

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92122315

※ 申請日期： 92.12.14

※IPC 分類： G02B 1/10

C09D 183/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

防反射膜，偏光板，及影像顯示裝置

ANTIREFLECTION FILM, POLARIZING PLATE AND IMAGE

DISPLAY DEVICE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

富士照相軟片股份有限公司(富士写真フイルム株式会社)

FUJI PHOTO FILM CO., LTD

代表人：(中文/英文)(簽章)

古森重隆

KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣南足柄市中沼 210 番地

210, Nakanuma, Minami Ashigara-shi, Kanagawa, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 松永直裕/MATSUNAGA, NAOHIRO
2. 伊吹俊太郎/IBUKI, SHUNTARO

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國神奈川縣南足柄市中沼 210 番地
富士写真フイルム株式会社内
c/o FUJI PHOTO FILM CO., LTD
210, Nakanuma, Minami Ashigara-shi, Kanagawa, Japan
2. 同上 1.

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本
Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.08.15 特願 2002-237043
2. 日本 2003.04.25 特願 2003-122686

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 松永直裕/MATSUNAGA, NAOHIRO
2. 伊吹俊太郎/IBUKI, SHUNTARO

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國神奈川縣南足柄市中沼 210 番地
富士写真フイルム株式会社内
c/o FUJI PHOTO FILM CO., LTD
210, Nakanuma, Minami Ashigara-shi, Kanagawa, Japan
2. 同上 1.

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本
Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.08.15 特願 2002-237043
2. 日本 2003.04.25 特願 2003-122686

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明係有關一種抗反射膜、使用該抗反射膜之偏光板及影像顯示裝置。

(二)先前技術

一般而言，抗反射膜係於陰極管顯示裝置(CRT)、電漿(PDP)、電致發光顯示器(ELD)或液晶顯示裝置(LCD)之顯示器裝置中，由於防止因外光反射之對比降低或影像映入時，使用光學干涉原理以降低反射率之顯示器最表面配置。

一般而言，該抗反射膜可藉由在載體上形成由適當膜厚之較載體之低折射率的低折射率層予以製作。為實現低反射率時，企求在低折射率層中折射率儘可能低的材料。而且，抗反射膜要求顯示器最表面使用時之高耐擦傷性。於厚度約 100nm 之薄膜中，為實現高耐擦傷性時，皮膜本身之強度、及與下層之密接性係為必要。

為降低材料之折射率時，(1)導入氟原子、(2)降低密度(導入空隙)之手段皆為降低皮膜強度或界面之密接性、且降低耐擦傷性的方向，會有不易使低折射率與高耐傷性並存的問題。

為提高某程度之皮膜強度的方法，係為使用如專利文獻 1、2 記載的含氟之溶膠凝膠膜方法，惟(1)硬化時需長時間加熱且製造負荷大，(2)不具皂化液(鹼處理液)耐性且使 TAC 面皂化處理時、會產生於抗反射膜製膜後無法僅行等大的限制問題。

另外，於專利文獻 3～5 中記載藉由在含氟聚合物中導入聚矽氧烷構造，以降低皮膜表面之摩擦係數、改良耐擦傷性的方法。該方法雖對改良耐傷性有某程度的效果，惟對本質上皮膜強度及界面密接性不足之皮膜而言，僅以該手法無法製得充分的耐傷性。

【專利文獻 1】

特開 2002-265866 號公報

【專利文獻 2】

特開 2002-317152 號公報

【專利文獻 3】

特開平 11-189621 號公報

【專利文獻 4】

特開平 11-228631 號公報

【專利文獻 5】

特開 2000-313709 號公報

(三)發明內容

本發明之目的係提供一種具有充分抗反射性且耐傷性經提高的抗反射膜。另外，提供使用該抗反射膜之偏光板或顯示器裝置。

本發明人等再三深入研究的結果，發現藉由在低折射率層中使用至少一種對應於由含氟聚合物所成的低折射率層厚度之無機微粒子，可控制層本身之折射率提高、且不會受到長時間熱硬化或皂化處理的限制，可更為提高皮膜強度。

藉由本發明可提供下述構成之抗反射膜、偏光板、及顯

示器裝置，達成上述目的。

(1) 一種抗反射膜，其係為於透明載體上具有含氟聚合物之低折射率層在最外層，其中在該低折射率層中含有至少一種平均粒徑為該低折射率層厚度之 30%~100% 的無機微粒子。

(2) 如上述(1)記載之抗反射膜，其中在透明支持體和低折射率層之間具有至少一層硬塗層。

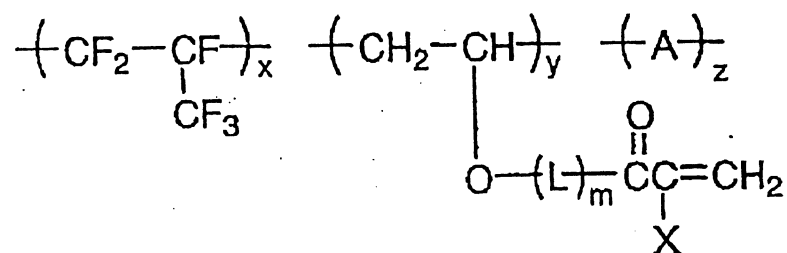
(3) 如上述(1)或(2)記載之抗反射膜，其中無機微粒子為二氧化矽微粒子。

(4) 如上述(3)記載之抗反射膜，其中低折射率層中另含有至少一種粒徑比低折射率層厚度之 25%小的二氧化矽微粒子。

(5) 如上述(3)或(4)記載之抗反射膜，其中至少一種低折射率層中所含的二氧化矽微粒子為中空二氧化矽微粒子，該二氧化矽微粒子之折射率為 1.17~1.40。

(6) 如上述(1)~(5)記載之抗反射膜，其中含氟聚合物包含含氟乙烯單體聚合單位及在側鏈上具有(甲基)丙烯酸基之聚合單位，主鏈僅由碳原子所成的共聚物(P)。

(7) 如上述(6)記載之抗反射膜，其中共聚物(P)以下述通式 1 表示。



(其中，L 表示碳數 1~10 之連結基，m 表示 0 或 1，X 表示氫原子或甲基，A 表示任意乙烯基單體之聚合單位，以單一成分或數種成分構成，x、y、z 係各表示各構成成分之莫耳%，且表示滿足 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ 之值)

(8) 如上述(2)~(7)記載之抗反射膜，其中至少一層硬塗層為光擴散層，且該光擴散層在 0.01~0.2%之範圍，對測角器之散射光縱切面圖的出射角 0° 之光強度而言具有 30° 的散射光強度。

(9) 如上述(1)~(8)記載之抗反射膜，其中在透明載體與低折射率層之間具有至少一層高折射率層，且該高折射率層以二氧化鈦為主成份，含有至少含一種選自於鈷、鋁、鋅之元素的無機微粒子，折射率為 1.55~2.40 之層構成。

(11) 一種偏光板，其使用如上述(1)~(9)記載之抗反射膜作為偏光板中的偏光元件之二張保護膜之一。

(12)如上述(10)記載的偏光板，其中偏光元件之二張保護膜中除抗反射膜外之薄膜為具有含光學異方向性層所成的光學補償層的光學補償膜，該光學異方向性層為具有由具碟狀構造單位之化合物所成的負折射率之層，該碟狀構造單位之圓盤面對表面保護膜面而言為傾斜，且該碟狀構造單位之圓盤面與表面保護膜面之角度於光學異方向性層之深度方法中變化。

(12)一種影像顯示裝置，其特徵為在顯示器之最表面上使用如上述(1)~(9)記載之抗反射膜或如申請專利範圍第(10)或(11)記載之偏光板。

(13)一種 TN、STN、VA、IPS、或 OCB 型透過型、反射

型、或半透過型之液晶顯示裝置，其特徵為至少具有一張上述(10)或(11)記載的偏光板。

(四)實施方式

參照圖面且說明本發明實施一形態之適當抗反射膜的基本構成。

第 1(a)圖之典型截面圖係為本發明抗反射膜之一例，抗反射膜 1 依序具有透明載體 2、硬塗層 3、防眩硬塗層 4、以及低折射率層 5 之層構成。防眩性硬塗層 4 中分散有消光粒子 6，除防眩性硬塗層 4 之消光粒子 6 外之部分原料的折射率以 1.50~2.00 較佳，低折射率層 5 之折射率以 1.35~1.49 較佳。

於本發明中，硬塗層可以為該具有防眩性之硬塗層，亦可以為不具防眩性之硬塗層，可以為 1 層，亦可以為數層、如 2 層~4 層構成。而且，亦可以不具硬塗層。因此，第 1 圖所示硬塗層 3 及防眩性硬塗層 4 不為必須，為賦予薄膜強度時以塗設任何此等硬塗層較佳。低折射率層塗設於最外層。

第 1(b)圖之典型截面圖係為本發明抗反射膜之一例，抗反射膜 1 順序具有透明載體 2、硬塗層 3、中折射率層 7、以及高折射率層 8 之層構成。具有低折射率層 5(最外層)之順序層構成。透明載體 2、中折射率層 7、高折射率層 8 及低折射率層 5 具有滿足下述關係之折射率。

高折射率層之折射率 > 中折射率層之折射率 > 透明載體之折射率 > 低折射率層之折射率

第 1(b)圖之層構成係如特開昭 59-50401 號公報中記

載，中折射率層滿足下述數式(I)、高折射率層滿足下述數式(II)、低折射率層滿足下述數式(III)時，就可製作具有更為優異的抗反射性能之抗反射膜而言為所企求。

數式(I)

$$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (h\lambda/4) \times 1.3$$

(其中，h表示正整數(一般為1、2、或3)，n1表示中折射率層之折射率，d1表示中折射率層之層厚(nm)，λ表示可見光線之波長(nm)，為380~680nm之範圍)

數式(II)

$$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (i\lambda/4) \times 1.3$$

(其中，i表示正整數(一般為1、2、或3)，n2表示高折射率層之折射率，d2表示中折射率層之層厚(nm)，λ表示可見光線之波長(nm)，為380~680nm之範圍)

數式(III)

$$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (j\lambda/4) \times 1.3$$

(其中，j表示正整數(一般為1、2、或3)，n3表示低折射率層之折射率，d3表示中折射率層之層厚(nm)，λ表示可見光線之波長(nm)，為380~680nm之範圍)

第1(b)圖之層構成以各滿足中折射率層為下述數式(IV)、高折射率層為下述數式(V)、低折射率層為下述數式(VII)更佳。

此處，λ為500nm、h為1、i為2、j為1。

數式 (IV)

$$(h\lambda/4) \times 0.80 < n_1 d_1 < (h\lambda/4) \times 1.00$$

數式 (V)

$$(i\lambda/4) \times 0.75 < n_2 d_2 < (i\lambda/4) \times 0.95$$

數式 (VI)

$$(j\lambda/4) \times 0.95 < n_3 d_3 < (j\lambda/4) \times 1.05$$

而且，此處記載的高折射率、中折射率、低折射率係指層互相之相對折射率高低。此外，第 1(b)圖使用高折射率層作為光干涉層，可製作具有極為優異的抗反射層之抗反射層薄膜。

[低折射率層]

於下述中說明有關本發明之低折射率層。

本發明抗反射膜之低折射率層的折射率為 1.20 ~ 1.49，較佳者為 1.30 ~ 1.44。

此外，低折射率層就低反射率化而言以滿足下述數式 (VIII)較佳。

數式 (VII)

$$(m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$$

(其中， m 表示正奇數， n_1 表示低折射率層之折射率， d_1 表示低折射率層之層厚(nm)， λ 表示波長(nm)，為 500 ~ 550nm 範圍之值)

另外，滿足上述數式(VII)時，係指於上述波長之範圍中存在有滿足數式(VII)之 m (正奇數、通常為 1)。

於下述中說明有關形成本發明低折射率層之原料。

本發明之低折射率層中，低折射率黏合劑含有含氟聚合物。氟聚合物以藉由動摩擦係數 0.03 ~ 0.15、對水而言接觸角 90 ~ 120°熱或電離放射線交聯的含氟聚合物較佳。上述本發明之低折射率層中可使用為提高膜強度之無機填充物。

