

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-200488

(P2013-200488A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
G02B	1/11	(2006.01)	G02B 1/10	A	2K009
G02B	1/10	(2006.01)	G02B 1/10	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-69776 (P2012-69776)
 (22) 出願日 平成24年3月26日 (2012. 3. 26)

(71) 出願人 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東1丁目5番1号
 (74) 代理人 110001276
 特許業務法人 小笠原特許事務所
 (72) 発明者 太田 由美
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 Fターム(参考) 2K009 AA05 AA15 BB11 CC24 CC26 DD02

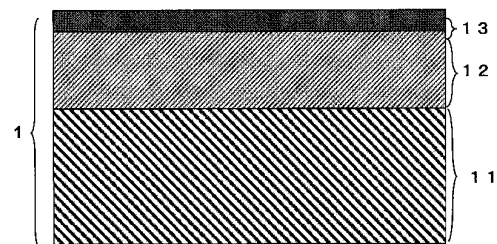
(54) 【発明の名称】 低屈折率層形成用樹脂組成物および反射防止フィルム

(57) 【要約】

【課題】 反射防止性能に優れる反射防止フィルムを安価に提供することであり、かつ、反射率が1.0%以下また耐擦傷性に優れた反射フィルムを提供する。

【解決手段】 透明基材と、ハードコート層と、低屈折率層とを備える反射防止フィルムであって、低屈折率層形成に用いる塗料は、パーフルオロアルキル鎖もしくはパーフルオロポリエーテル鎖と、2個のエチレン性二重結合とを有する、屈折率が1.36~1.39である化合物を、塗料の固形分に対し5wt%~30wt%含有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基材と、ハードコート層と、低屈折率層とを備える反射防止フィルムの前記低屈折率層を形成するための低屈折率層形成用樹脂組成物であって、

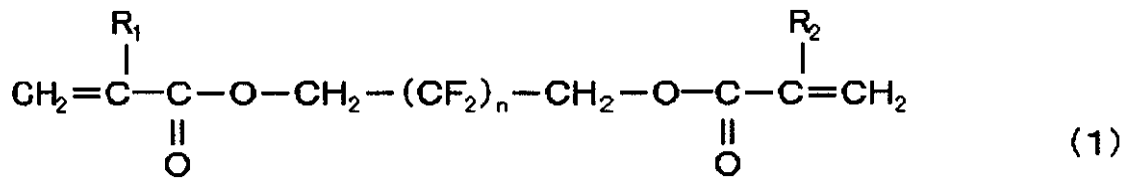
低屈折粒子と、

パーフルオロアルキル鎖もしくはパーフルオロポリエーテル鎖と、2個のエチレン性二重結合とを有する、屈折率が1.36～1.39であるフッ素化合物とを含み、

前記フッ素化合物の含有量が、前記低屈折粒子の固形分に対し5wt%～30wt%であることを特徴とする、低屈折率層形成用樹脂組成物。

【請求項 2】

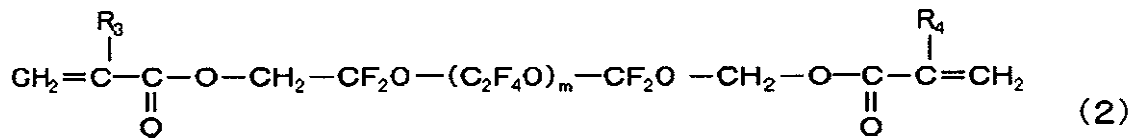
前記フッ素化合物が以下の一般式(1)により表されることを特徴とする、請求項1記載の低屈折率層形成用樹脂組成物。



ここで、nは、4～10の自然数を表し、R₁およびR₂は、同一または異なって、水素、フッ素、メチル基のいずれかを表す。

【請求項 3】

前記フッ素化合物が以下の一般式(2)により表されることを特徴とする、請求項1記載の低屈折率層形成用樹脂組成物。



ここで、mは、1～8の自然数を表し、R₃およびR₄は、同一または異なって、水素、フッ素、メチル基のいずれかを表す。

【請求項 4】

前記フッ素化合物以外の樹脂構成成分として、官能基数が3～8の多官能アクリルモノマーのみを含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の低屈折率層形成用樹脂組成物。

【請求項 5】

平滑性と滑り性とを付与するレベリング剤として、シリコン系とフッ素系の2種類のレベリング剤、もしくは、1分子内にフッ素鎖とシリコン鎖を持つフッ素シリコン系のレベリング剤を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の低屈折率層形成用樹脂組成物。

