

(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2007-106930

(P2007-106930A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO9D 127/12 (2006.01)</b>	CO9D 127/12	2H049
<b>GO2B 1/11 (2006.01)</b>	GO2B 1/10 A	2K009
<b>GO2B 1/10 (2006.01)</b>	GO2B 1/10 Z	4F100
<b>GO2B 5/30 (2006.01)</b>	GO2B 5/30	4J002
<b>CO8L 27/12 (2006.01)</b>	CO8L 27/12	4J038
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-300395 (P2005-300395)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年10月14日(2005.10.14)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 皮膜形成用組成物、反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】大量生産に適した塗布型の反射防止フィルム作製のための皮膜形成用組成物、この皮膜形成用組成物を用いた、十分な反射防止能、耐擦傷性を有すると共に、防汚性の向上した反射防止フィルム、及びこの反射防止フィルムを用いた偏光板や画像表示装置を提供する。

【解決手段】主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体と、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体とを、それぞれ少なくとも一種含み、かつ、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の含有率が共重合体全体に対して30質量%以下である皮膜形成用組成物。この皮膜形成用組成物を、透明支持体上に塗設することにより形成される低屈折率層を含む反射防止フィルム。この反射防止フィルムが偏光膜の2枚の保護フィルムのうち、一方に用いられている偏光板。これら反射防止フィルム又は偏光板がディスプレイの最表面に用いられている画像表示装置。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

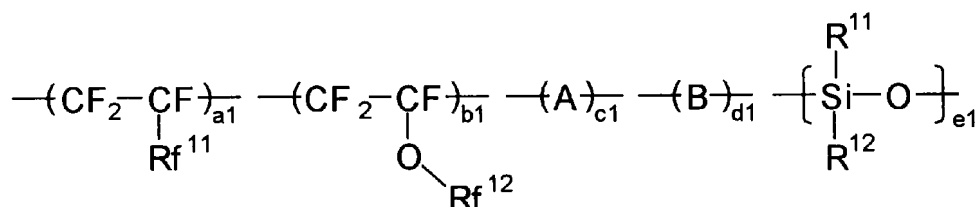
主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体と、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体とを、それぞれ少なくとも 1 種含み、かつ、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の含有率が、フッ素含有共重合体の総量に対して 30 質量% 以下であることを特徴とする皮膜形成用組成物。

## 【請求項 2】

主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体が、下記一般式 (1) で表される構造を含む請求項 1 に記載の皮膜形成用組成物。

一般式 (1) :

## 【化 1】



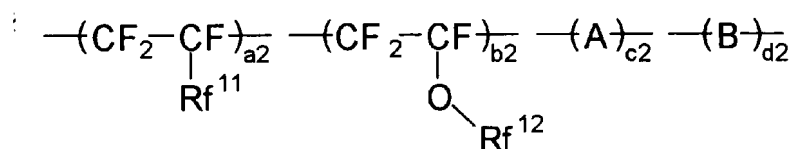
一般式 (1) において、Rf<sup>11</sup> は炭素数 1 ~ 5 のペルフルオロアルキル基を表し、Rf<sup>12</sup> は炭素数 1 ~ 30 の含フッ素アルキル基を表し、A は水酸基含有ビニルモノマー重合単位を表し、B は任意の構成成分を表し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> は同一であっても異なってもよく、アルキル基又はアリール基を表す。a<sub>1</sub> ~ e<sub>1</sub> はそれぞれ各構成成分のモル分率 (%) を表し、それぞれ 0 < a<sub>1</sub> < 50、0 < b<sub>1</sub> < 40、0 < c<sub>1</sub> < 10、0 < d<sub>1</sub> < 50、10 < e<sub>1</sub> < 100 の関係を満たす。

## 【請求項 3】

主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体が、下記一般式 (2) で表される構造を含む請求項 1 に記載の皮膜形成用組成物。

一般式 (2) :

## 【化 2】



一般式 (2) において、Rf<sup>11</sup> は炭素数 1 ~ 5 のペルフルオロアルキル基を表し、Rf<sup>12</sup> は炭素数 1 ~ 30 の含フッ素アルキル基を表し、A は水酸基含有ビニルモノマー重合単位を表し、B は任意の構成成分を表す。a<sub>2</sub> ~ d<sub>2</sub> はそれぞれ各構成成分のモル分率 (%) を表し、それぞれ 30 < a<sub>2</sub> < 70、0 < b<sub>2</sub> < 40、0 < c<sub>2</sub> < 70、0 < d<sub>2</sub> < 40 の関係を満たす。

## 【請求項 4】

皮膜形成用組成物がさらに、いずれかのフッ素含有共重合体に含まれる水酸基と反応可能な架橋剤を含む請求項 2 又は 3 に記載の皮膜形成用組成物。

## 【請求項 5】

皮膜形成用組成物がさらに無機微粒子を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の皮膜形成用組成物。

## 【請求項 6】

透明支持体上に、低屈折率層を有する反射防止フィルムであって、該低屈折率層が請求

10

20

30

40

50

項 1 ~ 5 のいずれかに記載の皮膜形成用組成物から形成されたことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の反射防止フィルムが、偏光板における偏光膜の 2 枚の保護フィルムのうち、一方に用いられていることを特徴とする偏光板。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の反射防止フィルム又は、請求項 7 に記載の偏光板がディスプレイの最表面に用いられていることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体と、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体とを含有する皮膜形成用組成物、及び該皮膜形成用組成物を用いた反射防止フィルム、並びに該反射防止フィルムを用いた偏光板及び画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置 (CRT)、プラズマディスプレイ (PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や液晶表示装置 (LCD) などのような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する様ディスプレイの最表面に配置される。

20

【0003】

このような反射防止フィルムは、一般的には、支持体又はその上に形成されている高屈折率層の上に、適切な膜厚の低屈折率層を形成することにより作製できる。低屈折率層の素材としては、反射防止性能の観点から可能な限り屈折率の低い素材が望まれ、同時にディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。厚さ 100 nm 前後の薄膜において高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、及び下層への密着性を高めることが重要である。

【0004】

30

材料の屈折率を下げるには、(1) フッ素原子を導入する、(2) 密度を下げる (空隙を導入する) などの手段があるが、いずれも皮膜強度や界面の密着性が低下し、耐擦傷性が低下する方向であり、低い屈折率と高い耐傷性の両立は困難な課題であった。また反射防止フィルムはディスプレイなどの最表面に設置することから、汚れを付着しにくくしたり、付着した汚れを拭き取りやすくしたりといった、防汚性向上も課題であった。

【0005】

特許文献 1 及び特許文献 2 には、含フッ素ポリマーを塗布後硬化させて低屈折率層を形成する技術が提案されている。

【0006】

特許文献 3 及び特許文献 4 には、含フッ素ポリマー中にポリシロキサン構造を導入することにより滑り性を付与し、耐擦傷性を改良する技術が提案されている。

40

【0007】

特許文献 5 には、フッ素含有ポリマー中にポリシロキサン構造を導入し、且つ水酸基の含率を高くする技術が提案されている。

【特許文献 1】特許第 3498381 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 26732 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 189621 号公報

【特許文献 4】特開平 11 - 228631 号公報

【特許文献 5】特開 2004 - 307524 号公報

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

特許文献1及び特許文献2の技術では、耐擦傷性も防汚性も不十分であった。

## 【0009】

特許文献3及び特許文献4の技術を用いると、皮膜表面の摩擦係数が下がり、耐擦傷性改良に対してある程度有効であるが、本質的な皮膜強度及び界面密着性が不足しているような皮膜に対しては、該技術のみでは十分な耐擦傷性が得られない。

## 【0010】

耐擦傷性については、特許文献5の技術によって改善されている。

## 【0011】

しかしながら、防汚性については、特許文献3～5の技術において、ポリシロキサン構造を導入することで付与されるものの、さらに改良が必要なレベルであった。しかも、導入するポリシロキサン構造の含有量を制御するには、製造段階において対処する必要があり、諸性能とのバランスを調整するのは必ずしも容易ではない。

## 【0012】

本発明は、第1に大量生産に適した塗布型の反射防止フィルム作製のための皮膜形成用組成物を提供することであり、第2にこのような皮膜形成用組成物を用いて、十分な反射防止能、耐擦傷性を有する反射防止フィルムを提供することであり、第3に防汚性の向上した反射防止フィルムを提供することであり、さらにはそのような反射防止フィルムを用いた偏光板や画像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】

## 【0013】

本発明者らは鋭意検討の結果、ポリシロキサンセグメントを有する含フッ素共重合体と、ポリシロキサンセグメントを含まない含フッ素共重合体とを特定の割合で含んでなる低屈折率層を用いることにより、反射率が低く、耐擦傷性、防汚性に優れた反射防止膜を得た。

すなわち本発明の上記課題は、以下の手段によって達成された。

## 【0014】

[1] 主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体と、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体とを、それぞれ少なくとも一種含み、かつ、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の含有率が共重合体全体に対して30質量%以下であることを特徴とする皮膜形成用組成物。

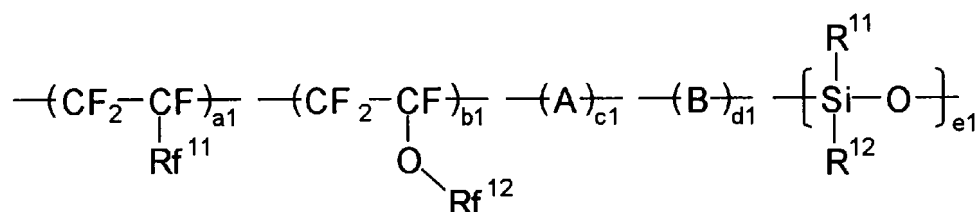
## 【0015】

[2] 主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体が、下記一般式(1)で表される構造を含む上記[1]に記載の皮膜形成用組成物。

一般式(1)：

## 【0016】

## 【化1】



## 【0017】

一般式(1)において、 $\text{Rf}^{11}$ は炭素数1～5のペルフルオロアルキル基を表し、 $\text{Rf}^{12}$ は炭素数1～30の含フッ素アルキル基を表し、Aは水酸基含有ビニルモノマー重合単位を表し、Bは任意の構成成分を表し、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は同一であっても異なっていてもよく

10

20

30

40

50

、アルキル基又はアリアル基を表す。a 1 ~ e 1 はそれぞれ各構成成分のモル分率 (%) を表し、それぞれ  $0 < a 1 < 50$ 、 $0 < b 1 < 40$ 、 $0 < c 1 < 10$ 、 $0 < d 1 < 50$ 、 $10 < e 1 < 100$  の関係を満たす。

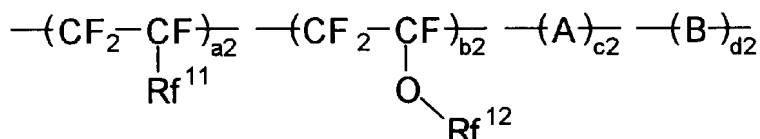
【0018】

[3] 主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体が、下記一般式(2)で表される構造を含む上記[1]に記載の皮膜形成用組成物。

一般式(2)：

【0019】

【化2】



10

【0020】

一般式(2)において、Rf<sup>11</sup>は炭素数1~5のペルフルオロアルキル基を表し、Rf<sup>12</sup>は炭素数1~30の含フッ素アルキル基を表し、Aは水酸基含有ビニルモノマー重合単位を表し、Bは任意の構成成分を表す。a 2 ~ d 2 はそれぞれ各構成成分のモル分率 (%) を表し、それぞれ  $30 < a 2 < 70$ 、 $0 < b 2 < 40$ 、 $0 < c 2 < 70$ 、 $0 < d 2 < 40$  の関係を満たす。

20

【0021】

[4] 皮膜形成用組成物がさらに、いずれかのフッ素含有共重合体に含まれる水酸基と反応可能な架橋剤を含む上記[1]~[3]のいずれかに記載の皮膜形成用組成物。

【0022】

[5] 皮膜形成用組成物がさらに無機微粒子を含有する上記[1]~[4]のいずれかに記載の皮膜形成用組成物。

【0023】

[6] 透明支持体上に、低屈折率層を有する反射防止フィルムであって、該低屈折率層が上記[1]~[5]のいずれかに記載の皮膜形成用組成物から形成されたことを特徴とする反射防止フィルム。

30

【0024】

[7] 上記[6]に記載の反射防止フィルムが、偏光板における偏光膜の2枚の保護フィルムのうち、一方に用いられていることを特徴とする偏光板。

【0025】

[8] 上記[6]に記載の反射防止フィルム又は、上記[7]に記載の偏光板がディスプレイの最表面に用いられていることを特徴とする画像表示装置。

【発明の効果】

【0026】

本発明の皮膜形成用組成物は、フッ素含率が高いため得られる皮膜の屈折率が低い。また該皮膜形成用組成物により形成された反射防止フィルムは、反射防止能が高く、耐擦傷性に優れている。またポリシロキサンセグメントを含有するため、滑り性が付与されており、耐擦傷性が向上し、さらに防汚性にも優れている。この反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置は、外光の映り込みが十分に防止されているうえ、耐擦傷性が高く、さらに優れた防汚性をも有する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本明細書において「~」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本発明でいう「重合」には、共重合も含む趣旨である。さら