低折射率層所使用的含氟聚合物例如除含過氟烷基之矽烷化合物(如(十七氟-1,1,2,2-四氫癸基)三乙氧基矽烷)之加水分解、脫水縮合物外，含有以含氟單體單位與為賦予交聯反應性之構成成分的含氟共聚物。

含氟單體單位之具體例如氟化烯烴類(例如氟化乙烷、氟化次乙烯基、四氟乙烷、過氟辛基乙烯、六氟丙烯、過氟-2,2-二甲基-1,3-二噁烷等)、(甲基)丙烯酸部分或完全氟化烷酯衍生物類(例如比斯克頓 6FM(大阪有機化製)或 M-2020(大金製)等)、完全或部分氟化乙烯醚類等，較佳者為過氟烯烴類，就折射率、溶解性、透明性、得手性等而言以六氟丙烯更佳。

為賦予交聯反應性之構成單位例如(甲基)丙烯酸環氧丙酯、環氧丙基乙烯醚之在分子內預先具有自己交聯性官能基之單體藉由聚合所得的構成單位、藉由具有羧基

或羥基、胺基、磺基等之單體(例如(甲基)丙烯酸、羥甲基(甲基)丙烯酸酯、羥基烷基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基丙烯酸酯、羥基乙基乙烯醚、羥基丁基乙烯醚、馬來酸、檸檬酸等)聚合所得的構成單位、在此等之構成單位中藉由高分子反應導入(甲基)丙烯醯基等之交聯反應性基的構成單位(例如對羥基而言可使丙烯酸氯化物作用等之手法導入)。

而且，除上述含氟單體單位、為賦予交聯反應性之構成單位外，就溶劑之溶解性、皮膜之透明性等而言可使適當不含氟原子之單體共聚合。可併用的單體單位沒有特別限制，例如烯烴類(乙烯、丙烯、異戊烯、氯化乙烯、氯化次乙烯等)、丙烯酸酯類(丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯)、甲基丙烯酸酯類(甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等)、苯乙烯衍生物(苯乙烯、二乙烯苯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等)、乙烯醚類(甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、環己基乙烯醚等)、乙烯酯類(醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等)、丙烯醯胺類(N-第 3-丁基丙烯醯胺、N-環己基丙烯醯胺等)、甲基丙烯醯胺類、丙烯腈衍生物等。

對上述聚合物而言可併用特開平 10-25388 號公報及特開平 10-147739 號公報中記載的適當硬化劑。

本發明之特別有用含氟聚合物為過氟烯烴與乙烯醚類或乙烯酯類之無規共聚物。特別以具有可單獨交聯反應的基((甲基)丙烯醯基等之游離反應性基、環氧基、氧雜

環丁烷基之開環聚合性基等)較佳。含有此等交聯反應性基之聚合單位以佔聚合物之全聚合單位的 5~70 莫耳%較佳，更佳者為 30~60 莫耳%。

本發明所使用的共聚物之較佳形態例如上述通式 1。

通式 1 中 L 表示碳數 1~10 之連結基，較佳者為碳數 1~6 之連結基，更佳者為 2~4 之連結基，可以具有直鏈或支鏈構造，亦可以具有環構造，亦可以選自於 O、N、S 之雜環原子。

較佳例如 $^{*}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-^{**}$ ， $^{*}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-^{**}$ ，
 $^{*}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-^{**}$ ， $^{*}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-^{**}$ ， $^{*}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-^{**}$ ，
 $^{*}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-^{**}$ ， $^{*}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-^{**}$ ，
 $^{*}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-^{**}$ (*表示聚合物主鏈側之鍵結部分，**表示(甲基)丙烯酸酯基側之鍵結部分)等。m 表示 0 或 1。

通式 1 中 X 表示氫原子或甲基。就硬化反應性而言更佳者為氫原子。

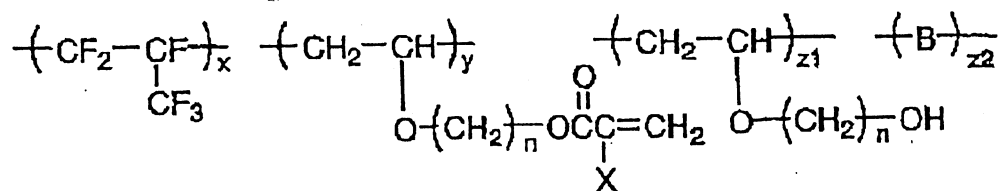
通式 1 中 A 表示任意由乙烯單體衍生的重複單位，只要是可與六氟丙烯共聚合的單體之構成成分即可，沒有特別限制，就對基材之密接性、聚合物之 T_g (賦予皮膜硬度)、對溶劑之溶解性、透明性、平滑性、防滑・防污性等而言適當選擇，視其目的而定可以藉由單一或數種乙烯單體構成。

較佳例如甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、t-丁基乙烯醚、環己基乙烯醚、異丙基乙烯醚、羥基乙基乙烯醚、羥基丁基乙烯醚、環氧丙基乙烯醚、烯丙基乙烯醚等之乙烯醚

類、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等之乙烯酯類、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸鹽氧基丙基三甲氧基矽烷等之(甲基)丙烯酸酯類、苯乙烯、對羥基甲基苯乙烯等之苯乙烯衍生物、檸康酸、馬來酸、衣康酸等之不飽和羧酸及其衍生物等，更佳者為乙烯醚衍生物、乙烯酯衍生物，最佳者為乙烯醚衍生物。

x 、 y 、 z 表示各種構成成分之莫耳%，為滿足 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ 之值。較佳者為 $35 \leq x \leq 55$ 、 $30 \leq y \leq 60$ 、 $0 \leq z \leq 20$ ，更佳者為 $40 \leq x \leq 55$ 、 $40 \leq y \leq 55$ 、 $0 \leq z \leq 10$ 。

本發明所使用共聚物之更佳形態例如通式 2。



於通式 2 中 x 、 y 表示與通式 1 同義，較佳範圍亦相同。

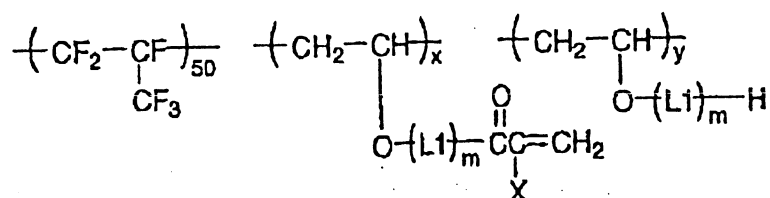
N 表示 $2 \leq n \leq 10$ 之整數，較佳者為 $2 \leq n \leq 6$ ，更佳者為 $2 \leq n \leq 4$ 。

B 表示以任意由乙烯單體衍生的重複單位作為單位，可以為單一組成、亦可以藉由數種組成構成。例如上述通式 1 中 A 之例所說明者。

$z1$ 及 $z2$ 係各表示重複單位之莫耳%，表示滿足 $0 \leq z1 \leq 65$ 、 $0 \leq z2 \leq 65$ 之值。以 $0 \leq z1 \leq 30$ 、 $0 \leq z2 \leq 10$ 較佳，以 $0 \leq z1 \leq 10$ 、 $0 \leq z2 \leq 5$ 更佳。

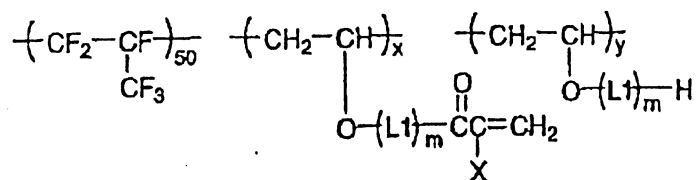
通式 1 或 2 所示共聚物例如可在含有六氟丙烯成分與羧基烷基乙烯醚成分所成的共聚物中藉由上述任意手法導入(甲基)丙烯醯基予以合成。

於下述中表示本發明有用的共聚物之較佳例，惟本發明不受此等所限制。



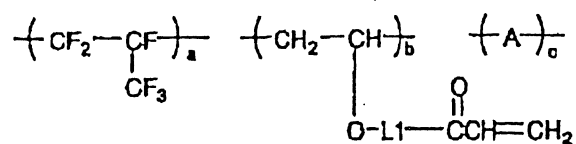
	x	y	■	L1	X
P-1	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-2	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃
P-3	45	5	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-4	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-5	30	20	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-6	20	30	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-7	50	0	0	—	H
P-8	50	0	1	*-C ₄ H ₈ O-*	H
P-9	50	0	1	*-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -O-*	H
P-10	50	0	1	*-  -O-*	H

*表示聚合物主鏈側、**表示(甲基)丙烯醯基側。



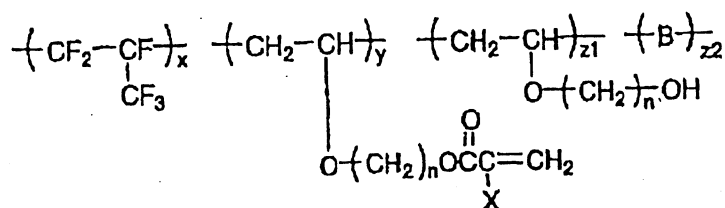
	x	y	m	L1	X
P-11	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ NH-*	H
P-12	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-13	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃
P-14	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃
P-15	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-*	H
P-16	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)O-*	H
P-17	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-*	H
P-18	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-*	CH ₃
P-19	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)O-*	CH ₃
P-20	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃

*表示聚合物主鏈側、**表示(甲基)丙烯鹽基側。

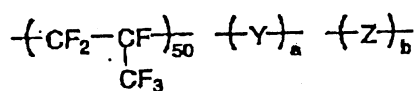


	a	b	c	L1	A
P-21	55	45	0	*-CH ₂ CH ₂ O-*	—
P-22	45	55	0	*-CH ₂ CH ₂ O-*	—
P-23	50	45	5	*-CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₂ OH
P-24	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 
P-25	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CHO-*	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 
P-26	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₃
P-27	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- O- 
P-28	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-*	-CH-CH- CH ₃ COOH

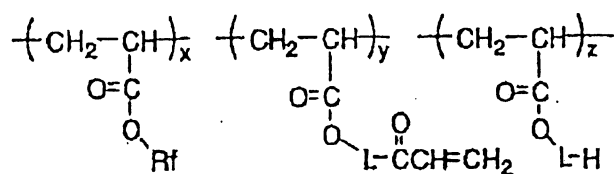
*表示聚合物主鏈側、**表示(甲基)丙烯醯基側。



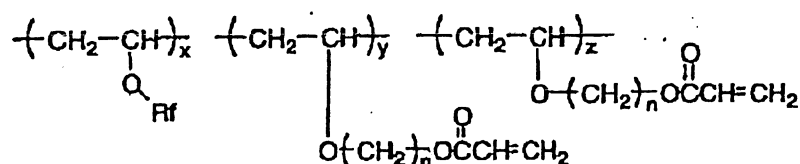
	x	y	z1	z2	n	X	B
P-29	50	40	5	5	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
P-30	50	35	5	10	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}} -$
P-31	40	40	10	10	4	CH ₃	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$



	a	b	Y	Z
P-32	45	5	$-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCC}(=\text{CH}_2)}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$	$-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
P-33	40	10	$-\underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH}_2} - \underset{\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}(=\text{CH}_2)}{\text{CH}} -$	$-\underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} -$



	x	y	z	Rf	L
P-34	60	40	0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
P-35	60	30	10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
P-36	40	60	0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$



	x	y	z	n	Rf
P-37	50	50	0	2	$-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$
P-38	40	55	5	2	$-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$
P-39	30	70	0	4	$-\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$
P-40	60	40	0	2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}\text{H}$

本發明使用的共聚物之合成有各種方法，例如藉由溶液聚合、沉澱聚合、懸濁聚合、沉澱聚合、塊狀聚合使含羥基之聚合物等前驅體合成後，藉由上述高分子反應導入(甲基)丙烯醯基進行。聚合反應方式可以分段式、半連續式、連續式等習知操作方法進行。

聚合之開始方法有使用游離基開始劑之方法、照射光或放射線之方法等。此等聚合方法、聚合之開始方法例如鶴田禎二「高分子合成方法」改定版(日刊工業新聞社刊、1971)或大津隆行、木下雅悅共著「高分子合成之實驗法」

