(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2014-48430
(P2014-48430A)
(43)公開日　平成26年3月17日(2014.3.17)

(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		4F100
B32B 7/02	(2006.01)	B32B	7/02	103	
B32B 27/16	(2006.01)	B32B	27/16		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 14 頁）

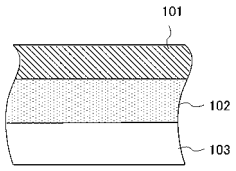
(21)出願番号　特願2012-190713 (P2012-190713)
(22)出願日　平成24年8月30日 (2012.8.30)

(71)出願人　000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(74)代理人　100165157
弁理士　芝　哲央
(74)代理人　100120891
弁理士　林　一好
(74)代理人　100092576
弁理士　鎌田　久男
(72)発明者　島津　知彦
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学積層フィルム

(57)【要約】
【課題】ハードコート層に表面処理等を行うことなく、ゾルゲル層とハードコート層とが十分な密着性を有する反射防止膜を提供する。
【解決手段】透明基材フィルム上に、活性エネルギー線硬化被膜層と熱硬化被膜層とが積層されている光学積層フィルム及び前記被膜形成用組成物であって、活性エネルギー線硬化被膜層は活性エネルギー線硬化型樹脂及び光重合開始剤を含む膜Ａであり、熱硬化被膜層は酸化ケイ素を含む膜Ｂであり、膜Ａ及び／又は膜Ｂ形成用組成物は、膜Ａ中に光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有すること、膜Ａ中に水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される１以上の反応基を分子内に有する活性エネルギー線硬化型樹脂を含有すること、膜Ｂ中に光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有すること、のうち２つ以上を満たす。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
透明基材フィルム上に、（Ａ）活性エネルギー線硬化被膜層と、（Ｂ）熱硬化被膜層とが積層されている光学積層フィルム及び前記被膜形成用組成物であって、
前記（Ａ）活性エネルギー線硬化被膜層は、活性エネルギー線硬化型樹脂及び光重合開始剤を含む膜Ａであり、
前記（Ｂ）熱硬化被膜層は、アルコキシシラン及びその加水分解物を原料とする縮合物である酸化ケイ素を含む膜Ｂであり、
更に、上記の膜Ａ及び／又は膜Ｂ形成用組成物は、下記の要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）より選択される２つ以上を満たすことを特徴とする光学積層フィルム。
要件（ａ１）：膜Ａ中に、光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有する
要件（ａ２）：膜Ａ中に、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される１以上の反応基を分子内に有する活性エネルギー線硬化型樹脂を含有する
要件（ｂ１）：膜Ｂ中に、光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有する
【請求項２】
前記要件（ａ１）を必須とする請求項１に記載の光学積層フィルム。
【請求項３】
前記要件（ａ１）において、膜中における前記光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物の割合が０．０１質量％以上３０質量％以下である請求項１又は２に記載の光学積層フィルム。
【請求項４】
前記要件（ａ２）において、全活性エネルギー線硬化型樹脂中における水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される１以上の反応基を分子内に有する活性エネルギー線硬化型樹脂の割合が１０質量％以上１００質量％以下である請求項１から３のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【請求項５】
前記膜Ｂを構成する前記アルコキシシラン及びその加水分解物が４官能のアルコキシシラン及びその加水分解物である請求項１から４のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【請求項６】
前記（Ｂ）熱硬化被膜層に光重合開始剤を含まない、若しくは膜Ｂにおける前記光重合開始剤の割合が１質量％以下である請求項１から５のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【請求項７】
前記膜Ｂとの界面を形成する膜Ａ表面に、密着強度改善のための表面処理が行なわれていない請求項１から６のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【請求項８】
透明基材フィルム上に、前記膜Ａと前記膜Ｂがこの順に積層されている光学フィルムであり、前記膜Ａがハードコート層、前記膜Ｂが反射防止層として機能し、前記膜Ｂに中空のシリカ粒子を含む請求項１から７のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【請求項９】
透明基材フィルム上に、前記膜Ａと前記膜Ｂがこの順に積層されており、前記膜Ａがハードコート層、前記膜Ｂがアンカー層として機能し、更に物理蒸着又は化学蒸着による無機成分から成る膜Ｃが積層されている請求項１から７のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、たとえば、ディスプレイの最表面に反射防止膜として配置される光学積層フ

ィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
液晶表示装置等においては、表示画面の表面が光を反射すると、表示されている画像等が見難くなる。表示画面の反射を解消するための技術としては、表示画面に反射防止膜を積層して反射を抑えるものが公知である。反射防止膜に関する技術は、例えば、特許文献１に記載されている。
また、反射防止膜は、表示画面の最上層に形成されるため、傷がつくことによって表示画像の視認性が損なわれる。このため、反射防止膜には、表面に硬さが要求されるものがある。
【０００３】
表面に硬さが求められる反射防止膜としては、例えば、ハードコート層上に、金属アルコキシドの加水分解物（この場合、金属はＳｉ）、いわゆるゾルゲル層を反射防止層として積層して形成されるものが公知になっている（例えば、特許文献２）。ただし、ゾルゲル層とハードコート層との密着性は、反射防止膜として機能するのに不十分である。このため、既存の反射防止膜では、ハードコート層にプラズマ処理やコロナ処理等の表面処理、あるいは鹸化処理を施して、ゾルゲル層との密着性を高める必要があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００８－７７８６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、反射防止膜の製造工程において表面処理工程を加えることは、製造効率を低下させることになる。本発明は、このような点に鑑みてなされたものであり、ハードコート層に表面処理等を行うことなく、ゾルゲル層とハードコート層とが十分な密着性を有する反射防止膜を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
具体的には本発明は以下のものを提供する。
【０００７】
（１）透明基材フィルム上に、（Ａ）活性エネルギー線硬化被膜層と、（Ｂ）熱硬化被膜層とが積層されている光学積層フィルム及び前記被膜形成用組成物であって、
前記（Ａ）活性エネルギー線硬化被膜層は、活性エネルギー線硬化型樹脂及び光重合開始剤を含む膜Ａであり、
前記（Ｂ）熱硬化被膜層は、アルコキシシラン及びその加水分解物を原料とする縮合物である酸化ケイ素を含む膜Ｂであり、
更に、上記の膜Ａ及び／又は膜Ｂ形成用組成物は、下記の要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）より選択される２つ以上を満たすことを特徴とする光学積層フィルム。
要件（ａ１）：膜Ａ中に、光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有する
要件（ａ２）：膜Ａ中に、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される１以上の反応基を分子内に有する活性エネルギー線硬化型樹脂を含有する
要件（ｂ１）：膜Ｂ中に、光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有する
【０００８】
（２）前記要件（ａ１）を必須とする（１）に記載の光学積層フィルム。
【０００９】
（３）前記要件（ａ１）において、膜中における前記光硬化性反応基を分子内に有するア

