

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/068183 A1

## (51) 国際特許分類:

G02F 1/13363 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 1/11 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023502

(22) 国際出願日: 2005年12月21日 (21.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

## (30) 優先権データ:

特願 2004-382816

2004年12月25日 (25.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 Osaka (JP). 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

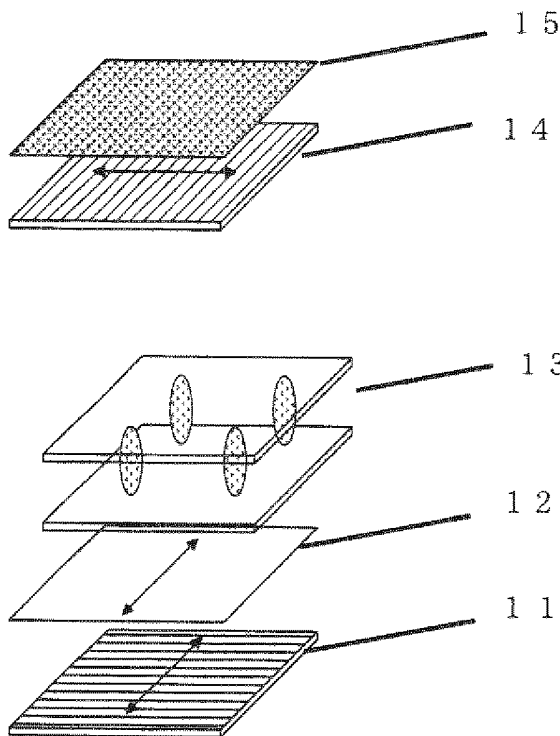
## (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山木 健之 (YAMAKI, Takeyuki) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 横川 弘 (YOKOGAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 辻本 光 (TSUJIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 福崎 僚三 (FUKUZAKI, Ryoza) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1048 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 豊嶋 哲也 (TOYOSHIMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 吉原 眞紀 (YOSHIHARA, Masanori) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 荒川 公平 (ARAKAWA, Kohei) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY UNIT

(54) 発明の名称: 液晶表示装置



(57) Abstract: A vertical alignment (VA)-mode liquid crystal display unit comprising, arranged in layers in the order mentioned, a low-refractive-index layer, an output-side polarizer, at least one sheet of biaxial optical anisotropy, a liquid crystal cell and an input-side polarizer, wherein (1)  $n_x > n_y > n_z$  is satisfied ( $n_x, n_y$ : in-plane main refractive index of the whole optical anisotropy,  $n_z$ : thickness-direction main refractive index), (2) the low-refractive-index layer consists of aero-gel with a refractive index of up to 1.37, and (3), when no voltage is applied with the biaxial optical anisotropy and the liquid crystal cell stacked by excluding the output-side polarizer and the input-side polarizer, retardation  $R_0$  when a light with a wavelength of 550nm is incident from a normal direction and retardation  $R_{40}$  when a light with a wavelength of 550nm is incident from a direction of a polar angle of 40 degrees satisfy the relation  $|R_{40} - R_0| \leq 35 \text{ nm}$ .

(57) 要約: 低屈折率層、出射側偏光子、少なくとも1枚の二軸性光学異方体、液晶セルおよび入射側偏光子が、この順で積層配列されたパーティカルアライメント (VA) モードの液晶表示装置であって、(1)  $n_x > n_y > n_z$  ( $n_x, n_y$ : 上記光学異方体全体の面内の主屈折率、 $n_z$ : 厚さ方向の主屈折率) を満たし、(2) 低屈折率層は、屈折率1.37以下のエアロゲルからなり、かつ(3) 出射側偏光子および入

射側偏光子を除いて、上記二軸性光学異方体および液晶セルを重ねた状態で、電圧無印加時に波長550nmの光が法線方向から入射したときのレターデーション $R_0$ 、および波長550nmの光が極角40度の方向から入射したときのレターデーション $R_{40}$ が、 $|R_{40} - R_0| \leq 35 \text{ nm}$ の関係を満たす液晶表示装置。



(74) 代理人: 内田 幸男, 外(UCHIDA, Yukio et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝 1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 液晶表示装置

### 技術分野

- [0001] 本発明は、液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、視野角が広く、映りこみが無く、耐傷つき性に優れ、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを有する液晶表示装置に関する。

### 背景技術

- [0002] 従来、液晶表示装置(以下、「LCD」と略称することがある)としては、正の誘電率異方性を有する液晶を、二枚の基板間に水平配向した、いわゆるTNモードが主として使われている。しかし、このようなTNモードでは、黒表示をしようとしても、基板近傍の液晶分子により複屈折が生じる結果、光漏れが生じ、完全な黒表示を行うことが困難であった。
- [0003] これに対し、垂直配向モード、いわゆるVA(Vertical Alignment)モードでは、非駆動状態において液晶分子が基板面に対して略垂直な配向を有するため、光は液晶層を、その偏光面をほとんど変化させることなく通過する。その結果、基板の上下に偏光板を配置すると、非駆動状態でほぼ完全な黒色表示が可能である。VAモードの具体的な表示方式としては、MVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式、PVA(Patterned Vertical Alignment)方式などがある。
- [0004] しかしながら、VAモードでは、正面方向からの観察に対して、ほぼ完全な黒色表示ができるものの、パネル法線方向からはずれた斜め方向からパネルを観察する場合、液晶の有する複屈折の影響を受け、光漏れが発生し、黒表示が不完全になる。その結果、視野角が狭くなるという問題があった。
- このことから、VAモードにおいても広い視野角を得るためには、TNモードと同様に一枚以上の位相差フィルムを使用する必要がある。
- [0005] 例えば、特許文献1には、 $n_x > n_y > n_z$ である二軸性の位相差板で、かつ面内リタレーションが120nm以下であるものを用いた例が開示されている。
- また、特許文献2には、 $n_x > n_y > n_z$ である二軸性の位相差板を用い、面内方向と膜

厚方向のリタデーション比を2以上にすることによって、視野角を改善し、加えて、その位相差板の観察側に防眩層・反射防止層を積層することによってコントラストをさらに改善させる例が報告されている。この反射防止層では、高屈折率層と低屈折率層を二層以上積層することによって、所望の反射防止効果を得ている。ところが、この積層型反射防止層は、反射防止効果の波長依存性が大きく、これを用いた表示装置は、反射光に色見がつく、および視野角依存性をもつ、などの問題がある。加えて、これを製造するための真空装置を用いて大面積の多層膜を形成するには、生産性が悪化する。

[0006] 特許文献1:特許第3330574号公報

特許文献2:特開2003-307735号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、視野角が広く、映りこみが無く、耐傷つき性に優れ、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを有する液晶表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、一対の偏光子の間に、少なくとも1枚の光学異方体および液晶セルを有する、垂直配向(VA)モードの液晶表示装置であって、面内の3つの主屈折率が互いに異なる光学異方体と液晶セルを重ねた状態において、電圧無印加時に波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーションを $R_0$ 、波長550nmの光が極角40度で入射したときのレターデーションを $R_{40}$ としたとき、 $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$ を満足し、

出射側偏光子の観察側に、屈折率が1.37以下のエアロゲルを含んで構成される低屈折率層を設けた液晶表示装置は、視野角が広く、映りこみが無く、耐傷つき性に優れ、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを有することを発見し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0009] かくして、本発明によれば、出射側偏光子を含む出射側偏光板と、入射側偏光子の透過軸と略垂直の位置関係にある透過軸を含む入射側偏光板との間に、少なくとも

1枚の二軸性光学異方体および液晶セルを有するバーティカルアライメント(VA)モードの液晶表示装置であって、

二軸性光学異方体全体の面内の主屈折率を $n_x$  および $n_y$ 、厚さ方向の主屈折率を $n_z$ としたとき、二軸性光学異方体全体が、

$$n_x > n_y > n_z$$

を満たし、

出射側偏光子より観察側に、エアロゲルを含んでなる屈折率が1.37以下の低屈折率層を有し、

二軸性光学異方体および液晶セルを重ねた状態で、電圧無印加時に波長550nmの光が法線方向から入射したときのレターデーションを $R_0$ 、波長550nmの光が極角40度の方向から入射したときのレターデーションを $R_{40}$ を測定したときに、

$$|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$$

の関係を満たすことを特徴とする液晶表示装置が提供される。

### 発明の効果

[0010] 本発明の液晶表示装置は、特定の屈折率を有する二軸性光学異方体と、液晶セルおよび二軸性光学異方体とを重ねた物の法線方向レターデーションと極角40度のレターデーションとの差が小さく、出射側偏光子の視認側に低屈折率層を設けたことによって、視野角が広く、映りこみが無く、耐傷つき性に優れ、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを示す。

[0011] さらに、液晶セルと二軸性光学異方体とを重ねた物の遅相軸が偏光子の透過軸と略平行または略垂直の位置関係になるように配置することにより、液晶セル中の液晶により生ずる位相差の補償を行うことに加えて、偏光子の視野角補償も行うことができる。これにより、液晶セルを透過した光に生じた位相差を効果的に補償して光の洩れを防ぎ、全方位角において高いコントラストを得ることができる。本発明の液晶表示装置は、大画面のフラットパネルディスプレイなどとして、好適に用いることができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]レターデーション $R_{40}$ の測定方法の説明図である。

[図2]本発明の液晶表示装置の一態様の構成図である。

[図3]本発明の液晶表示装置の一態様の構成図である。

### 符号の説明

- [0013] 1, 11 入射側偏光子  
 2, 12 光学異方体  
 3, 13 液晶セル  
 4 光学異方体  
 5, 14 出射側偏光子  
 6, 15 低屈折率層およびハードコート層

### 発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明の液晶表示装置は、それぞれの透過軸が互いに略垂直の位置関係にある出射側偏光子および入射側偏光子の間に、少なくとも1枚の二軸性光学異方体および液晶セルを有するバーティカルアライメント(VA)モードの液晶表示装置であって、VAモードの液晶セルと、少なくとも1枚の二軸性光学異方体と、出射側偏光子と、入射側偏光子とを少なくとも含むものである。
- [0015] 本発明に用いるVAモード液晶セルは、電圧無印加状態において液晶分子が基板面に対して略垂直に配向し、電圧印加すると液晶分子が基板面に水平に配向するものである。具体的には、MVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式、PVA(Patterned Vertical Alignment)方式などが知られている。
- [0016] 本発明に用いる少なくとも1枚の二軸性光学異方体は、面内方向の主屈折率を $n_x$ および $n_y$ とし、厚み方向の屈折率を $n_z$ としたとき、 $n_x > n_y > n_z$ の関係を示すものである。なお、 $n_x$ を示す方向を遅相軸(x)、 $n_y$ を示す方向を遅相軸(y)という。 $n_x > n_y > n_z$ の関係を満たすことによって、液晶表示画面を斜め方向から見たときにも、光漏れが無く、高コントラストの画像を得ることができる。なお、ここでコントラスト(CR)とは、液晶表示装置の暗表示時の輝度を $Y_{OFF}$ 、明表示時の輝度を $Y_{ON}$ としたとき、 $Y_{ON}/Y_{OFF}$ で表される値であり、コントラストが大きいほど視認性が良好である。明表示とは、液晶表示装置の表示画面が最も明るい状態であり、暗表示とは、液晶表示装置の表示画面が最も暗い状態である。
- [0017] 本発明に用いる二軸性光学異方体は、一枚の光学異方体で、 $n_x > n_y > n_z$ 関係を

満たすものであっても、または、二枚以上の光学異方体全体で、 $n_x > n_y > n_z$  関係を満たすものであってもよい。例えば、 $n_x > n_y = n_z$  の関係を有する光学異方体と、 $n_x = n_y > n_z$  の関係を有する光学異方体とを重ね合わせ、積層することによって  $n_x > n_y > n_z$  の関係を満たすようにしたものであってもよい。

- [0018] 本発明に用いる二軸性光学異方体は、透明樹脂からなるフィルムを延伸処理することにより得られる。

透明樹脂は、1mm厚の成形体にしたときの全光線透過率が80%以上の樹脂であれば特に制限なく使用することができる。

- [0019] 透明樹脂の具体例としては、脂環構造を有する重合体樹脂、セルロースエステル、ポリイミド、ポリエチレンやポリプロピレンなどの鎖状オレフィン重合体、ポリカーボネート重合体、ポリエステル重合体、ポリスルホン重合体、ポリエーテルスルホン重合体、ポリスチレン重合体、ポリビニルアルコール重合体、ポリメタクリレート重合体などを挙げることができる。

これらは2種を組み合わせてまたは単独で利用できる。これらの中で、脂環構造を有する重合体樹脂および鎖状オレフィン重合体が好ましく、特に透明性、低吸湿性、寸法安定性、軽量性などに優れるので脂環構造を有する重合体樹脂が好ましい。