【請求項 6】

前記透明基材の少なくとも一方の面に、前記ハードコート層が形成され、

前記ハードコート層の前記透明基材とは反対側の面に前記低屈折率層が形成され、

前記低屈折率層は、請求項1～5のいずれかに記載の前記低屈折率層形成用樹脂組成物からなることを、特徴とする反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐擦傷性と反射率を両立する低屈折率層形成用樹脂組成物および反射防止フィ

10

20

30

40

50

ルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイパネル（PDP）等に代表される高精細大画面ディスプレイの開発が急速に進んでいる。ディスプレイの表示面には、その視認性を高めるために、画面への蛍光灯など外光の映り込みを防止する反射防止機能を有する反射防止層を表面に配置する必要がある。

【0003】

反射防止フィルムなど光学フィルムの製造過程において、塗工方法は、大面積化、および連続生産ができ、かつ、低コスト化が可能なウエットコーティング法が注目されている。また近年、プラズマディスプレイパネルなど、その一部に光学フィルムが用いられているディスプレイを有する薄型テレビジョンなどの価格競争は極めて熾烈であり、これらに用いられる光学用フィルムのコストダウンの要求も極めて高くなってきている。

10

【0004】

偏光板は液晶表示装置（LCD）において不可欠な光学材料である。偏光板は、一般に、偏向膜が2枚の保護フィルムによって保護されている構造をしている。

これらの保護フィルムに反射防止機能や防眩機能を付与することで大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

【0005】

反射率を下げる技術としては、最表面の低屈折率層の屈折率を低下させることで、反射率を下げるということが知られている。低屈折率層に微粒子を入れるなど、空隙を多くして屈折率を下げる方式が多く用いられている。

20

【0006】

しかし、空隙が多くなると、反射防止フィルムの強度が下がり、耐擦傷性が不十分であるといった欠点を有する。この問題を改善するために、表面粗さを制御することにより、耐擦傷性の改善をすることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。また一方で低屈折率のフッ素樹脂を用いて低反射率にすることも提案されている。（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特開2005-283611号公報

【特許文献2】特開2009-29979号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1、2に記載の技術では、耐擦傷性能が未だ不十分である。特に、反射率を大幅に低減するために空隙を多くすると、表面粗さの制御が難しくなり、耐擦傷性が劣るといった欠点が生じる。またフッ素樹脂を多くしようすると、塗膜が白化したり、外観が悪くなったりする可能性がある。

40

【0009】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、反射防止性能に優れる偏光板用保護フィルムすなわち反射防止フィルムを安価に提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、透明基材と、ハードコート層と、低屈折率層とを備える反射防止フィルムの低屈折率層を形成するための低屈折率層形成用樹脂組成物に関するものであって、低屈折粒子と、パーフルオロアルキル鎖もしくはパーフルオロポリエーテル鎖と、2個のエチレン性二重結合とを有する、屈折率が1.36～1.39であるフッ素化合物とを含み、フッ素化合物の含有量が、低屈折粒子の固形分に対し5wt%～30wt%であることを特

50

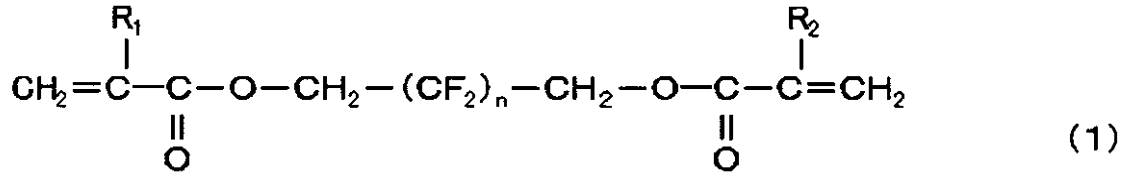
徴とする。

【0011】

上記のフッ素化合物が以下の一般式(1)により表されるものであることが好ましい。

【0012】

【化1】



10

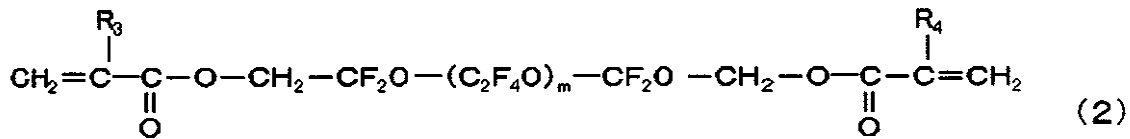
ここで、nは、4～10の自然数を表し、R₁およびR₂は、同一または異なって、水素、フッ素、メチル基のいずれかを表す。