ルコキシシラン及びその加水分解物の割合が０．０１質量％以上３０質量％以下である（１）又は（２）に記載の光学積層フィルム。
【００１０】
（４）前記要件（ａ２）において、全活性エネルギー線硬化型樹脂中における水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される１以上の反応基を分子内に有する活性エネルギー線硬化型樹脂の割合が１０質量％以上１００質量％以下である（１）から（３）のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【００１１】
（５）前記膜Ｂを構成する前記アルコキシシラン及びその加水分解物を原料とする縮合物が４官能のアルコキシシラン及びその加水分解物である（１）から（４）のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【００１２】
（６）前記（Ｂ）熱硬化被膜層に光重合開始剤を含まない、若しくは膜Ｂにおける前記光重合開始剤の割合が１質量％以下である（１）から（５）のいずれかに記載の光学積層フィルム。
（７）前記膜Ｂとの界面を形成する膜Ａ表面に、密着強度改善のための表面処理が行なわれていない（１）から（６）のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【００１３】
（８）透明基材フィルム上に、前記膜Ａと前記膜Ｂがこの順に積層されている光学フィルムであり、前記膜Ａがハードコート層、前記膜Ｂが反射防止層として機能し、前記膜Ｂに中空のシリカ粒子を含む（１）から（７）のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【００１４】
（９）透明基材フィルム上に、前記膜Ａと前記膜Ｂがこの順に積層されており、前記膜Ａがハードコート層、前記膜Ｂがアンカー層として機能し、更に物理蒸着又は化学蒸着による無機成分から成る膜Ｃが積層されている（１）から（７）のいずれかに記載の光学積層フィルム。
【発明の効果】
【００１５】
本発明によれば、ゾルゲル層とＵＶ硬化層とが十分な密着性を有する反射防止膜を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１６】
【図１】本発明の実施形態１の反射防止膜を説明するための図である。
【図２】本発明の実施形態２の反射防止膜を説明するための図である。
【図３】本発明の実施形態３の反射防止膜を説明するための図である。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
以下、本発明の実施形態１ないし実施形態３を説明する。
（実施形態１）
図１は、本発明の実施形態１の反射防止膜を説明するための図である。図１に示した反射防止膜は、透明基材フィルム１０３上に、活性エネルギー線硬化被膜によるハードコート層１０２と、熱硬化被膜による低屈折率層１０１とが積層されている反射防止フィルムである。そして、ハードコート層１０２は、活性エネルギー線硬化型樹脂及び光重合開始剤を含む膜であり、低屈折率層１０１は、アルコキシシラン及びその加水分解物を原料とする縮合物である酸化ケイ素を含む膜である。そして、この実施形態１では、ハードコート層１０２及び低屈折率層１０１が、光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有している。
【００１８】
＜透明基材フィルム＞
透明基材フィルム１０３の材質は、特に限定されないが、反射防止フィルムに用いられ

る一般的な材料を用いることができ、例えば、セルロースアシレート、シクロオレフィンポリマー、アクリレート系ポリマー、又はポリエステルを主体とするものが好ましい。ここで、「主体とする」とは、基材構成成分の中で最も含有割合が高い成分を示すものである。

【００１９】

セルロースアシレートの具体例としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート等が挙げられる。シクロオレフィンポリマーとしては、例えば、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素系重合体樹脂等が挙げられ、より具体的には、日本ゼオン（株）製のゼオネックスやゼオノア（ノルボルネン系樹脂）、住友ベークライト（株）製スミライトＦＳ‐１７００、ＪＳＲ（株）製アートン（変性ノルボルネン系樹脂）、三井化学（株）製アペル（環状オレフィン共重合体）、Ｔｉｃｏｎａ社製のＴｏｐａｓ（環状オレフィン共重合体）、日立化成（株）製オプトレッツＯＺ‐１０００シリーズ（脂環式アクリル樹脂）等が挙げられる。アクリレート系ポリマーの具体例としては、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル‐（メタ）アクリル酸ブチル共重合体等が挙げられる。ポリエステルの具体例としては、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が挙げられる。

【００２０】

本発明にあっては、透明基材フィルム１０３の厚さは、１０μｍ以上３００μｍ以下、好ましくは３０μｍ以上２００μｍ以下である。透明基材フィルムは、その上にハードコート層を形成するのに際して、接着性向上のために、コロナ放電処理、酸化処理等の物理的な処理の他、アンカー剤又はプライマーと呼ばれる塗料の塗布を予め行なってもよい。

【００２１】

＜ハードコート層＞

ハードコート層１０２は、活性エネルギー線硬化型樹脂及び光重合開始剤を含む膜Ａで構成されている。活性エネルギー線硬化型樹脂としては特に限定されず、従来公知のものが使用できる。たとえば、１分子中に２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を含有する多官能性モノマーを主成分とする重合体を用いて形成すればよい。