- [0020] 上記透明樹脂からなるフィルムはその製法によって特に制限されず、例えば、溶液流延法や溶融押出法などの従来公知の方法で得られたフィルムが挙げられる。中でも、溶剤を使用しない溶融押出法は、揮発性成分の含有量を少なくでき、100  $\mu$  m 以上で、 $R_{th}$  の大きいフィルムが作製しやすいので好ましい。また、製造コストの観点からも溶融押出法が好ましい。溶融押出法としては、ダイスを用いる方法やインフレーション法などが挙げられるが、生産性や厚さ精度に優れる点でTダイを用いる方法が好ましい。なお、 $R_{th}$  と(nm)とは、厚さ方向のレターデーションであり、

$$R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times \text{フィルム厚さ} (\mu \text{ m})$$

で定義される値である。

- [0021] Tダイを用いたフィルムの製造方法においては、透明樹脂をTダイを有する押出機に投入し、使用する透明樹脂のガラス転移温度よりも通常80～180℃高い温度に、好ましくはガラス転移温度よりも100～150℃高い温度にして透明樹脂を溶融し、該溶

融樹脂をTダイから押し出し、冷却ロールなどにて樹脂を冷やしフィルムに形成する。透明樹脂の溶融温度は、過度に低いと透明樹脂の流動性が不足するおそれがあり、逆に過度に高いと透明樹脂が劣化する可能性がある。

[0022] フィルムの製造に使用する透明樹脂からなるフィルム(以下、「原反フィルム」ということがある。)を延伸する方法やその条件は、 $n_x > n_y > n_z$ なる関係が得られるように適宜選定することができる。延伸の好ましい方法としては、テンター延伸機による、横一軸延伸法、および二軸延伸法が挙げられる。テンター延伸機としては、パンタグラフ式のテンター延伸機、スクリュース式のテンター延伸機、リニアモーター式のテンター延伸機などが挙げられる。

[0023] 二軸延伸する方法としては、縦方向と横方向に逐次二軸延伸する方法、縦方向と横方向に同時に二軸延伸する方法が挙げられる。中でも、工程を簡略化できること、延伸フィルムが割れにくく、厚み方向のレターデーション値 $R_{th}$ を大きくできるなどの点で、同時二軸延伸する方法が好ましい。

[0024] 同時二軸延伸法は、原反フィルムを予熱する工程(予熱工程)、予熱された原反フィルムを縦方向および横方向に同時に二軸延伸する工程(延伸工程)、および延伸により得られる光学異方体を緩和する工程(熱固定工程)を有する。

予熱工程において、原反フィルムは、通常、[延伸温度−40℃]～[延伸温度+20℃]、好ましくは、[延伸温度−30℃]～[延伸温度+15℃]に加熱される。

[0025] 延伸工程において、原反フィルムは、透明樹脂のガラス転移温度を $T_g$ とすると、好ましくは $T_g - 30^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ に加熱された状態で延伸される。延伸倍率は所望の屈折率関係が得られるものであれば特に制限されないが、通常1.3倍以上、好ましくは1.3倍～3倍である。

[0026] 熱固定工程においては、延伸されたフィルムを、通常、室温～延伸温度+30℃、好ましくは延伸温度−40℃～延伸温度+20℃にする。

予熱工程、延伸工程および熱固定工程における加熱手段(または温度調整手段)としては、例えば、オープン型加熱装置、ラジエーション加熱装置、および温度調整された液体中に浸す手段などが挙げられる。これらの内、オープン型加熱装置が好適である。オープン型加熱装置では、ノズルから温風をフィルム(原反フィルムや延伸



中及び延伸後のフィルム)の上面および下面に噴出する方式のものが、フィルム面内での温度分布が小さくなるので、好ましい。

[0027] 本発明に用いる出射側偏光板は、出射側偏光子を含む。また、本発明に用いる入射側偏光板は、入射側偏光子を含む。

前記出射側偏光子および入射側偏光子は、自然光を直線偏光に変換できるものである。これらの偏光子の具体例としては、ポリビニルアルコール、部分ホルマー化ポリビニルアルコールなどのビニルアルコールポリマーよりなるフィルムに、ヨウ素、二色性染料などの二色性物質による染色処理、延伸処理、架橋処理などを施した偏光子を挙げることができる。偏光子の厚さは特に制限はないが、通常は厚さ5～80  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

[0028] 出射側偏光子と入射側偏光子は、それぞれの透過軸が略垂直の位置関係にある。

ここで、略垂直の位置関係は、二つ透過軸のなす角度を0～90度(狭い方のなす角度)として表示したとき、通常87～90度であり、好ましくは、89～90度である。出射側偏光子と入射側偏光子の二つの透過軸がなす角度が87度未満であると、光が洩れて、表示画面の黒表示品位が低下するおそれがある。

[0029] 出射側偏光板の出射側偏光子および入射側偏光板の入射側偏光子には、通常その両面に保護フィルムが粘接着されている。

保護フィルムとしては、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性などに優れたポリマーからなるフィルムを好適に用いることができる。このようなポリマーとしては、例えば、脂環構造を有する重合体、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルビニル芳香族化合物共重合体などを挙げることができる。これらの中で、脂環構造を有する重合体とポリエチレンテレフタレートは、透明性、軽量性、寸法安定性、膜厚制御性が良好であり、トリアセチルセルロースは、透明性、軽量性が良好なので、好適に用いることができる。

[0030] 脂環構造を有する重合体としては、例えば、ノルボルネン重合体、単環の環状オレフィン重合体、ビニル基と脂環構造を有する炭化水素単量体の重合体を挙げるこ

ができる。これらの中で、ノルボルネン重合体は、透明性と成形性が良好なので好適に用いることができる。ノルボルネン重合体としては、例えば、ノルボルネン単量体の開環重合体、ノルボルネン単量体と他の単量体との開環共重合体およびこれら重合体の水素添加物；ノルボルネン単量体の付加重合体、ノルボルネン単量体と他の単量体との付加共重合体およびこれら重合体の水素添加物などを挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン単量体の開環重合体または開環共重合体の水素添加物は、透明性に優れるので、特に好ましい。

[0031] 出射側偏光子または入射側偏光子の保護フィルムの代わりに、前記の二軸性光学異方体を用いることができる。前記の二軸性光学異方体を出射側偏光子または入射側偏光子の液晶セル側に粘接着することによって、液晶表示装置を薄型化させることができる。

[0032] 出射側偏光子または入射側偏光子と、保護フィルムまたは二軸性光学異方体とを粘接着する手段として、通常、接着剤または粘着剤を用いる。接着剤または粘着剤としては、例えば、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系などの接着剤または粘着剤を挙げることができる。これらの中で、アクリル系接着剤または粘着剤は、耐熱性と透明性が良好なので好適に用いることができる。

[0033] 粘接着に際し、出射側偏光子または入射側偏光子、および保護フィルムまたは二軸性光学異方体をそれぞれ所望の大きさに切り出して重ね合わせて接着することもできるが、長尺の出射側偏光子または入射側偏光子と、長尺の保護フィルムまたは二軸性光学異方体をロールトゥーロールで粘接着することが好ましい。

[0034] 本発明に用いる出射側偏光板は、出射側偏光子の観察側に、エアロゲルを含んで構成される屈折率が1.37以下の低屈折率層を有する。好ましくは、出射側偏光子から観察側に向かって、ハードコート層と前記低屈折率層とがこの順に形成される。

この低屈折率層を観察側に設ける手段として、通常、前記の出射側偏光子の観察側の保護フィルムに低屈折率層および必要に応じてハードコート層を設ける方法が採られる。これらの層をこの順に設けることにより、外部光の映りこみを小さくすることができる。出射側偏光子の観察側に低屈折率層を設けることにより、表示画像のコン

トラストを高くすることができ、さらに、ハードコート層を設けることによって、耐傷つき性が高くなって、コントラストを高くすることができる。

[0035] ハードコート層は表面硬度の高い層である。具体的には、JIS K5600-5-4に規定されている鉛筆硬度試験で「HB」以上の硬度をもつ層である。ハードコート層の平均厚みは特に限定されないが、通常 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ である。ハードコート層を形成する材料は、JIS K 5600-5-4に規定される鉛筆硬度がHB以上の硬度をもつ層を形成できるものであればよく、例えば、シリコン系、メラミン系、エポキシ系、アクリル系、ウレタンアクリレート系などの有機ハードコート材料；二酸化ケイ素などの無機ハードコート材料；などを挙げることができる。これらの中で、ウレタンアクリレート系と多官能アクリレート系ハードコート材料は、接着力が大きく、生産性に優れるので、好適に用いることができる。

[0036] ハードコート層は、通常、その屈折率が1.37より大きい。ハードコート層の屈折率は1.55以上であることが好ましく、1.60以上であることがより好ましい。ハードコート層の屈折率が大きいと、耐傷つき性、および、可視光域全体にわたるような広い波長帯域における反射防止性能が向上し、ハードコート層の上に積層する低屈折率層の設計が容易になる。屈折率は、例えば、公知の分光エリプソメーターを用いて測定し求めることができる。

[0037] ハードコート層は、無機酸化物粒子をさらに含むものであるのが好ましい。無機酸化物粒子を含むことにより、耐傷つき性に優れ、ハードコート層の屈折率を1.37超、好ましくは1.55以上とすることが容易となる。ハードコート層に用いる無機酸化物粒子としては、屈折率が高いものが好ましい。具体的には、屈折率が1.6以上、特に1.6～2.3である無機酸化物粒子が好ましい。このような屈折率の高い無機酸化物粒子としては、例えば、チタニア(酸化チタン)、ジルコニア(酸化ジルコニウム)、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、五酸化アンチモン、アンチモンをドーブした酸化スズ(ATO)、リンをドーブした酸化スズ(PTO)、フッ素をドーブした酸化スズ(FTO)、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム(IZO)、およびアルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、などが挙げられる。これらの中でも、五酸化アンチモンは、屈折率が高く、導電性と透明性のバランスに優れるので、屈折率を

調節するための成分として適している。

[0038] ハードコート層は、前記保護フィルムに、前記ハードコート材および必要に応じて前記無機酸化物粒子を含む組成物を塗布、必要に応じて乾燥し、硬化させることによって得られる。ハードコート材を含む組成物を塗布する前に、保護フィルムの表面にプラズマ処理、プライマー処理などを施し、ハードコート層と保護フィルムとの剥離強度を高めることができる。硬化方法としては熱硬化法と、紫外線硬化法とがあるが、本発明においては紫外線硬化法が好ましい。

[0039] また、保護フィルム用の樹脂と、ハードコート用材料とを、共押出成形して、保護フィルム用樹脂とハードコート用材料とが積層された共押出フィルムを形成することによって、保護フィルムにハードコート層を積層した構造のものを得ることができる。

ハードコート層は、その表面に、防眩性を付与するために微小な凹凸形状を形成したものであってもよい。この凹凸形状は公知の防眩性付与のために有効な形状であれば特に制限はない。

[0040] 低屈折率層は、低屈折率層の屈折率が1.37以下の層である。低屈折率層の屈折率は低い方が好ましいが、通常、1.25～1.37、好ましくは1.32～1.36である。低屈折率層を設けることにより、視認性と耐傷つき性、強度のバランスに優れた液晶表示装置が得られる。低屈折率層の厚さは、10～1,000nmである

[0041] 低屈折率層はエアロゲルを含んで構成される。エアロゲルは、マトリックスの中に微小な気泡が分散した透明性多孔質体であり、気泡の直径は大部分が200nm以下である。なお、マトリックスとは、出射側偏光子の観察側に皮膜を形成し得る成分のことを指す。エアロゲルの気泡の含有量は、10～60体積%であることが好ましく、20～40体積%であることがより好ましい。

エアロゲルとしては、シリカエアロゲル、中空微粒子がマトリックス中に分散された多孔質体を挙げることができる。

[0042] エアロゲルとしては、低屈折率層の屈折率 $n_L$ が、下記式[1]および[3]を満たすものであることが好ましい。

$$\text{式[1]: } n_L \leq 1.37$$

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

(ここで、 $n_H$  は、ハードコート層の屈折率である。)

特に、下記関係式[4]および[6]が満たされることがより好ましい。

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

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

[0043] 低屈折率層は、少なくとも1層から構成されればよく、多層でもよい。低屈折率層が多層からなる場合は、少なくともハードコート層に一番近い層の屈折率が $n_L$ が上記各式を満たせばよい。

[0044] 低屈折率層は、下記(イ)、(ロ)および(ハ)の中から選ばれる硬化被膜であることが好ましい。

[0045] (イ) 外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランと、を含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜。

(A) 一般式(1):



(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

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

[0046] (ロ) 外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜。

(A) 一般式(1):



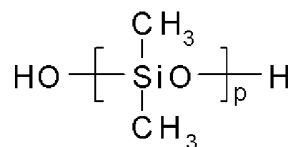
(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解

性オルガノシランとの共重合加水分解物

(D) 下記式(4)で表わされるジメチル型のシリコーンジオール

[0047] 一般式(4):



(式(4)において、pは正の整数である)

[0048] (ハ) 下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有して成るコーティング材組成物の硬化被膜。

(A) 一般式(1):