【0013】

上記のフッ素化合物が以下の一般式(2)により表されるものであることが好ましい。

【0014】

【化2】



20

ここで、mは、1～8の自然数を表し、R₃およびR₄は、同一または異なって、水素、フッ素、メチル基のいずれかを表す。

【0015】

フッ素化合物以外の樹脂構成成分として、官能基数が3～8の多官能アクリルモノマーのみを含むことが好ましい。

【0016】

平滑性と滑り性とを付与するレベリング剤として、シリコーン系とフッ素系の2種類のレベリング剤、もしくは、1分子内にフッ素鎖とシリコーン鎖を持つフッ素シリコーン系のレベリング剤を含むことが好ましい。

30

【0017】

本発明に係る反射防止フィルムは、透明基材の少なくとも一方の面に、ハードコート層が形成され、ハードコート層の透明基材とは反対側の面に低屈折率層が形成され、低屈折率層は、上記の低屈折率層形成用樹脂組成物からなる。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係る低屈折率層形成用樹脂組成物を用いることにより、反射防止性と耐擦傷性とに優れた反射防止フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0019】

【図1】本発明に係る反射防止フィルムの断面模式図

【発明を実施するための形態】

【0020】

まず、本発明に係る反射防止フィルムについて説明する。図1に本発明に係る反射防止フィルム1の断面模式図を示す。反射防止フィルム1は、透明基材11と、透明基材11の少なくとも一方の面に設けられるハードコート層12と、低屈折率層13とをこの順に備える。透明基材11の少なくとも一方の面にハードコート層12を設けることにより、反射防止フィルム1の表面に高い表面硬度を付与することができ、耐擦傷性に優れた反射防止フィルム1とすることができる。また、ハードコート層12上の透明基材11と反対

50

側の面に、可視光領域において波長の 1 / 4 となるような光学膜厚を有する層厚の低屈折率層 1 3 を設けることにより、反射防止フィルム 1 表面に入射する外光の反射を抑制することができる。なお、ハードコート層 1 2 に導電性材料を添加することにより、ハードコート層 1 2 に帯電防止性を付与してもよい。

【 0 0 2 1 】

次に、本発明に係る低屈折率層 1 3 形成用樹脂組成物について説明する。

【 0 0 2 2 】

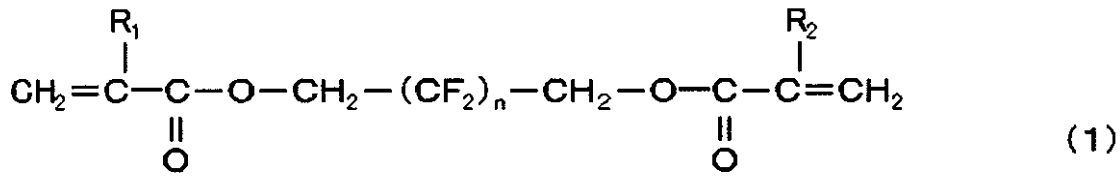
本発明者は、低屈折率層形成用の塗液にフッ素化合物を用いることで、反射率と耐擦傷性に優れた反射防止フィルムとすることができることを見出し、本発明に至った。具体的には、低屈折率層形成用樹脂組成物は、塗液中に、パーフルオロアルキル鎖もしくはパーフルオロポリエーテル鎖の直鎖構造および直鎖構造の 2 つの末端に 2 個のエチレン性二重結合をそれぞれ有する屈折率が 1 . 3 6 ~ 1 . 3 9 のフッ素化合物を、塗料の固形分に対して 5 w t % ~ 3 0 w t % (質量パーセント濃度) 添加する。フッ素化合物の屈折率が 1 . 4 0 以上であると反射率が上がってしまう場合がある。また、フッ素化合物が枝分かれ構造であると、炭化フッ素鎖が最表面に出やすくなり、最表面に存在するレベリング剤の滑り性の効果を邪魔し、耐擦傷性が低下してしまう場合がある。低屈折率形成用樹脂組成物に使用するフッ素化合物としては、以下の一般式 (1) または (2) で表されるものを使用することができる。

10

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】

20

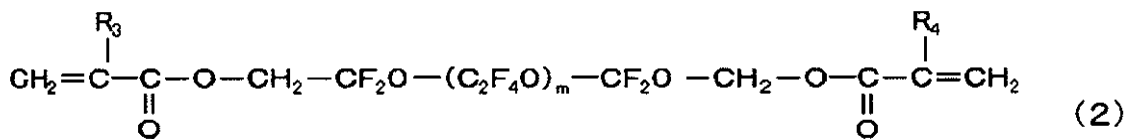


ここで、n は、4 ~ 1 0 の自然数を表し、R₁ および R₂ は、同一または異なって、水素、フッ素、メチル基のいずれかを表す。

【 0 0 2 4 】

【 化 4 】

30



ここで、m は、1 ~ 8 の自然数を表し、R₃ および R₄ は、同一または異なって、水素、フッ素、メチル基のいずれかを表す。

【 0 0 2 5 】

また、低屈折率形成用樹脂組成物は、他の樹脂の構成成分として、官能基数が 3 ~ 8 の多官能のアクリルモノマーを含んでいても良い。ただし、単官能および 2 官能のモノマーであると低屈折率層の硬さが得られず、耐擦傷性が低下してしまう場合がある。また、ウレタンオリゴマーや高分子タイプのアクリル樹脂を使用した場合も、これらの塗液中の自由度が低下し、反応性が劣ることから、耐擦傷性が低下してしまう場合がある。

