[0121] 特别是,优选满足以下关系式(4)和(6)。

[0122] 式(4): $1.25 \leq n_L \leq 1.35$

[0123] 式(6): $(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$

[0124] 低折射率层至少由1层构成,也可以是多层结构。在低折射率层由多层构成的情况下,至少是最靠近硬涂层的低折射率层的折射率 n_L 满足上述各式即可。

[0125] 低折射率层优选为选自下述(1)、(2)及(3)中的固化覆膜。

[0126] (1)一种涂料组合物的固化覆膜,包括:外壳由金属氧化物形成的中空微粒、和下述(A)的水解产物和下述(B)的共聚水解产物中的至少一种、下述(C)的水解性有机硅烷。

[0127] (A)对由通式(1): SiX_4 (在式(1)中,X为水解性基团)表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物;

[0128] (B)式(1)的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物;

[0129] (C)在直链部具有憎水性基团,并在分子内有两个以上结合了烷氧基的硅原子的水解性有机硅烷。

[0130] (2)一种涂料组合物的固化覆膜,包括:外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述

(A) 的水解产物和下述 (B) 的共聚水解产物中的至少一种、和下述 (D) 的硅氧烷二醇。

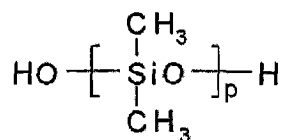
[0131] (A) 对由通式 (1) : SiX_4 (在式 (1) 中, X 为水解性基团) 表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物;

[0132] (B) 式 (1) 的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物;

[0133] (D) 由下述式 (4) 表示的二甲基型的硅氧烷二醇;

[0134] 通式 (4) :

[0135]



[0136] (在式 (4) 中, p 是正整数)

[0137] (3) 一种涂料组合物的固化覆膜, 包括: 在混合下述 (A) 的水解产物和外壳由金属氧化物形成的中空微粒的状态下水解下述 (A) 的水解产物的再水解产物、和下述 (B) 的共聚水解产物。

[0138] (A) 对由通式 (1) : SiX_4 (在式 (1) 中, X 为水解性基团) 表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物;

[0139] (B) 式 (1) 的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物;

[0140] 对形成上述三个固化覆膜 (1)、(2)、(3) 的涂料组合物进行详细说明, 所述三个固化覆膜 (1)、(2)、(3) 构成优选的低折射率层。

[0141] 形成固化覆膜 (1) 的涂料组合物, 含有水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B) 的至少一种以及水解性有机硅烷 (C), 可以使用包含水解产物 (A) 和水解性有机硅烷 (C) 的组合、共聚水解产物 (B) 和水解性有机硅烷 (C) 的组合或水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B) 和水解性有机硅烷 (C) 的组分的涂料组合物。

[0142] 水解产物 (A) 是对由通式 (1) : SiX_4 (X 为水解性基团) 表示的四官能水解性有机硅烷进行水解而得到的四官能水解产物 (四官能硅酮树脂)。作为该四官能水解性有机硅烷, 优选如在下述通式 (5) 中表示的四官能有机烷氧基硅烷。

[0143] 通式 (5) : $\text{Si}(\text{OR})_4$

[0144] 上述式 (5) 的基团“OR”中的“R”只要是一价烃基, 就不特别限定, 优选碳数在 1 ~ 8 的一价烃基, 例如可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基等。作为“OR”, 特别优选具有这种烷基 R 的烷氧基。在烷氧基中所含的烷基中, 关于碳数在 3 以上的烷基, 可以是如 n-丙基、n-丁基等直链状烷基, 也可以是如异丙基、异丁基、叔丁基等具有支链的烷基。

[0145] 作为四官能水解性有机硅烷的水解性基团 X, 除了上述烷氧基以外, 还可以列举乙酰氧基、肟基 ($-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{R}(\text{R}')$)、烯氧基 (エノキシ基) ($-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{R}''$)、氨基、氨氧基 ($-\text{O}-\text{N}(\text{R})\text{R}'$)、酰胺基 ($-\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$) (在所述基团中, R、R'、R'' 例如分别是独立的氢原子或一价烃基)、氯及溴等卤素等。

[0146] 作为四官能硅酮树脂的水解产物 (A) 的制造而言, 可通过对上述四官能有机烷氧

基硅烷等四官能水解性有机硅烷进行水解（包括部分水解）来进行。在此，所得到的四官能硅酮树脂即水解产物（A）的重均分子量虽然不特别限定，但为了相对于中空二氧化硅微粒等中空微粒，通过更小比例的基体形成材料得到固化覆膜的机械强度，重均分子量优选在 200 ~ 2,000 的范围内。重均分子量小于 200 时覆膜形成能力可能变差，相反，超过 2,000 时，固化覆膜的机械强度可能变差。

[0147] 上述四官能硅酮树脂，将由 SiX_4 ($\text{X} = \text{OR}$ 、 R 是一价烃基，优选为烷基) 表示的四烷氧基硅烷等在含有摩尔比 $(\text{H}_2\text{O})/(\text{OR})$ 在 1.0 以上的、通常为 1.0 ~ 5.0、优选 1.0 ~ 3.0 的水，以及优选在含有酸或碱催化剂条件下，通过使用水解得到的部分水解产物或完全水解产物来得到。特别是在使用酸催化剂时，水解得到的部分水解产物或完全水解产物由于容易形成二维交联结构，因而干燥覆膜的多孔度有增加的趋势。在不足 1.0 的摩尔比下，可能未反应烷氧基的量变多，存在覆膜的折射率变高之类的产生不良影响的可能性，相反，在大于 5.0 的情况下，存在缩合反应进行得太快，导致涂料组合物的凝胶化的可能性。在这种情况下，可在任意适合条件下实施水解。例如，可在 $5^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 温度下以 10 分钟 ~ 2 小时，将这些材料进行搅拌后混合来进行水解。并且，为了使分子量在 2000 以上而使基体本身的折射率变得更小，使所得到的水解产物例如在 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 下反应 2 ~ 100 小时而得到所希望的四官能硅酮树脂。

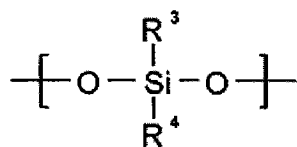
[0148] 共聚水解产物（B）是水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物。

[0149] 作为水解性有机硅烷，可使用由上述式（1）表示的四官能水解性有机硅烷，作为该四官能水解性有机硅烷可列举上述式（5）的四官能有机烷氧基硅烷。

[0150] 作为含氟取代烷基的水解性有机硅烷，适合的是具有由下述（7）~ 式（9）表示的结构单元的物质。

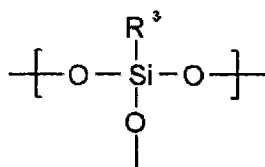
[0151] 通式（7）：

[0152]



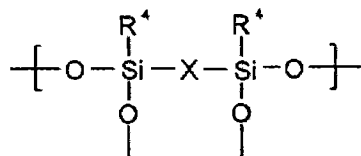
[0153] 通式（8）：

[0154]



[0155] 通式（9）：

[0156]



[0157] （式中， R^3 表示碳数为 1 ~ 16 的氟代烷基或全氟烷基， R^4 表示碳数为 1 ~ 16

的烷基、卤代烷基、芳基、烷基芳基、芳烷基、烯基或烷氧基、氢原子或卤原子。并且, X 表示 $-C_aH_bF_c-$, a 是 1 ~ 12 的整数, b+c 是 2a, b 是 0 ~ 24 的整数, c 是 0 ~ 24 的整数。作为这种 X, 优选具有氟代亚烷基和亚烷基的基团)。

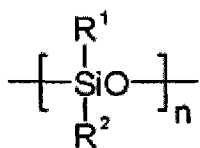
[0158] 通过混合水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷, 使其水解而进行共聚来得到共聚水解产物 (B)。水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的混合比率 (共聚比率) 虽然不特别限定, 但以缩合化合物换算的质量比率计, 优选水解性有机硅烷 / 具有氟取代烷基的水解性有机硅烷 = 99/1 ~ 50/50 的范围。共聚水解产物 (B) 的重均分子量, 虽然不特别限定, 但优选 200 ~ 5000 的范围。当重均分子量不足 200 时覆膜形成能力恶化, 相反, 当重均分子量超过 5000 时, 则有可能导致覆膜强度下降。

[0159] 在本发明中使用的水解性有机硅烷 (C) 是具有憎水性 (疏水性) 的直链部, 并在分子内具有两个以上结合了烷氧基的硅原子的化合物, 该烷氧基硅氧烷优选结合在直链部的至少两个末端。水解性有机硅烷 (C) 中, 适宜具有两个以上的烷氧基硅氧烷, 至于烷氧基硅氧烷个数的上限则没有特别限制。

[0160] 作为水解性有机硅烷 (C), 可使用直链部为二烷基甲硅烷氧基类的化合物和直链部为氟类的化合物。

[0161] 二烷基甲硅烷氧基类的水解性有机硅烷 (C) 的二烷基甲硅烷氧基类直链部由下述式 (2) :

[0162]

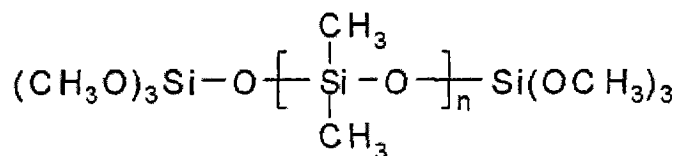


[0163] (在式 (2) 中, R^1 、 R^2 为烷基、n 为 2 ~ 200 的整数) 表示, 并且优选直链部的长度为 $n = 2 \sim 200$ 的范围。如果 n 小于 2 (即 $n = 1$), 则直链部的憎水性就不够充分, 无法得到充分的因含有水解性有机硅烷 (C) 而带来的效果。相反, 如果 n 超过 200, 则存在与其他基体形成材料的相容性恶化的倾向, 会对固化覆膜的透明性带来不良影响, 或者使固化覆膜产生外观斑点。