化學同人、昭和 47 年刊、124～154 頁記載。

於上述聚合方法中以使用游離基開始劑之溶液聚合法更佳。溶液聚合法所使用的溶劑例如醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、四氫呋喃、二噁烷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、苯、甲苯、乙醯腈、氯化仲甲基、氯仿、二氯乙烷、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇之各種有機溶劑的單獨或 2 種以上混合物，亦可以為與水之混合溶劑。

聚合溫度必須視生成的聚合物之分子量、開始劑之種類予以設定，為 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，以在 50～100 之範圍內進行聚合較佳。

反應壓力可以適當選擇，通常為 $1 \sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ ，較佳者為 $1 \sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ 。反應時間為 5～30 小時。

所得聚合物之再沉澱溶劑以異丙醇、己烷 甲醇等較佳。

其次，於下述中記載有關本發明之低折射率層中至少含有一種無機微粒子。

無機微粒子之塗設量以 $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 較佳，更佳者為 $5\text{mg}/\text{m}^2 \sim 80\text{mg}/\text{m}^2$ ，最佳者為 $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 60\text{mg}/\text{m}^2$ 。過少時會有降低耐擦傷性之改良效果，過多時在低折射率層表面有微細凹凸、會有黑色聚集等外觀或積分反射率惡化的情形。

由於在低折射率層中含有該無機微粒子，以低折射率較佳。例如氟化鎂或二氧化矽微粒子。特別是就折射率、分散安定性、成本而言以二氧化矽微粒子較佳。二氧化

矽微粒子之平均粒徑以低折射率層厚度之 30%~100%較佳，更佳者為 35%~80%，最佳者為 40~60%。換言之，低折射率層之厚度為 100nm 時，二氧化矽微粒子之粒徑以 30nm~100nm 較佳，更佳者為 35nm~80nm，最佳者為 40nm~60nm。

若二氧化矽微粒子之粒徑過小時耐擦傷性之改良效果小，過大時在低折射率層表面有微細凹凸、會有黑色聚集之外觀、積分反射率惡化的情形。二氧化矽微粒子可以為結晶質，亦可以為非晶質，或為單分散粒子，滿足所定粒徑時亦可以為凝聚粒子。形狀以球徑最佳，亦可以為不定形。有關上述之二氧化矽微粒子，其他無機粒子亦可適用。

此處，無機微粒子之平均粒徑可藉由庫爾特計數器測定。

為使低折射率層之折射率上升更少時，以使用中空二氧化矽微粒子較佳，該中空二氧化矽微粒子之折射率以 1.17~1.40 較佳，更佳者為 1.17~1.35，最佳者為 1.17~1.30。此處之折射率表示粒子全體之折射率，不為形成中空二氧化矽粒子之外殼僅有二氧化矽的折射率者。此時，粒子內之空體半徑為 a、粒子外殼之半徑為 b 時，下述數式 (VIII) 所示空隙率 x 以 10~60% 較佳，更佳者為 20~60%，最佳者為 30~60%。

(數式 VIII)

$$x = (4\pi a^3 / 3) / (4\pi b^3 / 3) \times 100$$

使中空二氧化矽微粒子具較低折射率、較大空隙率時，

由於外殼之厚度變薄、粒子之強度變弱，就耐擦傷性而言無法形成小於 1.17 之低折射率粒子。

而且，此等中空二氧化矽粒子之折射率可藉由阿貝折射率計(阿塔克(譯音)(股)製)測定。

此外，以使至少一種平均粒徑小於低折射率層厚度之 25% 的二氧化矽微粒子(稱為「小粒徑二氧化矽微粒子」)與上述粒徑之二氧化矽微粒子(稱為「大粒徑二氧化矽微粒子」)併用較佳。

小粒徑二氧化矽微粒子由於可存在於大粒徑二氧化矽微粒子之間，故可作為大粒徑二氧化矽微粒子之保持劑。

小粒徑二氧化矽微粒子之平均粒徑係低折射率層為 100nm 時以 1nm~20nm 較佳，更佳者為 5nm~15nm，最佳者為 10nm~15nm。使用該二氧化矽微粒子時，就原料成本及保持劑效果而言較佳。

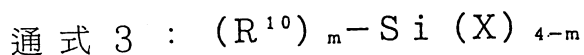
二氧化矽微粒子在分散液中或塗覆液中，為具有分散安定化時、或為提高與黏合劑成分之親和性、結合性時，可藉由電漿放電處理或電暈放電處理之物理表面處理、界面活性劑或偶合劑等之化學表面處理。以使用偶合劑更佳。偶合劑以使用烷氧基金屬化合物(例如鈦偶合劑、矽烷偶合劑)較佳。其中，以矽烷偶合劑處理特別有效。

上述偶合劑係為作為低折射率層之無機填充物的表面處理劑於該層塗覆液調製以前預先施予表面處理時所使用，惟以該層塗覆液調製時另添加添加劑含於該層中較佳。

二氧化矽微粒子於表面處理前可預先分散於介質中，由於可減輕表面處理故為企求。

構成本發明之抗反射膜之硬塗層與低折射率層中至少一層，在形成該層之塗覆液中含有有機矽烷化合物及/或其加水分解物及/或其部分縮合物、即溶膠成分(以下稱為溶膠成分)，就耐擦傷性而言較佳。特別是為使低折射率層之抗反射能與耐擦傷性並存時，以含有有機矽烷化合物、其加水分解物及/或其部分縮合物較佳，硬塗層以含有矽烷化合物、其加水分解物及/或其部分縮合物、或混合物較佳。該溶膠成分可使塗覆液在塗覆後、乾燥、加熱工程中縮合以形成硬化物，作為上述層之黏合劑。另外，該硬化物具有聚合性不飽和鍵時，藉由照射活性光線以形成具有 3 次元構造之黏合劑。

有機矽烷化合物以下述通式 3 所示者較佳。



於上述通式 3 中， R^{10} 表示經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的芳基。烷基例如甲基、乙基、丙基、異丙基、己基、癸基、十六烷基等。烷基以碳數 1~30 較佳，更佳者為 1~16，最佳者為 1~6 者。芳基例如苯基、萘基等，較佳者為苯基。

X 表示羥基或可加水分解之基，例如烷氧基(以碳數 1~5 之烷氧基較佳。例如甲氧基、乙氧基等)、鹵素原子(例如 Cl、Br、I 等)、及 R^2COO (R^2 以氫原子或碳數 1~5 之烷基較佳，例如 CH_3COO 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ 等)所示之基，較佳

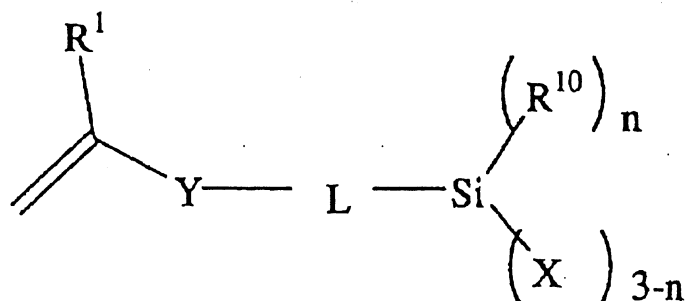
者為烷氧基，更佳者為甲氧基或乙氧基。

m 表示 1~3 之整數，較佳者為 1 或 2，更佳者為 1。

數個 R^{10} 或 X 存在時，數個 R^{10} 與 X 可以各相同或不同。

R^{10} 中所含的取代基沒有特別限制，例如鹵素原子(氟、氯、溴等)、羥基、巰基、羧基、環氧基、烷基(甲基、乙基、異丙基、丙基、t-丁基等)、芳基(苯基、萘基等)、芳香族雜環基(呋喃基、吡啶基、吡啶基等)、烷氧基(甲氧基、乙氧基、異丙氧基、己氧基等)、芳氧基(苯氧基等)、烷硫基(甲硫基、乙硫基等)、芳硫基(苯硫基等)、烯基(乙烯基、1-丙烯基等)、醯氧基(乙醯氧基、丙醯氧基、甲基丙烯醯氧基等)、烷氧基羰基(甲氧基羰基、乙氧基羰基等)、芳氧基羰基(苯氧基羰基等)、胺基甲醯基(胺基甲醯基、N-甲基胺基甲醯基、N,N-二甲基胺基甲醯基、N-甲基-N-辛基胺基甲醯基等)、醯胺基(乙醯胺基、苯甲醯胺基、丙烯胺基、甲基丙烯胺基等)等，此等取代基可另被取代。

R^{10} 為數個時，以至少一個為取代烷基或取代芳基較佳，其中以下述通式 4 所示具有乙烯基聚合性取代基之有機矽烷化合物較佳。



於上述通式 4 中， R^1 表示氫原子、甲基、甲氧基、烷氧基羰基、氰基、氟原子、或氯原子。烷氧基羰基例如甲

氧基羰基、乙氧基羰基等。以氫原子、甲基、甲氧基、乙氧基羰基、氰基、氟原子、及氯原子較佳，以氫原子、甲基、甲氧基羰基、氟原子、及氯原子更佳，最佳者為氫原子及甲基。

Y 表示單鍵或 $^*-COO-^{**}$ 、 $^*-CONH-^{**}$ 或 $^*-O-^{**}$ ，以單鍵、 $^*-COO-^{**}$ 及 $^*-CONH-^{**}$ 較佳，以單鍵及 $^*-COO-^{**}$ 更佳，最佳者為 $^*-COO-^{**}$ 。 * 表示鍵結於 $=C(R^1)-$ 之位置， ** 表示鍵結於 L 之位置。

L 表示二價鍵結鏈。具體例如經取代或未經取代的伸烷基、經取代或未經取代的伸芳基、內部具有連結基(例如醚、酯、醯胺等)之經取代或未經取代的伸烷基、內部具有連結基之經取代或未經取代的伸芳基，以經取代或未經取代的伸烷基、經取代或未經取代的伸芳基、內部具有連結基的伸烷基較佳，以未經取代的伸烷基、未經取代的伸芳基、內部具有醚或酯連結基之伸烷基更佳，以未經取代的伸烷基、內部具有醚或酯連結基之伸烷基最佳。取代基例如鹵素、羥基、巯基、羧基、環氧基、烷基、芳基等，此等取代基可另被取代。

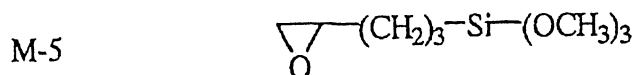
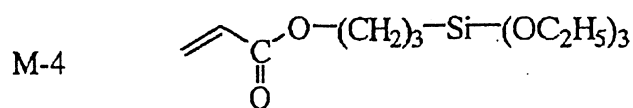
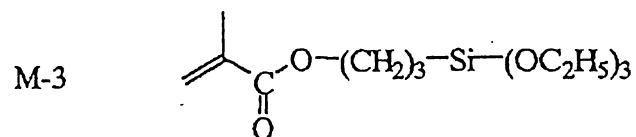
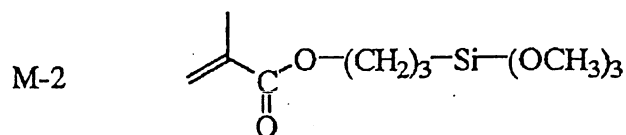
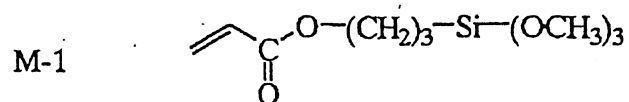
n 表示 0 或 1。X 有數個存在時，數個 X 可各為相同或不同。N 以 0 較佳。

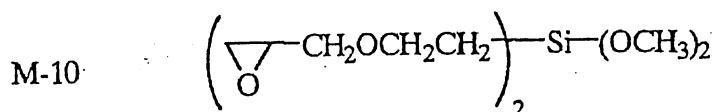
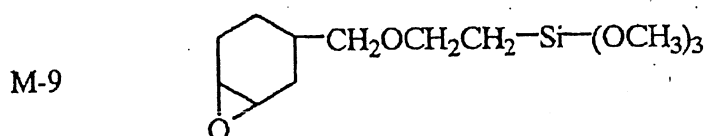
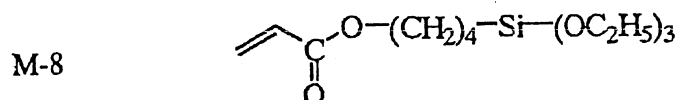
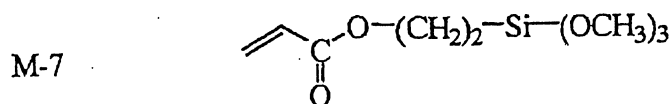
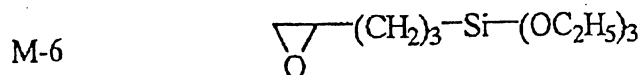
R^{10} 係與通式 3 同義，以經取代或未經取代的烷基、未經取代的芳基較佳，更佳者為未經取代的烷基、未經取代的芳基。