40

【 0 0 2 6 】

加えて、平滑性と滑り性とを付与するレベリング剤として、シリコーン系レベリング剤およびフッ素系レベリング剤の 2 種類のレベリング剤、もしくは、1 分子内にフッ素鎖とシリコーン鎖とを持つフッ素シリコーン系のレベリング剤を使用することが好ましい。屈折率が比較的 low、表面張力低下能力が低いとされるフッ素系レベリング剤、滑り性を付与するシリコーン系添加剤を用いることで、反射率と耐擦傷性に優れた低屈折率層とすることができる。尚、シリコーン系レベリング剤だけを用いた場合は、屈折率が上がってし

50

まう場合がある。一方、フッ素系レベリング剤だけを用いた場合は、滑り性が足りず耐SW性が低下してしまう場合がある。

【0027】

次に、透明基材11について説明する。透明基材11としては、種々の有機高分子からなるフィルムまたはシートを用いることができる。例えば、ディスプレイ等の光学部材に通常使用される基材を用いることができる。透明性や光の屈折率等の光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性を考慮して、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、セロファン等のセルロース系、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のポリアミド系、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、エチレンビニルアルコール等の有機高分子からなるものが用いられる。特に、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートを用いることが好ましい。特に、トリアセチルセルロースにあっては、複屈折率が小さく、透明性が良好であることから液晶ディスプレイに対し、さらに好適に用いることができる。なお、透明基材の厚みは25 μ m以上、200 μ m以下の範囲内にあることが好ましい。

10

【0028】

さらに、透明基材11の材料として用いる有機高分子に公知の添加剤を添加してもよい。例えば、透明基材11の材料に、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、酸化防止剤、難燃剤等を添加することにより、透明基材11に添加剤に対応した機能を付加することができる。また、透明基材11の材質として、上記の有機高分子から選ばれる1種または2種以上の混合物、または重合体を用いてもよく、複数の層を積層させたものを用いてもよい。

20

【0029】

次に、ハードコート層12の形成方法について説明する。電子放射線硬化型材料を含むハードコート層12形成用塗液を透明基材11上に塗布し、透明基材11上に塗膜を形成し、該塗膜に対し、必要に応じて乾燥処理を施す。その後、紫外線、電子線といった電離放射線を塗膜に照射することにより、電離放射線硬化型材料の硬化反応を行うことにより、ハードコート層12を形成することができる。

30

【0030】

ハードコート層12を形成するための電離放射線硬化型材料としては、アクリル系材料を用いることができる。アクリル系材料としては、多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルのような単官能または多官能の(メタ)アクリレート化合物、ジイソシアネートと多価アルコールおよびアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。また、これらの他にも、電離放射線硬化型材料として、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等も好適に使用することができる。

40

【0031】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」と「メタクリレート」の両方を示している。例えば、「ウレタン(メタ)アクリレート」は「ウレタンアクリレート」と「ウレタンメタアクリレート」の両方を示している。

【0032】

単官能の(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフルールアクリレート、シク

50

ロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルфтаレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンфтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンфтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンфтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンфтаレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-アダマンタンおよびアダマンタンジオールから誘導される1価のモノ(メタ)アクリレートを有するアダマンチルアクリレートなどのアダマンタン誘導體モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0033】

2官能の(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】

3官能以上の(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の3官能の(メタ)アクリレート化合物や、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレート等の3官能以上の多官能(メタ)アクリレート化合物や、これら(メタ)アクリレートの一部をアルキル基や-カプロラク톤で置換した多官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0035】

上述のアクリル系材料の中で、所望する分子量と、分子構造とを設計でき、形成されるハードコート層12の物性のバランスを容易にとることが可能であるといった理由から、多官能ウレタンアクリレートを好適に用いることができる。ウレタンアクリレートは、多価アルコール、多価イソシアネートおよび水酸基含有アクリレートを反応させることによって得られる。具体的には、ウレタンアクリレートとして、共栄社化学社製、UA-306H、UA-306T、UA-306L等、日本合成化学社製、UV-1700B、UV-6300B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7640B、UV-7650B等、新中村化学社製、U-4HA、U-6HA、UA-100H、U-6LPA、U-15HA、UA-32P、U-324A等、ダイセルユーシービー社製、Ebecryl-1290、Ebecryl-1290K、Ebecryl-5129等、根上工業社製、UN-3220HA、UN-3220HB、UN-3220HC、UN-3220HS等を挙げることができるが、この限りではない。