【００２２】

多官能性モノマーとしては、１，４－ブタンジオール（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ト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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、３－メチルペンタジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールビスβ－（メタ）アクリロイルオキシプロピネート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（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ヘキサ（メタ）アクリレート、トリ（２－ヒドロキシエチル）イソシアネートジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、２，３－ビス（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシメチル［２．２．１］ヘプタン、ポリ１，２－ブタジエンジ（メタ）アクリレート、１，２－ビス（メタ）アクリロイルオキシメチルヘキサン、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラデカンエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１０－デカンジオール（メタ）アクリレート、３，８－ビス（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ［５．２．１０］デカン、水素添加ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）シクロヘキサン、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、エボキシ変成ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。多官能モノマーは、一種類のみを使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。また、必要で有れば単官能モノマーと併用して共

重合させることもできる。

【００２３】

ハードコート層１０２の膜厚は１μｍから２０μｍが好ましく、５から１０μｍが特に好ましい。好ましい屈折率は１．４７以上１．７０以下である。また、ハードコート層１０２に平均粒子径０．０１μｍから０．１μｍの無機微粒子又は有機物微粒子を混合分散させて屈折率を調整してもよく、又、ハードコート層１０２の表面形状を凹凸にさせてもよい。

【００２４】

本発明においては、後述するように、要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）の２つ以上を満たすことにより膜ＡとＢとの密着性に優れる。このため、特許文献１のように、膜Ａの表面への表面処理、具体的には、高周波放電プラズマ法、電子ビーム法、イオンビーム法、蒸着法、スパッタリング法、アルカリ処理法、酸処理、コロナ処理法、大気圧グロー放電プラズマ法等が不要である。

【００２５】

＜低屈折率層＞

低屈折率層１０１は、上記のハードコート層上に表面処理なしで直接形成され、アルコキシシラン及びその加水分解物を原料とする縮合物である酸化ケイ素膜を主として含む膜Ｂで構成される。いわゆる酸化ケイ素のゾルゲル法によって得られる熱硬化型の酸化ケイ素膜である。これにより十分な硬度が得られる。

【００２６】

アルコキシシランは、なかでも、４官能のアルコキシシランを用いることが膜硬度の点から好ましい。

【００２７】

４官能のアルコキシシランである、$Si(OR)_4$（Ｒはアルキル基）としては、$Si(OCH_3)_4$、$Si(OC_2H_5)_4$、$Si(OC_3H_7)_4$、$Si[OCH(CH_3)_2]_4$、$Si(OC_4H_9)_4$が挙げられ、これらを単独に、あるいは２種類以上併せて用いてもよい。

【００２８】

なお、３官能以下のアルコキシシランやフッ素置換アルキル基を有するアルコキシシラン、たとえば、$CH_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3CF_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3CF_2(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、CF3$(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_8(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$、$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$等を併用してもよい。

【００２９】

上記のケイ素化合物を主成分とするコーティング溶液は溶媒で希釈して塗布すればよい。希釈溶媒として用いられるものは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、２－メトキシエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール等のグリコールエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素

類、ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【００３０】

コーティング溶液は、従来公知のウエットコーティング法（ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法等）によりハードコート層上に塗工される。その後、加熱工程を経て低屈折率層１０１を形成する。

【００３１】

低屈折率層１０１の膜厚は１０ｎｍから２００ｎｍが好ましい。好ましい屈折率は１．３０以上１．４７以下である。

【００３２】

この低屈折率層１０１は、後述するように、要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）の２つ以上を満たすことにより膜ＡとＢとの密着性に優れるものとなり、低屈折率層１０１の表面の耐スクラッチ性が向上する。

【００３３】

＜光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物＞

本発明においては、要件（ａ１）として、（Ａ）層の膜Ａ中に光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有するか、要件（ｂ１）として、（Ｂ）層の膜Ｂ中に光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有する。この実施形態１においては、（Ａ）層の膜Ａ中及び（Ｂ）層の膜Ｂ中の両方に上記の光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有している。