X 係與通式 3 同義，以鹵素原子、羥基、未經取代烷氧基較佳，氯原子、羥基、未經取代的碳數 1~6 之烷氧基

更佳，以羥基、碳數 1~3 之烷氧基尤佳，最佳者為甲氧基。

通式 3、通式 4 之化合物可以 2 種以上併用。於下述中係為通式 3、通式 4 所示化合物之具體例，惟不受此等所限制。





此等之中以 (M-1)、(M-2)、及 (M-5) 更佳。

詳細說明有關本發明所使用的有機矽烷化合物之加水分解物及 / 或部分縮合物。

有機矽烷之加水分解反應及 / 或縮合反應，一般係在觸媒存在下進行。觸媒例如有鹽酸、硫酸、硝酸等之無機酸類；草酸、醋酸、甲酸、甲烷磺酸、甲苯磺酸等之有機酸類；氫氧化鈉、氫氧化鉀、銨等之無機鹼類；三乙胺、吡啶等之有機鹼類；三異丙氧基鋁、四丁氧基鋇等之金屬烷氧化物類；以 Zr、Ti、或 Al 等之金屬為中心金屬之金屬螯合物化合物等。無機酸以鹽酸、硫酸較佳，

有機酸以在水中之酸解離定數(pK_a 值($25^{\circ}C$))為 4.5 以下者較佳，以鹽酸、硫酸、在水中之酸解離定數為 2.5 以下之有機酸更佳，以在水中之酸解離定數為 2.5 以下之有機酸最佳，以甲烷磺酸、草酸、富馬酸、丙二酸較佳，以草酸更佳。

有機矽烷之加水分解・縮合反應，為使可在無溶劑、有溶劑中進行之成分均勻混合時以使用有機溶劑較佳，例如烷醇類、芳香族烴類、醚類、酮類、酯類等為宜。

溶劑以使有機矽烷與觸媒溶解者較佳。而且，有機溶劑使用作為塗覆液或部分塗覆液時，就工程而言為所企求，與含氟聚合物等之其他原料混合時，以不會損害溶解性或分散性者較佳。

其中，醇類例如一價醇或二價醇，一價醇以碳數 1~8 之飽和脂肪族醇較佳。

此等醇類之具體例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第 2-丁醇、第 3-丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、乙二醇單丁醚、醋酸乙二醇單乙醚等。

而且，芳香族烴類之具體例如苯、甲苯、二甲苯等，醚類之具體例如四氫呋喃、二噁烷等，酮類之具體例如丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、二異丁酮等，酯類之具體例如醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、碳酸丙烯酯等。

此等之有機溶劑可以單獨一種或二種以上混合使用。該反應中固成分之濃度沒有特別限制，通常為 1%~90%，較佳者為 20%~70%。

藉由對 1 莫耳有機矽烷之加水分解性基而言添加 0.3~

2 莫耳、較佳者為 0.5~1 莫耳水，且在上述溶劑存在下或不存在下、以及在觸媒存在下、25~100℃ 下攪拌進行。

於本發明中至少一種通式 R^3OH (其中 R^3 係為碳數 1~10 之烷基) 所示醇與通式 $R^4COCH_2COR^5$ (其中， R^4 係為碳數 1~10 之烷基、 R^5 表示碳數 1~10 之烷基或碳數 1~10 之烷氧基) 所示化合物作為配位子之選自於 Zr、Ti 或 Al 的金屬為中心金屬的金屬螯合物化合物存在下，在 25~100℃ 下藉由攪拌進行加水分解較佳。

金屬螯合物化合物可使用以通式 R^3OH (其中 R^3 係為碳數 1~10 之烷基) 所示醇與通式 $R^4COCH_2COR^5$ (其中， R^4 係為碳數 1~10 之烷基、 R^5 表示碳數 1~10 之烷基或碳數 1~10 之烷氧基) 所示化合物作為配位子之選自於 Zr、Ti 或 Al 的金屬為中心金屬者，沒有特別限制。在該範圍內，可併用 2 種以上金屬螯合物化合物。本發明使用的金屬螯合物化合物以選自於通式 $Zr(OR^3)_{p1}(R^4COCHCOR^5)_{p2}$ 、 $Ti(OR^3)_{q1}(R^4COCHCOR^5)_{q2}$ 、及 $Al(OR^3)_{r1}(R^4COCHCOR^5)$ 所示化合物較佳，具有促進上述有機矽烷化合物之加水分解物及/或部分縮合物之縮合反應的作用。

金屬螯合物化合物中之 R^3 及 R^4 可以相同或不同，碳數 1~10 之烷基，具體而言乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第 2-丁基、第 3-丁基、正戊基、苯基等。而且， R^6 除與上述相同的碳數 1~10 之烷基外，有碳數 1~10 之烷氧基、例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第 2-丁氧基、第 3-丁氧基等。而且，金屬螯合物

化合物中之 p_1 、 p_2 、 q_1 、 q_2 、 r_1 、及 r_2 係各表示視 $p_1 + p_2 = 4$ 、 $q_1 + q_2 = 4$ 、 $r_1 + r_2 = 3$ 而決定的整數。

此等金屬螯合物化合物之具體例如三-正-丁氧基乙基乙醯基乙酸鋇、二-正-丁氧基雙(乙基乙醯基乙酸)鋇、正-丁氧基參(乙基乙醯基乙酸)鋇、肆(正-丙基乙醯基乙酸)鋇、肆(乙醯基乙醯基乙酸)鋇、肆(乙基乙醯基乙酸)鋇等之鋇螯合物化合物；二異丙氧基・雙(乙基乙醯基乙酸)鈦、二異丙氧基・雙(乙醯基乙酸)鈦、二異丙氧基・雙(乙醯基丙酮)鈦等之鈦螯合物化合物；二異丙氧基乙基乙醯基乙酸鋁、二異丙氧基乙醯基乙酸鋁、異丙氧基雙(乙基乙醯基乙酸)鋁、異丙氧基雙(乙醯基乙酸)鋁、參(乙基乙醯基乙酸)鋁、參(乙醯基乙酸)鋁、單乙醯基乙酸鹽・雙(乙基乙醯基乙酸)鋁等之鋁螯合物化合物等。

此等之金屬螯合物化合物中較佳者為三-正-丁氧基乙基乙醯基乙酸鋇、二異丙氧基雙(乙醯基乙酸)鈦、二異丙氧基乙基乙醯基乙酸鋁、參(乙基乙醯基乙酸)鋁。此等之金屬螯合物化合物可單獨一種或 2 種以上混合使用。而且，可使用此等之金屬螯合物化合物之部分加水分解物。

金屬螯合物化合物對上述有機矽烷化合物而言以 0.01 ~ 50 質量%較佳，更佳者為 0.1 ~ 50 質量%，最佳者為 0.5 ~ 10 質量%。小於 0.01 質量%時，恐會有機矽烷化合物之縮合反應變慢、塗膜之耐久性惡化。另外，大於 50 質量%時，含有有機矽烷化合物之加水分解物及/或部分縮合物與金屬螯合物化合物所成的組成物之保存安定性恐會

有惡化情形，故不為企求。

本發明使用的硬塗層或低折射率層之塗覆液中，除含有上述有機矽烷化合物之加水分解物及/或部分縮合物及金屬螯合物化合物之組成物外，以添加 β -二酮化合物及/或酮酯化合物較佳。於下述中另外說明。

本發明所使用者為通式 $R^4COCH_2COR^5$ 所示 β -二酮及/或 β -酮酯化合物，具有作為本發明使用的組成物之安定性提高劑作用者。換言之，藉由配位於上述金屬螯合物化合物(鋅、鈦及/或鋁化合物)中之金屬原子，藉由此等金屬螯合物化合物可抑制促進有機矽烷化合物之加水分解物及/或部分縮合物之縮合反應之作用，係為具有提高所得組成物之保存安定性作用者。構成 β -二酮化合物及/或 β -酮酯化合物之 R^4 及 R^5 係與構成上述金屬螯合物化合物之 R^4 與 R^5 相同。

該 β -二酮化合物及/或 β -酮酯化合物之具體例如乙醯基丙酮、乙醯基醋酸甲酯、乙醯基醋酸乙酯、乙醯基醋酸正丙酯、乙醯基醋酸異丙酯、乙醯基醋酸正丁酯、乙醯基醋酸第2-丁酯、乙醯基醋酸第3-丁酯、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、2,4-壬二酮、5-甲基-己二酮等。於此等之中以乙醯基醋酸乙酯及乙醯基丙酮較佳，更佳者為乙醯基丙酮。此等之 β -二酮化合物及/或 β -酮酯化合物可以單獨一種或2種以上混合使用。於本發明中 β -二酮化合物及/或 β -酮酯化合物對1莫耳金屬螯合物化合物而言以2莫耳以上較佳，更佳者為3~20莫耳。小於2莫耳時恐會有所得組成物之保存安定性不佳，故

不為企求。

上述有機矽烷化合物之加水分解物及/或部分縮合物之含量，較薄表面層時很少、且厚膜之下層時很多時較佳。如低折射率層之表面層時，含有層(添加層)之全固成分的0.1~50質量%較佳，更佳者為0.5~20質量%，最佳者為1~10質量%。

除低折射率層外之層的添加量以含有層(添加層)之全部固成分的0.001~50質量%較佳，更佳者為0.01~20質量%，最佳者為0.1~5質量%。

於本發明中首先調製含有上述有機矽烷化合物之加水分解物及/或部分縮合物及金屬螯合物化合物之組成物，且使於其中添加有 β -二酮化合物及/或 β -酮酯化合物之液體包含於至少一層硬塗層或低折射率層之塗覆液予以塗設較佳。

低折射率層中對含氟聚合物而言有機矽烷的溶膠成分之使用量以5~100質量%較佳，更佳者為5~40質量%，尤佳者為8~35質量%，最佳者為10~30質量%。使用量少時不易得到本發明之效果，使用量過多時折射率增加、膜之形狀・面狀惡化，故不為企求。

本發明之抗反射膜以在透明載體上之各層添加無機填充物較佳。各層中添加的無機填充物可以相同或不同，視各層之折射率、膜強度、膜厚、塗覆性等之必要性能而定，適當調整種類、添加量較佳。

如上所述，低折射率層使用的無機填充物以含有二氧化矽微粒子較佳。

本發明使用的上述無機填充物之形狀沒有特別限制，例如以使用球狀、板狀、纖維狀、棒狀、不定形、中空等任何形狀皆佳，為球狀時分散性佳、故較佳。而且，上述無機填充物之種類亦沒有特別限制，以使用非晶質者較佳，以由金屬之氧化物、氮化物、硫化物或鹵化物所成者較佳，更佳者為金屬氧化物。金屬原子例如 Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、Pb、Zr 及 Ni。無機填充物之平均粒徑，為可得透明硬化膜時以 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 範圍之值較佳，更佳者為 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ，更佳者為 $0.001 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 。此處，粒子之平均粒徑藉由庫爾特計數器測定。

本發明無機填充物之使用方法沒有特別限制，例如可在乾燥狀態下使用、或在分散於水或有機溶劑的狀態下使用。

於本發明中，以無機填充物之凝聚、抑制沉澱為目的時，為形成各層之塗覆液中以併用分散安定化劑較佳。分散安定化劑可使用聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、纖維素衍生物、聚醯胺、磷酸酯、聚醚、界面活性劑及矽烷偶合劑、鈦偶合劑等。特別是矽烷偶合劑，由於硬化後之皮膜強、故較佳。作為分散安定劑之矽烷偶合劑的添加量沒有特別限制，例如對 100 質量份無機填充物而言，以 1 質量份以上之值較佳。而且，分散安定化劑之添加方法沒有特別限制，可採用預先添加加水分解者，或使分散安定化劑之矽烷偶合劑與無機填充物混合後，