[0164] 作为该二烷基甲硅烷氧基类的水解性有机硅烷 (C), 可使用由上述式 (4) 表示的物质, 虽然不特别限定, 作为其具体例子可列举以下式 (10) ~ 式 (12)。

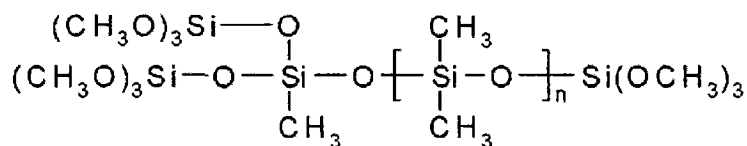
[0165] 通式 (10) :

[0166]



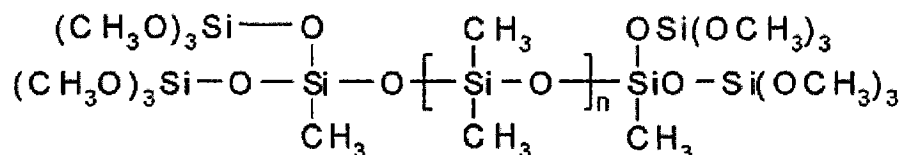
[0167] 通式 (11) :

[0168]



[0169] 通式 (12) :

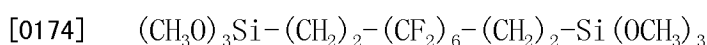
[0170]



[0171] 氟类的水解性有机硅烷 (C) 的直链部如上述式 (3) 一样形成, 直链部的长度优选 $n = 2 \sim 20$ 的范围。当 n 不足 2 (即 $n = 1$) 时, 直链部的憎水性不充分, 不能充分得到含有水解性有机硅烷 (C) 而产生的效果。相反, 当 n 超过 20 时, 与其它基体形成材料之间的相容性变差的倾向, 可能对固化覆膜的透明性产生不良影响, 或在固化覆膜上产生外观斑点。

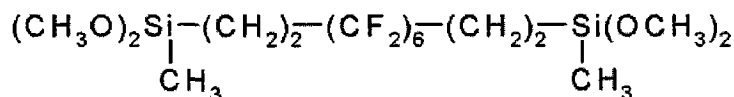
[0172] 作为该氟类的水解性有机硅烷 (C), 不特别限定, 作为其具体例子可列举以下式 (13) ~ 式 (16)。

[0173] 式 (13) :



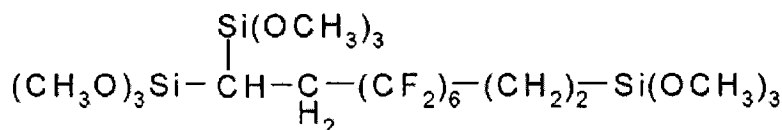
[0175] 式 (14) :

[0176]



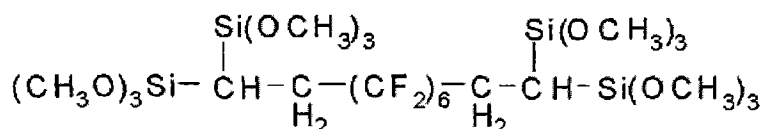
[0177] 式 (15) :

[0178]



[0179] 式 (16) :

[0180]



[0181] 其中,特别优选如式(15)和式(16)一样结合三个以上在直链部上结合了烷氧基的硅原子的有机硅烷(C)。通过这样具有三个以上结合了烷氧基的硅原子,憎水性直链部更牢固地结合在覆膜的表面上,使固化覆膜的表面憎水的效果提高。

[0182] 含有上述水解产物(A)和共聚水解产物(B)中的至少一种和水解性有机硅烷(C)而形成基体形成材料。在基体形成材料中,水解产物(A)和共聚水解产物(B)中的至少一种和水解性有机硅烷(C)之间的配合比率,不特别限定,以缩合化合物换算的质量比率计,优选设定为((A)和(B)中的至少一种)/(C)=99/1~50/50的范围。

[0183] 在本发明中,作为外壳由金属氧化物形成的中空微粒,可使用中空二氧化硅微粒。中空二氧化硅微粒在外壳的内部形成有空洞,只要是这种结构就不特别限定,作为具体例子,可列举在由二氧化硅类无机氧化物形成的外壳(壳体)的内部具有空洞的中空二氧化硅微粒。二氧化硅类无机氧化物,是指包含(A)二氧化硅单层;(B)由二氧化硅和二氧化硅以外的无机氧化物形成的复合氧化物的单层;以及(C)包含上述(A)层与(B)层的双层。外壳可以是具有细孔的多孔体,也可以是通过后文所述的操作封闭细孔而密封空洞的结构。

外壳优选为由内侧的第 1 二氧化硅覆盖层和外侧的第 2 二氧化硅覆盖层形成的多个二氧化硅覆盖层。通过在外侧设置第 2 二氧化硅覆盖层,能够使封闭外壳的微细孔而使外壳变得致密,进而可得到在外壳密封内部的空洞的中空二氧化硅微粒。

[0184] 第 1 二氧化硅覆盖层的厚度优选 1 ~ 50nm,特别优选 5 ~ 20nm 的范围。第 1 二氧化硅覆盖层的厚度不足 1nm 时,难以保持离子形状,从而可能不能得到中空二氧化硅微粒,并且在形成第 2 二氧化硅覆盖层时,有机硅化合物的部分水解产物等可能进入上述核粒子的细孔内,从而难以除去核粒子构成成分。相反,第 1 二氧化硅覆盖层的厚度超过 50nm 时,中空二氧化硅微粒中的空洞的比例可能减少而折射率的降低不充分。并且,外壳的厚度优选为平均粒径的 1/50 ~ 1/5 的范围。第 2 二氧化硅覆盖层的厚度,只要与第 1 二氧化硅覆盖层的总厚度在上述 1 ~ 50nm 的范围就行,特别是为了使外壳致密,优选 20 ~ 49nm 的范围。

[0185] 在空洞中存在制造中空二氧化硅微粒时使用的溶剂和 / 或在进行干燥时进入的气体。另外,在空洞中也可以残留用于形成空洞的前体物质。前体物质可以是附着于外壳上少量残存,也可以是占空洞内的大部分。在此,前体物质,是指从用于形成第 1 二氧化硅覆盖层的核粒子除去其构成成分的一部分后残留的多孔物质。核粒子可以使用由二氧化硅和二氧化硅以外的无机氧化物形成的多孔的复合氧化物粒子。作为无机氧化物,可列举 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ce_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等一种或二种以上。作为二种以上的无机氧化物,可列举 TiO_2 - Al_2O_3 、 TiO_2 - ZrO_2 等。

[0186] 另外,也可以在该多孔物质的细孔内存在上述溶剂或气体。此时的构成成分的除去量变多时空洞的容积增大,从而可得到折射率低的中空二氧化硅微粒,配合该中空二氧化硅微粒而得到的透明覆膜为低折射率,且防反射性能优良。

[0187] 本发明的涂料组合物,可通过配合上述基体形成材料和中空微粒来制造。在涂料组合物中,中空微粒和其它成分之间的重量比例虽然不特别限定,但优选设定为中空微粒 / 其它成分 (固体成分) = 90/10 ~ 25/75 的范围。进而优选为 75/25 ~ 35/65。当中空微粒多于 90 时,由涂料组合物得到的固化覆膜的机械强度可能降低。相反,中空微粒少于 25 时,则固化覆膜发挥低折射率的效果会降低。

[0188] 另外,涂层材料组合物中可以添加外壳的内部不是空洞的二氧化硅粒子。通过配合该二氧化硅粒子,可以提高由涂层材料组合物形成的固化覆膜的机械强度,进而改善表面平滑性和耐裂性。作为该二氧化硅粒子的形态,没有特别限制,例如可以是粉体状或者溶胶状等形态。将二氧化硅粒子以溶胶状形态,也就是以硅溶胶形态使用时,没有特别限制,例如可以使用水分散性硅溶胶或醇等亲水性有机溶剂分散性硅溶胶。通常这种硅溶胶含有固体成分的二氧化硅 20 ~ 50 质量%,可以从该值确定二氧化硅配合量。该二氧化硅粒子的添加量,相对于涂层材料组合物中的固体成分总量,优选为 0.1 ~ 30 质量%。如果不到 0.1 质量%,可能无法得到因添加该二氧化硅粒子而带来的效果;相反如果超过 30 质量%,则会带来提高固化覆膜的折射率这样的不良影响。

[0189] 形成固化覆膜 (2) 的涂料组合物,包括:外壳由金属氧化物形成的中空微粒、下述 (A) 的水解产物和下述 (B) 的共聚水解产物中的至少一种、下述 (D) 的硅氧烷二醇。具体而言,可列举由水解产物 (A) 和硅氧烷二醇 (D) 的组合形成的物质;由共聚水解产物 (B) 和硅氧烷二醇 (D) 的组合形成的物质;由水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B) 和硅氧烷二醇

(D) 的组合形成的物质。

[0190] 水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B), 可分别使用与形成上述固化覆膜 (1) 的涂料组合物中的水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B) 相同的物质。

[0191] 硅氧烷二醇 (D) 是由上述式 (2) 表示的二甲基型的硅氧烷二醇。在上述式 (2) 中, 聚二甲基硅氧烷的重复单元 n 一般为 20 ~ 200 的范围, 优选为 $n = 20 \sim 100$ 的范围。当 n 不足 20 时, 不能充分得到如后文所述的降低摩擦阻力的效果。相反, 当 n 超过 200 时, 与其它基体形成材料之间的相容性有变差的倾向, 可能对固化覆膜的透明性产生不良影响, 或在固化覆膜上产生外观斑点。

[0192] 在含有上述水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B) 中的至少一种和硅氧烷二醇 (D) 的涂料组合物中, 虽然硅氧烷二醇 (D) 的配合量不特别限定, 但优选相对于涂料组合物的全部固体成分 (中空微粒或基体形成材料的缩合化合物换算固体成分) 为 1 ~ 10 质量% 的范围。