50

に、本発明でいう「支持体上」には、該支持体等の直接の表面をいう場合と、該支持体等の上に何らかの層（膜）を設けた表面をいう場合の両方を含む趣旨である。

【0028】

<皮膜形成用組成物>

本発明の皮膜形成用組成物は、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体と、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体とをそれぞれ少なくとも1種ずつ含み、かつ、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の含有率が、フッ素含有共重合体の総量に対して30質量%以下であることを特徴とする。

以下、それぞれのフッ素含有共重合体について説明する。

【0029】

〔フッ素含有共重合体〕

〔主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体〕

主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の構成する重合単位の構造は、ポリシロキサンセグメントとフッ素原子とを必須成分として有していれば特に制限なく、フッ素原子を含むモノマーとして、例えば含フッ素オレフィン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、含フッ素アルキル基を有するビニルエーテルや（メタ）アクリレートなどに基づく重合単位を挙げることができる。

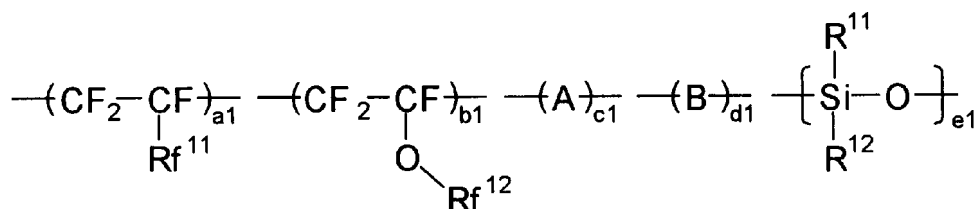
【0030】

中でも、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体としては、下記一般式（1）で表される共重合体であることが好ましい。

一般式（1）：

【0031】

【化3】



10

20

30

【0032】

一般式（1）において、 $\text{Rf}^{11}$ は炭素数1～5のペルフルオロアルキル基を表し、 $\text{Rf}^{12}$ は炭素数1～30の含フッ素アルキル基を表し、Aは水酸基含有ビニルモノマー重合単位を表し、Bは任意の構成成分を表し、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ は同一であっても異なってもよく、アルキル基又はアリール基を表す。 $a1 \sim e1$ はそれぞれ各構成成分のモル分率（%）を表し、それぞれ $0 < a1 < 50$ 、 $0 < b1 < 40$ 、 $0 < c1 < 10$ 、 $0 < d1 < 50$ 、 $10 < e1 < 100$ の関係を満たす。

【0033】

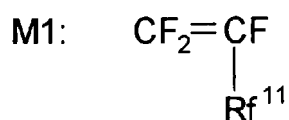
（一般式M1又はM2で表されるフッ素含有モノマー成分）

上記一般式（1）の共重合体は、下記一般式M1又はM2で表されるフッ素含有モノマー成分と、水酸基含有ビニルモノマー重合単位A及び任意の構成成分Bを形成するモノマー成分、及び主鎖にポリシロキサンセグメントを含む構成成分からなるランダム共重合体である。これらそれぞれの一般式で表される構成成分は、それぞれ1種類で構成されていても、複数のモノマーによって構成されていてもよい。

【0034】

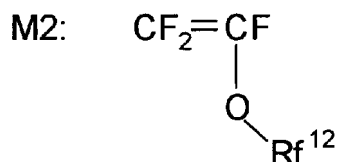
40

## 【化4】



## 【0035】

## 【化5】



10

## 【0036】

一般式M1中、Rf<sup>11</sup>は炭素数1～5のペルフルオロアルキル基を表し、重合反応性の観点からはペルフルオロメチル基又はペルフルオロエチル基が好ましく、入手性の観点からペルフルオロメチル基{一般式M1で表されるペルフルオロオレフィンモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)を表す}であることが特に好ましい。

20

## 【0037】

これら一般式M1で表されるモノマーの導入量、すなわち前記一般式(1)におけるa1の値は、0 < a1 < 50モル%の範囲であり、0 < a1 < 25モル%の範囲であることが好ましく、共重合体のポリシロキサンセグメントの導入率を高めるために、0 < a1 < 15モル%の範囲であることがより好ましい。

## 【0038】

一般式M2中、Rf<sup>12</sup>は炭素数1～30の含フッ素アルキル基を表し、好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10の含フッ化アルキル基であり、炭素数1～10のペルフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。また、該フッ化アルキル基は置換基を有していてもよい。Rf<sup>12</sup>の具体例としては、-CF<sub>3</sub>[M2-(1)]、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>[M2-(2)]、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>[M2-(3)]、-CF<sub>2</sub>CF(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>3</sub>[M2-(4)]などが挙げられる。

30

## 【0039】

これら一般式M2で表されるモノマーの導入量、すなわち一般式(1)におけるb1の値は、0 < b1 < 40モル%の範囲であり、0 < b1 < 20モル%の範囲であることが好ましく、M1と同様、共重合体のポリシロキサンセグメントの導入率を高めるために、0 < b1 < 10モル%の範囲であることがより好ましい。

## 【0040】

(水酸基含有ビニルモノマー重合単位A)

水酸基含有ビニルモノマーは、前述した含フッ素ビニルモノマー重合単位と共重合可能なものであれば、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類、スチレン類など、特に制限なく使用することができる。例えば含フッ素ビニルモノマーとしてペルフルオロオレフィン(ヘキサフルオロプロピレンなど)を用いた場合には、共重合性が良好な水酸基含有ビニルエーテルを用いることが好ましく、具体的には2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、8-ヒドロキシオクチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチルビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

50

## 【0041】

これら重合単位Aの導入量、すなわち一般式(1)における $c_1$ の値は、 $0 < c_1 < 10$ モル%の範囲であり、 $2 < c_1 < 10$ モル%の範囲であることが好ましく、皮膜の硬度を高め、かつ、共重合体のポリシロキサンセグメントの導入率を高めるために $4 < c_1 < 10$ モル%の範囲であることがより好ましい。

## 【0042】

(任意の構成成分B)

上記以外の共重合成分、すなわち一般式(1)における構成成分Bで表したのものは、硬度、基材への密着性、溶媒への溶解性、透明性等種々の観点から適宜選択することができる。例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類を例として挙げるができる。

10

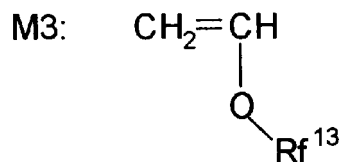
## 【0043】

また、本発明では任意の構成成分Bとして、得られる皮膜形成用組成物を低屈折率層の形成に用いる場合には、形成皮膜の低屈折率化のため、下記一般式M3で表される含フッ素ビニルエーテルを共重合させてもよい。

## 【0044】

【化6】

20



## 【0045】

一般式M3中、 $\text{Rf}^{13}$ は炭素数1~30の含フッ素アルキル基を表し、好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~15の含フッ素アルキル基であり、直鎖{例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ など}であっても、分岐構造{例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ など}を有していてもよく、また脂環式構造(好ましくは5員環又は6員環、例えばペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロペンチル基又はこれらで置換されたアルキル基等)を有していてもよく、エーテル結合(例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ など)を有していてもよい。

30

## 【0046】

一般式M3で表わされる上記単量体は、例えば、"Macromolecules", 32巻(21)、p. 7122(1999年)、特開平2-721号公報等に記載のごとくビニロキシアルキルスルホネート、ビニロキシアルキルクロリド等の離脱基置換アルキルビニルエーテル類に対して、塩基触媒存在下含フッ素アルコールを作用させる方法; 国際出願特許第92/05135号パンフレット記載のごとく、含フッ素アルコールとブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類をパラジウム触媒存在下混合してビニル基の交換を行う方法; 米国特許第3420793号明細書記載のごとく、含フッ素ケトンとジブromoエタンをフッ化カリウム触媒存在化で反応させた後アルカリ触媒により脱HBr反応を行う方法; 等により合成することができる。

40

## 【0047】

これら構成成分Bの導入量、すなわち前記一般式(1)における $d_1$ の値は、 $0 < d_1 < 50$ モル%の範囲であり、 $0 < d_1 < 30$ モル%の範囲であることが好ましく、共重合

50

体のポリシロキサンセグメントの導入率を高めるために 0 d 1 2 0 モル%の範囲であることがより好ましい。

【0048】

(ポリシロキサンセグメント)

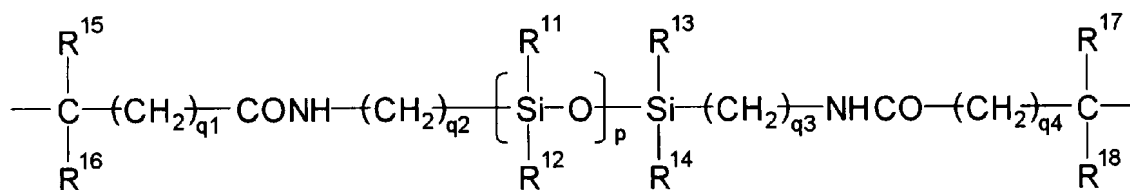
前記一般式(1)におけるポリシロキサンセグメントの $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一であっても異なってもよく、アルキル基又はアリアル基を表す。主鎖骨格に導入されていればその導入法は限定されない。すなわち、ポリシロキサンセグメントの他に任意の構造を有してもよいが、操作の簡便さなどの観点から、高分子重合開始剤を用いることが好ましく、アゾ基やペルオキシ基等のラジカル発生可能な基を有するポリシロキサン化合物がこれにあたる。特に下記一般式(3)で表されるポリシロキサン構造を含むことがより好ましい

10

一般式(3)：

【0049】

【化7】



20

【0050】

一般式(3)中、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立して、アルキル基又はアリアル基を表し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリアル基(好ましくはフェニル基)を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリアル基、アルコキシカルボニル基又はシアノ基を表す。 $q_1$ 、 $q_2$ はそれぞれ独立して1~10の整数を表す。 $q_3$ 、 $q_4$ はそれぞれ独立して0~10の整数を表す。 $p$ は10~1000の整数を表す。

【0051】

上記一般式(3)で表される重合開始剤は、例えば特公平6-104711号公報、特開平6-93100号公報等に記載のごとくに合成できる。

30

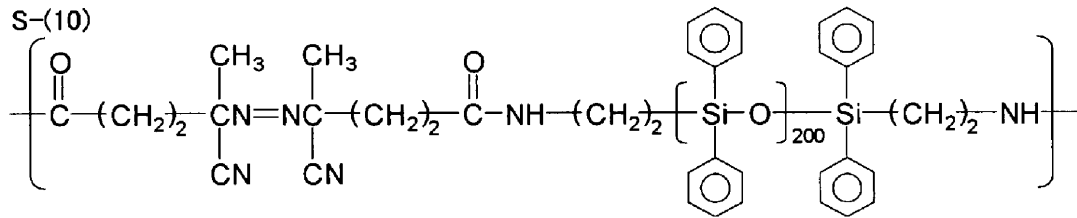
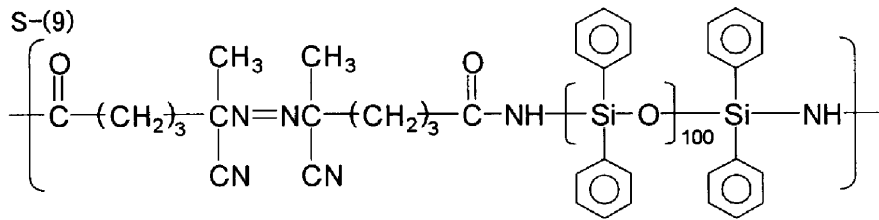
【0052】

こうした高分子重合開始剤のうち好ましいものの例を以下に示すが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

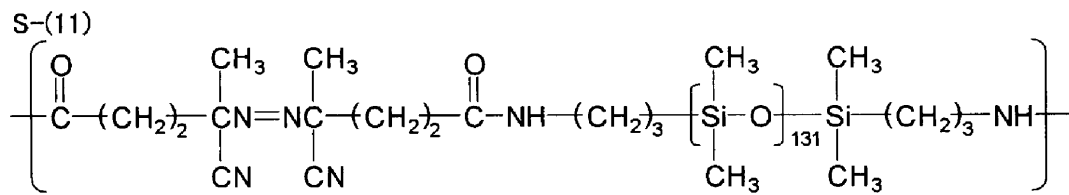
【0053】



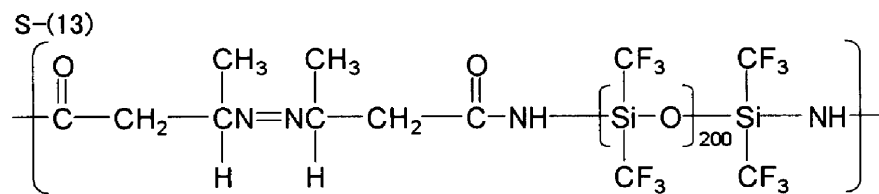
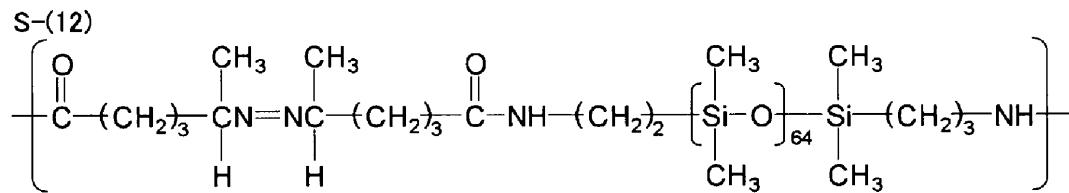
【化 9】