另予以加水分解及縮合的方法，以後者較佳。

於下述中各說明有關適合各層之無機填充物。

本發明之低折射率層形成組成物，通常以液體形態之上述共聚物為必須構成成分，視其所需使各種添加劑及游離聚合起始劑溶解於適當的溶劑予以製作。此時固成分之濃度視用途而定適當選擇，一般為 0.01~60 質量%，較佳者為 0.5~50 質量%，更佳者為 1~20 質量%。

如上所述，就低折射率層之皮膜硬度而言不是添加硬化劑等之添加劑即為有利，惟就與高折射率層之界面密接性而言可添加少量的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能環氧化合物、聚異氰酸酯化合物、胺基塑料、多元酸或其酸酐等之硬化劑、或二氧化矽等之無機微粒子。添加此等時，對低折射率層皮膜之全部固成分而言以 0~30 質量%較佳，更佳者為 0~20 質量%，最佳者為 0~10 質量%。

以賦予防污性、耐水性、平滑性等特性為目的時，可適當添加習知二氧化矽系或氟系防污劑、平滑劑等。添加此等添加劑時，以添加低 n 層全部固成分之 0.01~20 質量%較佳，更佳者為 0.05~10 質量%，最佳者為 0.1~5 質量%。

聚矽氧烷系化合物之較佳例如含有數個以二甲基甲矽烷氧基單位為重複單位之化合物鏈，在末端及/或側鏈具有取代基者。含有以二甲基甲矽烷氧基作為重複單位之化合物鏈中，亦可含有二甲基甲矽烷氧基外之構造單位。取代基可以相同或不同，以數個較佳。較佳的取代

基例如含有丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、芳基、肉桂醯基、環氧基、氧雜環丁烷基、羥基、氟化烷基、聚環氧烷基、羧基、胺基等之基。分子量沒有特別限制，以 10 萬以下較佳、以 5 萬以下更佳、以 3000~30000 最佳。聚矽氧烷系化合物之聚矽氧烷原子含量沒有特別限制，以 18.0 質量%以上較佳，更佳者為 25.0~37.8 質量%，最佳者為 30.0~37.0 質量%。較佳的聚矽氧烷系化合物例如信越化學(股)製、X-22-174DX、X-22-2426、X-22-164B、X-220164C、X-22-170DX、X-22-176D、X-22-1821(以上為商品名)或吉索(譯音)(股)製、FM-0725、FM-7725、DMS-U22、RMS-033、RMS-083、UMS-182(以上為商品名)等，惟不受此等所限制。

氟系化合物以具有氟化烷基之化合物較佳。該氟化烷基以碳數 1~20 較佳，更佳者為 1~10，可以為直鏈(例如 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等)，亦可以為支鏈構造(例如 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等)，亦可以為脂環式構造(較佳者為 5 碳環或 6 碳環，例如過氟環己基、過氟環戊基或以此等取代的烷基等)，亦可以具有醚鍵(例如 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等)。該氟化烷基可在同一分子中含有數個。

氟系化合物另以具有賦予低折射率層皮膜之鍵結形成或相溶性之取代基較佳。該取代基可以相同或不同，以數個較佳。較佳的取代基例如丙烯醯基、甲基丙烯醯基、

乙烯基、芳基、肉桂鹽基、環氧基、氧雜環丁烷基、羧基、聚環氧烷基、羧基、胺基等。氟系化合物可以為與不含氟原子之化合物的聚合物，亦可以為寡聚物，分子量沒有特別限制。氟系化合物之氟原子含量沒有特別限制，以 20 質量%以上較佳，更佳者為 30~70 質量%，最佳者為 40~70 質量%。較佳的氟系化合物例如賴晴(譯音)化學工業(股)製、R-2020、M-2020、R-3833、M-3833(以上為商品名)、大日本油墨(股)製、梅卡法克(譯音)F-171、F-172、F-179A、迪非賽(譯音)MCF-300(以上為商品名)等，惟不受此等所限制。

以賦予防塵性、抗靜電性等之特性為目的時，可適當添加習知陽離子系界面活性劑或聚環氧烷基系化合物之防塵劑、抗靜電劑等。此等防塵劑、抗靜電劑可以在上述聚矽氧烷基系化合物或氟系化合物中包含該構造單位作為部分機能。此等作為添加劑予以添加時，以添加低 n 層全部固成分之 0.01~20 質量%範圍較佳，更佳者為 0.05~10 質量%範圍，最佳者為 0.1~5 質量%。較佳的化合物例如大日本油墨(股)製、梅卡法克 F-150(商品名)、東雷(譯音)蘭克尼谷(譯音)(股)製、SH-3748(商品名)等，惟不受此等所限制。

於下述中說明有關本發明之防眩性硬塗層。

防眩性硬塗層係由為賦予硬性塗覆性之黏合劑、為賦予防眩性之消光粒子、及為使高折射率化、防止交聯收縮、高強度化之無機填充物所形成。

黏合劑以具有以飽和烴鏈或聚醚鏈為主鏈之聚合物較

佳，更佳者為具有以飽和烴鏈為主鏈之聚合物更佳。而且黏合劑聚合物以具有交聯構造較佳。

具有以飽和烴鏈為主鏈之黏合劑聚合物以乙烯性不飽和單體之聚合物較佳。具有以飽和烴鏈為主鏈、且具有交聯構造之黏合劑聚合物以具有二個以上乙烯性不飽和基之單體的(共)聚物較佳。

為具有高折射率時，以在該單體構造中含有至少一種選自於除芳香族環、或氟外之鹵素原子、硫原子、磷原子、及氮原子之原子較佳。

具有二個以上乙烯性不飽和基之單體例如多元醇與(甲基)丙烯酸之酯(例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯)、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,2,3-環己烷四甲基丙烯酸酯、聚胺甲酸酯聚丙烯酸酯、聚酯聚丙烯酸酯)、乙烯苯及其衍生物(例如1,4-二乙烯苯、4-乙烯基苯甲酸-2-丙烯醯基乙酯、1,4-二乙烯基環己酮)、乙烯基砜(例如二乙烯基砜)、丙烯醯胺(例如伸甲基雙丙烯醯胺)、及甲基丙烯醯胺。上述單體可以2種以上併用。

高折射率單體之具體例如雙(4-甲基丙烯醯基硫化苯基)亞砜、乙烯基萘、乙烯基苯基亞砜、4-甲基丙烯醯氧基苯基-4'-甲氧基硫醚等。此等單體可以2種以上併用。

此等具有乙烯性不飽和基之單體聚合可在光游離基開

始劑或熱游離基開始劑存在下，藉由電離放射線照射或加熱予以進行。

因此，調製含有具乙烯性不飽和基之單體、光游離基開始劑或熱游離基開始劑、消光粒子及無機填充物之塗液，使該塗液塗覆在透明載體後，藉由電離放射線或熱進行聚合反應，予以硬化形成抗反射膜。

光游離基聚合開始劑例如乙醯苯酮類、苯因類、二苯甲酮類、氧化磷類、縮酮類、蒽醌類、噻噸酮類、偶氮化合物、過氧化物類、2,3-二烷基二酮化合物類、二硫醚化合物類、氟胺化合物類或芳香族鎂類。乙醯苯酮類例如2,2-二乙氧基乙醯苯酮、p-二甲基乙醯苯酮、1-羥基二甲苯酮、1-羥基環己基苯酮、2-甲基-4-甲基硫-2-嗎啉基丙基苯酮及2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮。苯因類例如苯因苯磺酸酯、苯因甲苯磺酸酯、苯因甲醚、苯因乙醚及苯因丙醚。二苯甲酮類例如二苯甲酮、2,4-二氯化二苯甲酮、4,4-二氯化二苯甲酮及p-氯化二苯甲酮。氧化磷類例如2,4,6-三甲基苯甲烯基二苯基氧化磷。

最新UV硬化技術(p.159，發行人；高薄一弘，發行所；(股)技術情報協會，1991年發行)中記載的各例對本發明極為有利。

市售的光開裂型光游離基聚合開始劑例如日本汽巴嘉基(股)製之衣魯卡奇亞(譯音)(651，184，907)等為較佳例。

光聚合開始劑對100質量份多官能單體而言以使用0.1

～15 質量份較佳，更佳者為 1～10 質量份。

除光聚合開始劑外，亦可使用光增感劑。光增感劑之具體例如正丁胺、三乙胺、三正丁基磷、米茲酮及噻噸酮。

熱游離基開始劑可使用有機或無機過氧化物、有機偶氮及二偶氮化合物等。

具體而言，有機過氧化物例如過氧化苯甲醯基、過氧化鹵化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、過氧化二丁基、枯基氫過氧化物、丁基氫過氧化物，無機過氧化物例如過氧化氫、過硫酸銨、過硫酸鉀、過硫酸鉀等，偶氮化合物例如 2-偶氮-雙-環己烷二腈等，二偶氮化合物例如二偶氮胺基苯、p-硝基苯二偶氮鎘等。

具有以聚醚為主鏈之聚合物以多官能環氧化合物之開環聚合物較佳。多官能環氧化合物之開環聚合可在光酸發生劑或熱酸發生劑存在下、藉由電離放射線之照射或加熱進行。

因此，調製含有多官能環氧化合物、光酸發生劑或熱發生劑、消光粒子及無機填充物之塗液，且使該塗液塗覆於透明載體上藉由電離放射線或熱聚合反應予以硬化，以形成抗反射膜。

取代具有二個以上乙烯性不飽和基之單體或加入其中，使用具有交聯性官能基之單體使聚合物中導入交聯性官能基，藉由該交聯性官能基之反應以使交聯構造導入黏合劑聚合物。

交聯性官能基例如異氰酸酯基、環氧基、氧雜環丙烷基、噁唑啉基、醛基、羰基、肼基、羧基、羥甲基及活

性伸甲基。乙醯基磺酸、酸酐、氰基丙烯酸酯衍生物、蜜胺、醚化羥甲基、酯及胺甲酸酯、四甲氧基矽烷之金屬烷氧化物，可利用作為導入交聯構造時之單體。可使用如嵌段異氰酸酯基、作為分解反應結果之具有交聯性的官能基。換言之，於本發明中交聯性官能基不僅為直接具有反應者、亦可為具有分解結果反應性者。

此等具有交聯性官能基之黏合劑聚合物於塗覆後，可藉由加熱以形成交聯構造。

防眩性硬塗層以賦予防眩性為目的時，填充物粒子變大、平均粒徑為 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、較佳者為 $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 消光粒子，例如包含無機化合物或樹脂粒子。

上述消光粒子之具體例如二氧化矽粒子、 TiO_2 粒子等之無機化合物之粒子；丙烯酸粒子、交聯丙烯酸粒子、聚苯乙烯粒子、交聯苯乙烯粒子、蜜胺樹脂粒子、苯并鳥糞胺樹脂粒子等之樹脂粒子較佳。其中，以交聯苯乙烯粒子、交聯丙烯酸粒子、二氧化矽粒子較佳。

消光粒子之形狀可使用圓球型或不定型。

而且，可併用 2 種以上粒徑不同的消光粒子。可以較大粒徑之消光粒子賦予防眩性，以較小粒徑之消光粒子賦予別的光學特性。例如在 133ppi 以上之高精細顯示器貼附抗反射膜時，要求不會有稱為閃爍發光之光學性能上的缺點。閃爍發光性因在薄膜表面上所存在的凹凸(賦予防眩性)，成為畫素擴大或縮小、亮度失去均一性的由來，惟以較賦予防眩性之消光粒子較小的粒徑、藉由併用與黏合劑之折射率不同的消光粒子可大為改善。

此外，上述消光粒子之粒徑分布以單分散最佳，各粒子之粒徑以各接近相同、愈佳。例如規定較平均粒徑大 20% 以上粒徑之粒子為粗大粒子時，該粗大粒子之比例以全粒子數之 1% 以下較佳，更佳者為 0.1% 以下，最佳者為 0.01% 以下。該具有粒徑分布之消光粒子，於一般的合成反應後，藉由分級提高所得的分級次數或增強其強度，可得較佳分布之消光劑。

上述消光粒子係所形成的防眩性硬塗層中消光粒子量以 $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 較佳，更佳者為 $100 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ 下含於防眩性硬塗層。