(式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

[0049] 好ましい低屈折率層を構成する上記3つの硬化被膜(イ)、(ロ)、(ハ)を形成するコーティング材組成物についてさらに詳しく説明する。

[0050] 硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物は、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)とを含んでなる。具体的には、加水分解物(A)と加水分解性オルガノシラン(C)の組合わせ、共重合加水分解物(B)と加水分解性オルガノシラン(C)の組合わせ、または、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)と加水分解性オルガノシラン(C)の組合わせを含むものを用いることができる。

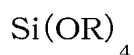
[0051] 加水分解物(A)は、一般式(1):



(Xは加水分解性基である)で表わされる4官能加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる4官能加水分解物(4官能シリコーンレジン)である。この4官能加水分解

解性オルガノシランとしては、下記一般式(5)に示されるような4官能オルガノアルコキシシランが好ましい。

[0052] 一般式(5)：



上記式(5)の基「OR」中の「R」は1価の炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、炭素数1～8の1価の炭化水素基が好適であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基などが挙げられる。基「OR」としては、このようなアルキル基Rを有するアルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、n-プロピル基、n-ブチル基などのように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基などのように分岐を有するものであってもよい。

[0053] 4官能加水分解性オルガノシランの加水分解性基Xとしては、上記のアルコキシ基の他に、アセトキシ基、オキシム基( $-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{R}(\text{R}')$ )、エノキシ基( $-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{R}''$ )、アミノ基、アミノキシ基( $-\text{O}-\text{N}(\text{R})\text{R}'$ )、アミド基( $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ ) (これらの基においてR、R'、R''は、例えばそれぞれ独立に水素原子または1価の炭化水素基などである)や、塩素および臭素などのハロゲンなどを挙げることができる。

[0054] 4官能シリコーンレジンである加水分解物(A)は、上記4官能オルガノアルコキシシランなどの4官能加水分解性オルガノシランを加水分解(部分加水分解も含む)することによって調製できる。ここで、得られる4官能シリコーンレジンである加水分解物(A)の重量平均分子量は特に限定されないが、中空シリカ微粒子などの中空微粒子に対して、より少ない割合のマトリクス形成材料によって機械的強度の高い硬化被膜を得るために、重量平均分子量は200～2,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が200より小さいと被膜形成能力に劣るおそれがあり、逆に、2,000を超えると硬化被膜の機械的強度に劣るおそれがある。

[0055] 上述の4官能シリコーンレジンは、 $\text{SiX}_4$  (X=OR、Rは1価の炭化水素基、好ましくはアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランなどを、モル比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ が1.

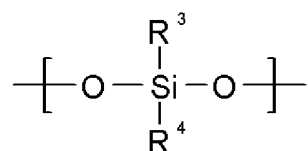
0以上、通常、1.0～5.0、好ましくは1.0～3.0となる量の水の存在下に、好ましくは酸または塩基触媒存在下で、加水分解して得られた部分加水分解物または完全加水分解物を用いて得ることができる。特に酸触媒存在下で、加水分解して得られる部分加水分解物または完全加水分解物は、2次元架橋構造を形成しやすいため、乾燥被膜の多孔度が増加する傾向がある。1.0未満のモル比では未反応アルコキシル基の量が多くなり、被膜の屈折率を高くするといった悪影響があり、逆に、5.0より大きい場合には縮合反応が極端に速く進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。この場合、加水分解は、いずれの適当な条件で実施してもよい。例えば、5℃～30℃の温度で10分～2時間、これらの材料を攪拌して混合することによって加水分解できる。また、分子量を2,000以上にして、マトリクス自身の屈折率をより小さくするためには、得られた加水分解物を、例えば40～100℃で2～100時間反応させて所望の4官能シリコーンレジンを得ることができる。

[0056] 共重合加水分解物(B)は、加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物である。

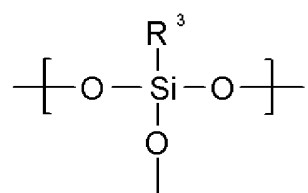
[0057] 加水分解性オルガノシランとしては、上記の式(1)の4官能加水分解性オルガノシランを用いるものであり、この4官能加水分解性オルガノシランとしては上記の式(5)の4官能オルガノアルコキシシランを挙げることができる。

[0058] フッ素置換アルキル基含有加水分解性オルガノシランとしては、下記式(7)～式(9)で表される構成単位を有するものが好適である。

[0059] 一般式(7)：

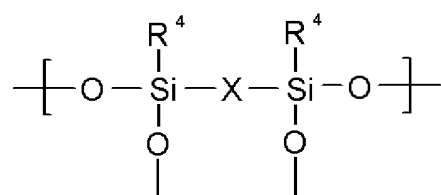


一般式(8)：





一般式(9):



[0060] (式中、 $\text{R}^3$  は炭素数1～16のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～16のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルケニル基、またはアルコキシ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。またXは $-\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c-$ を示し、aは1～12の整数、b+cは2aであり、bは0～24の整数、cは0～24の整数である。このようなXとしては、フルオロアルキレン基とアルキレン基とを有する基が好ましい。)

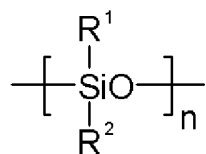
[0061] 加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとを混合し、加水分解させて共重合することによって、共重合加水分解物(B)を得ることができる。加水分解性オルガノシランとフッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランの混合比率(共重合比率)は、特に限定されるものではないが、縮合化合物換算の質量比率で、加水分解性オルガノシラン/フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシラン=99/1～50/50の範囲が好ましい。共重合加水分解物(B)の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、200～5000の範囲が好ましい。200未満であると被膜形成能力が劣り、逆に5000を超えると被膜強度が低下するおそれがある。

[0062] 本発明において用いる加水分解性オルガノシラン(C)は、撥水性(疎水性)の直鎖部を備え、アルコキシ基が結合したケイ素原子を分子内に2個以上有するものであり、このシリコーンアルコキシドは直鎖部の少なくとも両末端に結合していることが望ましい。加水分解性オルガノシラン(C)において、シリコーンアルコキシドは2個以上有しておればよく、シリコーンアルコキシドの個数の上限は特に限定されない。

[0063] 加水分解性オルガノシラン(C)としては、直鎖部がジアルキルシロキシ系のものと、直鎖部がフッ素系のものを用いることができる。

[0064] ジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシラン(C)のジアルキルシロキシ系直鎖

部は下記の式(2)：

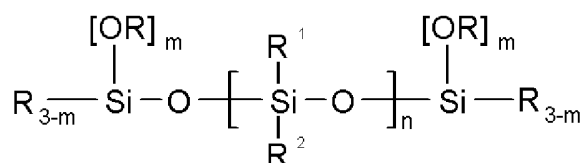


(式(2)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はアルキル基、 $n$ は2～200の整数である)

で表され、直鎖部の長さは $n=2\sim 200$ の範囲が好ましい。 $n$ が2未満(すなわち $n=1$ )であると、直鎖部の撥水性が不十分であり、加水分解性オルガノシラン(C)を含有させることによる効果を十分に得ることができない。逆に $n$ が200を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

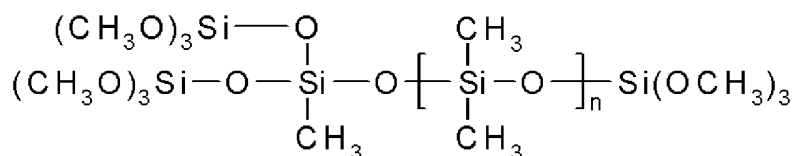
[0065] このジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシラン(C)としては、下記式(6)、式(11)、式(12)で示されるものなどを用いることができる。

一般式(6)：

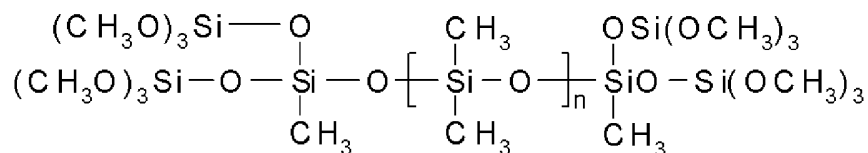


(式(6)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}$ はアルキル基であり、 $m$ は1～3の整数である)

一般式(11)：

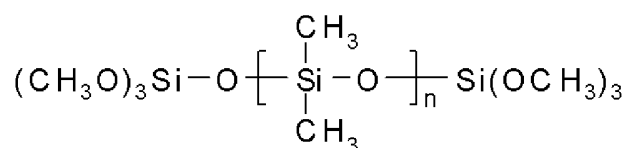


一般式(12)：



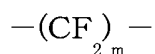
式(6)で示される加水分解性オルガノシランは、特に限定されるものではないが、その具体例として次の式(10)のものを挙げることができる。

[0066] 一般式(10)



[0067] フッ素系の加水分解性オルガノシラン(C)の直鎖部は下記の式(3)のように形成されるものであり、直鎖部の長さは $m=2\sim 20$ の範囲が好ましい。 $m$ が2未満(すなわち $n=1$ )であると、直鎖部の撥水性が不十分であり、加水分解性オルガノシラン(C)を含有させることによる効果を十分に得ることができない。逆に、 $m$ が20を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

一般式(3):

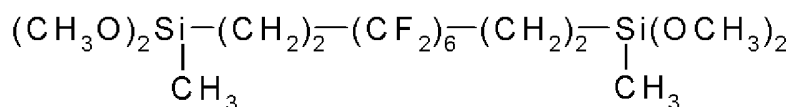


[0068] このフッ素系の加水分解性オルガノシラン(C)としては、特に限定されるものではないが、その具体例として次の式(13)～式(16)のものを挙げることができる。

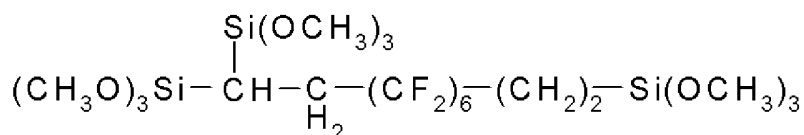
[0069] 式(13):



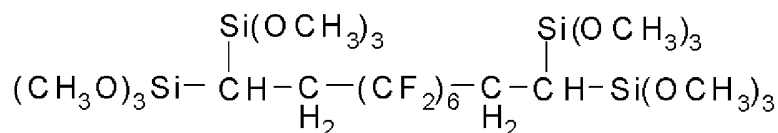
式(14):



式(15):



式(16):



- [0070] 上記のなかでも、式(15)や式(16)のように直鎖部にアルコキシ基が結合したケイ素原子が3個以上結合したオルガノシラン(C)が特に好ましい。このようにアルコキシ基が結合したケイ素原子を3個以上有することによって、撥水性の直鎖部が被膜の表面により強固に結合し、硬化被膜の表面を撥水性にする効果を高く得ることができるものである。
- [0071] 上記の加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)とを含有してマトリクス形成材料が形成されるものであり、マトリクス形成材料において、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、加水分解性オルガノシラン(C)との配合比率は、特に限定されるものではないが、縮合化合物換算の質量比率で、((A)と(B)の少なくとも一方)/(C) = 99/1~50/50の範囲に設定するのが好ましい。
- [0072] 本発明において外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子としては、中空シリカ微粒子を用いることができる。中空シリカ微粒子は外殻の内部に空洞が形成されたものであり、このようなものであれば特に限定されるものではないが、具体的には次のようなものを用いることができる。例えば、シリカ系無機酸化物からなる外殻(シェル)の内部に空洞を有した中空シリカ微粒子を用いることができる。シリカ系無機酸化物とは、(A)シリカ単一層、(B)シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、および(C)上記(A)層と(B)層との二重層を包含するものをいう。外殻は細孔を有する多孔質なものであってもよいし、細孔が後述する操作により閉塞されて空洞を密封したものであってもよい。外殻は、内側の第1シリカ被覆層および外側の第2シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第2シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、外殻で内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができるものである。
- [0073] 第1シリカ被覆層の厚みは1~50nm、特に5~20nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚みが1nm未満であると、粒子形状を保持することが困難となって、中空シリカ微粒子を得ることができないおそれがあり、また第2シリカ被覆層を形成する際に、有機珪素化合物の部分加水分解物などが上記核粒子の細孔に入り

、核粒子構成成分の除去が困難となるおそれがある。逆に、第1シリカ被覆層の厚みが50nmを超えると、中空シリカ微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不十分となるおそれがある。さらに、外殻の厚みは、平均粒子径の $1/50 \sim 1/5$ の範囲にあることが好ましい。第2シリカ被覆層の厚みは、第1シリカ被覆層との合計厚みが上記1～50nmの範囲となるようにすればよく、特に外殻を緻密化する上では、20～49nmの範囲が好適である。

[0074] 空洞には中空シリカ微粒子を調製するときに使用した溶媒および／または乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞には空洞を形成するための前駆体物質が残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存していることもあるし、空洞内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ などの1種または2種 $\text{ZrO}_2$ 以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ などを例示することができる。

[0075] なお、この多孔質物質の細孔内にも上記溶媒または気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反射防止性能に優れる。