【００３４】

光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物としては、一般式で、$X_nSi(OR)_{4-n}$（ｎ＝１～３）で表される構造のうち、本発明における反応性のある官能基Ｘとしては、例えば、ビニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、などの光硬化性反応基が挙げられる。

【００３５】

これら光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物としては、具体的には、例えば、官能基ＯＲがメトキシ基のうち、官能基Ｘがビニル基のＫＢＭ－１００３（信越化学工業（株）製）、Ｚ－６３００、Ｚ－６８２５（東レ・ダウコーニング（株）製）、官能基Ｘがアクリロキシ基のＫＢＭ－５１０３（信越化学工業（株）製）、Ｚ－６５３０（東レ・ダウコーニング（株）製）、官能基Ｘがメタクリロキシ基のＫＢＭ－５０２、ＫＢＭ－５０３（信越化学工業（株）製）、Ｚ－６０３０、Ｚ－６０３３（東レ・ダウコーニング（株）製）、が挙げられる。

【００３６】

また、官能基ＯＲがエトキシ基のうち、官能基Ｘがビニル基のＫＢＥ－１００３（信越化学工業（株）製）、Ｚ－６５１３（東レ・ダウコーニング（株）製）、官能基Ｘがエポキシ基のＫＢＥ－３０３、ＫＢＥ－４０３（信越化学工業（株）製）、Ｚ－６０４１、Ｚ－６０４２（東レ・ダウコーニング（株）製）、官能基Ｘがメタクリロキシ基のＫＢＥ－５０２、ＫＢＥ－５０３（信越化学工業（株）製）、が挙げられる。

【００３７】

膜Ａと膜Ｂ中における、前記シランカップリング剤の含有割合は、それぞれ０．０１質量％以上３０質量％以下であることが好ましい。０．０１質量％未満ではハードコート層と低屈折率層との界面で十分な密着性がとれないために好ましくなく、３０質量％を超えると膜が白化してしまい透明性が失われてしまうので好ましくない。

【００３８】

本実施形態においては、膜Ａと膜Ｂの両方に上記光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含有することで、ハードコート層１０２に表面処理を施すことなく、ハードコート層１０２と低屈折率層１０１との密着性が高い反射防止膜を

提供することができる。

【００３９】

（実施形態２）

次に、本発明の実施形態２について説明する。なお、実施形態２では、実施形態１の説明と同様の部材については同様の符号を付し、図示及び説明を略すものとする。

【００４０】

図２は、実施形態２の反射防止フィルムを説明するための図である。実施形態２の反射防止膜は、低屈折率層１０１は上記実施形態１と同じであり、ハードコート層３０１において、上記実施形態１で説明した光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物の代わりに、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される１以上の反応基を分子内に有する活性エネルギー線硬化型樹脂を１０質量％以上含有したハードコート層３０１を設けたものである。

【００４１】

＜要件（ａ２）の活性エネルギー線硬化型樹脂＞

本発明においては、要件（ａ２）として、（Ａ）層の膜Ａ中に、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基より選択される反応基を分子内に好ましくは２個以上有する活性エネルギー線硬化型のアクリル系樹脂（以下単に要件（ａ２）のアクリル系樹脂ともいう）を含有する。

【００４２】

要件（ａ２）のアクリル系樹脂としては、上記の反応基含有モノ（メタ）アクリレートが例示でき、具体的には、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとε－カプロラクトンの反応物、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとε－カプロラクトンの反応物、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキサン－１，４－ジオールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキサン－１，４－ジメタノールモノ（メタ）アクリレート、ノナンジオールモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェニルプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられるがより好ましいものとしては、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキサン－１，４－ジオールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキサン－１，４－ジメタノールモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【００４３】

上記反応基が水酸基の市販品として、新中村化学工業製の７０１Ａ、７０１、日本化薬製のエポキシアクリレートシリーズ、長瀬産業製のデナコール　ＥＸ－６１１、６１２、６１４、６１４Ｂ、第一工業製薬製のニューフロンティアシリーズ　ＤＰＧＡ，ＰＧＡ、日本曹達製のＧシリーズ、ＧＩシリーズ、ＧＱシリーズ、大日本インキ化学工業製のＰＣ１０７０が例示できる。