消光粒子之粒度分布藉由庫爾特計數法測定，所測定的分布換算成粒子數分布。

在防眩性硬塗層中為提高層之折射率時，除上述消光粒子外以含有至少一種選自於鈦、鋯、鋁、銦、鋅、錫、銻之金屬氧化物所成、平均粒徑為 $0.2 \mu\text{m}$ 以下，較佳者為 $0.1 \mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $0.06 \mu\text{m}$ 以下之無機填充物較佳。

反之，為使消光粒子之折射率差變大時，以使用高折射率消光粒子之防眩性硬塗層為保護層之折射率低時使用矽之氧化物較佳。較佳的粒徑與上述無機填充物相同。

防眩性硬塗層所使用的無機填充物之具體例如 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO 與 SiO_2 等。就高折射率化而言以 TiO_2 及 ZrO_2 更佳。該無機填充物以使表面經矽烷偶合劑處理或鈦偶合劑處理較佳，在填充物表面上使用具有可與黏合劑種反應的官能基之表面處

理劑較佳。

此等無機填充物之添加量以防眩性硬塗層之全部質量10~90%較佳，更佳者為20~80%，最佳者為30~75%。

而且，該填充物之粒徑不會因較光波長小很多而產生散射情形，在黏合劑聚合物中分散該填充物之分散體作為光學均一的物質。

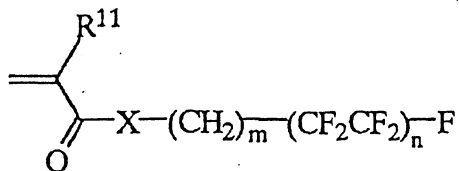
本發明之防眩性硬塗層之黏合劑及無機填充物之混合物的折射率以1.48~2.00較佳，更佳者為1.50~1.80。為使折射率在上述範圍時，可適當黏合劑及無機填充物之種類及量比例。任何選擇皆可預先以實驗得知。

本發明之防眩性硬塗層，特別為確保塗覆斑、乾燥斑、缺點陷等之面狀均一性時，在防眩層形成用塗覆組成物中含有氟系、聚矽氧烷矽任何界面活性劑、或兩者。特別是氟系界面活性劑於較少添加量中，為實現改良本發明抗反射膜之塗覆斑、乾燥斑、點缺陷等之面狀故障的效果時，故為企求。

藉由提高面狀均一性、保持高速塗覆適性以提高生產性為目的。

氟系界面活性劑之較佳例如含有氟系脂肪族之共聚物(簡稱為「氟系聚合物」)，該氟系聚合物係以含有下述(i)單體之重複單位及下述(ii)單體之重複單位為特徵之丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、及與此等可共聚合的乙烯系單體之共聚物。

(i)下述通式5所示含氟脂肪族基之單體

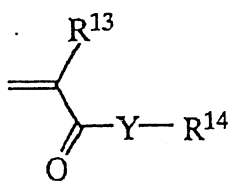


其中， R^{11} 表示氫原子或甲基， X 表示氧原子、離子原子或 $-\text{N}(\text{R}^{12})$ ， m 表示 1~6 之整數， n 表示 2 或 3 之整數。 R^{12} 表示氫原子或碳數 1~4 之烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、丁基，較佳者為氫原子或甲基。 X 係以氧原子較佳。

通式 5 中 m 以 1~6 之整數較佳，更佳者為 2。

通式 5 中 n 為 1~3，可使用 1~3 之混合物。

(ii) 可與上述 (i) 共聚合的下述通式 5 所示單體



其中， R^{13} 表示氫原子或甲基， X 表示氧原子、離子原子或 $-\text{N}(\text{R}^{15})$ ， R^{15} 表示氫原子或碳數 1~4 之烷基，具體例如甲基、乙基、丙基、丁基，較佳者為氫原子或甲基。 Y 係以氧原子、 $-\text{N}(\text{H})-$ 、及 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 較佳。

R^{14} 表示可具取代基之碳數 4~20 之直鏈、支鏈或環狀烷基。 R^{14} 之烷基的取代基例如羥基、烷基羰基、芳基羰基、羧基、烷醚基、芳醚基、氟原子、氯原子、溴原子等之鹵素原子、硝基、氰基、胺基等，惟不受此等所限制。碳數 4~20 之直鏈、支鏈或環狀烷基可使用直鏈及支鏈丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、

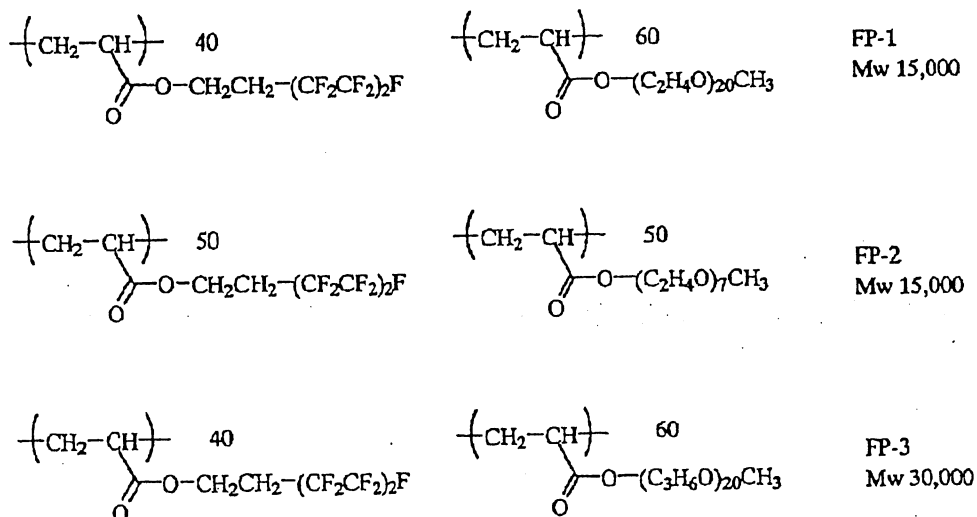
十八烷基、二十烷基等、以及環己基、環庚基等單環環烷基及二環庚基、二環癸基、三環十一烷基、四環十二烷基、金剛烷基、原菠烷基、四環癸基等多環環烷基。

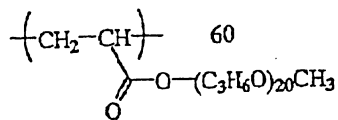
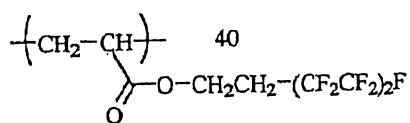
本發明使用的氟系聚合物中所使用的此等通式 4 所示含氟脂肪族基之單體量，以該氟系聚合物之各單體為基準為 10 莫耳 % 以上，較佳者為 15~70 莫耳 %，更佳者為 20~60 莫耳 %。

本發明所使用的氟系聚合物之較佳質量平均分子量以 3000~100,000 較佳，更佳者為 5,000~80,000。

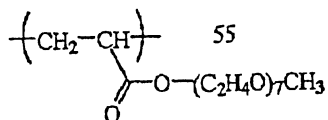
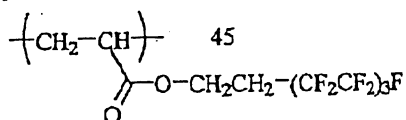
另外，本發明所使用的氟系聚合物之較佳添加量對塗覆液而言為 0.001~5 質量 %，較佳者為 0.005~3 質量 %，更佳者為 0.01~1 質量 %。氟系聚合物之添加量小於 0.001 質量 % 時效果不充分，反之，大於 5 質量 % 時塗膜無法進行充分的乾燥、且對塗膜之性能(例如反射率、耐擦傷性)會有不良影響。

於下述中係為本發明氟系聚合物之具體構造例，惟不受此等所限制。而且，式中之數字表示各單體成分之莫耳比例。Mw 表示質量平均分子量。

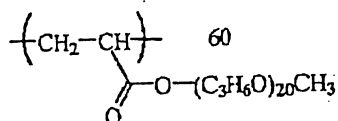
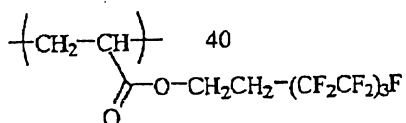




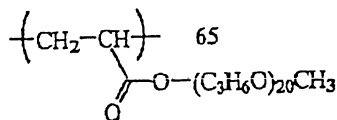
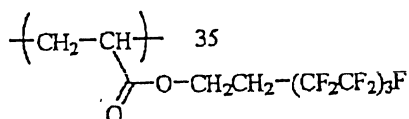
FP-4
Mw 50,000



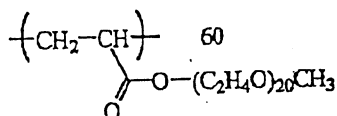
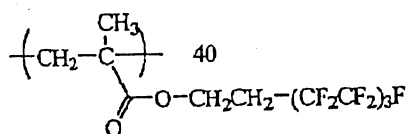
FP-5
Mw 15,000



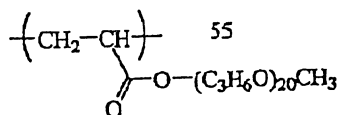
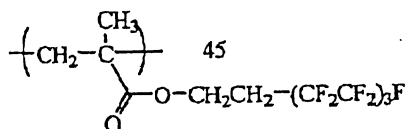
FP-6
Mw 7,000



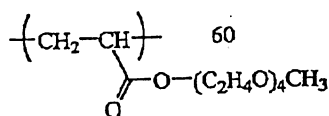
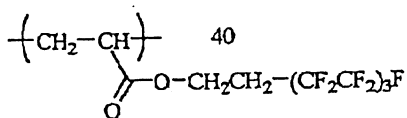
FP-7
Mw 20,000



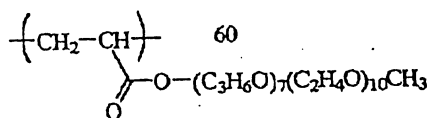
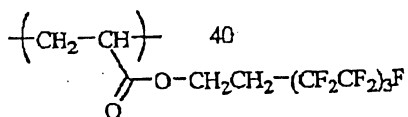
FP-8
Mw 15,000



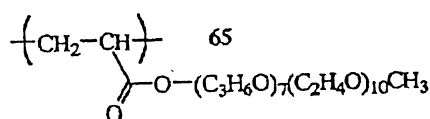
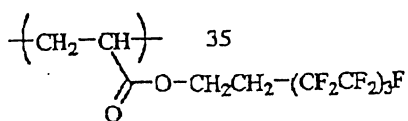
FP-9
Mw 40,000



FP-10
Mw 15,000



FP-11
Mw 20,000



FP-12
Mw 25,000

然而，藉由使用上述氟系聚合物，可在硬塗層表面藉由含有 F 原子之官能基偏析以降低硬塗層之表面能量，且在上述硬塗層上使低折射率層表層塗覆時會產生抗反射層惡化的問題。此係為形成低折射率層時使用的塗覆組成物之濕潤性惡化，致使無法以目視檢測低折射率層之膜厚的微小斑惡化情形之故。為解決該問題時，發現藉由調整氟系聚合物之構造與添加量，使硬塗層之表面能量控制為 $20\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 50\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 較佳，更佳者為 $30\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 40\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，極具效果。而且，為實現上述表面能量時，以 X 線光電子分光法測定的氟原子由來之波峰比 (F/C) 必須為 $0.1 \sim 1.5$ 。

此外，就在硬塗層上使低折射率層表層塗覆而言，為防止表面能量降低時，可防止抗反射性能惡化。於表層塗覆時使用氟系聚合物降低塗覆液之表面張力，以提高面狀均一性、藉由高速塗覆以維持高生產性，且於硬塗層塗覆後使用電暈處理、UV 處理、熱處理、皂化處理、溶劑處理之表面處理手法，更佳者為電暈處理，惟藉由防止表面自由能量降低，可使低折射率層塗覆前之硬塗層的表面能量控制於上述範圍以達成目的。

防眩性硬塗層之膜厚以 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 較佳，更佳者為 $1.2 \sim 6\mu\text{m}$ 。

另外，本發明人等確認以側角器測定的散射光之強度分布與視野角改良效果有關。換言之，自背景光出射的光以在視認側偏光板表面設置的光擴散薄膜愈擴散時，視野角特性愈佳。然而，過度擴散時，會有後方散射過大、