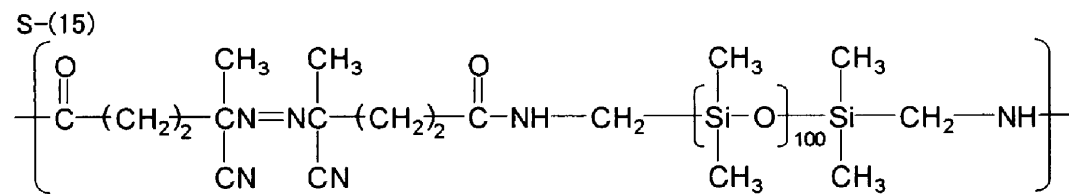
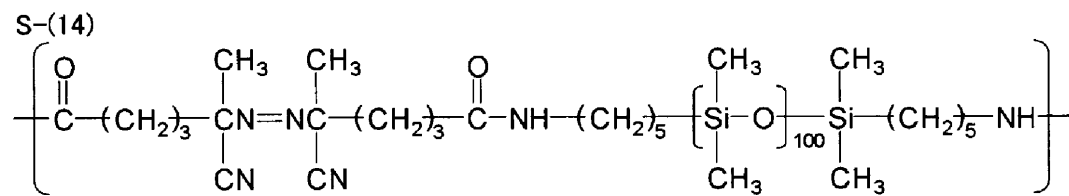
10



20



30



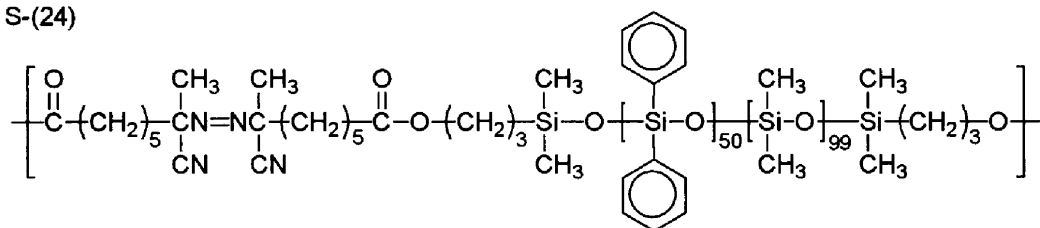
40

【 0 0 5 5 】

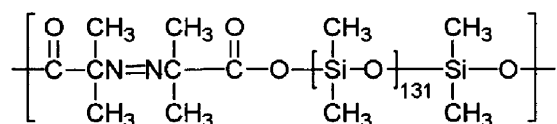


【化 1 1】

S-(24)

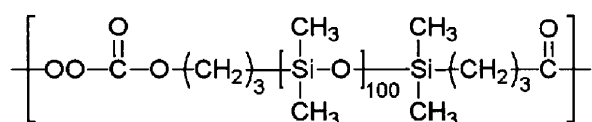


S-(25)

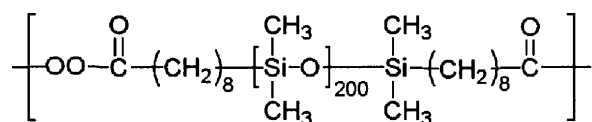


10

S-(26)

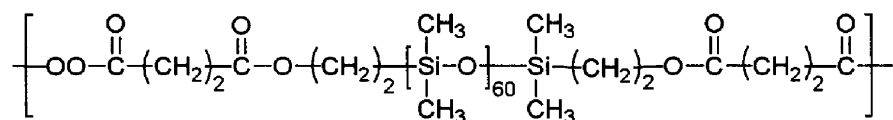


S-(27)



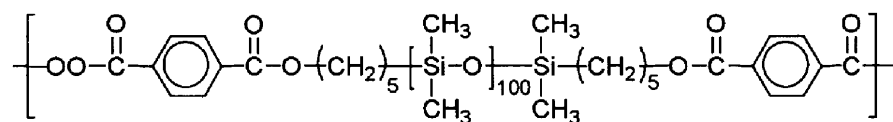
20

S-(28)

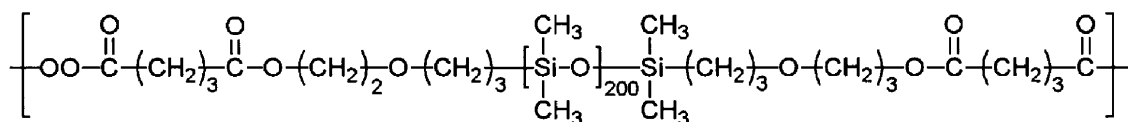


30

S-(29)



S-(30)

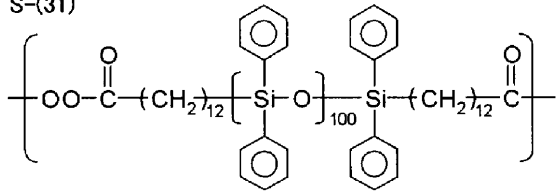


40

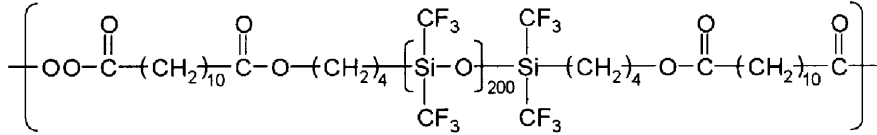
【 0 0 5 7 】

## 【化 1 2】

S-(31)

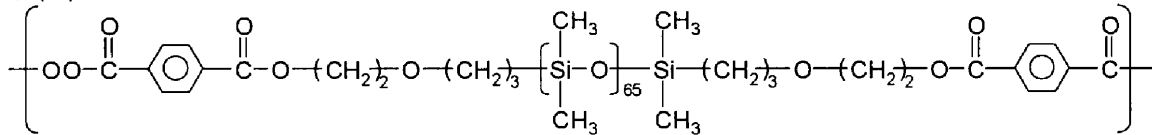


S-(32)

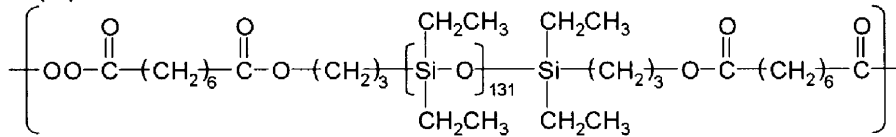


10

S-(33)

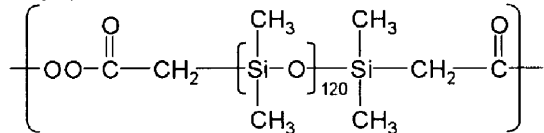


S-(34)



20

S-(35)



## 【 0 0 5 8 】

ポリシロキサンセグメントの導入量、すなわち前記一般式(1)におけるe1の値は、  
 10 e1 < 100モル%の範囲であり、30 e1 < 100モル%の範囲であることが  
 好ましく、該共重合体を含んで成る皮膜に滑り性能、防汚性能を十分に付与するためには  
 、50 e1 < 100モル%の範囲であることがより好ましい。

30

## 【 0 0 5 9 】

本発明における主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の数平均  
 分子量は1,000~1,000,000の範囲にあることが好ましく、5,000~5  
 00,000がより好ましい。さらに好ましくは10,000~100,000の範囲で  
 ある。

## 【 0 0 6 0 】

表1に本発明で有用な主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の  
 具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、表1には重合単位の  
 モル分率(%)を示した。

40

## 【 0 0 6 1 】

【表 1】

ポリマー	HFP	M2-(3)	構成成分A					構成成分B						ポリシロキサンセグメント		数平均分子量 ( $\times 10^4$ )
			HEVE	HBVE	DEGVE	HMCHVE		EVE	cHVE	tBVE	VAc	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> VE	S-(1)	S-(3)		
SP-1	40		10					30						20		4.3
SP-2	25	5	10					20						40		5.2
SP-3	25			9				16						50		7.3
SP-4	10		10											80		6.3
SP-5	31	4		6				29						30		3.4
SP-6	40	5	5					40							10	4.1
SP-7	40		6					25	9						20	4.1
SP-8	27	3			9			21							40	4.6
SP-9	20				10					10					60	5.4
SP-10	15					5									70	8.7
SP-11	25	5		10							20			40		6.5
SP-12	25					6		14				5		50		6.3
SP-13	10				5				5					80		7.4
SP-14	26	9	10							25					30	4.9
SP-15	20					5		9	6						60	7.4
SP-16	15		10									5			70	7.8
SP-17	15				5						10				70	6.3
SP-18	35		5	5				25						30		4.1
SP-19	25	5		10				14				6		40		5.2
SP-20	30		5					11	14					40		4.6
SP-21	20		6					14							60	6.4
SP-22	15		5	4				6							70	6.7
SP-23	10			10											80	5.3
SP-24	5		5												90	6.7

【0062】

なお、表 1 中の略号は以下の通り。

HFP：ヘキサフルオロプロピレン、

HEVE：2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、

HBVE：4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、

DEGVE：ジエチレングリコールビニルエーテル、

10

20

30

40

50

H M c H V E : 4 - ( ヒドロキシメチル ) シクロヘキシルメチルビニルエーテル、  
 E V E : エチルビニルエーテル、  
 c H V E : シクロヘキシルビニルエーテル、  
 t B V E : t - ブチルビニルエーテル、  
 V A c : 酢酸ビニル、  
 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>V E : 2 - ( 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロヘキシルオキシ ) エチルビ  
 ニルエーテル。

## 【 0 0 6 3 】

[ 主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体 ]

主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体を構成する重合単位の構造は、フッ素 10  
 を含む構造単位を少なくとも一種含んでいれば、特に制限はない。例えば含フッ素オレフ  
 イン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、含フッ素アルキル基を有するビニルエーテ  
 ルや(メタ)アクリレートなどに基づく重合単位の挙げることができる。製造適性と、屈  
 折率や膜強度など低屈折率層に必要とされる性質から、該含フッ素ポリマーは、含フッ素  
 オレフィンとビニルエーテルとの共重合体であることが好ましく、ペルフルオロオレフィ  
 ンとビニルエーテルとの共重合体であることがより好ましい。また、共重合成分として屈  
 折率を低下させる目的でペルフルオロアルキルビニルエーテル、含フッ素アルキル基を有  
 するビニルエーテルや(メタ)アクリレートなどを含んでいてもよい。

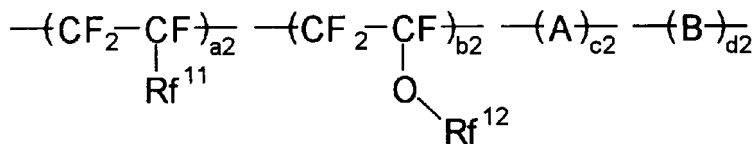
中でも一般式(2)で表される共重合体が好ましい。

一般式(2) :

20

## 【 0 0 6 4 】

【 化 1 3 】



## 【 0 0 6 5 】

一般式(2)において、Rf<sup>11</sup>は炭素数1~5のペルフルオロアルキル基を表し、C 30  
 F<sub>2</sub>C F ( R f <sup>11</sup> ) で表される重合単位の構成するモノマーについては、前記で一般式  
 M 1としたものの説明が当てはまる。C F<sub>2</sub>C F ( O R f <sup>12</sup> ) で表される重合単位の  
 構成するモノマーは、前記で一般式M 2として説明したものと同様であり、Rf<sup>12</sup>の定義  
 、好ましい範囲も同様に適応できる。Aは水酸基含有ビニルモノマー重合単位を表し、B  
 は任意の構成成分を表す。Aは前記した水酸基含有ビニルモノマー重合単位の定義と同様  
 であり、Bは特に制限はないが、共重合性の観点から、ビニルエーテル類、及びビニルエ  
 ステル類が好ましい。具体的には前記〔任意の構成成分B〕において例示したモノマーや  
 前記の式M 3で表されるモノマーなどが挙げられる。また、ポリシロキサン構造を有する  
 モノマーも防汚性付与の観点から好ましい。例えば、チッソ(株)製の「サイラプレーン  
 F M - 0 7 1 1」、「サイラプレーン F M - 0 7 2 1」、「サイラプレーン F M - 0 7 2 40  
 5」などが挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

a 2 ~ d 2 はそれぞれの各構成成分のモル分率(%)を表し、それぞれ30 a 2 7  
 0 (より好ましくは30 a 2 60、さらに好ましくは35 a 2 60)、0 b 2  
 40 (0 b 2 30、さらに好ましくは0 b 2 20)、0 < c 2 70 (より好  
 ましくは10 < c 2 60、更に好ましくは20 c 2 55、特に好ましくは25 c  
 2 50)、0 d 2 40 (より好ましくは0 d 30)の関係を満たす値を表す。

## 【 0 0 6 7 】

本発明におけるフッ素含有共重合体の数平均分子量は、5,000~1,000,000  
 0が好ましく、より好ましくは8,000~500,000であり、特に好ましくは10 50

, 000 ~ 100,000 である。

【0068】

表2に本発明で有用なポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、表2には重合単位のリモル分率(%)を示す。また、表2中のFM0721とは、ポリシロキサン構造を有するマクロモノマーで、「サイラプレーンFM-0721」(数平均分子量5,000){チッソ(株)製}を指す。