10

【0036】

また、上述のウレタンアクリレートの他にも、電離放射線硬化型材料として、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等を使用することができる。

【0037】

また、電離放射線硬化型材料は紫外線により硬化されるため、ハードコート層形成用塗液には光重合開始剤を添加する。光重合開始剤としては、紫外線が照射された際にラジカルを発生するものであればよい。例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類を用いることができる。また、光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化型材料100重量部に対して0.1重量部～10重量部、好ましくは1重量部～7重量部、更に好ましくは1重量部～5重量部である。

20

【0038】

さらに、ハードコート層形成用塗液には、必要に応じて、溶媒や各種添加剤を加えてもよい。溶媒としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、n-ヘキサンなどの炭化水素類、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等のエーテル類、また、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノン等のケトン類、また蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、およびγ-ブチロラクトン等のエステル類、さらには、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類等の中から塗工適正等を考慮して適宜選択して使用することができる。また、塗液には添加剤として、表面調整剤、屈折率調整剤、密着性向上剤、硬化剤等を加えてもよい。

30

40

【0039】

また、ハードコート層形成用塗液に、その他添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えば泡消剤、レベリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、重合禁止剤などが挙げられる。

【0040】

また、ハードコート層形成用塗液に、導電性材料を添加してもよい。ハードコート層形成用塗液に導電性材料を添加することにより、得られる反射防止フィルムに、帯電防止性能を付与することができる。導電性材料としては、四級アンモニウム塩材料、金属酸化物粒子、導電性高分子等を用いることができる。

50

【0041】

導電性材料として用いられる四級アンモニウム塩として、四級アンモニウム塩を官能基として分子内に含む材料を好適に用いることができる。四級アンモニウム塩は $-N^+X^-$ の構造を示し、四級アンモニウムカチオン ($-N^+$) とアニオン (X^-) を備えることによりハードコート層に導電性を発現させる。また、導電性材料として用いられる金属酸化物粒子としては、酸化ジルコニウム、アンチモン含有酸化スズ (ATO)、リン含有酸化スズ (PTO)、スズ含有酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、アルミニウム含有酸化亜鉛、酸化スズ、アンチモン含有酸化亜鉛およびインジウム含有酸化亜鉛から選択される1種または2種以上の金属酸化物を主成分とし、導電性を有する金属酸化物粒子を用いることができる。また、導電性材料として用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(1,6-ヘプタジイン)、ポリピフェニレン(ポリパラフェニレン)、ポリパラフィニレンスルフィド、ポリフェニルアセチレン、ポリ(2,5-チエニレン)およびこれらの誘導体から選ばれる1種または2種以上の混合物を用いることができる。

10

【0042】

上記の材料を調製して得られるハードコート層形成用塗液を湿式成膜法により透明基材11上に塗布し、塗膜を形成し、必要に応じて塗膜の乾燥を行う。その後、電離放射線である紫外線を照射することにより、ハードコート層12が形成される。

【0043】

このとき、湿式成膜法としては、ロールコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ナイフコーター、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、ディップコーターを用いた塗布方法を採用することができる。

20

【0044】

ハードコート層形成用塗液を透明基材11上に塗布することにより得られる塗膜に対し、紫外線を照射することによりハードコート層12が形成される。紫外線を照射するにあたっては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク、キセノンアーク等の紫外線照射ランプを採用できる。また、紫外線照射の際に酸素濃度を低下させるために不活性ガスを導入する。その不活性ガスとしては、窒素を用いることができる。

30

【0045】

なお、紫外線を照射して硬化させることによりハードコート層12を形成する工程の前後に乾燥工程もしくは加熱工程を設けてもよい。特に、塗液が溶媒を含む場合、形成された塗膜の溶媒を除去するために電離放射線を照射する前に乾燥工程を設ける必要がある。乾燥手段としては加熱、送風、熱風などを採用できる。

【0046】

次に、低屈折率層13の形成方法について説明する。低屈折率層13は、湿式成膜法により、低屈折率粒子とバインダマトリックス形成材料を含む塗液を塗布することで形成することができる。