[0193] 如上所述, 在基材的表面形成低折射率的固化覆膜 (2) 时, 由于在涂料组合物中, 作为基体形成材料的一部分而含有硅氧烷二醇 (D), 并在固化覆膜中引入该硅氧烷二醇, 因而能够减少固化覆膜的表面摩擦阻力。因此, 能够减少对固化覆膜的表面的钩损, 从而不易留下伤痕, 能够提高耐损伤性。特别是, 在本发明中使用的二甲基型的硅氧烷二醇, 在形成覆膜时硅氧烷二醇在覆膜的表面局部存在, 从而不会破坏覆膜的透明性 (可见率小)。

[0194] 并且, 二甲基型的硅氧烷二醇, 由于与本发明中使用的基体形成材料相容性优良, 并且与基体形成材料的硅烷醇基具有反应性, 因而可作为基体的一部分固定在固化覆膜的表面上, 由此在如仅仅混入硅油 (两个末端也是甲基) 的情况一样擦拭固化覆膜的表面时不会被除去, 经过长时间减少固化覆膜的表面摩擦阻力而能够长期维持耐损伤性。

[0195] 形成固化覆膜 (3) 的涂料组合物, 包括: 在混合下述 (A) 的水解产物和外壳由金属氧化物形成的中空微粒的状态下水解下述 (A) 的水解产物的再水解产物、和下述 (B) 的共聚水解产物。

[0196] (A) 对由通式 (1): SiX_4 (X 为水解性基团) 表示的水解性有机硅烷进行水解而得到的水解产物

[0197] (B) 式 (1) 的水解性有机硅烷和具有氟取代烷基的水解性有机硅烷的共聚水解产物

[0198] 换言之, 上述涂料组合物由基体形成材料和金属氧化物中空微粒形成, 并且, 基体形成材料由水解产物 (A) 和共聚水解产物 (B) 形成。

[0199] 水解产物 (A) 可使用与形成上述固化覆膜 (1) 的涂料组合物中的水解产物 (A) 相同的物质。

[0200] 对水解性有机硅烷进行水解而制造水解产物 (A) 时, 在此, 在混合金属氧化物中空微粒的状态下进一步对水解产物 (A) 进行水解, 从而得到混合水解产物 (A) 和金属氧化物微粒的状态的再水解产物。在该再水解产物中, 水解产物 (A) 在水解时与金属氧化物中空微粒的表面反应, 在金属氧化物中空微粒上水解产物 (A) 处于化学结合的状态, 从而可提高水解产物 (A) 相对于金属氧化物中空微粒的亲水性。

[0201] 在混合金属氧化物中空微粒的状态下进行水解时的反应, 优选在 20 ~ 30℃ 左右的室温下进行。温度低时反应迟缓, 提高亲和性的效果不充分。相反, 温度高时反应进行得

过快而难以确保一定的分子量,并且分子量变得过大而有可能降低膜强度。

[0202] 另外,除了对水解性有机硅烷进行水解而制备水解产物(A)后,在与金属氧化物中空微粒混合的状态下进一步对水解产物(A)进行水解,得到再水解产物之外,也可以在金属氧化物中空微粒混合的状态下对水解性有机硅烷进行水解,从而得到在制备水解产物(A)的同时与金属氧化物中空微粒混合的状态的再水解产物。

[0203] 作为水解产物(B),可使用与形成上述固化覆膜(1)的涂料组合物中的水解产物(B)相同的物质。

[0204] 通过混合上述混合有金属氧化物中空微粒的再水解产物和共聚水解产物(B),可以获得含有从水解产物(A)得到的再水解产物和共聚水解产物(B)的混合物作为基体形成材料、并且含有金属氧化物中空微粒作为填料的涂层材料组合物。从水解产物(A)得到的再水解产物(含有金属氧化物中空微粒)和共聚水解产物(B)的质量比,优选设定在99:1~50:50的范围。如果共聚水解产物(B)的比率小于1质量%,则无法充分地发挥憎水/憎油性和防污性;相反,如果超过50质量%,则如后所述不能显著地体现共聚水解产物(B)浮在再水解产物上面的作用,不会有与简单混合水解产物(A)和共聚水解产物(B)而得到的涂层材料组合物之间的差异。

[0205] 如上所述,通过在混合金属氧化物中空微粒的状态下对水解产物(A)进行水解,可提高水解产物(A)与金属氧化物中空微粒之间的亲和性,并且可在这种状态下,混合共聚水解产物(B)而制造涂料组合物。然后,在将涂料组合物涂布在基材的表面而形成覆膜时,共聚水解产物(B)就浮在覆膜表层,成为局部性存在的倾向。

[0206] 关于这种共聚水解产物(B)局部存在于覆膜表层的理由并不清楚,但被认为是水解产物(A)与金属氧化物中空微粒亲和而均匀地存在于覆膜中,但是对于金属氧化物微粒不太具有亲和性的共聚水解产物(B)就从金属氧化物微粒离开,而浮到覆膜表层。尤其是当基材为玻璃等与共聚水解产物(B)的亲和性低的物质时,共聚水解产物(B)容易局部地存在于从基材离开的覆膜的表层,因此该倾向增大。如果以这种在表层局部存在共聚水解产物(B)的状态形成固化覆膜的话,在固化覆膜的表层上就会局部地存在共聚水解产物(B)中含有的氟成分,通过氟成分的局部存在而提高固化覆膜表面的憎水/憎油性,提高固化覆膜表面的防污性。

[0207] 可以使用下述的多孔粒子,来代替形成低折射率的涂层材料组合物中含有的金属氧化物中空微粒,或者与金属氧化物中空微粒并用。

[0208] 作为多孔粒子,可使用二氧化硅气凝胶粒子、二氧化硅/氧化铝气凝胶等复合气凝胶粒子、三聚氰胺气凝胶等有机气凝胶粒子等。

[0209] 作为优选的多孔粒子的例子,可以举出(a)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合后干燥除去溶剂而得到的多孔粒子;(b)将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合,在凝胶化之前停止聚合而得到稳定化的有机硅溶胶后,干燥除去溶剂而得到的凝集平均粒径为10nm~100nm的多孔粒子。这些多孔粒子可以单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0210] 水解聚合烷基硅酸酯后干燥除去溶剂而得到的多孔粒子(a),例如在美国专利说明书第4402827号、美国专利说明书第4432956号公报、美国专利说明书第4610863号公报中记载,将烷基硅酸酯(也叫做烷氧基硅烷、烷醇硅)与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合

进行水解 / 聚合反应后干燥除去溶剂而得到。

[0211] 作为干燥方法,优选超临界干燥。具体讲,将通过水解 / 聚合反应而得到的具有二氧化硅骨架的湿润状态的凝胶状化合物分散于醇或液态二氧化碳等溶剂(分散介质)中,在该溶剂临界点以上的超临界状态下进行干燥。例如,将凝胶状化合物浸渍于液态二氧化碳中,将事先含有凝胶状化合物的溶剂的全部或一部分用临界点比该溶剂低的液态二氧化碳置换,然后在二氧化碳的单独体系或者在二氧化碳与溶剂的混合体系的超临界条件下干燥,而进行超临界干燥。

[0212] 如上所述制造二氧化硅气凝胶时,如日本特开平 5-279011 号公报和日本特开平 7-138375 号公报中公开的那样,优选对于通过烷基硅酸酯的水解 / 聚合反应得到的凝胶状化合物进行憎水处理,而赋予二氧化硅气凝胶以憎水性。这种赋予憎水性的憎水性二氧化硅气凝胶,不易侵入湿气和水分,可以防止二氧化硅气凝胶的折射率、透光性等性能恶化。该憎水处理的工序可以在凝胶状化合物的超临界干燥之前或在超临界干燥过程中进行。

[0213] 关于憎水处理,通过使存在于凝胶状化合物表面的硅烷醇基的羟基与憎水处理剂的官能团反应,使硅烷醇基取代为憎水化处理剂的憎水基。作为进行憎水处理的方法,有例如将凝胶浸渍于在溶剂中溶解了憎水处理剂的憎水处理液中,通过混合等使憎水处理剂浸透于凝胶内后,根据需要进行加热,来进行憎水反应的方法。用于憎水处理的溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、二甲苯、甲苯、苯、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基二硅氧烷等。

[0214] 溶剂只要容易溶解憎水化处理剂,并且能够与含有憎水化处理前的凝胶的溶剂置换即可,但不限于此。

[0215] 在憎水化处理后的工序中进行超临界干燥的情况下,在憎水化处理中使用的溶剂优选为容易进行超临界干燥的介质(例如甲醇、乙醇、异丙醇、液体二氧化碳等)或能够与其置换的溶剂。作为憎水处理剂,例如可以举出六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷等。

[0216] 二氧化硅气凝胶粒子可以通过粉碎二氧化硅气凝胶的干燥块体而得到。但是,如本发明这样将覆膜形成为防反射覆膜等时,如后所述固化覆膜的膜厚为 100nm 左右形成得较薄,所以二氧化硅气凝胶粒子需要形成为其粒径在 50nm 左右,但是粉碎块体而得到时难以将二氧化硅气凝胶粒子形成为粒径在 50nm 左右的微粒。如果二氧化硅气凝胶的粒径大,则难以以均匀的膜厚形成固化覆膜,难以降低固化覆膜的表面粗糙度。

[0217] 作为多孔粒子的其他优选方案,是将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合,在凝胶化之前停止聚合而得到稳定化的有机硅溶胶后,干燥除去溶剂而得到的凝集平均粒径为 10nm ~ 100nm 的多孔粒子(b)。此时,优选如下所述制备微粒状二氧化硅气凝胶粒子。首先,将烷基硅酸酯与溶剂、水、水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合来制备有机二氧化硅溶胶。作为溶剂可以使用甲醇等醇,作为水解聚合催化剂可以使用例如氨等。接着,在发生凝胶化之前通过用溶剂稀释有机二氧化硅溶胶,或者对有机二氧化硅溶胶进行 pH 调节,来终止聚合而抑制二氧化硅聚合粒子生长,使有机二氧化硅溶胶稳定化。