【0069】

【表2】

ポリマー	HFP	M2-(3)	構成成分A				構成成分B						数平均分子量 ( $\times 10^4$ )	
			HEVE	HBVE	DEGVE	HMchVE	EVE	cHVE	tBVE	VAc	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> VE	FM0721		
MP-1	50		50											2.5
MP-2	50		50										0.05	7.2
MP-3	50		40					10						4.4
MP-4	50		40					10					0.05	8.4
MP-5	50		30					20						3.4
MP-6	45	5	40					10						1.9
MP-7	30	20	20					30						7.2
MP-8	20	30	10					40						4.1
MP-9	10	40	10					40						7.7
MP-10	50		40								10			4.1
MP-11	50			50										2.7
MP-12	50			40				10						3.5
MP-13	50				30			20						4.7
MP-14	50						20	30						3.9
MP-15	50		40						10					6.4
MP-16	45	5	40							10				4.4
MP-17	40	10	40								10			6.3
MP-18	50		30					10	10					2.4
MP-19	50		30					10				10		3.1
MP-20	50		10					40						3.6
MP-21	50			20				30						4.0
MP-22	50				10			30				10		5.4
MP-23	45	5	30					20						4.8
MP-24	45	5	10					40						5.0
MP-25	50						10		10	30				3.3
MP-26	50			30								20		7.2

10

20

30

40

50

## 【0070】

本発明に用いられる2種のフッ素含有共重合体（主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体及び、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体）は、それぞれ1種類ずつを用いてもよいし、複数の共重合体を併用することもよい。ただし、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体の含有率が、フッ素含有共重合体の総量に対して30質量%を超えてはならない。また、フッ素含有共重合体に対し、ポリシロキサンセグメントは0.1～20質量%になるように添加されることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましく、1.0～10質量%になるよう添加されることがさらに好ましい。

## 【0071】

## [フッ素含有共重合体の合成]

本発明に用いられる二種のフッ素含有共重合体の合成は、両者とも、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合によって行うことができる。また回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で合成することができる。

## 【0072】

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光又は放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

## 【0073】

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いられる溶媒は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶媒の単独あるいは2種以上の混合物でもよいし、水との混合溶媒としてもよい。

## 【0074】

重合温度は、生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があるが0以下から100以上まで可能であるが、40～100の範囲で重合を行うことが好ましい。

## 【0075】

ポリシロキサンセグメントを導入する好ましい方法として高分子重合開始剤（シリコンマクロマー）の利用を挙げたが、その際、共重合反応性が悪い場合には、適宜モノマーを滴下又は分割して添加してもよい。

## 【0076】

反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は0.01～10MPa、好ましくは0.05～5MPa、より好ましくは0.1～2MPa程度が望ましい。反応時間は、5～30時間程度である。

## 【0077】

得られたポリマーは反応液をそのまま本発明の用途に用いることもできるし、再沈殿や分液操作によって精製して用いることもできる。

## 【0078】

本発明の皮膜形成用組成物は、以上に述べた主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体と、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体とをそれぞれ少なくとも1種ずつ含んでなる。皮膜形成用組成物中のポリシロキサンセグメントの含率が大きくなりすぎると、共重合体の相溶性や、皮膜を形成した際の面状悪化及び透明性の欠如などが問題になるので、ポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体中のポリシロキサンセグメントの含率にもよるが、ポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体は、皮膜形成用組成物中の共重合体に対して30質量%以下の範囲で用いるこ

10

20

30

40

50

とが必要である。ポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体中のポリシロキサンセグメントの含率が大きければ、より少ない割合で用いることができる。

【0079】

〔硬化性樹脂組成物〕

〔硬化剤（架橋剤）〕

本発明における皮膜形成用組成物は、上記の主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体と共に、これらフッ素含有共重合体中の水酸基と反応し得る化合物（硬化剤）を含む硬化可能な組成物、いわゆる硬化性樹脂組成物であることが好ましい。硬化剤は水酸基と反応する部位を2個以上有することが好ましく、4個以上有することが更に好ましい。

10

【0080】

硬化剤の構造は、水酸基と反応しうる官能基を前記個数有するものであれば特に限定はなく、例えばポリイソシアネート類、イソシアネート化合物の部分縮合物、多量体や、多価アルコール、低分子量ポリエステル皮膜などとの付加物、イソシアネート基をフェノールなどのブロック化剤でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物、アミノプラスト類、多塩基酸又はその無水物などを挙げるができる。

【0081】

（アミノプラスト類）

中でも、本発明では、保存時の安定性と架橋反応の活性の両立の観点、及び形成される膜の強度の観点から、酸性条件下で水酸基含有化合物と架橋反応するアミノプラスト類が好ましい。アミノプラスト類は、含フッ素ポリマー中に存在する水酸基と反応可能なアミノ基、すなわちヒドロキシルアルキルアミノ基もしくはアルコキシアルキルアミノ基、又は窒素原子に隣接し、且つアルコキシ基で置換された炭素原子を含有する化合物である。具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物等を挙げるができる。

20

【0082】

上記メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られているもので、具体的にはメラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げるができる。特に、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で反応して得られるメチロール化メラミン及びアルコキシ化メチルメラミン、並びにその誘導体が好ましく、特に保存安定性からアルコキシ化メチルメラミンが特に好ましい。またメチロール化メラミン及びアルコキシ化メチルメラミンについて特に制約はなく、例えば「プラスチック材料講座〔8〕ユリア・メラミン樹脂」（日刊工業新聞社）に記載されているような方法で得られる、各種樹脂の使用も可能である。

30

【0083】

また上記尿素化合物としては、尿素の他、ポリメチロール化尿素その誘導体であるアルコキシ化メチル尿素、さらには環状尿素構造であるグリコールウリル骨格や2-イミダゾリジノン骨格を有する化合物も好ましい。前記尿素誘導体等のアミノ化合物についても前記「ユリア・メラミン樹脂」等に記載の各種樹脂の使用が可能である。

【0084】

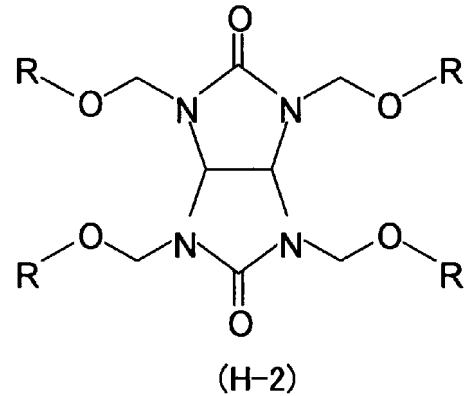
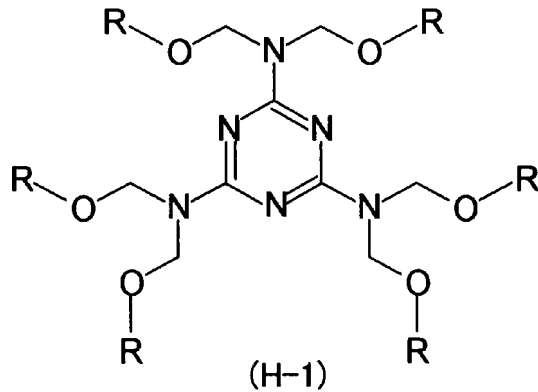
本発明において架橋剤として好適に用いられる化合物としては、フッ素含有共重合体との相溶性の点から、特にメラミン化合物又はグリコールウリル化合物が好ましく、その中でも反応性の観点から、架橋剤が分子中に窒素原子を含有し、且つ該窒素原子に隣接するアルコキシ基で置換された炭素原子を2個以上含有する化合物であることが好ましい。特に好ましい化合物は下記構造式（H-1）及び（H-2）で表される構造を有する化合物、及びそれらの部分縮合体である。式中Rは炭素数1～6のアルキル基又は水酸基を表す。

40

構造式（H-1）及び（H-2）：

【0085】

## 【化 1 4】



10

## 【 0 0 8 6 】

フッ素含有共重合体に対するアミノプラスト類の添加量としては、共重合体 100 質量部当たり、1 ~ 50 質量部であり、好ましくは 3 ~ 40 質量部であり、さらに好ましくは 5 ~ 30 質量部である。1 質量部以上であれば、本発明の特徴である薄膜としての耐久性を十分に発揮することができ、50 質量部以下であれば、光学用途に利用する際に本発明における低屈折率層の特徴である低屈折率を維持できるので好ましい。硬化剤を添加しても屈折率を低く保つという観点からは、添加しても屈折率の上昇が少ない硬化剤が好ましく、その観点では上記化合物のうち、H - 2 で表される骨格を有する化合物がより好ましい。

20

## 【 0 0 8 7 】

## [ 硬化触媒 ]

本発明の皮膜形成用組成物における好ましい態様である、硬化性樹脂組成物に硬化剤として好ましく用いられるアミノプラスト類は、酸触媒により硬化が促進されるため、該硬化性樹脂組成物には、酸性物質を添加することが望ましい。保存安定性と硬化活性を両立するために、加熱及び / 又は光照射により酸を発生する化合物を添加することがより好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

## ( 熱酸発生剤 )

上記の加熱により酸を発生する化合物、すなわち熱酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜等を加熱して硬化させる場合に、その加熱条件を、より穏和なものに改善することができる物質である。

30

## 【 0 0 8 9 】

この熱酸発生剤の具体例としては、例えば、各種脂肪族スルホン酸とその塩；クエン酸、酢酸、マレイン酸等の各種脂肪族カルボン酸とその塩；安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、種金属塩；リン酸や有機酸のエステル等を挙げることができる。この熱酸発生剤の使用割合は、上記硬化性樹脂組成物中の含フッ素ポリマー 100 質量部に対して、好ましくは 0 ~ 10 質量部、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 5 質量部である。熱酸発生剤の割合が該上限値以下であれば、該硬化性樹脂組成物の保存安定性が悪くなるなどの不都合が生じないので好ましい。

40

## 【 0 0 9 0 】

## ( 感光性酸発生剤 )

本発明で用いられる前記硬化性樹脂組成物に配合することができる光照射により酸を発生する化合物、すなわち感光性酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜に感光性を付与し、例えば、光等の放射線を照射することによって当該塗膜を光硬化させることを可能にする物質である。

## 【 0 0 9 1 】

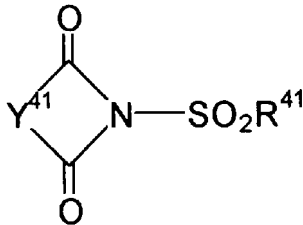
50

代表的な感光性酸発生剤としては、例えば、(1)ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等の各種オニウム塩；(2) - ケトエステル、 - スルホニルスルホンとこれらの - ジアゾ化合物等のスルホン化合物；(3)アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸エステル類；(4)下記一般式(4)で示されるスルホンイミド化合物類；(5)下記一般式(5)で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げるができる。

一般式(4)：

【0092】

【化15】



10

【0093】

一般式(4)中、Y<sup>41</sup>は、アルキレン基、アリレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R<sup>41</sup>は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

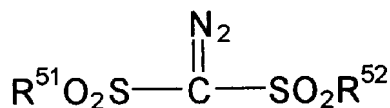
20

【0094】

一般式(5)：

【0095】

【化16】



30

【0096】

一般式(5)中、R<sup>51</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

【0097】

感光性酸発生剤は、単独で、又は2種以上を併用することができ、さらに前記熱酸発生剤と併用することもできる。感光性酸発生剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物中のフッ素含有共重合体100質量部に対して、好ましくは0~20質量部、さらに好ましくは0.1~10質量部である。感光性酸発生剤の割合が該上限値以下であれば、得られる硬化膜の強度が優れたものとなり、透明性も良好なので好ましい。

40

【0098】

[溶媒]

本発明の皮膜形成用組成物は、通常、フッ素含有共重合体を適当な溶媒に溶解して作製される。この際、該共重合体の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが、一般的には0.01~60質量%程度であり、好ましくは0.5~50質量%、特に好ましくは1~20質量%程度である。

【0099】

上記溶媒としては、フッ素含有共重合体を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解又は分散されるものであれば特に制限はなく、2種類以上の溶媒を併用することもで

50

きる。好ましい例としては、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等）、アルコール類（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等）、芳香族炭化水素類（例えばトルエン、キシレン等）、及び水などを挙げることができる。

【0100】

< 反射防止フィルム >

次に、以上のべた皮膜形成用組成物を用いて低屈折率層が形成される、反射防止フィルムについて説明する。

【0101】

〔反射防止フィルムの基本的構成〕

本発明の実施の一形態として、好適な反射防止フィルムの基本的な構成を、図面を参照しながら説明する。

【0102】

図1(a)に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例である。反射防止フィルム1aは、透明支持体2、ハードコート層3、防眩ハードコート層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。

【0103】

防眩性ハードコート層4には、マット粒子（不図示）が分散しており、防眩性ハードコート層4のマット粒子以外の部分の素材の屈折率は1.48~2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層5の屈折率は1.20~1.47の範囲にあることが好ましい。