正面亮度減少，或散射變大、影像鮮明性惡化等問題。因此，使散射光強度分布控制於某範圍係為必須。此處，再三深入研究的結果，為達成企求的視野特性時對散射光縱切面圖出射角 0° 之光強度而言特別是與視野角改良效果有關之 30° 的散射光強度以 $0.01\% \sim 0.2\%$ 較佳，更佳者為 $0.02\% \sim 0.15\%$ ，最佳者為 $0.03\% \sim 0.1\%$ 。

散射光縱切面圖係有關所作成的光散射膜，可使用(股)村上色彩技術研究所製自動變角光度計 GP-5 型測定。

[高折射率]

本發明抗反射膜為賦予更佳的抗反射性能時，以使用高折射率層較佳。

(以二氧化鈦為主成分之無機微粒子)

本發明之高折射率層係含有以至少一種選自於鈷、鋁、鉛之元素的二氧化鈦為主成分之無機微粒子。主成分係指構成粒子之成分中含量(質量%)最多的成分。

本發明高折射率層之折射率係折射率為 $1.55 \sim 2.40$ ，即稱為高折射率層或中折射率層之層，於下述本發明書中該層總稱為高折射率層。

本發明中以二氧化鈦為主成分之無機微粒子，其折射率以 $1.90 \sim 2.80$ 較佳，更佳者為 $2.10 \sim 2.80$ ，最佳者為 $2.20 \sim 2.80$ 。

以二氧化鈦為主成分之無機微粒子中一次粒子的質量平均直徑以 $1 \sim 200\text{nm}$ 較佳，更佳者為 $1 \sim 150\text{nm}$ ，尤佳者為 $1 \sim 100\text{nm}$ ，最佳者為 $1 \sim 80\text{nm}$ 。

無機微粒子之粒子直徑可藉由光散射法或電子顯微鏡

照片測定。無機微粒子之比表面積以 $10 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ 較佳，更佳者為 $20 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ ，最佳者為 $30 \sim 150 \text{m}^2/\text{g}$ 。

以二氧化鈦為主成分之無機微粒子中結晶構造以紅晶石、紅晶石/銳鈦礦、銳鈦礦、非晶質構造為主成分較佳，以紅晶石構造為主成分更佳。主成分係指構成粒子之成分中含量(質量%)最多的成分。

在以二氧化鈦為主成分之無機微粒子中藉由含有至少一種選自於 Co(鈷)、Al(鋁)及 Zr(鋯)之元素，可控制具有二氧化鈦之光觸媒活性，可改良本發明高折射率層之耐候性。

更佳的元素為 Co(鈷)。而且，以併用 2 種以上較佳。

對 Ti(鈦)而言 Co(鈷)、Al(鋁)及 Zr(鋯)之含量各對 Ti 而言以 $0.05 \sim 30$ 質量%較佳，更佳者為 $0.1 \sim 10$ 質量%，尤佳者為 $0.2 \sim 7$ 質量%，特佳者為 $0.3 \sim 5$ 質量%，最佳者為 $0.5 \sim 3$ 質量%。

Co(鈷)、Al(鋁)及 Zr(鋯)可存在於以二氧化鈦為主成分之無機微粒子內部與表面，惟以存在於二氧化鈦為主成分之無機微粒子內部較佳，最佳者以存在於內部與表面兩方。

使 Co(鈷)、Al(鋁)及 Zr(鋯)存在於以二氧化鈦為主成分之無機微粒子內部(例如漿料)有各種方法。例如離子注入法(Vol.)18, No.5, pp.262-268, 1998; 青木康)、或公開專利公報之特開平 11-263620、特表平 11-512336、歐洲公開專利第 0335773 號、特開平 5-330825 記載的方法。

於以二氧化鈦為主成分之無機微粒子的粒子形成過程

中，導入 Co(鈷)、Al(鋁)及 Zr(鋯)之方法(例如特表平 11-512336 號、歐洲公開專利第 0335773 號、特開平 5-330825 記載)更佳。

Co(鈷)、Al(鋁)及 Zr(鋯)以氧化物存在較佳。

以二氧化矽為主成分之無機微粒子，視其目的亦可含有其他元素。其他元素亦包含雜質。其他元素例如 Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Mg、Si、P 及 S。

本發明所使用的以二氧化矽為主成分之無機微粒子可以經表面處理。表面處理使用無機化合物或有機化合物實施。表面處理使用的無機化合物例如含鈷之無機化合物(CoO_2 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等)、含鋁之無機化合物(Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等)、含鋯之無機化合物(ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 等)、含矽之無機化合物(SiO_2 等)、含鐵之無機化合物(Fe_2O_3 等)等。

以含鈷之無機化合物、含鋁之無機化合物、含鋯之無機化合物較佳，更佳者為含鈷之無機化合物、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。

表面處理所使用的有機化合物之例包含多元醇、鏈烷醇胺、硬脂酸、矽烷偶合劑及鈦酸酯偶合劑等。以矽烷偶合劑最佳。以上述通式 3 所示有機矽烷化合物及其衍生物表面處理較佳。

鈦酸酯偶合劑例如四甲氧基鈦、四乙氧基鈦之任何四異丙氧基鈦等金屬烷氧化物、布雷亞克頓(譯音)(KR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B 等；味素(股)製)等。

表面處理所使用的有機化合物以多元醇、鏈烷醇胺、其

他具有陰離子性基之有機化合物等較佳，更佳者為具有羧基、磺酸基、或磷酸基之有機化合物。

以硬脂酸、月桂酸、油酸、亞油酸、亞油酸酯等較佳。

表面處理所使用的有機化合物另以具有交聯或聚合性官能基較佳。交聯、或聚合性官能基例如可藉由游離基種加成反應・聚合物之乙烯性不飽和基(例如(甲基)丙烯酸基、烯丙基、苯乙烯基、乙烯氧基等)、陽離子聚合性基(環氧基、氧雜環丁烷基、乙烯氧基等)、聚縮合反應性基(加水分解性甲矽烷基等、N-羥甲基)，較佳者為具有乙烯性不飽和基之基。

此等表面處理可以2種以上併用。以併用含鋁之無機化合物與含鋅之無機化合物更佳。

本發明以二氧化鈦為主成分之無機微粒子，藉由表面處理可以如特開 2001-166104 號公報中記載、具有芯/殼構造。

高折射率層所含的以二氧化鈦為主成分之無機微粒子形狀以米粒狀、球形狀、立方體狀、紡錘形狀或不定形狀較佳，更佳者為不定形狀、紡錘形狀。

(分散劑)

使本發明高折射率層所使用的以二氧化鈦為主成分之無機微粒子分散時，可使用分散劑。

使本發明高折射率層所使用的以二氧化鈦為主成分之無機微粒子分散時，以使用具有陰離子性基之分散劑更佳。

陰離子性基以羧基、磺酸基(及磺基)、磷酸基(及磷基)、

磺醯胺基等具有酸性質子之基、或其鹽極為有效，以羧基、磺酸基、磷酸基及其鹽較佳，更佳者為羧基及磷酸基。一分子分散劑中含有的陰離子性基之數目為 1 個以上。

以使無機微粒子之分散性更為改良為目的時，亦可含有數個陰離子性基。以平均 2 個以上較佳，更佳者為 5 個以上，最佳者為 10 個以上。而且，可在一分子中含有數種分散劑中所含的陰離子性基。

分散劑以另含有交聯或聚合性官能基較佳。交聯或聚合性官能基例如可藉由游離基種加成反應・具合反應之乙烯性不飽和基((例如(甲基)丙烯酸基、烯丙基、苯乙烯基、乙烯氧基等)、陽離子聚合性基(環氧基、氧雜環丁烷基、乙烯氧基等)、聚縮合反應性基(加水分解性甲矽烷基等、N-羥甲基)，較佳者為具有乙烯性不飽和基之基。

使本發明高折射率層所使用的以二氧化鈦為主成分之無機微粒子分散時所使用的較佳分散劑，係為具有陰離子性基、及具有交聯或聚合性官能基、且在側鏈上具有該交聯或聚合性官能基之分散劑。

具有陰離子性基、及交聯或聚合性官能基、且在側鏈上具有該交聯或聚合性官能基之分散劑的質量平均分子量(Mw)，沒有特別限制，以 1000 以上較佳。分散劑之較佳質量平均分子量(Mw)為 2,000~1,000,000，更佳者為 5,000~200,000，最佳者為 10,000~100,000。

陰離子性基以具有羧基、磺酸基(磺基)、磷酸基(磷基)、磺醯胺基等之酸性質子的基、或其鹽有效，以羧基、磺

酸基、磷酸基或其鹽較佳，以羧基、磷酸基更佳。在一分子之分散劑所含有的陰離子性基數平均以 2 個以上較佳，更佳者為 5 個以上，最佳者為 10 個以上。而且，分散劑所含的陰離子性基可在一分子中含有數種。

陰離子性基、及交聯或聚合性官能基、且在側鏈具有該交聯或聚合性官能基之分散劑，在側鏈或末端上具有上述陰離子性基。

更佳的分散劑係為在側鏈上具有陰離子性基之分散劑。在側鏈上具有陰離子性基之分散劑中，含陰離子性基之重複單位的組成於全部重複單位中為 $10^{-4} \sim 100\text{mol}\%$ ，較佳者為 $1 \sim 50\text{mol}\%$ ，最佳者為 $5 \sim 20\text{mol}\%$ 。

交聯或聚合性官能基例如可藉由游離基種加成反應・聚合反應之乙烯性不飽和基(例如(甲基)丙烯酸基、烯丙基、苯乙烯基、乙烯氧基等)、陽離子聚合性基(環氧基、氧雜環丁烷、乙烯氧基等)、具縮合反應性基(加水分解性甲矽烷基等、N-羥甲基)等，較佳者為具有乙烯性不飽和基之基。

在一分子之分散劑中含有的交聯或聚合性官能基之數平均以 2 個以上較佳，更佳者為 5 個以上，最佳者為 10 個以上。而且，分散劑中含有的交聯或聚合性官能基可在一分子中含有數種。

本發明使用的較佳分散劑中，在側鏈具有乙烯性不飽和基之重複單位例如聚-1,2-丁二烯及聚-1,2-異戊烯構造或(甲基)丙烯酸之酯或鹽胺的重複單位，可利用於其中鍵結特定殘基(-COOR 或 -CONHR 之 R 基)者。上述特定殘基(R

基) 例 如 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CR}^{21}=\text{CR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CR}^{21}=\text{CR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CR}^{21}=\text{CR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CR}^{21}=\text{CR}^{22}\text{R}^{23}$ 及 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{X}(\text{R}^{21}\sim\text{R}^{23}$ 各表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~20 之烷基、芳基、烷氧基、芳氧基， R^{21} 與 R^{22} 或 R^{23} 可互相鍵結形成環， n 表示 1~10 之整數。X 表示二環戊二烯殘基)。酯基殘基之具體例如 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (特開昭 64-17047 號公報記載的烯丙基(甲基)丙烯酸酯之聚合物)、

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$ (X 表示二環戊二烯殘基)。醯胺殘基之具體例如 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$ (Y 表示 1-環己烯基烷基)、及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

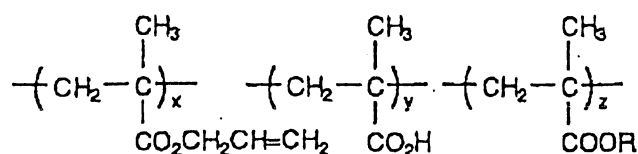
於上述具有乙烯性不飽和基之分散劑中，在該不飽和連結基中加成自由游離基(聚合開始游離基或聚合性化合物之聚合過程中)生長的游離基，在分子間直接或間接經由聚合物化合物之聚合連鎖予以加成聚合，在分子間形成交聯、硬化。或分子中之原子(例如鄰接於不飽和連結基之碳原子上之氫原子)藉由自由游離基除去，生成聚合物游離基，且藉由互相鍵結在分子間形成交聯予以硬化。

交聯或聚合性官能基之含有單位，構成除含陰離子性基之重複單位外之全部重複單位，較佳者為全部交聯或重複單位中之 5~50mol%，更佳者為 5~30mol%。

本發明之較佳分散劑可以為除具有交聯或聚合性官能基、陰離子性基之單體外適當單體之共聚合物。有關共聚成分沒有特別限制，就分散安定性、與其他單體成分之相溶性、形成皮膜之強度等各種而言予以選擇。較佳例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第3-丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、苯乙烯等。