[0076] 本発明に係るコーティング材組成物は、上記のマトリクス形成材料と中空微粒子を配合することによって調製することができる。コーティング材組成物において、中空微粒子とその他の成分との重量割合は、特に限定されるものではないが、中空微粒子／その他の成分(固形分) =  $90/10 \sim 25/75$ の範囲になるように設定するのが好ましく、より好ましくは $75/25 \sim 35/65$ である。中空微粒子が90重量%より多いと、コーティング材組成物によって得られる硬化被膜の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に中空微粒子が25重量%より少ないと、硬化被膜の低屈折率を発現させる効果が小さくなるおそれがある。

- [0077] またコーティング材組成物には、外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子を添加することができる。このシリカ粒子を配合することによって、コーティング材組成物によって形成される硬化被膜の機械的強度を向上させることができるものであり、さらには表面平滑性と耐クラック性をも改善することができるものである。このシリカ粒子の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状の形態でもゾル状の形態でもよい。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合、特に限定されるものではないが、例えば、水分散性コロイダルシリカまたはアルコールなどの親水性の有機溶媒分散性コロイダルを使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20～50質量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。このシリカ粒子の添加量は、コーティング材組成物中における固形分全量に対して、0.1～30質量%であることが好ましい。0.1質量%未満ではこのシリカ粒子の添加による効果が得られないおそれがあり、逆に30質量%を超えると硬化被膜の屈折率を高くするように悪影響を及ぼすおそれがある。
- [0078] 硬化被膜(ロ)を形成するコーティング材組成物は、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるものであり、加水分解物(A)とシリコーンジオール(D)の組合わせからなるもの、共重合加水分解物(B)とシリコーンジオール(D)の組合わせからなるもの、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)とシリコーンジオール(D)との組合わせからなるものを用いることができる。
- [0079] 加水分解物(A)および共重合加水分解物(B)は、それぞれ、上記硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物中の加水分解物(A)および共重合加水分解物(B)と同様なものを用いることができる。
- [0080] シリコーンジオール(D)は、上記の式(4)で表わされるジメチル型のシリコーンジオールである。上記の式(4)において、ジメチルシロキサン $\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{O}$ の繰返し数 $p$ は、特に限定されるものではないが、 $p=20\sim100$ の範囲が好ましい。 $p$ が20未満であると、後述のような摩擦抵抗の低減の効果を十分に得ることができず、逆に、 $p$ が100を超えると、他のマトリクス形成材料との相溶性が悪くなる傾向があり、硬化被膜の透明性に悪

影響を及ぼしたり、硬化被膜に外観ムラが発生するおそれがある。

[0081] 上記加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)の少なくとも一方と、シリコーンジオール(D)とを含有するコーティング材組成物において、シリコーンジオール(D)の配合量は特に限定されるものではないが、コーティング材組成物の全固形分(中空微粒子やマトリクス形成材料の縮合化合物換算固形分)に対して1～10質量%の範囲が好ましい。

[0082] 上記のように基材の表面に低屈折率の硬化被膜(ロ)を形成するにあたって、コーティング材組成物にはマトリクス形成材料の一部としてシリコーンジオール(D)が含有されており、硬化被膜にはこのシリコーンジオールが導入されているので、硬化被膜の表面摩擦抵抗を小さくすることができる。従って、硬化被膜の表面への引っ掛かりを低減して、傷が入り難くするようにすることができ、耐擦傷性を向上することができる。特に本発明で用いるジメチル型のシリコーンジオールは、被膜を形成した際には被膜の表面にシリコーンジオールが局在し、被膜の透明性を損なわない(ヘーズ率が小さい)。

[0083] また、ジメチル型のシリコーンジオールは、本発明で用いるマトリクス形成材料との相溶性に優れ、しかもマトリクス形成材料のシラノール基と反応性を有するために、マトリクスの一部として硬化被膜の表面に固定されるものであり、単にシリコーンオイル(両末端もメチル基)を混入しただけの場合のように硬化被膜の表面を拭くと除去されてしまうようなことがなく、長期に亘って硬化被膜の表面摩擦抵抗を小さくして耐擦傷性を長期間維持することができるものである。

[0084] 硬化被膜(ハ)を形成するコーティング材組成物は、下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるものである。

(A)一般式(1):



(Xは加水分解性基)

で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

- [0085] 換言すれば、上記コーティング材組成物は、マトリクス形成材料と金属酸化物中空微粒子からなるものであり、マトリクス形成材料は加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)からなるものである。
- [0086] 加水分解物(A)は、上記硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物中の加水分解物(A)と同様なものを用いることができる。
- [0087] 加水分解性オルガノシランを加水分解して加水分解物(A)を調製するにあたって、ここでは、金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解物(A)をさらに加水分解して、加水分解物(A)を金属酸化物微粒子と混合させた状態の再加水分解物を得る。この再加水分解物において、加水分解物(A)は加水分解の際に金属酸化物中空微粒子の表面と反応し、金属酸化物中空微粒子に加水分解物(A)は化学的に結合された状態になっており、金属酸化物中空微粒子に対する加水分解物(A)の親和性を高めることができる。金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解する際の反応条件は、20～30℃程度の室温で行なうのが好ましい。温度が低いと反応が進まず、親和性を高める効果が不十分であり、逆に温度が高いと反応が速く進み過ぎて一定の分子量の確保が困難になると共に、分子量が大きくなり過ぎて膜強度が落ちるおそれがある。
- [0088] なお、加水分解性オルガノシランを加水分解して加水分解物(A)を調製した後に、金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解物(A)をさらに加水分解して再加水分解物を得るようにする他に、金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解性オルガノシランを加水分解することによって、加水分解物(A)を調製すると同時に金属酸化物微粒子と混合させた状態の再加水分解物を得るようにしてもよい。
- [0089] 加水分解物(B)は、上記硬化被膜(イ)を形成するコーティング材組成物中の加水分解物(B)と同様なものを用いることができる。
- [0090] 上記の金属酸化物中空微粒子を混合した再加水分解物と、共重合加水分解物(B)を混合することによって、加水分解物(A)からなる再加水分解物と共重合加水分解物(B)との混合物をマトリクス形成材料とし、金属酸化物中空微粒子をフィラーとして



含有するコーティング材組成物を得ることができる。加水分解物(A)からなる再加水分解物(金属酸化物中空微粒子を含む)と、共重合加水分解物(B)との質量比率は、99:1～50:50の範囲に設定するのが好ましい。共重合加水分解物(B)の比率が1質量%未満であると、撥水・撥油性や防汚性を十分に発現させることができず、逆に50質量%を超えると、後述のように共重合加水分解物(B)が再加水分解物の上に浮き上がる作用が顕著には現われなくなり、加水分解物(A)と共重合加水分解物(B)を単に混合したコーティング材組成物との差がなくなる。

[0091] 上記のように金属酸化物中空微粒子を混合した状態で加水分解物(A)を加水分解することによって、金属酸化物中空微粒子に対する加水分解物(A)の親和性が高められ、そのような状態で、共重合加水分解物(B)を混合してコーティング材組成物が調製される。そして、コーティング材組成物を基材の表面に塗布して被膜を形成するにあたって、共重合加水分解物(B)が被膜の表層に浮き上がって局在する傾向にある。

[0092] このように共重合加水分解物(B)が被膜の表層に局在する理由は明らかではないが、加水分解物(A)は金属酸化物中空微粒子に親和して被膜中に均一に存在するが、金属酸化物微粒子に対する親和性を特に有しない共重合加水分解物(B)は金属酸化物微粒子から離れて、被膜の表層に浮き上がるものと推測される。特に基材がガラスなど共重合加水分解物(B)との親和性の低いものである場合、共重合加水分解物(B)は基材から離れた被膜の表層に局在し易いので、この傾向は大きくなる。そしてこのように表層に共重合加水分解物(B)が偏在した状態で硬化被膜が形成されると、硬化被膜の表層には共重合加水分解物(B)に含有されているフッ素成分が局在することになり、フッ素成分の局在によって硬化被膜の表面の撥水・撥油性を高めることができ、硬化被膜の表面の防汚染性が向上する。

[0093] 低屈折率を形成するコーティング材組成物中に含有せしめる金属酸化物中空微粒子に代えて、または、金属酸化物中空微粒子に併用して、下記の多孔質粒子を用いることができる。

[0094] 多孔質粒子としてはシリカエアロゲル粒子、シリカ／アルミナエアロゲルなどの複合エアロゲル粒子、メラミンエアロゲルなどの有機エアロゲル粒子などを用いることがで

きる。

- [0095] 好ましい多孔質粒子の例としては、(a)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させた後に、溶媒を乾燥除去して得た多孔質粒子、および、(b)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子があげられる。これらの多孔質粒子は、単一種または二種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0096] アルキルシリケートを加水分解重合させた後に溶媒を乾燥除去して得られる多孔質粒子(a)は、例えば米国特許明細書第4402827号、同第4432956号公報および同第4610863号公報に記載されているように、アルキルシリケート(アルコキシシラン、シリコンアルコキシドとも称される)を溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解・重合反応させた後に、溶媒を乾燥除去して得られる。
- [0097] 乾燥方法としては、超臨界乾燥が好ましい。具体的には、加水分解・重合反応させて得られたシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状化合物を、アルコールまたは液化二酸化炭素などの溶媒(分散媒)中に分散させて、この溶媒の臨界点以上の超臨界状態で乾燥する。例えば、ゲル状化合物を液化二酸化炭素中に浸漬し、ゲル状化合物が予め含んでいた溶媒の全部または一部を、その溶媒よりも臨界点が低い液化二酸化炭素に置換し、この後、二酸化炭素の単独系、または二酸化炭素と溶媒との混合系の超臨界条件下で乾燥することによって、超臨界乾燥を行なうことができる。
- [0098] 上記のようにシリカエアロゲルを製造するに際して、特開平5-279011号公報および特開平7-138375号公報に開示されているように、アルキルシリケートの加水分解・重合反応によって上述のようにして得られたゲル状化合物を疎水化处理することによって、シリカエアロゲルに疎水性を付与することが好ましい。このように疎水性を付与した疎水性シリカエアロゲルは、湿気や水などが浸入し難くなり、シリカエアロゲルの屈折率、光透過性などの性能が劣化することを防ぐことができる。この疎水化处理の工程は、ゲル状化合物を超臨界乾燥する前、または超臨界乾燥中に行なうことができる。

- [0099] 疎水化処理は、ゲル状化合物の表面に存在するシラノール基の水酸基を疎水化処理剤の官能基と反応させ、シラノール基を疎水化処理剤の疎水基に置換させることによって行なう。疎水化処理を行なう方法としては、例えば、疎水化処理剤を溶媒に溶解させた疎水化処理液中にゲルを浸漬し、混合などによってゲル内に疎水化処理剤を浸透させた後、必要に応じて加熱して、疎水化反応を行なわせる方法がある。疎水化処理に用いる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、キシレン、トルエン、ベンゼン、N, N -ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルジシロキサンなどを挙げることができる。
- [0100] 溶媒は、疎水化処理剤が容易に溶解し、かつ、疎水化処理前のゲルが含有する溶媒と置換可能なものであればよく、これらに限定されるものではない。
- [0101] 疎水化処理の後の工程で超臨界乾燥を行なう場合、疎水化処理に使用する溶媒は、超臨界乾燥の容易な媒体（例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、液体二酸化炭素など）であるか、またはそれと置換可能なものが好ましい。疎水化処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。
- [0102] シリカエアロゲル粒子はシリカエアロゲルの乾燥バルクを粉砕することによって得ることができる。しかし、本発明のように被膜を反射防止被膜などとして形成する場合、後述のように硬化被膜の膜厚は100nm 程度に薄く形成されるものであり、シリカエアロゲル粒子はその粒子径を50nm 程度に形成することが必要になるが、バルクを粉砕して得る場合にはシリカエアロゲル粒子を粒径50nm 程度の微粒子に形成することは難しい。シリカエアロゲルの粒径が大きいと、硬化被膜を均一な膜厚で形成することや、硬化被膜の表面粗さを小さくすることが困難になる。
- [0103] 多孔質粒子の他の好ましいものは、アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子 (b) である。この場合には、次のようにし

て微粒子状のシリカエアロゲル粒子を調製するようにするのが好ましい。まず、アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して、加水分解・重合することによって、オルガノシリカゾルを調製する。この溶媒としては例えばメタノールなどのアルコール、加水分解重合触媒としては例えばアンモニアなどを用いることができる。次に、ゲル化が起こる前にオルガノシリカゾルを溶媒で希釈し、またはオルガノシリカゾルをpH 調整することによって、重合を停止させることによりシリカ重合粒子の成長を抑制し、オルガノシリカゾルを安定化させる。

[0104] 希釈によりオルガノシリカゾルを安定化させる方法としては、例えば、エタノール、2-プロパノール、アセトンなどの最初に調製したオルガノシリカゾルが容易に均一に溶解する溶媒を用い、少なくとも2 倍以上の希釈率になるように希釈する方法を挙げることができる。このとき、最初に調製したオルガノシリカゾルに含まれる溶媒がアルコールで、かつ希釈溶媒としてもアルコールを用いる場合、そのアルコールの種類に特に限定されないが、最初に調製したオルガノシリカゾルに含まれるアルコールよりも炭素数の多いアルコールを用いて希釈することが好ましい。これは、シリカゾルの含有するアルコール置換反応により、希釈とともに加水分解重合反応が抑制される効果が高いためである。