【0104】

本発明においてハードコート層は、このように防眩性を有するハードコート層でもよいし、防眩性を有しないハードコート層でもよく、1層でもよいし、複数層、例えば2層~4層で構成されていてもよい。又はハードコート層はなくてもよい。従って、図1に示したハードコート層3及び防眩性ハードコート層4は必須ではないが、フィルム強度付与のためにこれらのハードコート層のいずれかが塗設されることが好ましい。低屈折率層は最外層に塗設される。

【0105】

図1(b)に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例であり、反射防止フィルム1bは、透明支持体2、ハードコート層3、中屈折率層7、高屈折率層8、低屈折率層（最外層）5の順序の層構成を有する。透明支持体2、中屈折率層7、高屈折率層8及び低屈折率層5は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 透明支持体の屈折率 > 低屈折率層の屈折率。

【0106】

図1(b)のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記数式(1)、高屈折率層が下記数式(2)、低屈折率層が下記数式(3)をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを製作できる点で好ましい。

【0107】

$$\text{数式(1)} : (h / 4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (h / 4) \times 1.3$$

$$\text{数式(2)} : (i / 4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (i / 4) \times 1.3$$

$$\text{数式(3)} : (j / 4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (j / 4) \times 1.3$$

【0108】

数式(1)~(3)において、h及びiは正の整数（一般に1、2又は3）であり、jは正の奇数（一般に1）である。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>及びn<sub>3</sub>は、それぞれ中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層の屈折率であり、そして、d<sub>1</sub>、d<sub>2</sub>及びd<sub>3</sub>は、それぞれ中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層の層厚（nm）である。ここで は反射率を低下させたい設計波長である。反射防止フィルムを通常のディスプレイ表面に用いる場合には、 は可視光線

10

20

30

40

50

の波長 (nm) であり、380 ~ 680 nm の範囲の値である。特に人間の視感度の高い 500 ~ 550 nm の範囲に を設定することで、視感反射率の低い反射防止フィルムを設計することが出来る。

【0109】

図1(b)のような層構成では、中屈折率層が下記数式(1-1)、高屈折率層が下記数式(2-1)、低屈折率層が下記数式(3-1)をそれぞれ満足することが、特に好ましい。ここで、 は500 nm、hは1、iは2、jは1である。

【0110】

$$\text{数式(1-1)} : (h / 4) \times 0.80 < n_1 d_1 < (h / 4) \times 1.00$$

$$\text{数式(2-1)} : (i / 4) \times 0.75 < n_2 d_2 < (i / 4) \times 0.95$$

$$\text{数式(3-1)} : (j / 4) \times 0.95 < n_3 d_3 < (j / 4) \times 1.05$$

10

【0111】

なお、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。また、図1(b)では、高屈折率層を光干渉層として用いており、極めて優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる。

【0112】

[低屈折率層]

次に、本発明の反射防止フィルムにおける低屈折率層について以下に説明する。

本発明における低屈折率層の屈折率は、1.20 ~ 1.47であることが好ましく、より好ましくは1.30 ~ 1.44の範囲にある。

20

本発明における低屈折率層の厚みは、50 nm以上400 nm以下が好ましく、更に好ましくは、60 nm以上150 nm以下、最も好ましくは60 nm以上130 nm以下である。

【0113】

さらに、低屈折率層は前記のように数式(3)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

$$\text{数式(3)} : (j / 4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (j / 4) \times 1.3$$

数式(3)中、jは正の奇数であり、 $n_3$ 及び $d_3$ は、前記のとおり、それぞれ低屈折率層の屈折率及び膜厚(nm)である。ここで は反射率を低下させたい設計波長である。特に人間の視感度の高い500 ~ 550 nmの範囲に を設定することで、視感反射率の低い反射防止フィルムを設計することが出来る。

30

なお、上記数式(3)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(3)を満たすj(正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0114】

[低屈折率層用材料]

(皮膜形成用組成物)

本発明においては、以上述べた含フッ素共重合体を含む皮膜形成用組成物を低屈折率層形成用組成物として用い、これを透明支持体上に塗設して、低屈折率層を形成することにより、反射防止フィルムを作製することができる。

【0115】

本発明においては、低屈折率層は、上述の皮膜形成用組成物における好ましい態様である、硬化剤及び硬化触媒を含む硬化性樹脂組成物に、さらに無機微粒子や、後述するオルガノシラン化合物を含有させることも好ましい。

40

【0116】

(低屈折率層用無機微粒子)

低屈折率層中への無機微粒子の配合量は、1 mg / m<sup>2</sup> ~ 100 mg / m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは5 mg / m<sup>2</sup> ~ 80 mg / m<sup>2</sup>、更に好ましくは10 mg / m<sup>2</sup> ~ 60 mg / m<sup>2</sup>である。無機微粒子の配合量が該下限値以上であれば、耐擦傷性の改良効果が顕著であり、該上限値以下であれば、低屈折率層表面に微細な凹凸ができて、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化するなどの不具合が生じないので、上述の範囲内とするのが好

50

ましい。

【0117】

上記無機微粒子は、低屈折率層に含有させることから、低屈折率であることが望ましい。例えば、フッ化マグネシウムやシリカの微粒子が挙げられる。特に、屈折率、分散安定性、コストの点で、シリカ微粒子が好ましい。

【0118】

これら無機微粒子のサイズは、好ましくは1~200nm、更に好ましくは5~90nmである。該無機微粒子の粒径が該下限値以上であれば、耐擦傷性の改良効果が大きくなり、該上限値以下であれば、低屈折率層表面に微細な凹凸ができて、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化するなどの不具合が生じないので、上述の範囲内とするのが好ましい。

10

【0119】

無機微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでもよく、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題ない。

【0120】

(オルガノシラン化合物)

本発明においては、低屈折率層はさらにオルガノシラン化合物を含んでなる硬化性組成物から形成されてもよい。オルガノシラン化合物の定義や好ましい化合物の構造などは特開2004-331812号公報の[0059]~[0085]に記載されている内容と同じである。

20

【0121】

(その他の添加剤)

本発明の反射防止フィルムにおいて、硬化性樹脂組成物を低屈折率層形成用組成物として用いるとき、該組成物は前述の、主鎖にポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体及び、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体に、必要に応じて、硬化剤、無機微粒子、オルガノシラン化合物、各種添加剤及びラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤を添加し、更にこれらを適当な溶媒に溶解して作製される。この際固形分の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には0.01~60質量%程度であり、好ましくは0.5~50質量%、特に好ましくは1%~20質量%程度である。

30

【0122】

低屈折率層と直接接する下層との界面密着性等の観点からは、多官能(メタ)アクリレート化合物、多官能エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アミノプラスト、多塩基酸又はその無水物等の硬化剤を少量添加することもできる。これらを添加する場合には低屈折率層皮膜の全固形分に対して30質量%以下の範囲とすることが好ましく、20質量%以下の範囲とすることがより好ましく、10質量%以下の範囲とすることが特に好ましい。

【0123】

また、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコーン系化合物又はフッ素系化合物の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には硬化性樹脂組成物全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1~5質量%の場合である。

40

【0124】

シリコーン系化合物の好ましい例としては、ジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む、化合物鎖の末端及び/又は側鎖に置換基を有するものが挙げられる。また、ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中にはジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。

【0125】

シリコーン系化合物の分子量には特に制限はないが、100,000以下であることが

50

好ましく、50,000以下であることが特に好ましく、3,000~30,000であることが最も好ましい。

【0126】

シリコン系化合物は、その転写を防ぐという観点で、水酸基又は水酸基と反応して結合を形成する官能基を含有することが好ましい。この結合形成反応は、加熱条件下及び/又は触媒存在下で速やかに進行することが好ましい。そのような置換基としては、エポキシ基やカルボキシル基などが挙げられる。好ましい化合物の例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0127】

(水酸基を含むもの)

"X-22-160AS"、"KF-6001"、"KF-6002"、"KF-6003"、"X-22-170DX"、"X-22-176DX"、"X-22-176D"、"X-22-176F" {以上、信越化学工業(株)製}；"FM-4411"、"FM-4421"、"FM-4425"、"FM-0411"、"FM-0421"、"FM-0425"、"FM-DA11"、"FM-DA21"、"FM-DA25" {以上、チッソ(株)製}；"CMS-626"、"CMS-222" {以上、Gel est社製}。

10

【0128】

(水酸基と反応する官能基を含むもの)

"X-22-162C"、"KF-105" {以上、信越化学工業(株)製}；"FM-5511"、"FM-5521"、"FM-5525"、"FM-6611"、"FM-6621"、"FM-6625" {以上、チッソ(株)製}。

20

【0129】

フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1~20であることが好ましく、より好ましくは1~10であり、直鎖 {例えば -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H、-CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H等} であっても、分岐構造 {例えば -CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H等} であっても、脂環式構造 (好ましくは5員環又は6員環、例えばペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロペンチル基又はこれらで置換されたアルキル基等) であってもよく、エーテル結合を有していてもよい (例えば -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>H、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H等)。該フルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

30

【0130】

フッ素系化合物は、さらに低屈折率層皮膜との結合形成又は相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。該置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリアル基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられる。フッ素系化合物はフッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はない。

40

【0131】

フッ素系化合物中のフッ素原子含有量には特に制限はないが、20質量%以上であることが好ましく、30~70質量%であることが特に好ましく、40~70質量%であることが最も好ましい。好ましいフッ素系化合物の例としては、ダイキン工業(株)製、"R-2020"、"M-2020"、"R-3833"、"M-3833" (以上商品名)；大日本インキ化学工業(株)製、「メガファックF-171」、「メガファックF-172」、「メガファックF-179A」、「ディフェンサMCF-300」(以上商品名)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0132】

低屈折率層形成用の硬化性樹脂組成物には、防塵性、帯電防止等の特性を付与する目的

50

で、さらに公知のカチオン系界面活性剤又はポリオキシアルキレン系化合物のような防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。これら防塵剤、帯電防止剤は、上記のシリコン系化合物やフッ素系化合物に、その構造単位が機能の一部として含まれていてもよい。

【0133】

これらを添加剤として添加する場合には、硬化性樹脂組成物全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1~5質量%の場合である。

【0134】

好ましい化合物の例としては、大日本インキ化学工業(株)製「メガファックF-150」(商品名)、東レダウコーニング(株)製「SH-3748」(商品名)などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0135】

(低屈折率層塗設用の溶媒)

本発明において、低屈折率層を形成するための塗布液(硬化性樹脂組成物)に用いられる溶媒としては、各成分を溶解又は分散可能であること、塗布工程、乾燥工程において均一な面状となり易いこと、液保存性が確保できること、適度な飽和蒸気圧を有すること等の観点で選ばれる各種の溶媒が使用できる。乾燥に掛かる負荷の少なさの観点からは、常圧、室温における沸点が100以下の溶媒を主成分とし、乾燥速度の調整のために沸点が100以上の溶媒を少量含有することが好ましい。

【0136】

沸点が100以下の溶媒としては、例えば、ヘキサン(沸点68.7)、ヘプタン(98.4)、シクロヘキサン(80.7)、ベンゼン(80.1)などの炭化水素類、ジクロロメタン(39.8)、クロロホルム(61.2)、四塩化炭素(76.8)、1,2-ジクロロエタン(83.5)、トリクロロエチレン(87.2)などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル(34.6)、ジイソプロピルエーテル(68.5)、ジプロピルエーテル(90.5)、テトラヒドロフラン(66)などのエーテル類、ギ酸エチル(54.2)、酢酸メチル(57.8)、酢酸エチル(77.1)、酢酸イソプロピル(89)などのエステル類、アセトン(56.1)、2-ブタノン(メチルエチルケトンと同じ、79.6)などのケトン類、メタノール(64.5)、エタノール(78.3)、2-プロパノール(82.4)、1-プロパノール(97.2)などのアルコール類、アセトニトリル(81.6)、プロピオニトリル(97.4)などのシアノ化合物類、二硫化炭素(46.2)などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では2-ブタノンが特に好ましい。

【0137】

沸点が100を以上の溶媒としては、例えば、オクタン(125.7)、トルエン(110.6)、キシレン(138)、テトラクロロエチレン(121.2)、クロロベンゼン(131.7)、ジオキサン(101.3)、ジブチルエーテル(142.4)、酢酸イソブチル(118)、シクロヘキサノン(155.7)、2-メチル-4-ペンタノン{メチルイソブチルケトン(MIBK)と同じ、115.9}、1-ブタノール(117.7)、N,N-ジメチルホルムアミド(153)、N,N-ジメチルアセトアミド(166)、ジメチルスルホキシド(189)などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノンである。

【0138】

[低屈折率層の形成方法]

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層は、以下の塗布方法により形成することができるが、この方法に制限されるものではない。

【0139】

まず、低屈折率層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。得られた塗布

液を用いて、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法（米国特許第2681294号明細書参照）などにより透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥する。これらの塗布方式のうち、グラビアコート法で塗布すると、反射防止膜の各層を形成する場合のように、塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができるので好ましい。グラビアコート法の中でも、マイクログラビア法は膜厚均一性が高く、より好ましい。

#### 【0140】

本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約10～100mm、好ましくは約20～50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、且つ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。

10

#### 【0141】

マイクログラビアコート法による塗工条件としては、グラビアロールに刻印されたグラビアパターンの線数は50～800本/inが好ましく、100～300本/inがより好ましく、グラビアパターンの深度は1～600 $\mu$ mが好ましく、5～200 $\mu$ mがより好ましく、グラビアロールの回転数は3～800rpmであることが好ましく、5～200rpmであることがより好ましく、支持体の搬送速度は0.5～100m/分であることが好ましく、1～50m/分がより好ましい。