【００４４】

上記反応基がエポキシ基の市販品として、荒川化学工業製のビームセット　３７１、１２００、ＤＫ１、ＤＫ２、ＤＫ３、長瀬産業製のデナコールシリーズ、ダイセルテック製のエポキシアクリレートシリーズ、日本化薬製のエポキシアクリレートシリーズ、大日本インキ化学工業製のＶ－５５００、Ｖ－５５０２が例示できる。

【００４５】

要件（ａ２）のアクリル系樹脂の含有量は、全活性エネルギー線硬化型樹脂中における、前記要件（ａ２）のアクリル系樹脂の割合が１０質量％以上１００質量％以下であることが好ましい。１０質量％未満であるとハードコート層と低屈折率層との界面で十分な密着性がとれないため好ましくない。

【００４６】

（実施形態３）

次に、本発明の実施形態３について説明する。なお、実施形態３では、実施形態１、２の説明と同様の部材については同様の符号を付し、図示及び説明を略すものとする。

【００４７】
図３は、実施形態３の反射防止膜を説明するための図である。実施形態３の反射防止膜は、実施形態１で説明した光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物と、実施形態２で説明した水酸基含有アクリルポリマーの両方を含むハードコート層５０２を含んでいる。この実施形態３の低屈折率層５０１は、光硬化性反応基を分子内に有するアルコキシシラン及びその加水分解物を含まないものである。本発明においては、この実施形態３においても、層間密着強度が向上する。
【００４８】
（その他の実施形態）
なお、透明基材フィルム上に、（Ａ）活性エネルギー線硬化被膜によるハードコート層と、（Ｂ１）熱硬化被膜によるアンカー層と、（Ｂ２）低屈折率層とが積層されている光学積層フィルムであって、前記（Ａ）ハードコート層は、活性エネルギー線硬化型樹脂と光重合開始剤を含む膜Ａであり、前記（Ｂ２）低屈折率層は、物理蒸着又は化学蒸着による無機成分から成る膜であり、前記（Ｂ１）アンカー層は、アルコキシシラン及びその加水分解物を原料とする縮合物である酸化ケイ素を含む膜Ｂ１であり、更に、上記の膜Ａ及び／又は膜Ｂ１は、上記の要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）より選択される２つ以上を満たす光学積層フィルムも本発明の一つである。
【００４９】
この場合、有機ケイ素化合物の加水分解縮合物である酸化ケイ素を含む膜Ｂ１はアンカー層となり、その上にスパッタなどで酸化ケイ素、五酸化ニオブ、ＩＴＯ等の無機膜が形成される。このとき、アンカー層とハードコート層との密着強度の向上に、上記の要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）より選択される２つ以上を満たすことが寄与する。
【００５０】
以上のように、本発明においては、上記の膜Ａ及び膜Ｂにおいて、下記の要件（ａ１）（ａ２）（ｂ１）より選択される２つ以上を満たす。もちろん３つの要件をすべて満たしてもよい。要件のうち１つのみを満たす場合では密着強度が不足するが、２つ以上を組み合わせることで膜Ａと膜Ｂとの密着強度が大幅に向上することが本発明の特徴の一つである。この点については実施例において具体的に説明する。なかでも、要件（ａ１）と（ａ２）とを組み合わせることが、低屈折率層の硬度の点から好ましい。
【実施例】
【００５１】
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。
【００５２】
以下に、本発明のハードコート層に相当する活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液の調整例を示す。
【００５３】
＜調整例１：要件（ａ２）充足＞
（活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液１）
・アクリレートモノマー（東亞合成社製　ＤＰＨＡ）　４０質量部
・水酸基含有アクリルポリマー（大日本インキ化学工業社製　ＰＣ１０７０）　１０質量部
・光重合開始剤（チバジャパン社製　商品名：イルガキュア１８４）　５質量部
・溶剤　メチルエチルケトン　４５質量部
【００５４】
＜調整例２：要件（ａ１）充足＞
（活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液２）
・アクリレートモノマー（東亞合成社製　ＤＰＨＡ）　４０質量部
・光硬化性反応基付きシラン材料（東レ　ダウコーニング社製　Ｚ－６０３３）　１０質量部