[0105] 一方、pH 調整によりオルガノシリカゾルを安定化させる方法としては、例えば、最初に調製したオルガノシリカゾルにおける加水分解重合触媒がアルカリの場合は酸を添加し、また加水分解触媒が酸の場合はアルカリを添加し、オルガノシリカゾルのpH を弱酸性に調整する方法を挙げることができる。この弱酸性とは、その調製に用いた溶媒の種類や水の量などにより適宜安定なpH を選択する必要があるが、おおよそpH3 ～4 が好ましい。例えば、加水分解重合触媒としてアンモニアを選定した場合のオルガノシリカゾルに対しては、硝酸や塩酸を添加することで、pH を3 ～4 にすることが好ましく、また加水分解重合触媒として硝酸を選定した場合のオルガノシリカゾルに対しては、アンモニアや炭酸水素ナトリウムなどの弱アルカリを添加することで、pH を3 ～4 にすることが好ましい。

[0106] オルガノシリカゾルを安定化させる方法は、上記のいずれかの方法を選択してもかまわないが、希釈とpH 調整を併用することはさらに有効である。またこれらの処理の

際にヘキサメチルジシラザンやトリメチルクロロシランに代表される有機シラン化合物を同時に添加して、シリカエアロゲル微粒子の疎水化処理を行なうことによっても、加水分解重合反応を一層抑制することができる。

- [0107] 次に、このオルガノシリカゾルを直接乾燥することによって、多孔質シリカエアロゲル微粒子を得ることができる。シリカエアロゲル微粒子は凝集平均粒子径が10～100 nmの範囲が好ましい。凝集粒径が100nmを超えるものと、上記のように硬化被膜の均一な膜厚を得ることや、表面粗さを小さくすることが困難になる。逆に凝集平均粒径が10nm未満であると、マトリクス形成材料と混合してコーティング材組成物を調製する際に、マトリクス形成材料がシリカエアロゲル粒子内に入り込んでしまい、乾燥した被膜ではシリカエアロゲル粒子は多孔質体ではなくなるおそれがある。
- [0108] 乾燥の具体的な方法は、オルガノシリカゾルを高圧容器内に充填し、シリカゾル中の溶媒を液化炭酸ガスにて置換した後に、32℃以上の温度、8MPa以上の圧力にし、その後に減圧するものであり、このようにオルガノシリカゾルを乾燥してシリカエアロゲル粒子を得ることができる。また、オルガノシリカゾルの重合成長を抑制する方法としては、上記の希釈法、pH調整法の他に、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシランに代表される有機シラン化合物を添加してシリカ粒子の重合反応を止める方法もあり、この方法の場合は、有機シラン化合物でシリカエアロゲル粒子を同時に疎水化できるので有利である。
- [0109] 本発明のように被膜を反射防止被膜などとして形成する場合、硬化被膜はクリア感を有する高い透明性(具体的には0.2%以下のヘーズに抑えることがより好ましい)を必要とする。このため、マトリクス形成材料にシリカエアロゲル粒子を添加してコーティング材組成物を調製するにあたって、シリカエアロゲル粒子はマトリクス形成材料に添加前に最初から溶剤に均一分散していることが好ましい。
- [0110] このようにするにあたっては、まず、アルキルシリケートをメタノールなどの溶媒、水、アンモニアなどのアルカリ性加水分解重合触媒とともに混合して、加水分解・重合することによって、オルガノシリカゾルを調製する。次に、上記と同様にして、ゲル化が起こる前にオルガノシリカゾルを溶媒で希釈し、またはオルガノシリカゾルをpH調整することによって、シリカ重合粒子の成長を抑制し、オルガノシリカゾルを安定化させる。

このように安定化させたオルガノシリカゾルをシリカエアロゲル分散液として用い、これをマトリクス形成材料に添加してコーティング材組成物を調製することができる。

[0111] 本発明において、低屈折率層の厚さは、10～1000nm、好ましくは30～500nmである。また、前述のように、低屈折率層は、少なくとも1層から構成されればよく、多層でもよい。

[0112] 本発明に用いる出射側偏光子用の保護フィルムは、入射角5度の波長430nm～700nmでの反射率の最大値が、通常1.4%以下であり、好ましくは1.3%以下である。入射角5度の波長550nmでの反射率が、通常0.7%以下であり、好ましくは0.6%以下である。入射角20度の波長430nm～700nmでの反射率の最大値は、通常1.5%以下であり、好ましくは1.4%以下である。入射角20度の波長550nmでの反射率が、通常0.9%以下、好ましくは0.8%以下である。各反射率が上記の範囲にあることにより、外部光の映りこみおよびギラツキがなく、視認性に優れた液晶表示装置とすることができる。反射率は、分光光度計(紫外可視近赤外分光光度計V-550、日本分光社製)を用いる。

[0113] また出射側偏光子用の保護フィルムは、スチールウール試験前後の反射率の変動が、通常10%以下、好ましくは8%以下である。反射率の変動が10%を超えると、画面のぼやけ、ギラツキが発生することがある。スチールウール試験は、スチールウール#0000に荷重0.025MPaをかけた状態で、出射側偏光子の保護フィルム表面を10回往復させ、試験前後の反射率の変化を測定することによって求める。反射率は、面内の任意の場所5箇所で5回測定し、それら測定値の算術平均値から算出する。スチールウール試験前後の反射率の変動は下記式で求めた。Rbはスチールウール試験前の反射率、Raはスチールウール試験後の反射率を表す。

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

[0114] 本発明の液晶表示装置は、出射側偏光子および入射側偏光子を除いて、少なくとも1枚の二軸性光学異方体および液晶セルを重ねた状態で、電圧無印加時に波長550nmの光が法線方向から入射したときのレターデーションを $R_0$ 、波長550nmの光が極角40度の方向から入射したときのレターデーションを $R_{40}$ を測定したときに、 $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$ の関係を満たし、好ましくは、 $|R_{40} - R_0| \leq 25\text{nm}$ であり、より好ま

しくは  $|R_{40} - R_0| \leq 15\text{nm}$  である。 $|R_{40} - R_0|$  が  $35\text{nm}$  を超えると、表示画面を斜め方向から見たとき、黒表示品位が悪くなり、コントラストが低下する。

[0115] なお、本発明においてレターデーション  $R_0$  は、図1に示すようにAの位置(法線方向)から波長  $550\text{nm}$  の光を入射した場合のレターデーションである。 $R_{40}$  は図1に示すように光学異方体の面内遅相軸(x)の方向から面内で  $45^\circ$  傾いた方向(すなわち進相軸(y)の方向に  $45^\circ$  傾いた方向)で、且つ法線から  $40^\circ$  傾いた方向(極角)であるBの位置から波長  $550\text{nm}$  の光を入射した場合のレターデーションである。

[0116] レターデーションは、高速分光エリプソメーター[J.A.Woolam社、M-2000U]を用いて、波長  $550\text{nm}$  の光を、AまたはBの位置から入射して測定した値である。

[0117] 本発明の好適な液晶表示装置は、出射側偏光子の透過軸または入射側偏光子の透過軸と、電圧無印加状態の液晶セルと少なくとも1枚の二軸性光学異方体とを重ねた物の遅相軸が略平行または略垂直である。略平行とは、角度を  $0 \sim 90^\circ$  で表示したとき、二つの軸のなす角度が  $0 \sim 3^\circ$ 、より好ましくは  $0 \sim 1^\circ$  であることを意味し、略垂直とは、二つの軸のなす角度が  $87 \sim 90^\circ$ 、より好ましくは  $89 \sim 90^\circ$  であることを意味する。電圧無印加状態の液晶セルと少なくとも1枚の二軸性光学異方体とを重ねた物とは、前記  $R_0$  および  $R_{40}$  を測定したときに用いたものと同じものである。出射側偏光子の透過軸または入射側偏光子の透過軸と、電圧無印加状態の液晶セルと少なくとも1枚の二軸性光学異方体とを重ねた物の遅相軸がなす角度が  $3^\circ$  を超え  $87^\circ$  未満であると、光が洩れて、黒表示品位が低下するおそれがある。前記電圧無印加状態の液晶セルと少なくとも1枚の二軸性光学異方体とを重ねた物の遅相軸の方向は  $R_0$  を測定したときに求めることができる。

[0118] 本発明の液晶表示装置において、少なくとも1枚の光学異方体および液晶セルを、出射側偏光子と入射側偏光子との間に有する配列であれば特に制限されない。

例えば、図2に示すように、入射側偏光子11、二軸性光学異方体12、液晶セル13、出射側偏光子14、低屈折率層15が、この順に重ねられている。図中の矢印は、偏光子については透過軸を、二軸性光学異方体については面内の遅相軸を表す。二軸性光学異方体の面内の遅相軸は、入射側偏光子の透過軸と平行の位置関係にある。

[0119] 2枚の光学異方体と液晶セルを用いる場合、入射側偏光子から出射側偏光子に向けて、光学異方体-液晶セル-光学異方体、光学異方体-光学異方体-液晶セルまたは液晶セル-光学異方体-光学異方体のいずれの配列とすることもできる。

図3はその一例を示すものである。図3に示すように、入射側偏光子1、光学異方体2、液晶セル3、光学異方体4、出射側偏光子5、低屈折率層6が、この順に重ねられている。光学異方体4の面内の遅相軸は、入射側偏光子の透過軸と平行の位置関係にあり、光学異方体2の面内の遅相軸は、出射側偏光子の透過軸と平行の位置関係にある。

[0120] 本発明の液晶表示装置においては、前記の出射側偏光子、入射側偏光子、二軸性光学異方体、液晶セル、および低屈折率層の他に、他のフィルムまたは層を設けてもよい、例えば、プリズムアレイシート、レンズアレイシート、光拡散板、導光板、拡散シート、輝度向上フィルムなどを適宜な位置に、1層または2層以上配置することができる。本発明の液晶表示装置においては、バックライトとして、冷陰極管、水銀平面ランプ、発光ダイオード、エレクトロルミネッセンスなどを用いることができる。

### 実施例

[0121] 本発明を、実施例について、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお部および%は特に断りのない限り重量基準である。

また、実施例および比較例において、測定および評価は下記の方法で行った。

[0122] (1) 厚さ

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

[0123] (2) 屈折率

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



## [0124] (3)レターデーション

温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ の条件下で、高速分光エリプソメーター[J. A. Woollam社、M-2000U]を用いて、波長550nmの光で、 $R_0$  および  $R_{40}$  を測定した。

## [0125] (4)視野角特性

ディスプレイを暗表示にして、目視により、正面方向と極角80度以内の斜め方向からの表示特性を観察した。

A: 良好かつ均質

B: 不良

## [0126] (5)反射率

温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ の条件下で、分光光度計[日本分光社製、紫外可視近赤外分光光度計、V-570]を用い、入射角5度で反射スペクトルを測定し、波長550nmにおける反射率を求めた。

## [0127] (6)低屈折率層およびハードコート層の屈折率

温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ の条件下で、高速分光エリプソメトリ[J. A. Woollam社製、M-2000U]を用い、入射角度をそれぞれ55、60、65度で測定した場合の、波長領域400~1000nmのスペクトルから算出した。

## [0128] (7)耐傷つき性

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

A: 傷が認められない

B: 傷が認められる

## [0129] (8)視認性

黒表示とさせた時のパネルを目視で観察し、下記3段階で評価した。

A: グレアや映りこみが見られない

AB: 僅かにグレアや映りこみが見られる

B: グレアや映りこみが見られる

## [0130] (9)広帯域性

液晶表示パネルを周囲明るさ100ルクスの環境に設置し、反射色を目視観察して、

下記2段階で評価した。

A:反射色が黒

B:反射色が青

[0131] (10)コントラスト

液晶表示パネルを周囲明るさ100ルクスの環境に設置し、暗表示の時と明表示の時の正面から5度の位置における輝度を色彩輝度計(トプコン社製、色彩輝度計BM-7)を用いて測定した。そして、明表示の輝度と暗表示の輝度の比(=明表示の輝度/暗表示の輝度)を計算し、これをコントラスト(CR)とした。コントラスト(CR)が大きいほど、視認性に優れると判断した。

[0132] (11)重量分子量

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、測定機として東ソー(株)のHLC8020を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定した。

[0133] (製造例1)原反フィルムの作製

ノルボルネン系重合体(商品名:ZEONOR 1420R、日本ゼオン社製、ガラス転移温度:136℃、飽和吸水率:0.01重量%未満)のペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて110℃で4時間乾燥した。そしてリーフディスク形状のポリマーフィルター(ろ過精度30 $\mu$ m)が設置され、ダイリップの先端部がクロムめっきされた平均表面粗さRa=0.04 $\mu$ mのリップ幅650mmのコートハンガータイプのTダイを有する単軸押出機を用いて、前記ペレットを260℃で熔融押出して厚み200 $\mu$ m、幅600mmの原反フィルムを得た。