20

#### 【0142】

本発明の反射防止フィルムを高い生産性で供給するために、エクストルージョン法（ダイコート法）が好ましく用いられる。さらにダイコート法は前計量方式のため、膜厚制御が比較的容易であり、さらに塗布部における溶媒の蒸散が少ないため、好ましい。

#### 【0143】

##### [低屈折率層硬化条件]

本発明における低屈折率層は、溶媒の乾燥の後のウェブの形体で、熱及び/又は電離放射線による塗膜硬化ゾーンを通過させ、低屈折率層を硬化することができる。硬化手段は、使用する素材により任意に選択することができるが、熱硬化単独でも電離放射線照射単独でも、両者を逐次行うことも好ましい。

30

#### 【0144】

熱硬化の条件としては、バインダーが架橋反応を起こす限りにおいて特に制限はないが、好ましくは40～200以下、更に好ましくは60～130、最も好ましくは80～120である。熱硬化の時間は、硬化成分の組成、触媒種・量などにより異なるが、30秒～24時間、好ましくは60秒～1時間、最も好ましくは3分～20分である。

#### 【0145】

フィルムの膜面温度を所望の温度にする方法に特に限定はないが、ロールを加熱してフィルムに接触させる方法、加熱した窒素を吹き付ける方法、遠赤外線あるいは赤外線の照射などが好ましい。特許2523574号に記載の回転金属ロールに温水や蒸気を流して加熱する方法も利用できる。一方、下記で述べる電離放射線の照射時においては、フィルムの膜面温度が上がる場合には、ロールを冷却してフィルムに接触させる方法が利用できる。

40

#### 【0146】

本発明における電離放射線種は、特に制限されるものではなく、皮膜を形成する硬化性組成物の種類に応じて、紫外線、電子線、近紫外線、可視光、近赤外線、赤外線、X線などから適宜選択することができるが、紫外線、電子線が好ましく、特に取り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点で紫外線が好ましい。

#### 【0147】

紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であ

50

れば何れも使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。また、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプ又はシンクロトロン放射光等も用いることができる。このうち、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプを好ましく利用できる。

【0148】

また、電子線も同様に使用できる。電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを有する電子線を挙げる事ができる。

10

【0149】

照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は10mJ/cm<sup>2</sup>以上が好ましく、更に好ましくは、50mJ/cm<sup>2</sup>~10000mJ/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは、50mJ/cm<sup>2</sup>~2000mJ/cm<sup>2</sup>である。その際、ウェブの幅方向の照射量分布は中央の最大照射量に対して両端まで含めて50~100%の分布が好ましく、80~100%の分布がより好ましい。

【0150】

本発明では、支持体上に積層された少なくとも一層を、電離放射線を照射しかつ電離放射線照射開始から0.5秒以上の間、膜面温度60以上に加熱した状態で、酸素濃度10体積%以下の雰囲気中で電離放射線を照射する工程によって硬化することが好ましい。

20

また電離放射線照射と同時および/または連続して酸素濃度3体積%以下の雰囲気中で加熱されることも好ましい。

特に最外層であり、かつ膜厚が比較的薄い低屈折率層がこの方法で硬化されることが好ましい。硬化反応が熱で加速され、物理強度、耐薬品性に優れた皮膜を形成することができる。

【0151】

電離放射線を照射する時間については0.7秒以上60秒以下がより好ましく、0.7秒以上10秒以下がさらに好ましい。

0.5秒以上であれば、硬化反応が完了することができ、十分な硬化を行うことができる。また長時間低酸素条件を維持することは、設備が大型化し、多量の不活性ガスが必要であり好ましくない。

30

【0152】

酸素濃度は6体積%以下の雰囲気中で電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することがより好ましく、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。必要以上に酸素濃度を低減するためには、窒素などの不活性ガスの多量の使用量が必要であり、製造コストの観点から好ましくない。

【0153】

また、低屈折率層の下の層の硬化率(100-残存官能基含率)が100%未満のある値とし、その上に低屈折率層を設けて電離放射線および/または熱により硬化した際に下層の硬化率が低屈折率層を設ける前よりも高くなると、下層と低屈折率層との間の密着性が改良され、好ましい。

40

【0154】

〔反射防止フィルムの層構成〕

本発明の反射防止フィルムは、透明な基材上に、該基材とは屈折率の異なる機能層を有するものである。該機能層は、単層でも、複数層であってもよいが、機能層のうちの少なくとも一層は前記皮膜形成用組成物から形成された低屈折率層である。例えば、反射防止フィルムとして、透明な基材上に、必要に応じて後述のハードコート層を有し、その上に光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して積層された構成が挙げられる。

50

## 【0155】

低反射性の反射防止フィルムは、最も単純な構成では、基材上に低屈折率層のみを塗設した構成である。更に反射率を低下させるには、反射防止層を、基材よりも屈折率の高い高屈折率層と、基材よりも屈折率の低い低屈折率層を組み合わせる構成することが好ましい。構成例としては、基材側から高屈折率層/低屈折率層の2層のものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層(基材又はハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層)/高屈折率層/低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。

## 【0156】

本発明の反射防止フィルムの好ましい層構成の例を下記に示す。下記構成において基材フィルムは、支持体として機能している。 10

- ・基材フィルム/低屈折率層、
- ・基材フィルム/帯電防止層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/防眩層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/防眩層/帯電防止層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/帯電防止層/防眩層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/ハードコート層/防眩層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/ハードコート層/防眩層/帯電防止層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/ハードコート層/帯電防止層/防眩層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/ハードコート層/高屈折率層/低屈折率層、 20
- ・基材フィルム/ハードコート層/帯電防止層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/ハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/防眩層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/防眩層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/帯電防止層/ハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・帯電防止層/基材フィルム/ハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・基材フィルム/帯電防止層/防眩層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・帯電防止層/基材フィルム/防眩層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層、
- ・帯電防止層/基材フィルム/防眩層/高屈折率層/低屈折率層/高屈折率層/低屈折率層。 30

## 【0157】

光学干渉により反射率を低減できるものであれば、特にこれらの層構成のみに限定されるものではない。高屈折率層は防眩性のない光拡散性層であってもよい。また、帯電防止層は導電性ポリマー粒子又は金属酸化物微粒子(例えば、ATO、ITO)を含む層であることが好ましく、塗布又は大気圧プラズマ処理等によって設けることができる。

## 【0158】

〔低屈折率層以外の層〕

〔皮膜形成バインダー〕

本発明において、低屈折率層以外の層を形成する皮膜形成組成物の主たる皮膜形成バインダー成分としては、エチレン性不飽和基を有する化合物を用いることが、皮膜強度、塗布液の安定性、塗膜の生産性、などの点で好ましい。主たる皮膜形成バインダーとは、無機粒子を除く皮膜形成成分のうち10質量%以上をしめるものをいう。好ましくは、20質量%以上100質量%以下、更に好ましくは30質量%以上95%以下である。 40

## 【0159】

飽和炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、且つ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。

## 【0160】

形成される皮膜を高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以 50

外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0161】

2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル{例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(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、トリメチロールエタントリ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート等}、ビニルベンゼン及びその誘導体(例えば、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン等)、ビニルスルホン(例えばジビニルスルホン)、アクリルアミド(例えばメチレンビスアクリルアミド)及びメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

10

なお本明細書においては、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」を表す。

【0162】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

20

【0163】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤又は熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射又は加熱により行うことができる。

【0164】

光ラジカル重合開始剤としては、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、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類が挙げられる。

30

【0165】

アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノン及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。

【0166】

ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。

40

【0167】

ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン及びp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

【0168】

また、「最新UV硬化技術」のP.159{発行人;高薄一弘、発行所;(株)技術情報協会、1991年発行}にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

【0169】

50

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の「イルガキュア（651, 184, 907）」等が好ましい例として挙げられる。

【0170】

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。

【0171】

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトン及びチオキサントンを挙げることができる。

10

【0172】

熱ラジカル開始剤としては、有機又は無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド；無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等；アゾ化合物として2-アゾビスイソブチロニトリル、2-アゾビスプロピオニトリル、2-アゾビスシクロヘキサジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0173】

本発明においてはポリエーテルを主鎖として有するポリマーを使用することもできる。多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤又は熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射又は加熱により行うことができる。

20

【0174】

2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりに、又はそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

【0175】

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基及び活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル及びウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

30

【0176】

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0177】

[ハードコート層]

(ハードコート層用材料)

本発明にはハードコート層を設けることが好ましい。ハードコート層は、バインダーに、防眩性を付与するためのマット粒子を添加して防眩層を兼ねることができる。また、高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを添加することで高屈折率層を兼ねることができる。さらには〔低屈折率層〕において記載した（オルガノシラン化合物）を添加して形成してもよい。

40

【0178】

(マット粒子)

ハードコート層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が0.

50

1 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1.5 ~ 3.5  $\mu\text{m}$ のマット粒子、例えば無機化合物の粒子又は樹脂粒子が含有させることができる。

【0179】

マット粒子とバインダー間の屈折率差は大きすぎるとフィルムが白濁し、小さすぎると十分な光拡散効果を与えることができないため、0.02 ~ 0.20であることが好ましく、0.04 ~ 0.10であることが特に好ましい。マット粒子のバインダーに対する添加量も屈折率同様、大きすぎるとフィルムが白濁し、小さすぎると十分な光拡散効果を与えることができないため、3 ~ 30質量%であることが好ましく、5 ~ 20質量%であることが特に好ましい。

【0180】

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 $\text{TiO}_2$ 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、シリカ粒子が好ましい。

マット粒子の形状は、真球又は不定形のいずれも使用できる。

【0181】

異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。

2種類以上のマット粒子を用いる場合には両者の混合による屈折率制御を効果的に発揮するために屈折率の差が0.02以上、0.10以下であることが好ましく、0.03以上、0.07以下であることが特に好ましい。またより大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。例えば、133 ppi以上の高精細ディスプレイに反射防止フィルムを貼り付けた場合に、ギラツキと呼ばれる光学性能上の不具合のないことが要求される。ギラツキは、フィルム表面に存在する凹凸（防眩性に寄与）により、画素が拡大もしくは縮小され、輝度の均一性を失うことに由来するが、防眩性を付与するマット粒子より小さな粒子径で、バインダーの屈折率と異なるマット粒子を併用することにより大きく改善することができる。

【0182】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては、単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほどよい。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0183】

上記マット粒子は、形成されたハードコート層中のマット粒子量が好ましくは10 ~ 1000  $\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは100 ~ 700  $\text{mg}/\text{m}^2$ となるようにハードコート層に含有される。

【0184】

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0185】

（無機フィラー）

ハードコート層には、層の屈折率を高めるため、及び硬化収縮を低減するために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.2  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.06  $\mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

【0186】

また、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いたハー

10

20

30

40

50

ドコート層では、層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は上記の無機フィラーと同じである。

【0187】

ハードコート層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、ITO、 $SiO_2$ 等が挙げられる。 $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ が高屈折率化の点で特に好ましい。

【0188】

無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

【0189】

これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～70%である。

【0190】

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0191】

本発明におけるハードコート層の、バインダー及び無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0192】

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が3～70%、好ましくは4～60%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が3.0%以下、好ましくは2.5%以下である。本発明の反射防止フィルムが該範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性及び反射防止性が得られる。

【0193】

[支持体]

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル{例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フィルム(株)製“TAC-TD80U”、“TAC-TD80UF”等}、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例えば、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)、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂{「アトロン」(商品名)、JSR(株)製}、非晶質ポリオレフィン{「ゼオネックス」(商品名)、日本ゼオン(株)製}などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、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、が好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

【0194】

また、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアシレートフィルム、及びその製造法については、発明協会公開技報(公技番号2001-1745号、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す)に記載されており、ここに記載されたセルロースアシレートも本発明に好ましく用いることができる。

【0195】

[鹼化処理]

本発明の反射防止フィルムを画像表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。反射防止フィルムの透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は、偏光板の偏光膜を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが

10

20

30

40

50

用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0196】

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用したりする場合には、十分に接着させるため、透明支持体上に含フッ素ポリマーを主体とする最外層を形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。

【0197】

鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗し、また希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。鹼化処理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。

10

【0198】

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏光膜と接着させる際に、偏光膜と反射防止フィルムの中に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

【0199】

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側の、透明支持体の表面の水に対する接触角が $40^\circ$ 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは $30^\circ$ 以下、特に好ましくは $20^\circ$ 以下である。

20

【0200】

アルカリ鹼化処理の具体的手段としては、以下の(1)及び(2)の2つの手段から選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止フィルム面まで鹼化処理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、鹼化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)が優れている。

【0201】

(1)透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する。

30

(2)透明支持体上に反射防止層を形成する前又は後に、アルカリ液を反射防止フィルムの反射防止層を形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗及び/又は中和することで、該フィルムの裏面だけを鹼化処理する。

【0202】

〔塗膜形成方法〕

本発明の反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

【0203】

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書参照)等により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥する。

40

【0204】

これらの塗布方式のうち、グラビアコート法での塗布では、反射防止フィルムの各層のような、塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができるので好ましい。グラビアコート法の中でも、マイクログラビア法は膜厚均一性が高く、より好ましい。