[0218] 作为通过稀释使有机二氧化硅溶胶稳定化的方法,例如可以举出使用乙醇、2-丙醇、丙酮等最初制备的有机二氧化硅溶胶容易均匀溶解的溶剂,以至少 2 倍以上的稀释率

稀释的方法。此时,最初制备的有机二氧化硅溶胶中含有的溶剂为醇,并且稀释溶剂也使用醇时,对于该醇的种类没有特别限制,但是优选使用碳原子数比最初制备的有机二氧化硅溶胶中含有的醇更多的醇来稀释。这是由于通过二氧化硅溶胶中含有的醇取代反应,在稀释的同时抑制水解聚合反应的效果高。

[0219] 另一方面,作为通过 pH 调整使有机硅溶胶稳定的方法,例如可列举在最初制备的有机硅溶胶中的水解聚合催化剂为碱的情况下添加酸,并且在水解催化剂为酸的情况下添加碱,从而将有机硅溶胶的 pH 调整为弱酸性的方法。该弱酸性需要根据制备时使用的溶剂种类或水的量等条件来选择适宜稳定的 pH,但大体上优选为 pH3 ~ 4。例如对于选择氨作为水解聚合催化剂时的有机二氧化硅溶胶来说,优选通过添加硝酸或盐酸,将 pH 调节为 3 ~ 4;另外,对于选择硝酸作为水解聚合催化剂时的有机二氧化硅溶胶来说,优选通过添加氨或碳酸氢钠等弱碱,将 pH 调节为 3 ~ 4。

[0220] 作为使有机二氧化硅溶胶稳定的方法,可以选择上述的任意方法,但更有效的是并用稀释和 pH 调节的方法。另外,在处理时同时添加以六甲基二硅氮烷或三甲基氯硅烷为代表的有机硅烷化合物,来进行二氧化硅气凝胶微粒的憎水处理的话,也可以进一步抑制水解聚合反应。

[0221] 接着,通过直接干燥该有机二氧化硅溶胶,可以得到多孔二氧化硅气凝胶微粒。二氧化硅气凝胶微粒的凝集平均粒径优选为 10 ~ 100nm 的范围。如果凝集平均粒径超过 100nm,则固化覆膜难以得到如上所述均匀的膜厚,或者难以降低表面粗糙度。相反,如果凝集平均粒径小于 10nm,则在与基体形成材料混合而制备涂层材料组合物时,基体形成材料会进入二氧化硅气凝胶粒子内,干燥后的覆膜中二氧化硅气凝胶粒子就有可能不是多孔体。

[0222] 作为干燥的具体方法,是将有机二氧化硅溶胶填充到高压容器内,用液态二氧化碳置换二氧化硅溶胶中的溶剂后,控制为 32℃ 以上的温度、8MPa 以上的压力,然后进行减压,这样干燥有机二氧化硅溶胶就可以得到二氧化硅气凝胶粒子。另外,作为抑制有机二氧化硅溶胶聚合生长的方法,除了上述的稀释法、pH 调节法以外,还有添加以六甲基二硅氮烷或三甲基一氯硅烷为代表的有机硅烷化合物来阻止二氧化硅粒子的聚合反应的方法,若采用该方法的话,可以用有机硅烷化合物同时对二氧化硅气凝胶粒子进行憎水处理,从而有利。

[0223] 如本发明将覆膜形成为防反射覆膜等时,固化覆膜需要具有清澈感的高透明性(具体讲更优选为控制在 0.2% 以下的雾度值)。因此,在基体形成材料中添加二氧化硅气凝胶粒子来制备涂层材料组合物时,优选的是,二氧化硅气凝胶粒子在添加到基体形成材料之前从一开始就均匀分散在溶剂中。

[0224] 此时,首先将烷基硅酸酯与甲醇等溶剂、水、氨等碱性水解聚合催化剂一起混合进行水解聚合,制备有机二氧化硅溶胶。接着,与上述同样地在发生凝胶化之前通过用溶剂稀释有机二氧化硅溶胶,或者对有机二氧化硅溶胶进行 pH 调节,来抑制二氧化硅聚合粒子生长,使有机二氧化硅溶胶稳定化。将该稳定化后的有机二氧化硅溶胶用作为二氧化硅气凝胶分散液,添加到基体形成材料中,就可以制备涂层材料组合物。

[0225] 此时,有机硅溶胶中的二氧化硅气凝胶粒子的凝集平均粒径要小于 100nm,大于 10nm。凝集平均粒径超过 100nm 时,难以发现固化覆膜的如上所述的特征。相反,凝集平均

粒径不足 10nm 时,为了制备涂料组合物而与基体形成材料混合时,基体形成材料会进入二氧化硅气凝胶粒子内,干燥后的覆膜中二氧化硅气凝胶粒子可能不是多孔体。通过将凝集平均粒径设在 10nm 以上,能够防止基体形成材料进入二氧化硅气凝胶粒子内。

[0226] 通过涂布涂料组合物而在形成覆膜时进行的干燥处理,可除去溶剂而使二氧化硅气凝胶粒子形成多孔体。

[0227] 在本发明的涂料组合物中,对于由气凝胶形成的多孔粒子的含量,虽然 不做特别限定,但优选的是,换算为涂料组合物的固体成分在 5 ~ 80 质量%的范围。当含量不足 5 质量%时,不能充分得到作为防反射效果为目的的减少涂膜的折射率的效果。相反,超过 80 质量%而含有时,难以形成均匀的透明覆膜。另外在实用方面,形成的涂膜的强度、外观等成膜性也重要,因而为了同时取得容易操作的覆膜强度和有效的低折射率效果,由气凝胶形成的多孔粒子的含量进而优选为 20 ~ 50 质量%的范围。

[0228] 使用上述涂料组合物时,能够容易形成低折射率的固化覆膜,适于防反射用途。例如,基材的折射率在 1.60 以下的情况下,在该基材的表面形成折射率在 1.60 以上的固化覆膜而将其作为中间层,并在该中间层的表面形成由上述涂料组合物构成的固化覆膜,由此达到更佳的效果。用于形成中间层的固化覆膜能够使用公知的高折射率材料形成,并且该中间层的折射率在 1.60 以上时,与由本发明的涂料组合物形成的固化覆膜的折射率的差异变大,可制得防反射性能优良的防反射基材。并且,为了缓和防反射基材的固化覆膜的着色,也可以由折射率不同的多个层形成中间层。

[0229] 在本发明中,低折射率层的厚度为 10 ~ 1000nm,优选为 30 ~ 500nm。并且,如上所述,低折射率层由至少 1 层构成,也可以是多层结构。

[0230] 如上所述,本发明的光学层压薄膜中,硬涂层的折射率 n_H 和低折射率层的折射率 n_L 必须要满足式 (1) $n_L \leq 1.37$ 、式 (2) $n_H \geq 1.53$ 以及式 (3) $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$,优选满足式 (4) $1.25 \leq n_L \leq 1.35$ 、式 (5) $n_H \geq 1.55$ 以及式 (6) $(n_H)^{1/2} - 0.15 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.15$ 。通过满足所述式,能够降低光学层压薄膜的光反射率,可得到可见性、耐擦伤性以及强度优良的光学产品。

[0231] 本发明的光学层压薄膜,优选波长 550nm 中的反射率在 0.7% 以下且波长 430nm ~ 700nm 中的反射率在 1.5% 以下,进而优选波长 550nm 中的反射率在 0.6% 以下且波长 430nm ~ 700nm 中的反射率在 1.4% 以下。

[0232] 本发明的光学层压薄膜的层结构的一个例子如图 1 所示。图 1 所示的光学层压薄膜 50,从图中下侧开始,由基材薄膜 11、硬涂层 21、低折射率层 31 以及防污层 41 构成。

[0233] 在本发明的光学层压薄膜中,可在基材薄膜 11 和硬涂层 21 之间夹杂其它层。作为其它层,可列举底层(省略图示)。

[0234] 以赋予以及提高基材薄膜和硬涂层之间的粘接性为目的而形成底层。作为构成底层的材料,可列举聚酯型聚氨酯树脂、聚醚型聚氨酯树脂、聚异氰酸酯树脂、聚烯烃树脂、在主链上具有烃骨架和 / 或聚丁二烯骨架的树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、氯乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、氯化橡胶、环化橡胶或在这些聚合物上引入极性基的改性物。

[0235] 其中,优选在主链上具有烃骨架和 / 或聚丁二烯骨架的树脂的改性物和环化橡胶的改性物。

[0236] 作为在主链上具有烃骨架和 / 或聚丁二烯骨架的树脂,可列举具有聚丁二烯骨架

或对其一部分添加氢的骨架的树脂,具体可列举聚丁二烯树脂、氢化聚丁二烯树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS 共聚物)以及其加氢物(SEBS 共聚物)。其中,优选苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的加氢物的改性物。

[0237] 作为导入的极性基,优选羧酸或其衍生物,具体而言,可列举由丙烯酸、异丁烯酸、马来酸、富马酸等不饱和羧酸;氯化马来酸、马来酰亚胺、马来酸酐、柠康酸酐等不饱和羧酸的酰卤化物;酰胺、酰亚胺、酸酐、酯等衍生物等的改性物,从粘附性优良的观点出发,优选由不饱和羧酸或不饱和羧酸酐产生的改性物,进而优选丙烯酸、异丁烯酸、马来酸、马来酸酐,特别优选马来酸、马来酸酐。也可以混合使用这些不饱和羧酸等的二种以上,并进行改性。

[0238] 对于底层的形成方法,不做特别限制,例如可列举通过公知的涂布方法将底层形成用涂布液涂布在基材薄膜上而形成的方法。

[0239] 关于底层厚度,虽然不做特别限制,但通常为 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$,优选为 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

[0240] 在本发明的光学层压薄膜中,为了保护低折射率层,并提高防污性,也可以在低折射率层上进而包括防污层(图1中的参照数字41)。

[0241] 作为构成防污层的材料,只要不损害低折射率层的功能,且满足作为防污层的性能要求,就不特别限制。通常,优选使用具有憎水基的化合物。作为具体例子,可使用全氟烷基硅烷化合物、全氟聚醚硅烷化合物、含氟聚硅氧烷化合物。防污层的形成方法,可根据形成的材料,例如采用蒸镀、溅射等物理气相成长法、CVD 等化学气相成长法、湿式涂布法等。防污层的厚度虽然不特别限制,但通常优选为 20nm 以下,进而优选 $1 \sim 10\text{nm}$ 。