[0134] (製造例2)光学異方体1の作製

製造例1で得られた原反フィルムを同時二軸延伸機を使用して、オープン温度(予熱温度、延伸温度、熱固定温度)138℃、フィルム繰り出し速度1m/分、チャックの移動精度 $\pm 1\%$ 以内、縦延伸倍率1.41倍、横延伸倍率1.41倍で同時二軸延伸を行い、厚み100 $\mu$ mの光学異方体1を得た。得られた光学異方体1の主屈折率は、 $n_x = 1.53068$ 、 $n_y = 1.53018$ 、 $n_z = 1.52913$ であった。

[0135] (製造例3)光学異方体2の作製

製造例2において、オープン温度を134℃にした他は、製造例2と同様の操作を行

うことにより、厚み $100\mu\text{m}$ の光学異方体2を得た。得られた光学異方体2の主屈折率は、 $n_x = 1.53108$ 、 $n_y = 1.53038$ 、 $n_z = 1.52853$ であった。

[0136] (製造例4)ハードコート層形成用組成物H1の調製

六官能ウレタンアクリレートオリゴマー(商品名: NKオリゴ U-6HA、新中村化学社製)30部、ブチルアクリレート40部、イソボロニルメタクリレート(商品名: NKエステルI B、新中村化学社製)30部、2, 2-ジフェニルエタン-1-オン10部をホモジナイザーで混合し、五酸化アンチモン微粒子の40%メチルイソブチルケトン溶液(平均粒子径 $20\text{nm}$ : 水酸基がパイロクロア構造の表面に現われているアンチモン原子に1つの割合で結合している。)を、五酸化アンチモン微粒子の重量がハードコート層形成用組成物全固形分の50%占める割合で混合して、ハードコート層形成用組成物H1を調製した。

[0137] (製造例5)低屈折率層形成用組成物L1の調製

テトラエトキシシラン $166.4$ 部にメタノール $392.6$ 部を加え、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   $11.7$ 部、更に $0.005\text{N}$ の塩酸水溶液 $29.3$ 部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}] = 0.5$ )を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を $25^\circ\text{C}$ 恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を $830$ に調整したフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)をマトリクス形成材料として得た(縮合化合物換算固形分 $10\%$ )。

[0138] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分 $20$ 重量%、平均一次粒子径約 $60\text{nm}$ 、外殻厚み約 $10\text{nm}$ 、触媒化成工業製)を用い、これをフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)に加え、中空シリカ微粒子/共重合加水分解物(B)(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が $50/50$ となるように配合し、その後、全固形分が $1\%$ になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の $5\%$ が酢酸ブチル、全量中の $2\%$ がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分 $1\%$ になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と共重合加水分解物(B)(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が $2$ 重量%になるように添加することによって、低屈折

率層形成用組成物L1を調製した。

[0139] (製造例6) 低屈折率層形成用組成物L2の調製

テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に0.005Nの塩酸水溶液36部( $\text{H}_2\text{O}$  / 「OR」 = 0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物(A)をマトリクス形成材料として得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0140] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/加水分解物(A)(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が60/40となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 250$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と加水分解物(A)(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L2を調製した。

[0141] (製造例7) 低屈折率層形成用組成物L3の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール493.1部を加え、更に0.005Nの塩酸水溶液30.1部( $\text{H}_2\text{O}$  / 「OR」 = 0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物(A)成分を得た。次に(C)成分として、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.4部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、マトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0142] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用

い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子／マトリクス形成材料(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が40／60となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA／酢酸ブチル／ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L3を調製した。

[0143] (製造例8)低屈折率層形成用組成物L4の調製

テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に0.005Nの塩酸水溶液36部( $\text{H}_2\text{O}$ ／ $\text{OR}$ ＝0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を780に調整したシリコーン加水分解物(A)をマトリクス形成材料として得た。次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子／シリコーン加水分解物(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50／50となるように配合し、さらに25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を980に調整した再加水分解物を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0144] 一方、テトラエトキシシラン104部にメタノール439.8部を加え、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  36.6部、更に0.005Nの塩酸水溶液19.6部( $\text{H}_2\text{O}$ ／ $\text{OR}$ ＝0.5)を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したフッ素／シリコーン共重合加水分解(B)を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0145] そして再加水分解物(中空シリカ微粒子を含む)と共重合加水分解物(B)を、再加水分解物／共重合加水分解物(B)が固形分基準で80／20となるように配合し、そ

の後、全固形分が1%になるようにIPA／酢酸ブチル／ブチルセロソルブ混合液（希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液）で希釈し、低屈折率層形成用組成物L4を調製した。

[0146] (製造例9) 低屈折率層形成用組成物L5の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール493.1部を加え、更に0.005Nの塩酸水溶液30.1部（ $\text{H}_2\text{O}$ ／ $\text{OR}$ ＝0.5）を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整したシリコーン加水分解物（A）成分を得た。次に（C）成分として、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.4部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、マトリクス形成材料を得た（縮合化合物換算固形分10%）。

[0147] 一方、テトラメトキシシラン、メタノール、水、28%アンモニア水を、それぞれ質量部で470:812:248:6の割合で混合した溶液を調製し、この溶液を1分攪拌した後、溶液にヘキサメチルジシラザンを溶液100重量部に対して20重量部添加攪拌し、さらにIPAで2倍に希釈することによって、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させ、多孔質シリカ粒子（平均粒子径:50nm）が分散されたオルガノシリカゾルを作製した。

[0148] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA（イソプロパノール）分散ゾル（固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製）を用い、これをシリコーン加水分解物（A）に加え、中空シリカ微粒子／多孔質粒子／マトリクス形成材料（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が30／10／60となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA／酢酸ブチル／ブチルセロソルブ混合液（希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液）で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール（ $n \approx 250$ ）を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料（縮合化合物換算）の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L5を調製した。

## [0149] (製造例10)低屈折率層形成用組成物L6の調製

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

[0150] 一方、テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水126部および0.01Nの塩酸水溶液18部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]=2.0$ )を混合し、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を60℃恒温槽中で20時間攪拌して、重量平均分子量を8000に調整することにより、シリコーン完全加水分解物を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

[0151] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをフッ素/シリコーン共重合加水分解物(B)に加え、中空シリカ微粒子/共重合加水分解物(B)/シリコーン完全加水分解物(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が50/40/10となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子と共重合加水分解物(B)、およびシリコーン完全加水分解物(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が4重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L6を調製した。

## [0152] (製造例11)低屈折率層形成用組成物L7の調製

テトラエトキシシラン166.4部にメタノール493.1部を加え、更に0.005Nの塩酸水溶液30.1部( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]=0.5$ )を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量

を800に調整したシリコーン加水分解物(A)成分を得た。次に(C)成分として、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.4部を加え、この混合液を25℃恒温槽中で1時間攪拌して、重量平均分子量を950に調整したマトリクス形成材料を得た(縮合化合物換算固形分10%)。

- [0153] 次に、中空シリカ微粒子として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20重量%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約10nm、触媒化成工業製)を用い、これをシリコーン加水分解物(A)に加え、中空シリカ微粒子/共重合加水分解(B)(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が30/70となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにIPA/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ混合液(希釈後の溶液の全量中の5%が酢酸ブチル、全量中の2%がブチルセロソルブなるように、あらかじめ混合された溶液)で希釈し、さらにジメチルシリコーンジオール( $n \approx 40$ )を酢酸エチルで固形分1%になるように希釈した溶液を、中空シリカ微粒子とマトリクス形成材料(縮合化合物換算)の固形分の和に対して、ジメチルシリコーンジオールの固形分が2重量%になるように添加することによって、低屈折率層形成用組成物L7を調製した。

- [0154] (製造例12)偏光子の作製

厚さ75  $\mu\text{m}$ のPVAフィルム(クラレ社製、ビニロン#7500)をチャックに装着しヨウ素0.2g/l、ヨウ化カリウム60g/lからなる水溶液中に30℃にて240秒間浸漬した。次いでホウ酸70g/l、ヨウ化カリウム30g/lの組成の水溶液中で6.0倍に一軸延伸し5分間ホウ酸処理を行った。最後に室温で24時間乾燥することにより、平均厚さ30  $\mu\text{m}$ で、偏光度99.993%の偏光子を得た。

- [0155] (製造例13)偏光子Pの作製

コニカミノルタ社製トリアセチルセルロースフィルム(KC8UX2M)の一方の面に、1.5規定水酸化カリウムのイソプロピルアルコール溶液を25ml/m<sup>2</sup>塗布し、25℃で5秒間乾燥した。流水で10秒洗浄し、25℃の空気を吹き付けることでフィルムの表面を乾燥した。このようにしてトリアセチルセルロースフィルム的一方の表面のみをケン化した。ケン化処理したフィルム表面が製造例12で得られた偏光子の片面に重なる様にして、ポリビニルアルコール系接着剤を用いてロールトゥロール法により貼りあわ



せて、偏光子の入射側面にトリアセチルセルロースフィルムを積層させ、偏光子Pを得た。

[0156] (製造例14)低屈折率層付偏光板(TAC基材)の作製

コニカミノルタ社製トリアセチルセルロースフィルム(KC8UX2M)の一方の面に、1.5規定水酸化カリウムのイソプロピルアルコール溶液を $25\text{ml}/\text{m}^2$ 塗布し、 $25^\circ\text{C}$ で5秒間乾燥した。流水で10秒洗浄し、 $25^\circ\text{C}$ の空気を吹き付けることでフィルムの表面を乾燥した。このようにしてトリアセチルセルロースフィルムの一方の表面のみをケン化した。

[0157] もう一方の面に、高周波発信機(春日電機社製 高周波電源AGI-024)を用いてコロナ放電処理を出力0.8KWにて行い、表面張力が $0.055\text{N}/\text{m}$ の両面処理基材フィルムを得た。

[0158] 次に、製造例4で得られたハードコート層形成用組成物H1を、前記基材フィルムのコロナ放電処理をした面に、ダイコーターを用いて塗工し、 $80^\circ\text{C}$ の乾燥炉の中で5分間乾燥させて被膜を得た。その後、紫外線を照射(積算照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}_2$ )して、厚み $5\mu\text{m}$ のハードコート層を積層した、積層フィルム1Aを得た。ハードコート層の屈折率は1.62、鉛筆硬度は2Hであった。

[0159] 上記積層フィルム1Aのハードコート層側に、製造例5で得られた低屈折率層形成用組成物L1を、ワイヤーバーコーターにより塗工し、1時間放置して乾燥させ、得られた被膜を $120^\circ\text{C}$ で10分間、酸素雰囲気下で熱処理し、厚み100nmの低屈折率層を積層した低屈折率層付基材(TAC基材)を得た。得られた低屈折率層付基材(TAC基材)のケン化処理した表面が製造例12で得られた偏光子の片面に重なる様にして、ポリビニルアルコール系接着剤を用いてロールトゥロール法により貼り合わせて、低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aを得た。

[0160] (製造例15)低屈折率層付偏光板(COP基材)の作成

製造例1で得られた原反フィルムの両面に、高周波発信機(春日電機社製 高周波電源AGI-024)を用いてコロナ放電処理を出力0.8KWにて行い、表面張力が $0.072\text{N}/\text{m}$ の基材フィルムを得た。

- [0161] 次に、製造例4で得られたハードコート層形成用組成物H1を前記基材フィルムの一面に、ダイコーターを用いて塗工し、80℃の乾燥炉の中で5分間乾燥させて被膜を得た。その後、紫外線を照射(積算照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}_2$ )して、厚み $5\mu\text{m}$ のハードコート層を積層した、積層フィルム1Bを得た。ハードコート層の屈折率は1.62、鉛筆硬度はHであった。
- [0162] 上記積層フィルム1Bのハードコート層側に、製造例7で得られた低屈折率層形成用組成物L3を、ワイヤーバーコーターにより塗工し、1時間放置して乾燥させ、得られた被膜を120℃で10分間、酸素雰囲気下で熱処理し、厚み100nmの低屈折率層を積層した、低屈折率層付基材(COP基材)を得た。得られた低屈折率層付基材(COP基材)の低屈折率層が積層されていない側の表面が製造例12で得られた偏光子の片面に重なる様にして、アクリル系接着剤を用いてロールトゥロール法により貼り合わせて、低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Cを得た。
- [0163] (実施例1)液晶表示装置1の作成
- 製造例2で得られた光学異方体1(光学異方体1aと称す)、VAモードの液晶セル(厚さ $2.74\mu\text{m}$ 、誘電異方性が正、波長550nmでの複屈折差 $\Delta n=0.09884$ 、プレチルト角90度)および、もう一枚の光学異方体1(光学異方体1bと称す)を、光学異方体1aの遅相軸と、光学異方体1bの遅相軸とが垂直になるように、この順に積層して、光学積層体1を作製した。
- [0164] 得られた光学積層体1の波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーション $R_0$ は2nmであり、波長550nmの光が極角40度で入射したときのレターデーション $R_{40}$ は、13nmであった。 $|R_{40}-R_0|$ は、11nmであった。
- 次いで、製造例13で得られた偏光子Pを、偏光子Pの吸収軸と光学異方体1aの遅相軸とが垂直になり且つ保護フィルムが積層されていない面が光学異方体1aと接するように、光学積層体1と積層した。
- [0165] さらに製造例14で得られた低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aを、光学異方体1bの遅相軸と低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの吸収軸とが垂直になり、且つ低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの低屈折率層が積層されていない面が光学異方体1bと接するように、積光学層体1と積層して、液晶表示装置1を作製した。