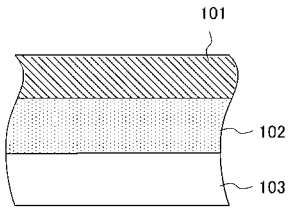
・光重合開始剤（チバジャパン社製　商品名：イルガキュア１８４）　５質量部
・溶剤　メチルエチルケトン　４５質量部
【００５５】
＜調整例３：要件（ａ１）＋（ａ２）充足＞
（活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液３）
・アクリレートモノマー（東亞合成社製　ＤＰＨＡ）　３０質量部
・光硬化性反応基付きシラン材料（東レ　ダウコーニング社製　Ｚ－６０３３）　１０質量部
・水酸基含有アクリルポリマー（大日本インキ化学工業社製　ＰＣ１０７０）　１０質量部
・光重合開始剤（チバジャパン社製　商品名：イルガキュア１８４）　５質量部
・溶剤　メチルエチルケトン　４５質量部
【００５６】
＜調整例４：要件（ａ１）、（ａ２）充足せず＞
（活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液４）
・アクリレートモノマー（東亞合成社製　ＤＰＨＡ）　５０質量部
・光重合開始剤（チバジャパン社製　商品名：イルガキュア１８４）　５質量部
・溶剤　メチルエチルケトン　４５質量部
【００５７】
　次に、本発明の低屈折層（調合例３は本発明のアンカー層に相当）に相当する活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液の調合例１から３を示す。
【００５８】
＜熱硬化被膜形成用組成物の予備調整物＞
・テトラエトキシシラン（エチルシリケート２８、コルコート社製）　５２質量部
・イソプロピルアルコール(ＩＰＡ)　１２質量部
・イオン交換水　３５．５質量部
・２Ｎ規定塩酸　０．５質量部
上記の各成分を混合して室温下で攪拌し、熱硬化被膜形成用組成物の予備調整物を得た。
【００５９】
（調合例１：要件（ｂ１）充足せず）
＜熱硬化型低屈折率層形成用コーティング溶液１＞
・上記の予備調整物　２０質量部
・中空シリカ（日揮触媒化成社製　スルーリア１１１０）　１０質量部
・イソプロピルアルコール(ＩＰＡ)　７０質量部
【００６０】
（調合例２：要件（ｂ１）充足）
＜熱硬化型低屈折率層形成用コーティング溶液２＞
・上記の予備調整物　１６質量部
・中空シリカ（日揮触媒化成社製　スルーリア１１１０）　１０質量部
・イソプロピルアルコール(ＩＰＡ)　７３．６質量部
・光硬化性反応基付きシラン材料（東レ　ダウコーニング社製　Ｚ－６０３３）　０．４質量部
【００６１】
（調合例３：要件（ｂ１）充足）
＜熱硬化型アンカー層形成用コーティング溶液１＞
・上記の予備調整物　３６質量部
・イソプロピルアルコール(ＩＰＡ)　６３．６質量部
・光硬化性反応基付きシラン材料（東レ　ダウコーニング社製　Ｚ－６０３３）　０．４質量部
【００６２】