【0047】

低屈折率粒子としては、 LiF 、 MgF_2 、 $3NaF \cdot AlF_3$ または AlF_3 (いずれも、屈折率1.4)、または、 Na_3AlF_6 (水晶石、屈折率1.33)等の低屈折材料からなる低屈折率粒子を用いることができる。また、粒子内部に空隙を有する粒子を好適に用いることができる。粒子内部に空隙を有する粒子は、空隙の部分を空気の屈折率(1)とすることができるため、非常に低い屈折率を備える低屈折率粒子とすることができる。具体的には、多孔質シリカ粒子や、内部に空隙を有する低屈折率シリカ粒子を用いることができる。

40

【0048】

また、低屈折率層13に用いられる低屈折率粒子の粒径が、1nm以上100nm以下であることが好ましい。粒径が100nmを超える場合、レイリー散乱によって光が著し

50

く反射され、低屈折率層が白化して反射防止フィルムの透明性が低下する傾向にある。一方、粒径が1 nm未満の場合、粒子の凝集による低屈折率層における粒子の不均一性等の問題が生じる。

【0049】

また、バインダマトリックス形成材料として、電離放射線硬化型材料を用いることができる。電離放射線硬化型材料としては、ハードコート層形成用塗液に含まれる電離放射線硬化型材料として例示したアクリル系材料を使用することができる。しかしながら、官能基数が3～8の多官能のアクリルモノマーを使用することが好ましい。また、バインダマトリックス形成材料として、電離放射線硬化型材料を用いる場合には、電離放射線硬化型材料と低屈折率粒子とを含む塗液を塗布し、ハードコート層12上に塗膜を形成し、該塗膜に対し、必要に応じて乾燥を施す。その後、紫外線、電子線といった電離放射線を塗膜に照射することにより、電離放射線硬化型材料の硬化反応を行い、バインダマトリックスとすることができる。このとき塗布方法としては、ハードコート層形成用塗液を塗布する際に例示した湿式成膜法を採用することができる。さらに乾燥方法、硬化方法についても、ハードコート層12の形成方法で例示した方法を採用することができる。

10

【0050】

なお、塗液には、必要に応じて、溶媒や各種添加剤を加えてもよい。溶媒としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、n-ヘキサンなどの炭化水素類、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等のエーテル類、また、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノン等のケトン類、また、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、およびγ-ブチロラクトン等のエステル類、さらには、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、水等の中から塗工適正等を考慮して適宜選択し、使用することができる。また、塗液に加える添加剤として、表面調整剤、レベリング剤、屈折率調整剤、密着性向上剤、光増感剤等を加えてもよい。

20

30

【0051】

なお、バインダマトリックスとして電離放射線硬化型材料を用い、紫外線を照射することにより低屈折率層13を形成する場合には、塗液に光重合開始剤を加える。光重合開始剤としては、ハードコート層12形成用塗液に含まれる光重合開始剤として例示した光重合開始剤を使用することができる。

【0052】

以上に述べた透明基材11と、ハードコート層12と、低屈折率層13とにより反射防止フィルム1は形成される。反射防止フィルム1にはさらに、低屈折率層13が形成されている側とは反対側の透明基材11の面に偏光層と、第2の透明基材とを設けることにより、偏光板を構成することができる。偏光層としては、例えば、ヨウ素を加えた延伸ポリビニルアルコール(PVA)を用いることができる。また、もう第2の透明基材としては、反射防止フィルムに用いる透明基材を用いることができ、トリアセチルセルロースからなるフィルムを好適に用いることができる。反射防止フィルム1および第2の透明基材には、偏光層と貼りあわされる前に、ケン化処理が行われる。ケン化処理は、反射防止フィルム1および第2の透明基材をアルカリ溶液に浸漬することにより行う。この際に用いるアルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等を用いることができる。

40

【0053】

なお、反射防止フィルムが偏光板化された場合、透過型液晶ディスプレイの最前面、す

50

なわち、観察側の最表面に反射防止層が位置するように設けられる。

【実施例】

【0054】

以下に実施例を示す。

【0055】

(ハードコート層形成用塗液の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA; 固形分の濃度100%) を、イソプロピルアルコール (IPA) を用いて固形分濃度50%となるように希釈した。また光重合開始剤としてIrgacure 184をPETAに対して5wt%加え、ハードコート層形成用塗液を調整した。

10

【0056】

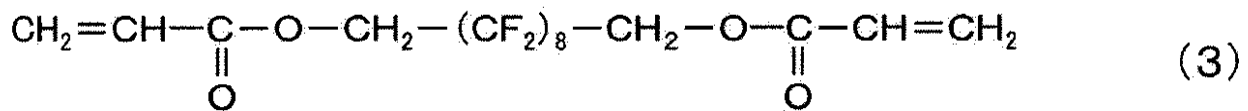
(低屈折率層形成用塗液1の調製)