[0242] 由于本发明的光学层压薄膜光学特性优良,光反射率较低,因而适合作液晶显示装置的光学部件的防反射性保护薄膜。

[0243] 在液晶显示装置中,为了防止外部光线的反射引起的对比度的降低或图像的反光而使用防反射性保护薄膜。所述防反射性保护薄膜,通常多半是作为设置在液晶显示装置的观察侧最上层的光学部件的防反射性保护薄膜。

[0244] 本发明的光学层压薄膜,作为所述光学部件,适合作液晶显示装置的防反射性保护薄膜,特别适合作偏光板的保护薄膜。

[0245] 具有本发明的光学层压薄膜的带有防反射功能的偏光板具有以下结构,即构成本发明的光学层压薄膜的基材薄膜,在该基材薄膜的未设置防反射层的一侧面上层压了偏光膜。如图2所示,带防反射功能的偏光板81具有如下结构:在偏光膜71上通过由粘接剂或粘着剂形成的层61,在偏光膜71的上侧层压了光学层压薄膜50。

[0246] 可使用的偏光膜只要具有作为起偏器的功能,就不特别限定。例如,可列举聚乙烯醇(PVA)类、多烯类偏光膜。

[0247] 作为偏光膜,优选偏光度在 99.9% 以上的偏光膜,进而优选偏光度在 99.95% 以上的偏光膜。对偏光度而言,通过 JIS Z8701 的 2 度视野(C 光源)使用分光光度计分别测定使两张偏光膜的偏光轴平行重迭时的穿透率(H_0)和使两张偏光膜的偏光轴正交重迭时的穿透率(H_{90}),并根据以下式求出偏光度。其中,上述 H_0 和 H_{90} 为校正视见度的 Y 值。

[0248] 偏光度(%) = $[(H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90})]^{1/2} \times 100$

[0249] 偏光膜的制造方法不特别限定。作为制造 PVA 类偏光膜的方法,可列举使 PVA 类薄膜吸附碘离子后单轴拉伸的方法、将 PVA 类薄膜向单轴拉伸后吸附碘离子的方法、同时

进行在 PVA 类薄膜上吸附碘离子和将其单轴拉伸的方法、用双色性染料对 PVA 类薄膜进行染色后再单轴拉伸的方法、将 PVA 类薄膜单轴拉伸后用双色性染料吸附的方法、同时进行用双色性染料对 PVA 类薄膜进行的染色和将其单轴拉伸的方法。并且,作为制造多烯类偏光膜的方法,可列举将 PVA 类薄膜向单轴拉伸后在脱水催化剂的条件下进行加热 / 脱水的方法、将聚氯乙烯聚合物单轴拉伸后在脱氯催化剂的条件下进行加热 / 脱水的方法等公知的方法。

[0250] 带防反射功能的偏光板可通过以下方法制得,在本发明的光学层压薄膜的基材薄膜的未设置防反射层一侧的面上,层压偏光膜来制造。基材薄膜和偏光膜之间的层压,可使用粘接剂或粘着剂等适当粘接方法粘贴。作为粘接剂或粘着剂,例如可列举丙烯酸类、硅酮类、聚酯类、聚氨酯类、聚醚类、橡胶类等。其中,从耐热性、透明性等观点出发,优选丙烯酸类粘接剂或粘着剂。

[0251] 在使用本发明的光学层压薄膜的带防反射功能的偏光板中,也可以在偏光膜的未层压基材薄膜侧的表面上,通过由粘接剂或粘着剂形成的层 61 层压另一保护薄膜(省略图示)。作为保护薄膜,优选由光学各向异性较低的材料形成。作为光学各向异性较低的材料,虽然不特别限制,但优选例如三乙酰纤维素等纤维素酯或具有脂环结构的聚合物树脂等,从透明性、低双折射性、尺寸稳定性等优良的观点出发,优选具有脂环结构的聚合物树脂。作为具有脂环结构的聚合物树脂,可列举与在本发明的基材薄膜部分记载的物质相同的物质。作为粘接剂或粘着剂,可列举与在偏光板保护薄膜和偏光膜之间的层压中使用的粘接剂或粘着剂相同的物质。使用本发明的光学层压薄膜的带防反射功能的偏光板的厚度,不特别限制,通常为 $60\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ 的范围。

[0252] 关于具有使用本发明的光学层压薄膜的带防反射功能偏光板的液晶显示元件,将其层结构的一个例子表示在图 3 中。如图 3 所示的液晶显示元件 98,从下依次包括偏光板 91、相位差板 92、液晶单元 93 以及使用本发明的光学层压薄膜的带防反射功能偏光板 81。液晶显示元件 98 可在液晶单元 93 的一侧面层压带防反射功能的偏光板 81,并在另一侧面通过相位差板 92 层压下侧偏光板 91 而制成。

[0253] 带防反射功能的偏光板 81 在液晶单元 93 上,通过粘接剂或粘着剂(省略图示)粘贴偏光板面而形成。液晶显示元件 98 可通过固定在塑料的边框而进行保持。

[0254] 如图 4 所示,液晶单元 93 可如下制成:在具有透明电极 94 的两张电极基板 95 的透明电极 94 表面分别形成取向膜后,在各透明电极 94 相对的状态下隔开规定间隔配置电极基板 95,并在其间隙封入液晶 96。并用封口 97 密封液晶单元 93 的液晶 96 封入部的两端边缘部。

[0255] 形成液晶显示装置时,例如可在适当的位置上配置一层或两层以上的亮度提高薄膜、棱镜阵列薄板、透镜阵列薄板、导光板、光扩散板、背照光等。

[0256] 液晶 96 的液晶类型不特别限定。作为液晶类型,例如可列举 TN(Twisted Nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、HAN(Hybrid Alignment Nematic)型、MVA(Multiple Vertical Alignment)型、IPS(In Plane Switching)型、OCB(Optical Compensated Bend)型等。

[0257] 并且,图 3 所示的液晶显示装置 98 可以采用施加电压低时显示为亮,施加电压高时显示为暗的常白模式,并且也可以采用施加电压低时显示为暗,施加电压高时显示为亮

的常黑模式。

[0258] 使用本发明的光学层压薄膜的光学产品,具有能够在宽频带达成低光反射率的带防反射功能的偏光板。因此,特别是在液晶显示装置中,可见性优良(没有眩光和反光),并且明暗显示的对比度优良。

[0259] 实施例

[0260] 通过实施例详细说明本发明,但本发明并不限于以下实施例。其中,不做特别说明的话,份为重量基准。

[0261] 通过以下方法进行本实施例中的物性评价。

[0262] (1) 基材薄膜的膜厚(基准膜厚、膜厚变动值)

[0263] 将薄膜沿长度方向对应每 100mm 切出,关于该切出的薄膜,使用接触式板厚度计(接触式ウェブ厚さ計)(明产公司生产,RC-101),在薄膜的宽度方向对应每 0.48mm 进行测定,将其测定值的算术平均值设为基准膜厚 $T(\mu\text{m})$ 。关于膜厚变动(膜厚变动),将上述测定的膜厚中的最大值设为 $T_{\text{MAX}}(\mu\text{m})$,最小值设为 $T_{\text{MIN}}(\mu\text{m})$,并根据以下式进行计算。

[0264] 膜厚变动(%) = $(T_{\text{MAX}} - T_{\text{MIN}}) / T \times 100$

[0265] (2) 基材薄膜的挥发性成分的含量(重量%)

[0266] 将基材薄膜 200mg 装入完全除去吸附在表面上的水分和有机物的内径为 4mm 的玻璃管试样容器中。接着,在温度 100℃ 下对该容器进行 60 分钟加热,并连续收集从容器排出的气体。然后,用热脱附-气相色谱-质谱分析仪(TDS-GC-MS)对收集的气体进行分析,测定其中分子量在 200 以下的成分的含量作为残留挥发性成分。

[0267] (3) 基材薄膜的饱和吸水率(重量%)

[0268] 根据 ASTM D530,在 23℃ 下浸渍 1 周后测定增加的重量来求出。

[0269] (4) 基材薄膜的口型线的深度或高度(μm)

[0270] 使用非接触三维表面形状/粗糙度测定机(サイゴ公司生产),在横向 5.6mm × 纵向 4.4mm 的视野,沿纵向分割为 480 个,沿横向分割为 640 个而以 640 × 480 网格(升目)进行观察。

[0271] (5) 硬涂层和低折射率层的折射率

[0272] 使用高速分光椭圆计(J. A. Woollam 公司生产, M-2000U),以测定波长 245 ~ 1000nm、入射角 55°、60° 以及 65° 进行测定,并将根据该测定值求出的值设为折射率。

[0273] (6) 偏光膜的偏光度

[0274] 通过 JIS Z8701 的 2 度视野(C 光源)使用分光光度计分别测定使两张偏光膜的偏光轴平行重叠时的穿透率(H_0)和使两张偏光膜的偏光轴正交重叠时的穿透率(H_{90}),并根据以下式求出偏光度。其中,上述 H_0 和 H_{90} 为校正视见度的 Y 值。

[0275] 偏光度(%) = $[(H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90})]^{1/2} \times 100$

[0276] (7) 光反射率(%)

[0277] 关于光学层压薄膜的任意的三个部位,使用分光光度计(日本分光公司生产:“紫外可见近红外分光光度计 V-570”),在入射角 5° 下测定反射光谱,从而求出波长 430 ~ 700nm 中的光反射率,将波长为 550nm 的光反射率和波长为 430 ~ 700nm 中的光反射率的最大值设为波长为 430 ~ 700nm 中的光反射率。