【0205】

またダイコート法を用いても、塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができ、さらにダイコート法は、前計量方式のため膜厚制御が比較的容易であり、さらに塗

50

布部における溶媒の蒸散が少ないため、好ましい。

【0206】

複数の層からなる反射防止フィルムにおいては、2層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許第2,761,791号、同第2,941,898号、同第3,508,947号、同第3,526,528号の各明細書及び原崎勇次著、「コーティング工学」、253頁、{朝倉書店(1973年)}に記載がある。

【0207】

<反射防止フィルムの用途>

[偏光板]

偏光板は、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムで主に構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

10

【0208】

[偏光膜]

偏光膜としては、公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。

【0209】

偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は、以下の方法により作製される。すなわち、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を、保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸した偏光膜で、少なくともフィルム幅方向に1.1~20.0倍に延伸し、フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差が3%以内であり、フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、20~70°傾斜するようにフィルム進行方向を、フィルム両端を保持させた状態で屈曲させてなる延伸方法によって製造することができる。特に45°傾斜させたものが生産性の観点から好ましく用いられる。

20

【0210】

ポリマーフィルムの延伸方法については、特開2002-86554号公報の段落0020~0030に詳しい記載がある。

30

【0211】

[画像表示装置]

本発明の画像表示装置は、前記反射防止フィルムまたは前記偏光板をディスプレイの最表面に用いたものである。例えば、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた態様では、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカルリコンペンセイテッドベンドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、又は半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0212】

VAモードの液晶セルには、

(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、

(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル{“SID97, Digest of tech. Papers”(予稿集)、28集(1997年)、p.845記載}、

(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)及び、

40

50

(4) SURVIVALモードの液晶セル(「LCDインターナショナル98」で発表)が含まれる。

【0213】

V Aモードの液晶セル用には、2軸延伸したトリアセチルセルロースフィルムを、本発明の反射防止フィルムと組み合わせて作製した偏光板が好ましく用いられる。2軸延伸したトリアセチルセルロースフィルムの作製方法については、例えば、特開2001-249223号公報、特開2003-170492号公報などに記載の方法を用いることが好ましい。

【0214】

O C Bモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許第4,583,825号、同第5,410,422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、O C B(Optically Compensatory Bend)液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0215】

E C Bモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ」{東レリサーチセンター発行(2001年)}などに記載されている。

【0216】

特にT NモードやI P Sモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043号公報等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを、偏光膜の裏表2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【実施例】

【0217】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0218】

<反射防止フィルムの作製>

[フッ素含有共重合体の合成]

合成例1:ポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体(SP-1)の合成

内容量100mLのステンレス製攪拌機付オートクレーブに、酢酸エチル40mL、及び、HEVE2.20g、EVE5.40g、{S-(1)}に対応する高分子開始剤3.98g及び過酸化ジラウロイル0.40gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン(HFP)16.5gをオートクレーブ中に導入して65℃まで昇温した。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点の圧力は5.4kg/cm<sup>2</sup>であった。温度を65℃に保持し、10時間反応を続け、圧力が3.2kg/cm<sup>2</sup>に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追い出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。

【0219】

反応液を大過剰のメタノールに投入し、得られたポリマーを少量の酢酸エチルに溶解して2回再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。該ポリマーを減圧下乾燥させることにより、ポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体(SP-1)を得た。

【0220】

10

20

30

40

50

本発明に有用な他のポリシロキサンセグメントを有するフッ素含有共重合体（SP）、主鎖が炭素原子のみからなるフッ素含有共重合体（MP）も同様にして合成される。

【0221】

〔硬化性組成物の調製〕

実施例 1 - 1 ~ 1 - 36 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 7

〔低屈折率層用塗布液（Ln1 ~ Ln36）の調製〕

下記表 3 中に示した質量部にて各成分を混合し、メチルエチルケトンで 6 質量% になるように溶解した後、孔径 1  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈折率層形成用塗布液を調製した。

【0222】

なお表 3 中、コロイダルシリカ「MEK-ST」は日産化学工業（株）製「MEK-ST」（商品名）を、硬化剤「CY303」は「サイメル303」（商品名）は三井サイテック（株）製のメチロール化メラミンを、硬化触媒「PTSA」は p - トルエンスルホン酸をそれぞれ表す。

【0223】

【表 3】

		低屈折率層形成用組成物									
		皮膜形成用組成物(硬化性樹脂組成物)									
		フッ素含有共重合体				硬化剤		硬化触媒		コロイダルシリカ	
	No.	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
実施例 1-1	Ln 1	SP- 2	16	MP- 1	64	CY303	20	pTSA	0.5	---	---
実施例 1-2	Ln 2	SP- 4	8	"	72	"	"	"	"	---	---
実施例 1-3	Ln 3	SP-16	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-4	Ln 4	SP-23	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-5	Ln 5	SP-24	4	"	76	"	"	"	"	---	---
実施例 1-6	Ln 6	SP- 2	16	MP- 2	64	"	"	"	"	---	---
実施例 1-7	Ln 7	SP- 3	8	"	72	"	"	"	"	---	---
実施例 1-8	Ln 8	SP- 4	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-9	Ln 9	SP-16	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-10	Ln10	SP-23	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-11	Ln11	SP-24	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-12	Ln12	"	4	"	76	"	"	"	"	---	---
実施例 1-13	Ln13	SP- 4	8	MP- 4	72	"	"	"	"	---	---
実施例 1-14	Ln14	SP-16	8	"	"	"	"	"	"	---	---
実施例 1-15	Ln15	SP-24	4	"	76	"	"	"	"	---	---
実施例 1-16	Ln16	SP-23	8	MP- 8	72	"	"	"	"	---	---
実施例 1-17	Ln17	SP-24	4	"	76	"	"	"	"	---	---
実施例 1-18	Ln18	SP- 4	8	MP-10	72	"	"	"	"	---	---
実施例 1-19	Ln19	SP- 2	11	MP- 1	45	"	14	"	0.5	MEK-ST	30
実施例 1-20	Ln20	SP- 4	6	"	50	"	"	"	"	"	"
実施例 1-21	Ln21	SP-16	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-22	Ln22	SP-23	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-23	Ln23	SP-24	3	"	53	"	"	"	"	"	"
実施例 1-24	Ln24	SP- 2	11	MP- 2	45	"	"	"	"	"	"
実施例 1-25	Ln25	SP- 3	6	"	50	"	"	"	"	"	"
実施例 1-26	Ln26	SP- 4	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-27	Ln27	SP-16	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-28	Ln28	SP-23	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-29	Ln29	SP-24	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-30	Ln30	"	3	"	53	"	"	"	"	"	"
実施例 1-31	Ln31	SP- 4	6	MP- 4	50	"	"	"	"	"	"
実施例 1-32	Ln32	SP-16	6	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例 1-33	Ln33	SP-24	3	"	53	"	"	"	"	"	"
実施例 1-34	Ln34	SP-23	6	MP- 8	50	"	"	"	"	"	"
実施例 1-35	Ln35	SP-24	3	"	53	"	"	"	"	"	"
実施例 1-36	Ln36	SP- 4	6	MP-10	50	"	"	"	"	"	"

10

20

30

40

## 【 0 2 2 4 】

[ 比較例用低屈折率層用塗布液 ( Ln r 1 ~ Ln r 7 ) の調製 ]

上記した例と同じように、表 4 に示す各成分を混合し、メチルエチルケトンで 6 質量 % になるように溶解した後、孔径 1 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、比較例用低屈折率層用塗布液を調製した。

## 【 0 2 2 5 】

【表 4】

低屈折率層形成用組成物													
皮膜形成用組成物(硬化性樹脂組成物)													
No.	フッ素含有共重合体			硬化剤			硬化触媒			コロイダルシリカ			
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	
比較例 1-1	---	---	MP-1	80	CY303	20	pTSA	0.5	---	---	---	---	
比較例 1-2	---	---	"	56	"	14	"	"	MEK-ST	30	---	---	
比較例 1-3	SP-24	56	"	24	"	20	"	"	---	---	---	---	
比較例 1-4	SP-4	28	MP-2	28	"	14	"	"	MEK-ST	30	---	---	
比較例 1-5	SPr-1	80	---	---	"	20	"	"	---	---	---	---	
比較例 1-6	"	56	---	---	"	14	"	"	MEK-ST	30	---	---	
比較例 1-7	SPr-2	56	---	---	"	"	"	"	"	"	"	"	

10

20

30

40

## 【0226】

なお表 4 中、「SPr-1」、「SPr-2」と示した共重合体は下記構造の化合物であり、以下の特許記載と同様の条件で合成を行ったものである。

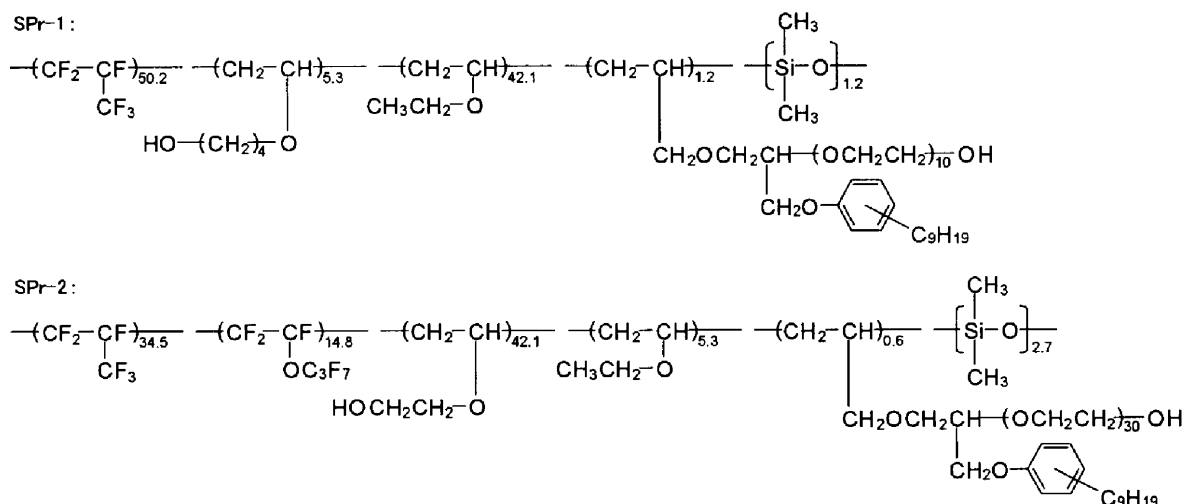
SPr-1：特開平 11-189621 号公報記載の実施例 2 の共重合体。

SPr-2：特開 2004-307524 号公報記載の実施例 7 の共重合体。

数字は各モノマーのモル分率を表す。

## 【0227】

## 【化 1 7】



10

## 【 0 2 2 8】

〔反射防止フィルムの作製〕

実施例 1 1 - 1

〔ハードコート層用塗布液 (HC1) の調製〕

20

"PET - 30"	50.0 g
「イルガキュア 184」	2.0 g
"SX - 350" (30%)	1.5 g
架橋アクリル - スチレン粒子 (30%)	13.9 g
"KBM - 5103"	10.0 g
トルエン	38.5 g

## 【 0 2 2 9】

上記混合液を、孔径 30 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液 (HC1) を調製した。

## 【 0 2 3 0】

30

それぞれ使用した化合物を以下に示す。

"PET - 30": ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 { 日本化薬 (株) 製 }。

「イルガキュア 184」: 重合開始剤 { チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製 }。

"SX - 350": 平均粒径 3.5 μm 架橋ポリスチレン粒子 { 屈折率 1.60、綜研化学 (株) 製、30%トルエン分散液。ポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散後使用 }。

架橋アクリル - スチレン粒子: 平均粒径 3.5 μm { 屈折率 1.55、綜研化学 (株) 製、30%トルエン分散液。ポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散後使用 }。

40

"KBM - 5103": アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン { 信越化学工業 (株) 製 }。

## 【 0 2 3 1】

〔反射防止フィルム (1-1) の作製〕

80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム "TAC - TD80U" { 富士写真フイルム (株) 製 } をロール形態で巻き出して、直接、上記のハードコート層用塗布液 (HC1) を、線数 180 本 / in、深度 40 μm のグラビアパターンを有する直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 30 m / 分の条件で塗布し、60 で 150 秒乾燥の後、さらに窒素パーズ

50

下酸素濃度 0.1 体積% で 160 W/cm の「空冷メタルハライドランプ」{アイグラフィックス(株)製}を用いて、照度 400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 110 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 6 μm の層を形成し、巻き取った。このようにして作製して得られたハードコート層の表面粗さは、Ra = 0.18 μm、Rz = 1.40 μm、ヘイズ 35% であった。

#### 【0232】

このようにして得られたハードコート層の上に、上記低屈折率素材塗布液 Ln1 を線数 180 本/インチ、深度 40 μm のグラビアパターンを有する直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 15 m/分の条件で塗布し、120 で 150 秒乾燥の後、更に 120 で 10 分硬化させた。その後窒素パージ下で 240 W/cm の空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度 400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 400 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、厚さ 95 nm の低屈折率層を形成し、巻き取った。

10

#### 【0233】

実施例 11-2 ~ 11-36 及び比較例 11-1 ~ 11-7

[反射防止フィルム(1-2) ~ (1-36) 及び(1-r1) ~ (1-r7) の作製]