多孔質シリカ微粒子分散液 (平均粒子径50nm、固形分20%、溶剤:メチルイソブチルケトン) 14.94重量部と、ペンタエリスリトールトリアクリレート (商品名:ビスコート#300、大阪有機工業株式会社製) 1.99重量部と、重合開始剤 (商品名:イルガキュア184、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) 0.07重量部と、アルキルポリエーテル変性シリコーンオイル (商品名:TSF4460、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製) 0.10重量部と、フッ素系レベリング剤 (商品名:F470、DIC(株)製) 0.10重量部とを、溶媒であるメチルイソブチルケトン82重量部で希釈した。その後、屈折率:1.37のフッ素原子含有モノマー (商品名:LINC162A、共栄社化学製 (化学式(3))) を固形分に対し、10wt%後添加し、低屈折率層形成用塗液1を調製した。

20

【0057】

【化5】



【0058】

30

(低屈折率層形成用塗液2の調製)

フッ素原子含有モノマー (商品名:LINC162A、共栄社化学製 (上記化学式(3))) を固形分に対し、4wt%後添加する以外は低屈折率層形成用塗液の調製1と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液2を調製した。

【0059】

(低屈折率層形成用塗液3の調製)

フッ素原子含有モノマー (商品名:LINC162A、共栄社化学製 (上記化学式(3))) を固形分に対し、35wt%後添加する以外は低屈折率層形成用塗液の調製1と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液3を調製した。

【0060】

40

(低屈折率層形成用塗液4の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート (商品名:ビスコート#300、大阪有機工業株式会社製) の代わりに、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート (商品名:ライトアクリレート、共栄社化学製) 1.99重量部を加える以外は、低屈折率層形成用塗液の調製1と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液4を調製した。

【0061】

(低屈折率層形成用塗液5の調製)

多孔質シリカ微粒子分散液 (平均粒子径50nm、固形分20%、溶剤:メチルイソブチルケトン) 14.94重量部と、ペンタエリスリトールトリアクリレート (商品名:ビスコート#300、大阪有機工業株式会社製) 1.99重量部と、重合開始剤 (商品名:イ

50

ルガキュア 184、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) 0.07重量部と、アルキルポリエーテル変性シリコンオイル(商品名:TSF4460、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製) 0.10重量部と、F470(商品名、DIC(株)製:フッ素系レベリング剤) 0.10重量部とを、溶媒であるメチルイソブチルケトン 82重量部で希釈し、低屈折率層形成用塗液 5 を調整した。

【0062】

(低屈折率層形成用塗液 6 の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート(商品名:ビスコート#300、大阪有機工業株式会社製)の代わりに、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(商品名:ビスコート#230、大阪有機工業株式会社製) 1.99重量部を加える以外は、低屈折率層形成用塗液の調製 1 と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液 6 を調製した。

10

【0063】

(低屈折率層形成用塗液 7 の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート(商品名:ビスコート#300、大阪有機工業株式会社製)の代わりに、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー(商品名:UA-306H、共栄社化学株式会社製) 1.99重量部を加える以外は、低屈折率層形成用塗液の調整 1 と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液 7 を調製した。

【0064】

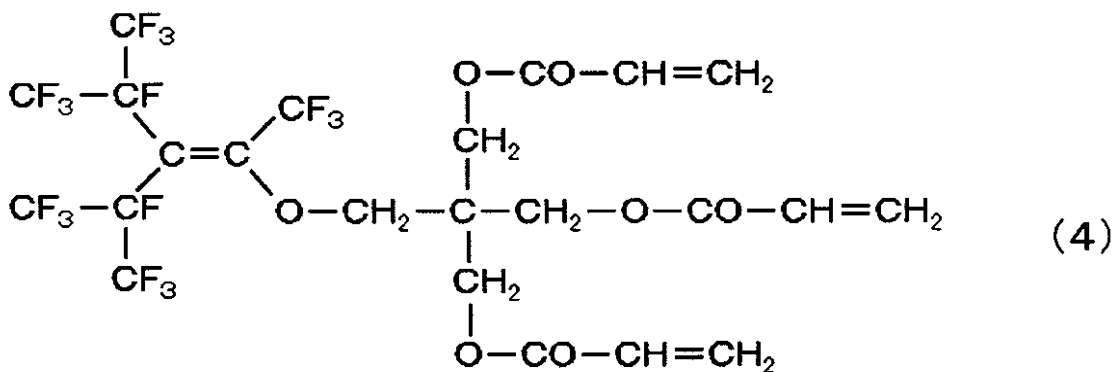
(低屈折率層形成用塗液 8 の調製)