[0278] (8) 可见性

[0279] 将所得到的偏光板切出适当的大小(10英寸方形),将形成低折射率层的一侧表面设为上表面,在图3所示的液晶显示元件中作为偏光板(图3的上侧偏光板21)组装而制造液晶显示元件。接着,在市场上出售的透写台(商品名称:LIGHT VIEW(ライトビュー)-7000PRO, HAKUBA 写真产业公司生产)上面,放置液晶显示元件而制成简易液晶面板,将液晶显示元件的显示设为黑,从正面目测观察面板,并以以下3个等级进行评价。

[0280] ○:完全没有眩光(是指在视野内由于亮度过高的点或面而引起的不适感、丧失视觉,从光源直接的或间接的受到的耀眼的现象等)、反光;

[0281] △:较少出现眩光或反光;

[0282] ×:在整个画面出现眩光或反光。

[0283] (9) 对比度

[0284] 将在上述(8)中制成的液晶显示面板放置在暗室中,使用色彩亮度计(TOPCON 公司生产,色彩亮度计 BM-7)测定显示为暗时和显示为亮时的从正面 5° 位置中的亮度。然后,计算显示为亮的亮度和显示为暗的亮度之比(=显示为亮的亮度/显示为暗的亮度),并将其作为对比度。对比度越大,可见性越好。

[0285] 制造例 1 基材薄膜 1A 的制造

[0286] 对降冰片烯类聚合物(产品名称“ZEONOR 1420R”、日本 ZEON 公司生产;玻璃化温度 136℃、饱和吸水率不足 0.01 重量%)的颗粒,使用使空气流通的热风干燥机在 110℃ 下进行 4 小时干燥。然后对该颗粒,使用具有模唇宽度为 650mm 的衣架型的 T 模头的短轴挤出机,在 260℃ 下进行熔融挤出而得到 660mm 宽度的基材薄膜 1A,所述 T 模头设置了盘形状的聚合物过滤器(过滤精度为 30 μm),在模唇内表面施行表面粗糙度为 Ra = 0.05 μm 的镀铬。所得到的基材薄膜 1A 的挥发性成分的含量在 0.01 重量%以下,饱和吸水率在 0.01 重量%以下。并且,该基材薄膜 1A 的基准膜厚为 40 μm,膜厚变动为 2.3%,口型线的深度为 0.01 μm。

[0287] 制造例 2 硬涂层形成用组合物 H1 的制备 ($n_d^{20} = 1.62$)

[0288] 在 1000 重量份五氧化锑的改性醇溶胶(固体成分浓度 30%、触媒化成公司生产)中混合 100 重量份紫外线固化型聚氨酯丙烯酸酯(日本合成化学公司生产,商品名称为“紫光 UV7000B”)、4 重量份光聚合引发剂(Ciba-Geigy 公司生产,商品名称为“イルガキユア一 184”),从而得到紫外线固化型硬涂层形成用组合物 H1。

[0289] 制造例 3 硬涂层形成用组合物 H2 的制备 ($n_d^{20} = 1.57$)

[0290] 在 330 重量份五氧化锑的改性醇溶胶(固体成分浓度 30%、触媒化成公司生产)中混合 100 重量份紫外线固化型聚氨酯丙烯酸酯(日本合成化学公司生产,商品名称为“紫光 UV7000B”)、4 重量份光聚合引发剂(Ciba-Geigy 公司生产,商品名称为“イルガキユア一 184”),从而得到紫外线固化型硬涂层形成用组合物 H2。

[0291] 制造例 4 硬涂层形成用组合物 H3 的制备 ($n_d^{20} = 1.51$)

[0292] 混合 100 重量份紫外线固化型聚氨酯丙烯酸酯(日本合成化学公司生产,商品名称为“紫光 UV7000B”)、4 重量份光聚合引发剂(Ciba-Geigy 公司生产,商品名称为“イルガキユア一 184”),从而得到紫外线固化型硬涂层形成用组合物 H3。

[0293] 制造例 5 硬涂层形成用组合物 H4 的制备 ($n_d^{20} = 1.68$)

[0294] 在 1530 重量份五氧化锑的改性醇溶胶(固体成分浓度 30%、触媒化成公司生产)

中混合 100 重量份紫外线固化型聚氨酯丙烯酸酯（日本合成化学公司生产，商品名称为“紫光 UV7000B”）、4 重量份光聚合引发剂（Ciba-Geigy 公司生产，商品名称为“イルガキユア一 184”），从而得到紫外线固化型硬涂层形成用组合物 H4。

[0295] 制造例 6 低折射率层形成用组合物 L1 的制备

[0296] 在 166.4 份四乙氧基硅烷中添加 392.6 份甲醇，添加 11.7 份十七氟代癸基三乙氧基硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 以及 29.3 份 0.005N 的盐酸水溶液（“ H_2O ”/“OR”= 0.5），并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃ 恒温槽中搅拌 2 小时，从而作为基体形成材料而得到将重均分子量调整为 830 的氟/硅共聚水解产物（B）（缩合化合物换算固体成分为 10%）。

[0297] 接着，作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA（异丙醇）分散溶胶（固体成分为 20 重量%，平均一次粒径大约为 60nm，外壳厚度大约为 10nm，触媒化成工业生产），将其添加到氟/硅共聚水解产物（B）中，配合中空二氧化硅微粒/共聚水解产物（B）（缩合化合物换算），以使以固体成分基准计，重量比成为 50/50，然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液（事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液）稀释成总固体成分为 1%，进而添加用乙酸乙酯将二甲基硅氧烷二醇（ $n \approx 40$ ）稀释成固体成分 1% 的溶液，使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料（缩合化合物换算）的固体成分之和，二甲基硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%，从而制备出低折射率层形成用组合物 L1。

[0298] 制造例 7 低折射率层形成用组合物 L2 的制备

[0299] 在 166.4 份四乙氧基硅烷中添加 493.1 份甲醇，并且添加 30.1 份 0.005N 的盐酸水溶液（“ H_2O ”/“OR”= 0.5），并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃ 下在恒温槽中搅拌 2 小时，从而得到将重均分子量调整为 850 的硅酮水解产物（A）。接着添加 30.4 份作为（C）成分的 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，将该混合液在 25℃ 下的恒温槽中搅拌 1 小时而得到基体形成材料（缩合化合物换算固体成分为 10%）。

[0300] 接着，作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA（异丙醇）分散溶胶（固体成分为 20 重量%，平均一次粒径大约为 60nm，外壳厚度大约为 10nm，触媒化成工业生产），将其添加到硅酮水解产物（A）中，配合中空二氧化硅微粒/基体形成材料（缩合化合物换算），以使以固体成分基准计，重量比成为 40/60，然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液（事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液）稀释成总固体成分为 1%，进而添加用乙酸乙酯将二甲基硅氧烷二醇（ $n \approx 40$ ）稀释成固体成分 1% 的溶液，使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料（缩合化合物换算）的固体成分之和，二甲基硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%，从而制备出低折射率层形成用组合物 L2。

[0301] 制造例 8 低折射率层形成用组合物 L3 的制备

[0302] 在 208 份四乙氧基硅烷中添加 356 份甲醇，并且添加 36 份 0.005N 的盐酸水溶液（“ H_2O ”/“OR”= 0.5），并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃ 下在恒温槽中搅拌 1 小时，从而作为基体形成材料而得到将重均分子量调整为 780 的硅酮水解产物（A）。

[0303] 接着，作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA（异丙醇）分散溶胶（固体

成分为 20 重量%，平均一次粒径大约为 60nm，外壳厚度大约为 10nm，触媒化成工业生产），将其添加到硅酮水解产物 (A) 中，配合中空二氧化硅微粒 / 基体形成材料（缩合化合物换算），使得以固体成分基准计，重量比成为 50/50，并在 25℃ 下在恒温槽中搅拌 2 小时而得到将重均分子量调整为 980 的再水解产物（缩合化合物换算固体成分为 10%）。

[0304] 另一方面，在 104 份四乙氧基硅烷中添加 439.8 份甲醇，添加 36.6 份十七氟代癸基三乙氧基硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 以及 19.6 份 0.005N 的盐酸水溶液（“ H_2O ”/“OR”= 0.5），并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃ 下在恒温槽中搅拌 2 小时，从而得到将重均分子量调整为 850 的氟 / 硅酮共聚水解产物 (B)（缩合化合物换算固体成分为 10%）。

[0305] 并配合再水解产物（包含中空二氧化硅微粒）和共聚水解产物 (B)，以使以固体成分基准计，再水解产物 / 共聚水解产物 (B) 成为 80/20，然后用 IPA / 乙酸丁酯 / 丁基溶纤剂混合液（事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液）稀释成总固体成分为 1%，由此制备低折射率层形成用组合物 L3。

[0306] 制造例 9 低折射率层形成用组合物 L4 的制备

[0307] 在 166.4 份四乙氧基硅烷中添加 493.1 份甲醇，并且添加 30.1 份 0.005N 的盐酸水溶液（“ H_2O ”/“OR”= 0.5），并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃ 下在恒温槽中搅拌 2 小时，从而得到将重均分子量调整为 850 的硅酮水解产物 (A)。接着添加 30.4 份作为 (C) 成分的 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，将该混合液在 25℃ 下在恒温槽中搅拌 1 小时而得到基体形成材料（缩合化合物换算固体成分为 10%）。

[0308] 另一方面，制备将四甲氧基硅烷、甲醇、水、28% 氨水分别以质量份计 470 : 812 : 248 : 6 的比例混合的溶液，对该溶液进行 1 分钟搅拌后，在溶液中相对于溶液 100 重量份添加 20 重量份的六甲基二硅氨烷后进行搅拌，并且用 IPA 稀释成 2 倍，在凝胶化之前终止聚合而使其稳定化，从而制成分散了多孔二氧化硅粒子（平均粒径：50nm）的有机硅溶胶。