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

[0166] (実施例2) 液晶表示装置2の作成

製造例14において、低屈折率層形成用組成物L1に換えて、製造例6で得られた低屈折率層形成用組成物L2を用いた他は、製造例14と同じ方法で低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Bを得た。

ついで実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aに換えて、この低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Bを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装置2を得た。作製した液晶表示装置2の評価結果を表1に示す。

[0167] (実施例3) 液晶表示装置3の作成

実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aに換えて、製造例15で得られた低屈折率層付偏光板(COP基材)2Cを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装置3を得た。作製した液晶表示装置3の評価結果を表1に示す。

[0168] (実施例4) 液晶表示装置4の作成

製造例14において、低屈折率層形成用組成物L1に換えて、製造例8で得られた低屈折率層形成用組成物L4を用いた他は、製造例14と同じ方法で低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Dを得た。

ついで実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aに換えて、この低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Dを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装置4を得た。

作製した液晶表示装置4の評価結果を表1に示す。

[0169] (実施例5) 液晶表示装置5の作成

製造例14において、低屈折率層形成用組成物L1に換えて、製造例9で得られた低屈折率層形成用組成物L5を用いた他は、製造例14と同じ方法で低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Eを得た。

ついで実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aに換えて、この低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Eを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装

置5を得た。

作製した液晶表示装置5の評価結果を表1に示す。

[0170] (実施例6) 液晶表示装置6の作成

製造例14において、低屈折率層形成用組成物L1に換えて、製造例10で得られた低屈折率層形成用組成物L6を用いた他は、製造例14と同じ方法で低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Fを得た。

ついで実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aに換えて、この低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Fを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装置6を得た。

作製した液晶表示装置6の評価結果を表1に示す。

[0171] (実施例7) 液晶表示装置7の作製

光学異方体1bの代わりに厚さ80  $\mu$  mのトリアセチルセルローズフィルム( $n_x=1.48020$ ,  $n_y=1.48014$ ,  $n_z=1.47967$ )を用い、光学異方体1aの代わりに製造例3で得られた光学異方体2を用いた他は、実施例1と同様の方法で光学積層体2を作製した。

[0172] 得られた光学積層体2の波長550nmの光が垂直入射したときのレターデーション $R_0$ は65nmであり、波長550nmの光が極角40度で入射したときのレターデーション $R_{40}$ は、49nmであった。 $|R_{40}-R_0|$ は、16nmであった。

次いで、製造例13で得られた偏光子Pを、偏光子Pの吸収軸と光学異方体2の遅相軸とが垂直になり且つ保護フィルムが積層されていない面が光学異方体2と接するように、光学積層体2と積層した。

[0173] さらに製造例14で得られた低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aを、トリアセチルセルローズフィルムの遅相軸と低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの吸収軸とが垂直になり、且つ低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの低屈折率層が積層されていない面がトリアセチルセルローズフィルムと接するように、光学積層体2と積層して、液晶表示装置7を作製した。

作製した液晶表示装置7の評価結果を表1に示す。

[0174] (実施例8) 液晶表示装置8の作製

実施例7で得られた光学積層体2と、製造例13で得られた偏光子Pを、偏光子Pの吸収軸と光学異方体2の遅相軸とが垂直になり、且つ保護フィルムが積層されていない面が光学異方体2と接するように積層した。

さらに光学積層体2と、製造例15で得られた低屈折率層付偏光板(COP基材)2Cを、トリアセチルセルロースフィルムの遅相軸と低屈折率層付偏光板(COP基材)2Cの吸収軸とが垂直になり、且つ低屈折率層付偏光板(COP基材)2Cの低屈折率層が積層されていない面がトリアセチルセルロースフィルムと接するように積層して、液晶表示装置8を作製した。

作製した液晶表示装置8の評価結果を表1に示す。

[0175] (比較例1) 液晶表示装置9の作製

光学異方体1aおよび1bの代わりに、厚さ $80\mu\text{m}$ のトリアセチルセルロースフィルム( $n_x=1.48020$ ,  $n_y=1.48014$ ,  $n_z=1.47967$ )を1枚ずつ用いた他は、実施例1と同様の方法で光学積層体3を作製した。

得られた光学積層体3の波長 $550\text{nm}$ の光が垂直入射したときのレターデーション $R_0$ は $3\text{nm}$ であり、波長 $550\text{nm}$ の光が極角 $40$ 度で入射したときのレターデーション $R_{40}$ は、 $41\text{nm}$ であった。 $|R_{40}-R_0|$ は、 $38\text{nm}$ であった。

次いで、光学積層体3と、製造例13で得られた偏光子Pを、偏光子Pの吸収軸とトリアセチルセルロースフィルムの遅相軸とが垂直になり且つ保護フィルムが積層されていない面がトリアセチルセルロースフィルムと接するように積層した。

[0176] さらに光学積層体2と、製造例14で得られた低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aを、トリアセチルセルロースフィルムの遅相軸と低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの吸収軸とが垂直になり、且つ低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの低屈折率層が積層されていない面がトリアセチルセルロースフィルムと接するように積層して、液晶表示装置9を作製した。

作製した液晶表示装置9の評価結果を表1に示す。

[0177] (比較例2) 液晶表示装置10の作製

実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aの代わりに、製造例14で得られた積層フィルム1Aを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装置10を

得た。作製した液晶表示装置10の評価結果を表1に示す。

[0178] (比較例3)液晶表示装置11の作製

製造例14において、低屈折率層形成用組成物L1に換えて、製造例11で得られた低屈折率層形成用組成物L7を用いた他は、製造例14と同じ方法で低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Gを得た。

ついで実施例1において低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Aに換えて、この低屈折率層付偏光板(TAC基材)2Gを用いた他は実施例1と同様の方法で液晶表示装置11を得た。作製した液晶表示装置11の評価結果を表1に示す

[0179] [表1]

|                   | 実施例1       | 実施例2       | 実施例3       | 実施例4       | 実施例5       | 実施例6       | 実施例7         | 実施例8         | 比較例1    | 比較例2       | 比較例3       |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|--------------|---------|------------|------------|
| 光学異方体             | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>+TAC | 二軸延伸<br>+TAC | TAC二枚   | 二軸延伸<br>二枚 | 二軸延伸<br>二枚 |
| [R40-R0]          | 11         | 11         | 11         | 11         | 11         | 11         | 16           | 16           | 38      | 11         | 11         |
| ハードコート層形成用組成物     | H1         | H1         | H1         | H1         | H1         | H1         | H1           | H1           | H1      | H1         | H1         |
| ハードコート層の屈折率       | 1.62       | 1.62       | 1.62       | 1.62       | 1.62       | 1.62       | 1.62         | 1.62         | 1.62    | 1.62       | 1.62       |
| 低屈折率層形成用組成物       | L1         | L2         | L3         | L4         | L5         | L6         | L1           | L5           | L1      | —          | L7         |
| 低屈折率層の屈折率         | 1.35       | 1.34       | 1.37       | 1.36       | 1.36       | 1.33       | 1.35         | 1.36         | 1.33    | —          | 1.40       |
| 視野角特性             | A          | A          | A          | A          | A          | A          | A            | A            | B       | A          | A          |
| コントラスト            | 370        | 380        | 320        | 350        | 350        | 400        | 280          | 300          | 200     | 150        | 250        |
| 反射率               | 0.6        | 0.5        | 0.6        | 0.6        | 0.6        | 0.4        | 0.6          | 0.6          | 0.6     | 5          | 1.3        |
| 広帯域性              | A          | A          | A          | A          | A          | A          | A            | A            | A       | —          | B          |
| 視認性               | A          | A          | A          | A          | A          | A          | A            | A            | A       | B          | AB         |
| 耐傷性               | A          | A          | A          | A          | A          | A          | A            | A            | A       | B          | A          |
| 積層フィルム(基材+HC)     | 1A(14)     | 1A(14)     | 1B(15)     | 1A(14)     | 1A(14)     | 1A(14)     | 1A(14)       | 1B(15)       | 1A(14)  | 1A(14)     | 1A(14)     |
| 低屈折率層付偏光板(基材+HC+) | 2A(14)     | 2B         | 2C(15)     | 2D         | 2E         | 2F         | 2A(14)       | 2C(15)       | 2A(14)  | —          | 2F         |
| 低屈折率層形成用組成物       | L1(5)      | L2(6)      | L3(7)      | L4(8)      | L5(9)      | L6(10)     | L1(5)        | L3(7)        | L1(5)   | —          | L7(11)     |
| ハードコート層形成用組成物     | H1(4)      | H1(4)      | H1(4)      | H1(4)      | H1(4)      | H1(4)      | H1(4)        | H1(4)        | H1(4)   | H1(4)      | H1(4)      |
| フィルム(TACorZNR)    | TAC        | TAC        | COP(1)     | TAC        | TAC        | TAC        | TAC          | COP(1)       | TAC     | TAC        | TAC        |
| PVA               | PVA(12)    | PVA(12)    | PVA(12)    | PVA(12)    | PVA(12)    | PVA(12)    | PVA(12)      | PVA(12)      | PVA(12) | PVA(12)    | PVA(12)    |
| 光学異方体(位相差フィルム)    | 1b         | 1b         | 1b         | 1b         | 1b         | 1b         | TAC          | TAC          | TAC     | 1b         | 1b         |
| 液晶セル              | VA         | VA         | VA         | VA         | VA         | VA         | VA           | VA           | VA      | VA         | VA         |
| 光学異方体(位相差フィルム)    | 1a         | 1a         | 1a         | 1a         | 1a         | 1a         | 2            | 2            | TAC     | 1a         | 1a         |
| PVA               | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)       | P*(13)       | P*(13)  | P*(13)     | P*(13)     |
| TAC               | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)     | P*(13)       | P*(13)       | P*(13)  | P*(13)     | P*(13)     |

注：括弧内の数値は初出の製造例番号 P\*：偏光子P

[0180] 表1に見られるように、実施例1～8の液晶表示装置は、視認性において、グレアや映りこみが見られず、反射率が低く、反射色が黒であり、耐傷つき性が良好である。これに対して、比較例1～3の液晶表示装置は、視認性において、グレアや映りこみが見られ、反射率が高く、反射色が青であり、耐傷つき性が不良である。

これらの結果から、出射側偏光子と入射側偏光子の間に二軸性光学異方体とVAモード液晶セルを有し、 $n_x > n_y > n_z$  の関係を満たし、光学異方体と液晶セルとを重ねた物において  $|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$  の関係を満たし、出射側偏光子の観察側に、エアロゲルから構成される屈折率が1.37以下の低屈折率層を有する液晶表示装置は、正面から見た場合も、極角80度以内の斜めの方向から見た場合も、表示画面は良好かつ均質であることが判る。

- [0181] 本発明の実施例とは対照的に、 $|R_{40} - R_0|$  が38である比較例1の液晶表示装置は、正面から見た場合の表示画面は良好であるが、方位角45度の斜め方向から見た場合は、黒表示品位が悪く、コントラスト(CR)が低い。また、出射側偏光子と入射側偏光子の間に二軸性の光学異方体フィルムと液晶セルを有し、 $|R_{40} - R_0| \leq 35$  の関係を満たしていても、低屈折率層が設けられていない比較例2や、低屈折率層の屈折率が1.40である比較例3の液晶表示装置は、視野角変化に伴う表示品位の低下は抑えられるものの、反射率が高く画面がざらつく、映り込みが見られるなど表示品位が悪い。

#### 産業上の利用可能性

- [0182] 本発明の液晶表示装置は、視野角が広く、映りこみが無く、耐傷つき性に優れ、どの方向から見ても黒表示品位が良好であり、均質で高いコントラストを有するという特性を有するため、液晶表示装置として広く利用できるが、特に、大画面のフラットパネルディスプレイなどとして、好適である。



## 請求の範囲

- [1] 出射側偏光子を含む出射側偏光板と、入射側偏光子の透過軸と略垂直の位置関係にある透過軸を含む入射側偏光板との間に、少なくとも1枚の二軸性光学異方体および液晶セルを有するパーティカルアライメント(VA)モードの液晶表示装置であって、