（ハードコート層の形成）
透明基材としてのＴＡＣフィルム（厚さ８０μｍ、屈折率１．４９）上に調整例１から４の活性エネルギー線硬化被膜層形成用コーティング溶液を塗布し、８０℃・６０秒オーブンで乾燥し、乾燥後、紫外線照射装置（フュージョンＵＶシステムジャパン、光源Ｈバルブ）を用いて照射線量２００ｍＪ／ｍ２で紫外線照射をおこなうことにより、ハードコート層５μｍを形成させた。
【００６３】
（低屈折率層（調合例３はアンカー層）の形成）
次に、上記のハードコート層上に、調合例１、２の熱硬化被膜層用コーティング溶液を塗布し、８０℃・６０秒オーブンで乾燥後、紫外線照射装置（フュージョンＵＶシステムジャパン、光源Ｈバルブ）を用いて照射線量２００ｍＪ／ｍ２で紫外線照射をおこなうことにより、低屈折率層０．１μｍを形成して反射防止フィルムを作成した。
【００６４】
なお、調合例３は同様に塗布してアンカー層として０．０３μｍ形成し、その上から更にスパッタリング法によって酸化ケイ素膜１００ｎｍを形成した。
【００６５】
ハードコート層（調整例１～４）と低屈折率層（調合例１、２）との組合せを用いて、反射防止フィルム作成し、下記の評価を行なった。その結果を実施例１～４、比較例１～４として表１にまとめて示した。
【００６６】
＜密着試験評価＞
各組合せで得られたサンプルについて、セロハンテープ剥離試験を行なった。セロハンテープ剥離試験は、ニチバン社製のセロテープ（登録商標）、２４ｍｍ巾を用いて、１０ｍｍ×１０ｍｍクロスカットで５回の剥離試験を行ない、目視で剥離の有無を確認し、１００マス中で残ったマス数を求めた。
【００６７】
＜落差試験評価＞
各組合せで得られたサンプルについて、塗工面を上側になるように水平面に対して４５度の傾斜角度で配置し、当該サンプルから１ｍの高さより、中心粒径６００～８５０μｍのカーボンランダム＃２４を８００ｃｍ３落下させた。試験前後の透過率差（ΔＴ％）を紫外可視分光光度計（島津製作所社製、ＵＶ－３１００ＰＣ）を用いて測定し、下記基準により耐擦傷性を評価した。
○：ΔＴ％＜４％
△：４％≦ΔＴ％≦６％
×：６％＜ΔＴ％
【００６８】
【表１】

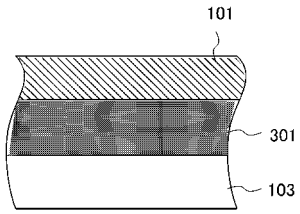
	ﾊｰﾄﾞｺｰﾄ層	低屈折率層	密着性 クロスカット	落砂試験
実施例１	調整例１	調合例２	100/100	○
実施例２	調整例２	調合例２	100/100	○
実施例３	調整例３	調合例１	100/100	○
実施例４	調整例３	調合例２	100/100	○
比較例１	調整例１	調合例１	60/100	△
比較例２	調整例２	調合例１	30/100	×
比較例３	調整例４	調合例１	0/100	×
比較例４	調整例４	調合例２	80/100	△

【００６９】
表１によれば、本発明の構成要件を満たす反射防止膜は、低屈折率層とハードコート層との間で高い密着性を得ることができることが理解できる。
【産業上の利用可能性】
【００７０】
本発明の反射防止膜は、電子機器のディスプレイ等の表面に設けられ、表示画面の映り込みを防ぐことに好適である。
【符号の説明】
【００７１】
１０１　低屈折率層
１０２　ハードコート層
１０３　透明基材フィルム

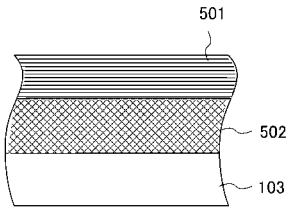
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　藤田　賢治
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内
(72)発明者　大鎗　嘉晃
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内
(72)発明者　小堺　達也
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号　大日本印刷株式会社内

Ｆターム(参考) 2K009 AA02 AA15 BB28 CC24 DD02 DD05 DD06
4F100 AA01 AA20C AJ06 AK01B AK01C AK52C AL05 AT00A BA03 BA04
BA07 BA10A BA10C BA10D CA30B DE04C EH66D GB41 JB13C JB14B
JK12B JL11 JN01A JN06C YY00B YY00C