[0309] 接着，作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA（异丙醇）分散溶胶（固体成分为 20 重量%，平均一次粒径大约为 60nm，外壳厚度大约为 10nm，触媒化成工业生产），将其添加到硅酮水解产物 (A)，配合中空二氧化硅微粒 / 多孔粒子 / 基体形成材料（缩合化合物换算），以使以固体成分基准计，重量比成为 30/10/60，然后用 IPA / 乙酸丁酯 / 丁基溶纤剂混合液（事先混合成稀释后的溶液总量中的 5% 为乙酸丁酯、总量中的 2% 为丁基溶纤剂的溶液）稀释成总固体成分为 1%，进而添加用乙酸乙酯将二甲基硅氧烷二醇 ($n \approx 250$) 稀释成固体成分 1% 的溶液，使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料（缩合化合物换算）的固体成分之和，二甲基硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%，从而制备出低折射率层形成用组合物 L4。

[0310] 制造例 10 低折射率层形成用组合物 L5 的制备

[0311] 在 156 份四乙氧基硅烷中添加 402.7 份甲醇，添加 13.7 份十七氟代癸基三乙氧基硅烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 以及 27.6 份 0.005N 的盐酸水溶液（“ H_2O ”/“OR”= 0.5），并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃ 恒温槽中搅拌 2 小时，从而作为基体形成材料而得到将重均分子量调整为 830 的氟 / 硅酮共聚水解产物 (B)（缩合化合物换算固体成分为 10%）。

[0312] 另一方面,在 208 份四乙氧基硅烷中添加 356 份甲醇,并且添加 126 份水和 18 份 0.01N 的盐酸水溶液 ($\text{“H}_2\text{O”}/\text{“OR”}=2.0$),并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 60℃下在恒温槽中搅拌 20 小时,并将重均分子量调整为 8000 而得到硅完全水解产物(缩合化合物换算固体成分为 10%)。

[0313] 接着,作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分为 20 重量%,平均一次粒径大约为 60nm,外壳厚度大约为 10nm,触媒化成工业生产),将其添加到氟/硅酮共聚水解产物(B),配合中空二氧化硅微粒/共聚水解产物(B)/硅酮完全水解产物(缩合化合物换算),以使以固体成分基准计,重量比成为 50/40/10,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%,进而添加用乙酸乙酯将二甲基硅氧烷二醇($n \approx 40$)稀释成固体成分 1%的溶液,使得相对于中空二氧化硅微粒与共聚水解产物(B),以及有机硅完全水解产物(缩合化合物换算)的固体成分之和,二甲基硅氧烷二醇的固体成分占 4 重量%,从而制备出低折射率层形成用组合物 L5。

[0314] 制造例 11 低折射率层形成用组合物 L6 的制备

[0315] 在 208 份四乙氧基硅烷中添加 356 份甲醇,并且添加 36 份 0.005N 的盐酸水溶液 ($\text{“H}_2\text{O”}/\text{“OR”}=0.5$),并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃下在恒温槽中搅拌 2 小时,从而作为基体形成材料而得到将重均分子量调整为 850 的硅酮水解产物(A)(缩合化合物换算固体成分为 10%)。

[0316] 接着,作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分为 20 重量%,平均一次粒径大约为 60nm,外壳厚度大约为 10nm,触媒化成工业生产),将其添加到硅酮水解产物(A),配合中空二氧化硅微粒/水解产物(A)(缩合化合物换算),以使以固体成分基准计,重量比成为 60/40,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶液)稀释成总固体成分为 1%,进而添加用乙酸乙酯将二甲基硅氧烷二醇($n \approx 250$)稀释成固体成分 1%的溶液,使得相对于中空二氧化硅微粒与水解产物(A)(缩合化合物换算)的固体成分之和,二甲基硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%,从而制备出低折射率层形成用组合物 L6。

[0317] 制造例 12 低折射率层形成用组合物 L7 的制备

[0318] 在 166.4 份四乙氧基硅烷中添加 493.1 份甲醇,并且添加 30.1 份 0.005N 的盐酸水溶液 ($\text{“H}_2\text{O”}/\text{“OR”}=0.5$),并用分散器充分将其混合而得到混合液。将该混合液在 25℃下在恒温槽中搅拌 1 小时,从而得到将重均分子量调整为 800 的硅酮水解产物(A)。接着添加 30.4 份作为(C)成分的 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,将该混合液在 25℃下在恒温槽中搅拌 1 小时而得到将重均分子量调整为 950 的基体形成材料(缩合化合物换算固体成分为 10%)。

[0319] 接着,作为中空二氧化硅微粒而使用中空二氧化硅 IPA(异丙醇)分散溶胶(固体成分为 20 重量%,平均一次粒径大约为 60nm,外壳厚度大约为 10nm,触媒化成工业生产),将其添加到硅酮水解产物(A),配合中空二氧化硅微粒/基体形成材料(缩合化合物换算),以使以固体成分基准计,重量比成为 30/70,然后用 IPA/乙酸丁酯/丁基溶纤剂混合液(事先混合成稀释后的溶液总量中的 5%为乙酸丁酯、总量中的 2%为丁基溶纤剂的溶

液) 稀释成总固体成分为 1%, 进而添加用乙酸乙酯将二甲基硅氧烷二醇 ($n \approx 40$) 稀释成固体成分 1% 的溶液, 使得相对于中空二氧化硅微粒与基体形成材料 (缩合化合物换算) 的固体成分之和, 二甲基硅氧烷二醇的固体成分占 2 重量%, 从而制备出低折射率层形成用组合物 L7。

[0320] 制造例 13 低折射率层形成用组合物 L8 的制备

[0321] 将四甲氧基硅烷的低聚物 (扶桑化学公司生产, “Methyl silicate51”) 和 N,N-二甲基甲酰胺以质量份 470 : 406 混合搅拌而制备 A 液, 另一方面, 将水、28% 氨水、N,N-二甲基甲酰胺以质量份 500 : 10 : 406 混合搅拌而制备 B 液。接着, 将 A 液和 B 液以质量份 16 : 17 的比例混合, 刚进行混合后经过 1 分 30 秒后, 将该混合溶液进而用甲醇稀释成 20 倍而制备低折射率层形成用组合物 L8。

[0322] 制造例 14 偏光膜的制备

[0323] 使厚度为 $45 \mu\text{m}$ 的 PVA 薄膜 (聚合度为 2400、皂化度为 99.9%) 在纯水中溶胀后, 浸渍到碘 1 重量% 和碘化钾 3 重量% 的混合水溶液中, 从而对上述 PVA 薄膜进行染色。接着, 将该薄膜浸渍到 4.5 重量% 硼酸水溶液中, 沿长度方向拉伸 5.3 倍, 接着浸渍到 5 重量% 硼酸水溶液中, 进行拉伸以使长度方向的总拉伸倍率成为 5.5 倍。拉伸后, 除去薄膜表面的水分, 在 50°C 下干燥而制备偏光膜。该偏光膜的厚度为 $18 \mu\text{m}$, 偏光度为 99.95%。

[0324] 实施例 1

[0325] 在三乙酰纤维素 (TAC) 薄膜 (商品名称: KC4UX2M, 柯尼卡美能达公司生产, 长度为 1000mm, 宽度为 650mm, 厚度为 $40 \mu\text{m}$) 的一侧面, 使用高频电源 (AGI-024、春日电机公司生产), 以输出功率 800W、12 高峰 $\times 900\text{mm} \times 1$ 极的棒电极, 在电极长度 900mm、间隙 $900 \mu\text{m}$ 的条件下进行电晕放电处理, 使表面张力成为 0.055N/m 地进行表面改性而得到基材薄膜 1B。

[0326] 在基材薄膜 1B 的进行表面改性的表面, 使用模涂布机连续涂布在制造例 2 制备的硬涂层形成组合物 H1, 以使固化后的硬涂层的膜厚成为 $5 \mu\text{m}$ 。接着在 100°C 下干燥 2 分钟后, 进行紫外线照射 (累计光量 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$), 并使硬涂层形成用组合物固化而得到硬涂层层压薄膜 1C。固化后的硬涂层的膜厚为 $5 \mu\text{m}$, 表面粗糙度为 $0.2 \mu\text{m}$, 折射率为 1.62。

[0327] 在硬涂层层压薄膜 1C 的层压了硬涂层的表面使用高频电源 (AGI-024、春日电机公司生产), 以输出功率 1600W、12 高峰 $\times 900\text{mm} \times 1$ 极的棒电极, 在电极长度 900mm、间隙 $900 \mu\text{m}$ 的条件下进行电晕放电处理, 进行表面改性而得到基材薄膜 1D。

[0328] 使用模涂布机将在制造例 6 得到的低折射率层形成用组合物 L1 连续涂布在硬涂层层压薄膜 1D 的层压了硬涂层的表面上, 以使固化后的低折射率层的膜厚成为 100nm。接着在 120°C 下干燥 2 分钟后, 进行紫外线照射 (累计光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$), 并使低折射率层形成用组合物固化而得到光学层压薄膜 1E。固化后的低折射率层的膜厚为 100nm, 折射率为 1.35。

[0329] 在所得到的光学层压薄膜 1E 的未形成低折射率层等的表面, 涂布 1.5 当量氢氧化钾的异丙醇溶液 $25\text{ml}/\text{m}^2$, 并在 25°C 下干燥 5 秒中。用流水清洗 10 秒, 吹 25°C 的空气而对薄膜的表面进行干燥。由此得到仅对光学层压薄膜 1E 的一侧表面进行皂化的光学层压薄膜 1F。

[0330] 在所得到的光学层压薄膜 1F 的进行皂化的表面, 通过聚乙烯醇类粘接剂粘贴在制造例 14 得到的偏光膜上, 而制得带防反射功能的偏光板 1G。使用该偏光板进行光学性能

的评价。将评价结果列于表 1。

[0331] 实施例 2

[0332] 除了以低折射率层形成用组合物 L2 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用之外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 2F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 2G。此时的硬涂层的折射率为 1.62,低折射率层的折射率为 1.37。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0333] 实施例 3

[0334] 作为基材薄膜,采用在制造例 1 中得到的基材薄膜 1A 来代替基材薄膜 2A,并且以低折射率层形成用组合物 L3 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用之外,其余与实施例 1 相同的进行操作,从而得到光学层压薄膜 3F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 3G。此时的硬涂层的折射率为 1.62,低折射率层的折射率为 1.36。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0335] 实施例 4