屈折率 1.43 のペンタエリスリトールトリアクリレート、フッ素原子含有モノマー(商品名:LINC3A、共栄社化学製(化学式(4)))を 10wt% 後添加する以外は、低屈折率層形成用塗液の調整 1 と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液 8 を調製した。

20

【0065】

【化 6】



30

【0066】

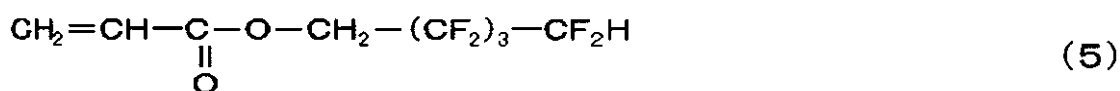
(低屈折率層形成用塗液 9 の調製)

屈折率 1.34 の 1H、1H、5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、フッ素原子含有モノマー(商品名:ビスコート-8F、大阪有機化学工業製(化学式(5)))を 10wt% 後添加する以外は、低屈折率層形成用塗液の調整 1 と同様に調整し、低屈折率層形成用塗液 9 を調製した。

40

【0067】

【化 7】



【0068】

[実施例 1]

50

(ハードコート層の形成)

透明基材としてトリアセチルセルロースフィルム(TACフィルム)(厚さ80 μ m)を用いた。ハードコート形成用塗液を、マイクログラビア法を用いてTACフィルム上に形成されるハードコート層の膜厚が6 μ mとなるように塗布を行い、塗膜を形成し、オーブンを通過させることにより塗膜を乾燥させた。その後、窒素パージ下で紫外線照射を行い、ハードコート層を形成した。

(低屈折率層の形成)

上記によって、得られたハードコート層を備える透明基材のハードコート層上に、マイクログラビア法を用いて上述の低屈折率層形成用塗液1を塗布し、乾燥、窒素パージ下で紫外線照射して低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを製造した。

10

【0069】

[実施例2~4]

低屈折率層形成用塗液1の代わりに低屈折率層形成用塗液2~4を塗布する以外は同様にして、各反射防止フィルムを製造した。

【0070】

[比較例1~5]

低屈折率層形成用塗液1の代わりに低屈折率層形成用塗液5~9を塗布する以外は同様にして、各反射防止フィルムを製造した。

【0071】

上記で、得られた反射防止フィルムについて、以下の評価を行った。

20

【0072】

[視感平均反射率]

得られた反射防止フィルムの低屈折率層形成面と反対側の面を、黒色艶消しスプレーにより黒色に塗布した。塗布後、自動分光光度計(U-4000、日立製作所製)を用い、光源としてC光源を用い、光源および受光器の入射角を反射防止フィルム表面に対して垂直方向から5°に設定し、2°視野の条件下で、正反射方向の分光反射率を測定し、視感平均反射率を算出した。

【0073】

[耐擦傷性評価]

実施例1~4、比較例1~5で得られた反射防止フィルムを、ラビングテスターを用いて、以下の条件で低屈折率層表面のこすりテストを行った。

30

(評価環境条件)

25、50%RH

(こすり材)

試料と接触するテスターのこすり先端部(1cm \times 1cm)に、スチールウールを巻いて、動かないようバンド固定した低屈折率層表面をこするためのこすり材を用意した。

(移動距離、こすり速度、荷重先端部接触面積、こすり回数)

移動距離：片道13cm、こすり速度：13cm/秒、荷重：200g/cm²

先端部接触面積：1cm \times 1cm、こすり回数：10往復

【0074】

40

上記の条件で、こすり終えた反射防止フィルム101~109の低屈折率層形成面と反対側の面に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

：非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

：非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

：注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

×：一目見ただけで分かる傷がある。

【0075】

各種特性評価の評価結果を表1に示す。

【0076】

50

【表 1】

	低屈折率層形成 用塗液No.	Y [%]	耐擦傷性 評価
実施例 1	1	0.82	◎
実施例 2	2	0.81	○
実施例 3	3	0.82	△
実施例 4	4	0.87	◎
比較例 1	5	0.81	×
比較例 2	6	0.79	×
比較例 3	7	0.88	×
比較例 4	8	0.91	×
比較例 5	9	0.79	×

10

20

30

【0077】

以上により、実施例 1～4 の反射防止フィルムにおいては、比較例 1～5 の反射フィルムと比較して同等の反射率と、比較例 1～5 の反射防止フィルムと比較して優れた耐擦傷性を実現できることが確認された。

40

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の反射防止フィルムは、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等の各種ディスプレイ等の光学物品の表面に用いられる反射防止フィルムとして利用できる。

【符号の説明】

【0079】

- 1 反射防止フィルム
- 11 透明基材

50

- 1 2 ハードコート層
- 1 3 低屈折率層

【 図 1 】