実施例 11-1 の反射防止フィルム(1-1) の作製において、低屈折率層用塗布液(Ln1) を用いる代わりに、(Ln2) ~ (Ln36) 及び(Lnr1) ~ (Lnr7) の何れかを用いる以外は反射防止フィルム(1-1) の作製と同様にして、反射防止フィルム(1-2) ~ (1-36) 及び比較用の反射防止フィルム(1-r1) ~ (1-r7) をそれぞれ作製した。

20

#### 【0234】

[反射防止フィルムの鹼化処理]

得られた各反射防止フィルムは、以下の鹼化標準条件で処理・乾燥した。

アルカリ浴：1.5 mol/dm<sup>3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液、55 - 120 秒。

第1水洗浴：水道水、60 秒。

中和浴：0.05 mol/dm<sup>3</sup> 硫酸、30 - 20 秒。

第2水洗浴：水道水、60 秒。

乾燥：120 、60 秒。

#### 【0235】

[反射防止フィルムの評価]

このようにして得られた、鹼化済みの反射防止フィルムを用いて以下の評価を行った。

30

#### 【0236】

(評価1) 平均反射率の測定

分光光度計"V-550" {日本分光(株)製}を用い、380 ~ 780 nm の波長領域において、積分球を用いて、入射角 5° における分光反射率を測定した。分光反射率の評価において、450 ~ 650 nm の平均反射率を用いた。

#### 【0237】

反射防止フィルムの裏面を粗面化処理した後、黒色のインクで光吸収処理(380 ~ 780 nm における透過率が 10% 未満)を行い、黒色の台上にて測定した。

40

尚、後述する偏光板に加工されている試料は、偏光板形態のものをそのまま用いて測定した。偏光板を使用しない形態の表示装置の場合には、反射防止フィルムの裏面を粗面化処理した後、黒色のインクで光吸収処理(380 ~ 780 nm における透過率が 10% 未満)を行い、黒色の台上にて測定した。

#### 【0238】

(評価2) スチールウール耐擦傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストを行った。

評価環境条件：25 、60% RH。

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部(1 cm x 1 cm) にスチールウール { (株) 日本スチールウール製 "No. 0000" } を巻いて、動かないようバンド固定

50

した。その上で下記条件の往復こすり運動を与えた。

移動距離（片道）：13 cm、こすり速度：13 cm / 秒。

荷重：200 g / cm<sup>2</sup>、先端部接触面積：1 cm × 1 cm。

こすり回数：10 往復。

【0239】

こすり終えた試料の裏側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。

：弱い傷が見える。

x：中程度の傷が見える。

x x：一目見ただけで分かる傷がある。

10

【0240】

（評価3）消しゴム擦り耐擦傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：25℃、60% RH。

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1 cm × 1 cm）にプラスチック消しゴム {（株）トンボ鉛筆製"MONO"} を固定した。

移動距離（片道）：4 cm、こすり速度：2 cm / 秒、荷重：500 g / cm<sup>2</sup>、先端部接触面積：1 cm × 1 cm。

こすり回数：100 往復。

20

【0241】

こすり終えた試料の裏側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。

：弱い傷が見える。

x：中程度の傷が見える。

x x：一目見ただけで分かる傷がある。

x x x：一面膜が傷ついている。

30

【0242】

（評価4）「マジックインキ」付着性評価

表面の耐汚染性の指標として、反射防止フィルムを、温度25℃、60% RHで2時間調湿した後、サンプル表面に「マジックインキ」（商品名）を付着させてから、それをクリーニングクロスで拭き取ったときの状態を観察して、以下のようにマジック付着性を評価した。

：「マジックインキ」の跡が完全に拭き取れる。

：「マジックインキ」の跡がわずかに見える。

：「マジックインキ」の跡が少し見える。

x：「マジックインキ」の跡がほとんど拭き取れない。

40

【0243】

評価結果を表5に示す。

【0244】

【表 5】

	反射防止フィルム						
		各層形成用組成物		反射防止フィルムの評価結果			
		ハードコート層	低屈折率層	平均反射率 (%)	耐擦傷性		MI <sup>*2</sup> 付着性
				SW <sup>*1</sup>	消しゴム		
実施例11-1	1-1	HC1	Ln 1	1.85	○	○	◎
実施例11-2	1-2	"	Ln 2	1.86	○	○	◎
実施例11-3	1-3	"	Ln 3	1.85	○	○	◎
実施例11-4	1-4	"	Ln 4	1.86	○	○	◎
実施例11-5	1-5	"	Ln 5	1.85	○	○	◎
実施例11-6	1-6	"	Ln 6	1.84	○	○	◎
実施例11-7	1-7	"	Ln 7	1.85	○	○	◎
実施例11-8	1-8	"	Ln 8	1.85	○	○	◎
実施例11-9	1-9	"	Ln 9	1.84	○	○	◎
実施例11-10	1-10	"	Ln10	1.86	○	○	◎
実施例11-11	1-11	"	Ln11	1.85	○	○	◎
実施例11-12	1-12	"	Ln12	1.85	○	○	◎
実施例11-13	1-13	"	Ln13	1.83	○	○	◎
実施例11-14	1-14	"	Ln14	1.84	○	○	◎
実施例11-15	1-15	"	Ln15	1.85	○	○	◎
実施例11-16	1-16	"	Ln16	1.85	○	○	◎
実施例11-17	1-17	"	Ln17	1.84	○	○	◎
実施例11-18	1-18	"	Ln18	1.87	○	○	◎
実施例11-19	1-19	"	Ln19	1.86	○	○	◎
実施例11-20	1-20	"	Ln20	1.87	○	○	◎
実施例11-21	1-21	"	Ln21	1.86	○	○	◎
実施例11-22	1-22	"	Ln22	1.86	○	○	◎
実施例11-23	1-23	"	Ln23	1.86	○	○	○
実施例11-24	1-24	"	Ln24	1.85	○	○	◎
実施例11-25	1-25	"	Ln25	1.85	○	○	○
実施例11-26	1-26	"	Ln26	1.86	○	○	◎
実施例11-27	1-27	"	Ln27	1.85	○	○	◎
実施例11-28	1-28	"	Ln28	1.87	○	○	◎
実施例11-29	1-29	"	Ln29	1.86	○	○	◎
実施例11-30	1-30	"	Ln30	1.87	○	○	○
実施例11-31	1-31	"	Ln31	1.84	○	○	◎
実施例11-32	1-32	"	Ln32	1.85	○	○	◎
実施例11-33	1-33	"	Ln33	1.86	○	○	○
実施例11-34	1-34	"	Ln34	1.86	○	○	◎
実施例11-35	1-35	"	Ln35	1.86	○	○	○
実施例11-36	1-36	"	Ln36	1.87	○	○	◎
比較例11-1	1-r1	"	Lnr1	1.85	○	○	×
比較例11-2	1-r2	"	Lnr2	1.86	○	○	×
比較例11-3	1-r3	"	Lnr3	1.86	×	×	△
比較例11-4	1-r4	"	Lnr4	1.85	△×	×	△
比較例11-5	1-r5	"	Lnr5	1.85	△×	△	○
比較例11-6	1-r6	"	Lnr6	1.86	△	△	○
比較例11-7	1-r7	"	Lnr7	1.88	○	○	△

SW<sup>\*1</sup>: スチールウールMI<sup>\*2</sup>: 「マジックインキ」(商品名)

【0245】

本実施例から明らかなように、本発明により得られる反射防止フィルムは、十分に強靱な膜強度、滑り性を有していることから、耐擦傷性に優れていることがわかる。また、フ

10

20

30

40

50

ッ素含率が高く皮膜表面のレベリング性に優れているため、広い波長領域で非常に低い表面反射率を有しており、比較例に対して同等の表面反射率を維持していることが分かる。さらに防汚性も格段に良化している。

【0246】

実施例12-1

以下に示す多層反射防止フィルムを作製した。

【0247】

[ハードコート層用塗布液(HC2)の調製]

「デソライトZ7404」{ジルコニア微粒子含有ハードコート組成液：JSR(株)製}100質量部、「DPHA」{UV硬化性樹脂：日本化薬(株)製}31質量部、「KB

10

BM-5103」{シランカップリング剤：信越化学工業(株)製}10質量部、メチルエチルケトン(MEK)29質量部、メチルイソブチルケトン(MIBK)13質量部、シクロヘキサノン5質量部をミキシングタンクに投入し攪拌してハードコート層塗布液(HC2)とした。

【0248】

[反射防止フィルム(2-1)の作製]

支持体として、トリアセチルセルロースフィルム「TACTD80U」{富士写真フィルム(株)製}をロール形態で巻き出して、上記のハードコート層用塗布液(HCL-2)を、線数135本/インチ、深度60 $\mu$ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、搬送速度10m/分の条件で塗布し、60 $^\circ$ で150秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で160W/cmの「空冷メタルハライドランプ」{アイグラフィックス(株)製}を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ハードコート層を形成し、巻き取った。硬化後のハードコート層の厚さが4.0 $\mu$ mとなるようにグラビアロール回転数を調整してハードコート層を作製した。

20

【0249】

このようにして得られたハードコート層の上に、上記低屈折率素材塗布液Ln1を線数180本/インチ、深度40 $\mu$ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度15m/分の条件で塗布し、120 $^\circ$ で150秒乾燥の後、更に120 $^\circ$ で10分硬化させた。その後窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量400mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、厚さ95nmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

30

【0250】

実施例11に準じて評価したところ、本発明の反射防止フィルムを用いることにより同様の効果が得られた。

【0251】

<反射防止フィルム付き偏光板の作製>

実施例21

延伸したポリビニルアルコールフィルムに、ヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例11で作製した各反射防止フィルム(1-1)~(1-36)を実施例11と同様に鹼化処理したものに、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、該反射防止フィルムの支持体(トリアセチルセルロース)側が偏光膜側となるように各々偏光膜の片側に貼り付けた。光学補償層を有する視野角拡大フィルム「ワイドビューフィルムSA12B」{富士写真フィルム(株)製}を鹼化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、各々偏光膜のもう一方の側に貼り付けた。このようにして各偏光板を作製した。この偏光板状態で実施例11に準じた評価を行った結果、本発明の反射防止フィルムを用いることにより同様の効果が得られた。

40

【0252】

<画像表示装置の作製>

50

## 実施例 3 1

実施例 1 1 及び 1 2 の各反射防止フィルム試料、並びに実施例 2 1 の各偏光板試料を、それぞれ有機 EL 表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、いずれもガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0253】

【図 1】図 1 ( a ) は、本発明の反射防止フィルムにおける一実施形態の層構成を示す断面模式図である。 図 1 ( b ) は、本発明の反射防止フィルムにおける別の実施形態の層構成を示す断面模式図である。

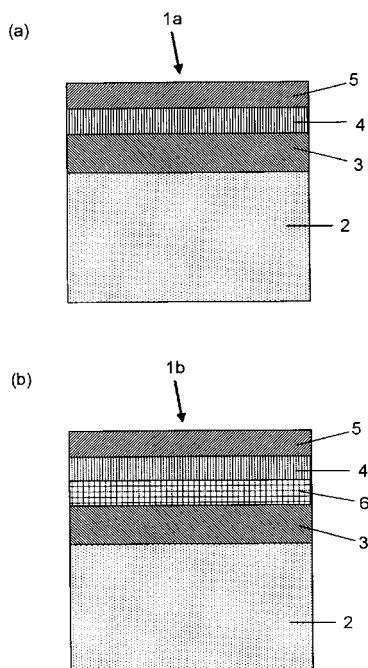
【符号の説明】

【0254】

- 1 a : 反射防止フィルム
- 1 b : 反射防止フィルム
- 2 : 透明支持体
- 3 : ハードコート層
- 4 : 防眩ハードコート層
- 5 : 低屈折率層
- 7 : 中屈折率層
- 8 : 高屈折率層

10

【図 1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 8 L 83/10 (2006.01)</b>		C 0 8 L 83/10	4 J 1 0 0
<b>C 0 8 F 14/18 (2006.01)</b>		C 0 8 F 14/18	
<b>C 0 9 D 153/00 (2006.01)</b>		C 0 9 D 153/00	
<b>C 0 9 D 183/10 (2006.01)</b>		C 0 9 D 183/10	
<b>C 0 9 D 129/10 (2006.01)</b>		C 0 9 D 129/10	
<b>B 3 2 B 27/30 (2006.01)</b>		B 3 2 B 27/30	D

(72)発明者 名倉 正人

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 田村 顕夫

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H049 BA02 BB22 BB65 BC22

2K009 AA04 AA06 AA15 CC09 CC26 CC42 DD02 EE03 EE05

4F100 AA01A AK17A AK17K AL05A AT00B BA02 CA02A DE01A GB41 JK12

JL06 JN01B JN06 JN18A

4J002 BD12X BD13W BE04X BG08X CC18Y CC19Y CP17W DD037 DJ017 EU186

FD14Y FD146 FD150 FD207 GP01

4J038 CD131 CE052 CG042 CQ001 DL152 HA006 KA03 KA20 NA05 PB08

4J100 AC42P AE02S AE03S AE04S AE09R AE09S AE10R AE39Q AG02S AG04S

AG08S BA03R BA08R BB18S BC04R BC04S CA04 CA05 CA06 FA03

FA19 JA32