[0336] 除了以低折射率层形成用组合物 L4 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用之外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 4F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 4G。此时的硬涂层的折射率为 1.62,低折射率层的折射率为 1.36。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0337] 实施例 5

[0338] 除了以低折射率层形成用组合物 L5 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用之外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 5F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 5G。此时的硬涂层的折射率为 1.62,低折射率层的折射率为 1.33。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0339] 实施例 6

[0340] 除了以低折射率层形成用组合物 L6 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用之外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 6F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 6G。此时的硬涂层的折射率为 1.62,低折射率层的折射率为 1.34。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0341] 实施例 7

[0342] 除了以硬涂层形成用组合物 H2 来代替硬涂层形成用组合物 H1 使用之外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 7F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 7G。此时的硬涂层的折射率为 1.57,低折射率层的折射率为 1.35。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0343] 实施例 8

[0344] 作为基材薄膜,除了以在制造例 1 得到的基材薄膜 1A 来代替基材薄膜 2A,并且以低折射率层形成用组合物 L5 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用之外,进行与实施例 7 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 8F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 8G。此时的硬涂层的折射率为 1.57,低折射率层的折射率为 1.33。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0345] 比较例 1

[0346] 除了以硬涂层形成用组合物 H3 来代替硬涂层形成用组合物 H1 使用以外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 9F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 9G。此时的硬涂层的折射率为 1.51,低折射率层的折射率为 1.35。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0347] 比较例 2

[0348] 除了以低折射率层形成用组合物 L7 来代替低折射率层形成用组合物 L1 使用以外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到光学层压薄膜 10F(偏光板保护薄膜)和带防反射功能的偏光板 10G。此时的硬涂层的折射率为 1.62,低折射率层的折射率为 1.40。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0349] 比较例 3

[0350] 除了以硬涂层形成用组合物 H4 来代替硬涂层形成用组合物 H1 使用以外,进行与实施例 1 相同的操作,从而得到硬涂层层压薄膜 11D。此时的硬涂层的折射率为 1.68。通过刮棒涂布机向得到的硬涂层层压薄膜 11D 以膜厚约 2 μm 涂布低折射率层形成用组合物 L8。涂布后放置 1 分钟后,将该基材装入高压容器内,用液化二氧化碳气体充满高压容器内,升温后,以 40℃、10MPa、2 小时的条件下进行超临界干燥,从而得到在硬涂层上形成膜厚为 100nm 的低折射率层的光学层压薄膜 11E。低折射率层的折射率为 1.07。对所得到的光学层压薄膜 11E 进行与实施例 1 相同的操作,从而得到带防反射功能的偏光板 11G。使用该偏光板进行光学性能的评价。将评价结果列于表 1 中。

[0351] 表 1

[0352]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
硬涂层形成用组合物	H1	H1	H1	H1	H1	H1
硬涂层的折射率	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62	1.62
低折射率层形成用组合物	L1	L2	L3	L4	L5	L6
低折射率层的折射率	1.35	1.37	1.36	1.36	1.33	1.34
反射率 (550nm)	0.5	0.7	0.5	0.6	0.3	0.4
反射率 (430 ~ 700nm)	1.2	1.4	1.2	1.3	1.0	1.1
可见性	○	○	○	○	○	○
对比度	300	200	300	250	350	330

[0353]

	实施例 7	实施例 8	比较例 1	比较例 2	比较例 3
硬涂层形成用组合物	H2	H2	H3	H1	H4
硬涂层的折射率	1.57	1.57	1.51	1.62	1.68
低折射率层形成用组合物	L1	L5	L1	L7	L8
低折射率层的折射率	1.35	1.33	1.35	1.40	1.07
反射率 (550nm)	0.6	0.5	1.0	1.2	4.2
反射率 (430 ~ 700nm)	1.2	1.2	1.6	1.8	4.9
可见性	○	○	△	△	×
对比度	200	300	150	100	20

[0354] 从表 1 的结果可知以下情况。根据本发明,本发明的光学层压薄膜,在包含透明树脂的基材薄膜上面依次层压硬涂层和至少由 1 层形成的低折射率层,设该硬涂层的折射率为 n_H ,设低折射率层的折射率为 n_L 时,满足以下式 (1)、式 (2) 以及式 (3) 的光学层压薄膜 (实施例 1 至 7),其在波长 550nm 中的光反射率和波长 430 ~ 700nm 中的光反射率较小,可

见性和明暗显示的对比度优良。

[0355] 式 (1) : $n_L \leq 1.37$

[0356] 式 (2) : $n_H \geq 1.53$

[0357] 式 (3) : $(n_H)^{1/2} - 0.2 < n_L < (n_H)^{1/2} + 0.2$

[0358] 另一方面, 不满足式 (1)、(2) 以及式 (3) 的光学层压薄膜 (比较例 1 至 3) 的波长 550nm 中的光反射率和波长 430 ~ 700nm 中的光反射率较大, 不仅可见性差, 明暗显示的对比度也不好。

[0359] 工业实用性

[0360] 由于本发明的光学层压薄膜光学特性优良, 光反射率较低, 眩光或反光少, 可见性优良, 因而适合作光学部件的防反射性保护薄膜。特别是用在液晶显示装置上时, 明暗显示时的对比度也优良。

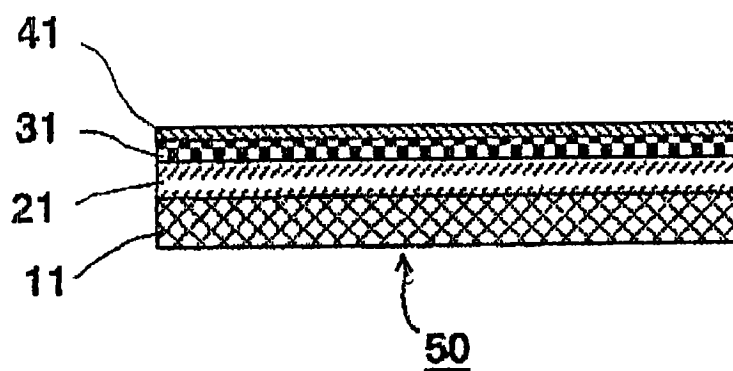


图 1

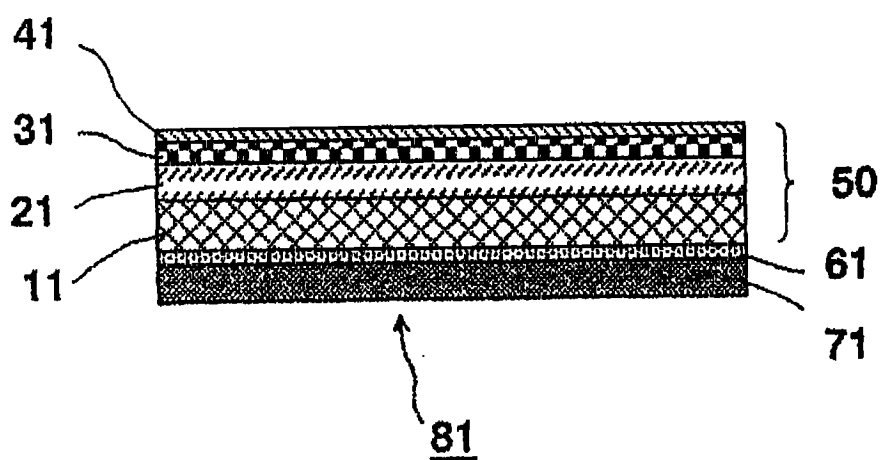


图 2

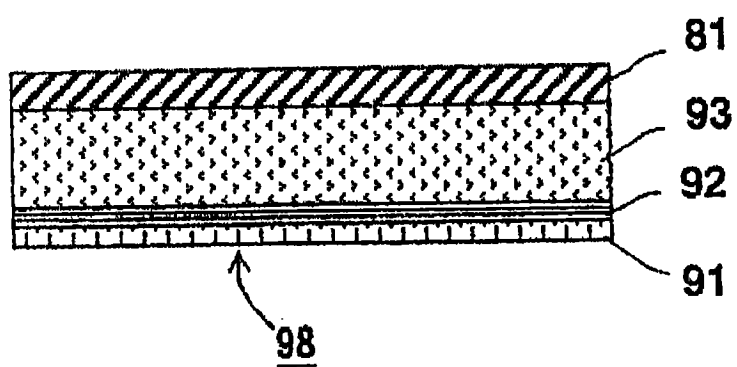


图 3

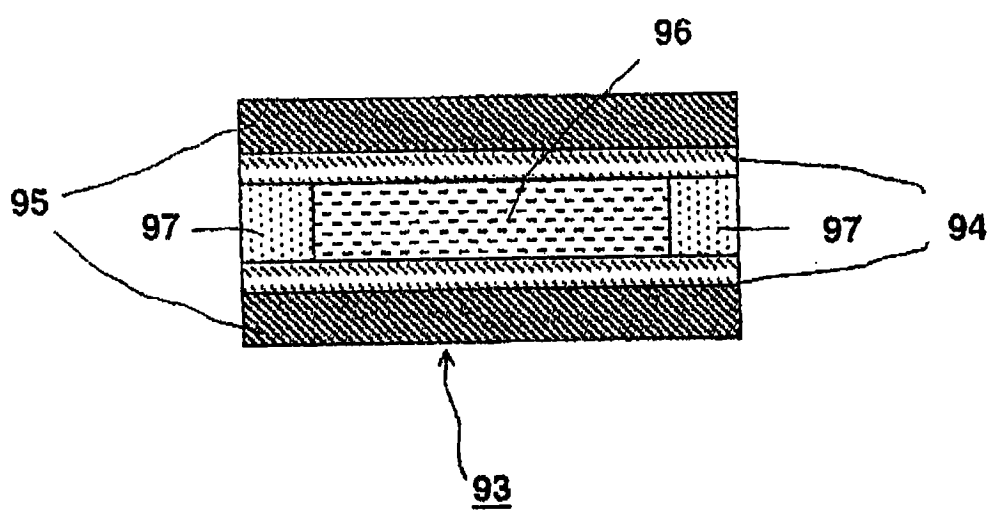


图 4