二軸性光学異方体全体の面内の主屈折率を $n_x$  および $n_y$ 、厚さ方向の主屈折率を $n_z$ としたとき、二軸性光学異方体全体が、

$$n_x > n_y > n_z$$

を満たし、

出射側偏光子より観察側に、エアロゲルを含んでなる屈折率が1.37以下の低屈折率層を有し、

全ての二軸性光学異方体および液晶セルを重ねた状態で、電圧無印加時に波長550nmの光が法線方向から入射したときのレターデーションを $R_0$ 、波長550nmの光が極角40度の方向から入射したときのレターデーションを $R_{40}$ を測定したときに、

$$|R_{40} - R_0| \leq 35\text{nm}$$

の関係を満たすことを特徴とする液晶表示装置。

- [2] 低屈折率層が、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(C)の加水分解性オルガノシランと、を含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置。

(A)一般式(1):



(式(1)において、Xは加水分解性基である)

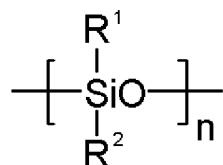
で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

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

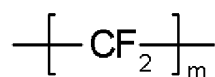
- [3] 加水分解性オルガノシラン(C)の撥水基が、下記式(2)または下記式(3)で示されるものである請求項2に記載の液晶表示装置。

一般式(2):



(式(2)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はアルキル基、 $n$ は2～200の整数である)

一般式(3):



(式(3)において $m$ は2～20の整数である)

- [4] 低屈折率層が、外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子と、下記(A)の加水分解物と下記(B)の共重合加水分解物の少なくとも一方と、下記(D)のシリコーンジオールとを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1に記載の液晶表示装置。

(A)一般式(1):



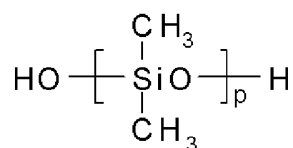
(式(1)において、 $\text{X}$ は加水分解性基である)

で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物

(B)式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物

(D)下記一般式(4)で表わされるジメチル型のシリコーンジオール

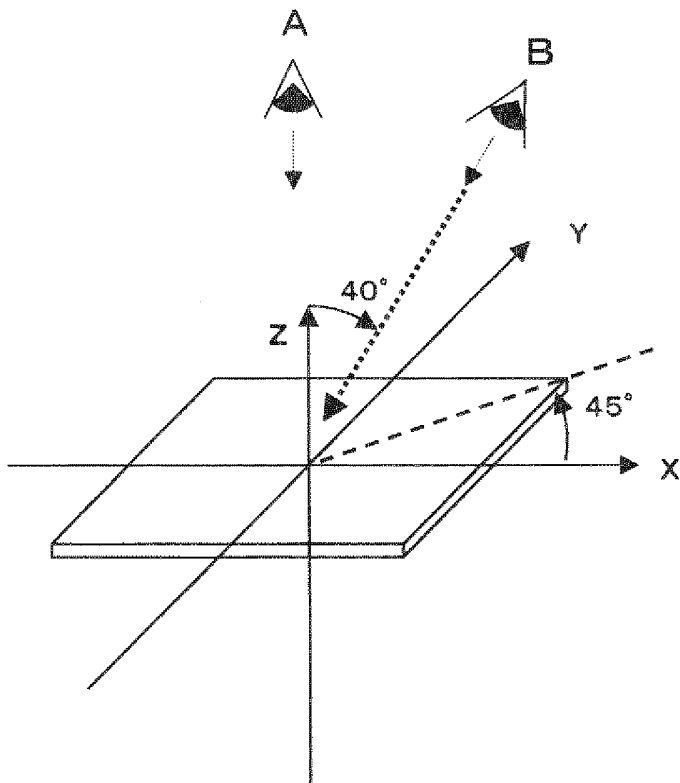
一般式(4):



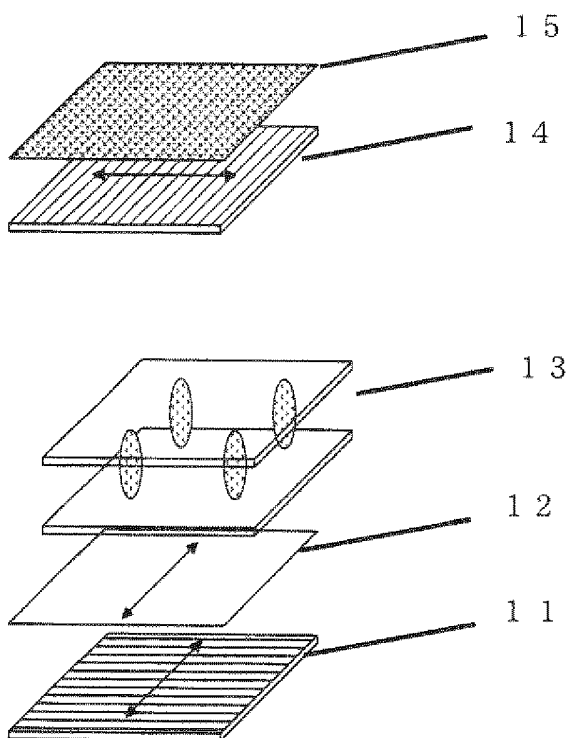
(式(4)において、 $p$ は正の整数である)

- [5] シリコンジオール(D)を表す式(4)中のnは20～100の整数である請求項4に記載の液晶表示装置。
- [6] 低屈折率層が、下記(A)の加水分解物と外殻が金属酸化物で形成された中空微粒子とを混合した状態で下記(A)の加水分解物を加水分解した再加水分解物と、下記(B)の共重合加水分解物とを含有してなるコーティング材組成物の硬化被膜である請求項1に記載の液晶表示装置。
- (A) 一般式(1):
- $$\text{SiX}_4$$
- (式(1)において、Xは加水分解性基である)で表わされる加水分解性オルガノシランを加水分解して得られる加水分解物
- (B) 式(1)の加水分解性オルガノシランと、フッ素置換アルキル基を有する加水分解性オルガノシランとの共重合加水分解物
- [7] 低屈折率層を形成するコーティング材組成物に、さらに、(a)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合し、次いで、溶媒を乾燥除去して得た多孔質粒子、および／または、(b)アルキルシリケートを溶媒、水、加水分解重合触媒とともに混合して加水分解重合させ、ゲル化前に重合を停止させることにより安定化させたオルガノシリカゾルから乾燥により溶媒を除去して得た、凝集平均粒子径が10nm以上100nm以下である多孔質粒子を含む請求項2または請求項4に記載の液晶表示装置。
- [8] 上記(A)の加水分解物が、式(1)の加水分解性オルガノシランをモル比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{X}]$ が1.0～5.0となる量の水の存在下、かつ酸触媒の存在下で加水分解して得られた、重量平均分子量が2000以上である部分加水分解物または完全加水分解物を含有する請求項2、請求項4または請求項6に記載の液晶表示装置。
- [9] 出射側偏光子の透過軸または入射側偏光子の透過軸と、電圧無印加状態の液晶セルと全ての二軸性光学異方体とを重ねた物全体の遅相軸が略平行または略垂直である請求項1に記載の液晶表示装置。

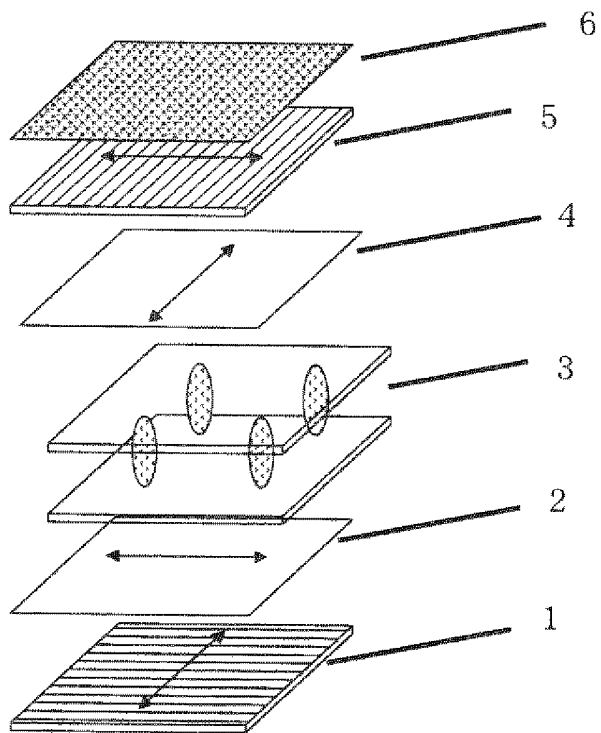
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023502

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**G02F1/13363**(2006.01), **G02B1/11**(2006.01), **G02F1/1335**(2006.01), **G02B5/30**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**G02F1/13363**(2006.01), **G02B1/11**(2006.01), **G02F1/1335**(2006.01), **G02B5/30**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 2004-258267 A (Matsushita Electric Works, Ltd.),<br>16 September, 2004 (16.09.04),<br>Claims 1, 4; Par. Nos. [0046], [0060], [0074]<br>to [0076], [0081], [0085] to [0101], [0109]<br>to [0110], [0120]<br>(Family: none) | 1-3, 7-9<br>4-6       |
| Y<br>A    | JP 2002-71954 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>12 March, 2002 (12.03.02),<br>Claims 9 to 12; Par. Nos. [0041] to [0042],<br>[0057] to [0065]<br>(Family: none)                                                              | 1-3, 7-9<br>4-6       |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 March, 2006 (17.03.06)

Date of mailing of the international search report  
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023502

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 2004-258613 A (Nitto Denko Corp.),<br>16 September, 2004 (16.09.04),<br>Par. No. [0102]; Fig. 3<br>& WO 2004-070440 A1                                                                                        | 1-3, 7-9<br>4-6       |
| Y<br>A    | JP 57-209817 A (Jerzy W. Zarzycki),<br>23 December, 1982 (23.12.82),<br>Claims 1 to 2; page 4, upper right column,<br>line 18 to lower left column, line 1<br>& US 4432956 A1 & EP 0067741 A2<br>& FR 2507171 A1 | 7<br>4-6              |
| A         | JP 5-273410 A (Nippon Paint Co., Ltd.),<br>22 October, 1993 (22.10.93),<br>Claim 1; Par. Nos. [0001], [0018]<br>& US 5391442 A1 & EP 0552035 A1<br>& CA 2087110 A1 & KR 0268289 B                                | 4-5                   |
| A         | JP 2004-264327 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>24 September, 2004 (24.09.04),<br>Par. Nos. [0001] to [0002], [0034] to [0042],<br>[0058] to [0059]<br>& WO 2004-066001 A1                                      | 6                     |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/13363(2006.01), G02B1/11(2006.01), G02F1/1335(2006.01), G02B5/30(2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/13363(2006.01), G02B1/11(2006.01), G02F1/1335(2006.01), G02B5/30(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2006年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2006年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2006年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                         | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | JP 2004-258267 A (松下電工株式会社)                                                               | 1-3,             |
|                 | 2004.09.16,                                                                               | 7-9              |
| A               | 請求項1, 4、段落【0046】、【0060】、【0074】-【0076】、【0081】、【0085】-【0101】、【0109】-【0110】、【0120】 (ファミリーなし) | 4-6              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.2006

国際調査報告の発送日

04.04.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

右田 昌士

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3293



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                |                  |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                              | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 2 0 0 2 - 7 1 9 5 4 A (富士写真フイルム株式会社)<br>2 0 0 2 . 0 3 . 1 2                                                                                                 | 1 - 3 ,<br>7 - 9 |
| A                     | 請求項 9 - 1 2、段落【0 0 4 1】 - 【0 0 4 2】、【0 0 5 7】 -<br>【0 0 6 5】 (ファミリーなし)                                                                                         | 4 - 6            |
| Y                     | JP 2 0 0 4 - 2 5 8 6 1 3 A (日東電工株式会社)<br>2 0 0 4 . 0 9 . 1 6、段落【0 1 0 2】、図 3                                                                                   | 1 - 3 ,<br>7 - 9 |
| A                     | & WO 2004-070440 A1                                                                                                                                            | 4 - 6            |
| Y                     | JP 5 7 - 2 0 9 8 1 7 A<br>(ジェルジイ・ウオイチエク・ザルジツキー)                                                                                                                | 7                |
| A                     | 1 9 8 2 . 1 2 . 2 3<br>特許請求の範囲 1 - 2、第 4 頁右上欄第 1 8 行 - 左下欄第 1 行<br>& US 4432956 A1 & EP 0067741 A2 & FR 2507171 A1                                             | 4 - 6            |
| A                     | JP 5 - 2 7 3 4 1 0 A (日本ペイント株式会社)<br>1 9 9 3 . 1 0 . 2 2、請求項 1、段落【0 0 0 1】、【0 0 1 8】<br>& US 5391442 A1 & EP 0552035 A1 & CA 2087110 A1 & KR 0268289 B         | 4 - 5            |
| A                     | JP 2 0 0 4 - 2 6 4 3 2 7 A (富士写真フイルム株式会社)<br>2 0 0 4 . 0 9 . 2 4、段落【0 0 0 1】 - 【0 0 0 2】、【0 0 3 4】<br>- 【0 0 4 2】、【0 0 5 8】 - 【0 0 5 9】<br>& WO 2004-066001 A1 | 6                |