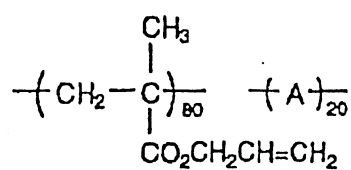
本發明較佳的分散劑形態沒有特別限制，嵌段共聚物或無規共聚物就較佳成本及合成容易性而言以無規共聚物更佳。

於下述中係為本發明較佳的分散劑之具體例，本發明用分散劑沒有此等所限制。而且，沒有特別記載時為無規共聚物。

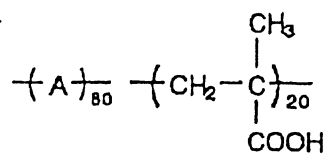


x/y/z 表示莫耳比

	x	y	z	R	Mw
P-(1)	80	20	0	—	40,000
P-(2)	80	20	0	—	110,000
P-(3)	80	20	0	—	10,000
P-(4)	90	10	0	—	40,000
P-(5)	50	50	0	—	40,000
P-(6)	30	20	50	CH ₂ CH ₂ CH ₃	30,000
P-(7)	20	30	50	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	50,000
P-(8)	70	20	10	CH(CH ₃) ₃	60,000
P-(9)	70	20	10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	150,000
P-(10)	40	30	30	$\text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	15,000

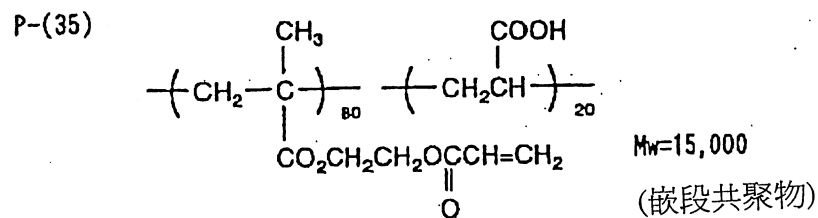
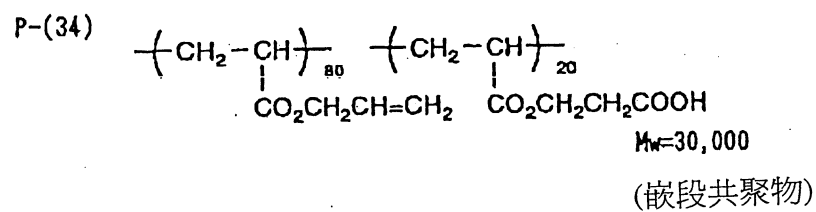
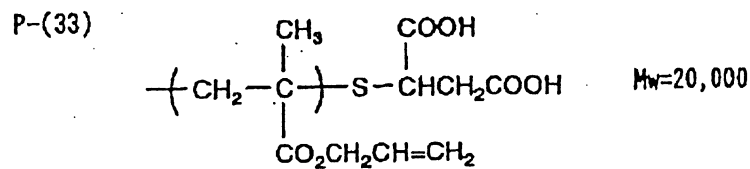
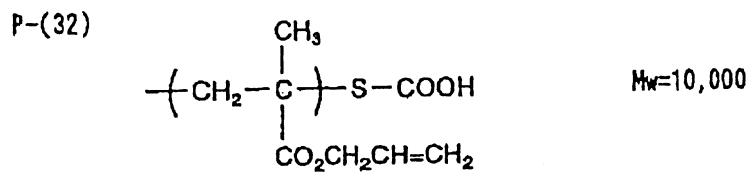
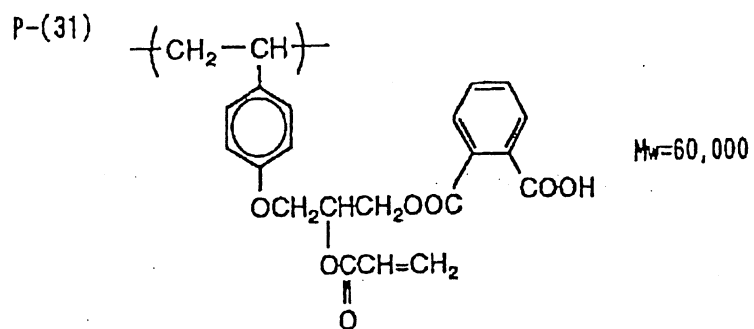


	A	Mw
P-(11)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	20,000
P-(12)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	30,000
P-(13)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	100,000
P-(14)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	20,000
P-(15)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2 \end{array}$	50,000
P-(16)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---(CH}_2\text{)}_5\text{---OP(O)(OH)}_2 \end{array}$	15,000

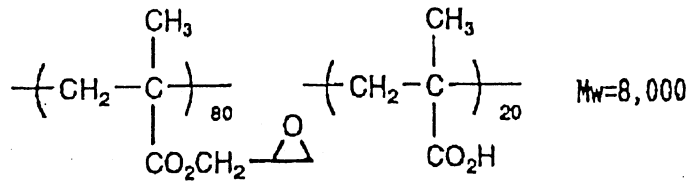


	A	Mw
P-(17)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	20,000
P-(18)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	25,000
P-(19)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	18,000
P-(20)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	20,000
P-(21)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	35,000

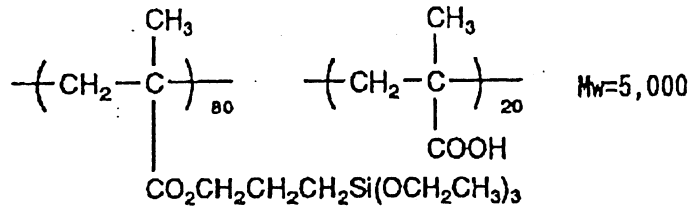
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-}_x \\ \\ \text{COOR}^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-}_y \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-}_z \\ \\ \text{COOR}^2 \end{array}$				
	R ¹	R ²	x	y	z	Mw	
P-(22)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \end{array}$	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	25,000	
P-(23)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \end{array}$	C ₄ H ₉ (t)	10	10	80	25,000	
P-(24)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	500,000	
P-(25)	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	23,000	
P-(26)	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	C ₄ H ₉ (n)	80	10	10	30,000	
P-(27)	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	C ₄ H ₉ (n)	50	20	30	30,000	
P-(28)	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	C ₄ H ₉ (t)	10	10	80	20,000	
P-(29)	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCCH=CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH ₂ CH ₂ OH	50	10	40	20,000	
P-(30)	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{OCC=CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	25,000	



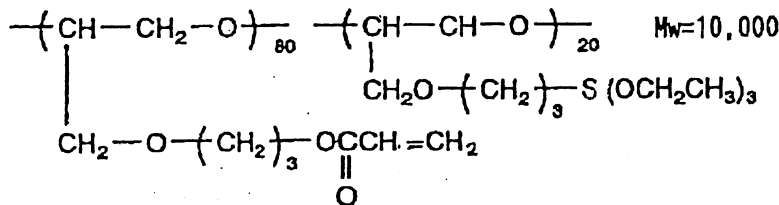
P-(36)



P-(37)



P-(38)



對分散劑之無機微粒子而言之使用量以 1~50 質量%較佳，更佳者為 5~30 質量%，最佳者為 5~20 質量%。而且，分散劑可併用 2 種以上。

[高折射率層及其形成法]

高折射率層所使用的二氧化鈦為主成分之無機微粒子，係以分散物狀態高折射率層之形成。

於無機微粒子分散中，在上述分散劑存在下分散於分散溶劑中。

分散溶劑以使用沸點為 60~170℃ 之液體較佳。分散溶劑例如水、醇(例如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、苯甲醇)、酮(例如丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮)、酯(例如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丁酯)、脂肪族烴(例如己烷、環己烷)、鹵化烴(例如氯化甲烷、氯仿、四氯化碳)、

芳香族烴(例如苯、甲苯、二甲苯)、醯胺(例如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、正甲基吡咯烷酮)、醚(例如二乙醚、二噁烷、四氫呋喃)、醚醇(例如 1-甲氧基-2-丙醇)。以甲醇、二甲苯、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮及丁醇較佳。

更佳的分散溶劑為甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮。

無機微粒子使用分散機分散。分散機例如包含砂粒磨機(例如附有針之珠磨機)、高速葉片磨機、球磨機、輥磨機、及膠體磨機。較佳者為砂粒磨機及高速葉片磨機。而且，可實施預備分散處理。預備分散處理所使用的分散機例如球磨、三輥磨、混練機及擠壓機。

無機微粒子以在分散溶劑中儘可能微細化較佳，質量平均直徑為 $1\sim 200\text{nm}$ 。較佳者為 $5\sim 150\text{nm}$ ，更佳者為 $10\sim 100\text{nm}$ ，最佳者為 $10\sim 80\text{nm}$ 。

藉由使無機微粒子為 200nm 以下微細化，可形成在不會損害透明性之高折射率層。

本發明使用的高折射率層在如上述之分散溶劑中使無機微粒子分散的分散液中另以形成基體必要的黏合劑前驅體(與上述防眩性硬塗層相同者)、光聚合開始劑等外高折射率層形成用塗覆組成物，且在透明載體上塗覆高折射率層形成用塗覆組成物，藉由電離放射線硬化性化合物(例如多官能單體或多官能寡聚物等)之交聯反應予以硬化、形成較佳。

另外，高折射率層黏合劑塗覆層同時或塗覆後，以與分散劑交聯反應或聚合反應較佳。

如此製作的高折射率層之黏合劑例如上述較佳的分散劑與電離放射線硬化性多官能單體或多官能寡聚物，係交聯或聚合反應、且使分散劑之陰離子性基賦予黏合劑之形式。另外，高折射率層之黏合劑具有使陰離子性基維持無機微粒子之分散狀態機能，且以交聯或聚合構造使黏合劑賦予皮膜形成能，可改良含有無機微粒子之高折射率層之物理強度、耐藥品性、耐候性。

光聚合性多官能單體之聚合反應中以使用光聚合開始劑較佳。光聚合開始劑以光游離基聚合開始劑與光陽離子聚合開始劑較佳，更佳者為光游離基聚合開始劑。

光游離基聚合開始劑可使用與上述防眩性硬塗層相同者。

高折射率層中黏合劑以另具有矽烷醇基較佳。藉由黏合劑另具有矽烷醇基，可更為改良高折射率層之物理強度、耐藥品性、耐候性。

矽烷醇基例如在上述高折射率層形成用塗覆組成物中添加具有交聯或聚合性官能基之上述通式 3 所示化合物，且使塗覆組成物塗覆於透明載體上，使上述分散劑、多官能單體或多官能寡聚物、上述通式 3 所示化合物藉由交聯反應、或聚合反應導入黏合劑中。

於高折射率層中黏合劑以具有胺基或四級銨基較佳。

具有胺基或四級銨基之高折射率層的黏合劑例如在上述高折射率層形成用塗覆組成物中添加具有交聯或聚合性官能基與胺基或四級銨基之單體，使塗覆組成物塗覆於透明載體上，藉由上述分散劑、多官能單體或多官能

寡聚物進行交聯反應、或聚合反應予以形成。

具有胺基或四級銨基之單體在塗覆組成物中可作為無機微粒子之分散助劑之功能。另外，於塗覆後藉由多官能單體與多官能寡聚物交聯反應、或聚合反應形成黏合劑，於高折射率層中可維持無機微粒子之良好分散性，可製作物理強度、耐藥品性、耐候性優異的高折射率層。

具有胺基或四級銨基之較佳單體例如 N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基丙基三甲銨氯化物、二甲基烯丙銨氯化物等。

對具有胺基或四級銨基之單體的分散劑而言使用量以 1 ~ 40 質量%較佳，更佳者為 3 ~ 30 質量%，最佳者為 3 ~ 20 質量%。於高折射率層塗覆同時或塗覆後，藉由交聯或聚合反應形成黏合劑時，於高折射率層塗覆前可使此等單體具有有效的機能。

交聯或聚合的黏合劑，聚合物之主鏈具有交聯或聚合的構造。聚合物之主鏈例如聚烯烴(飽和烴)、聚醚、聚脲、聚胺甲酸酯、聚酯、聚胺、聚醯胺及蜜胺樹脂。以聚烯烴主鏈、聚醚主鏈及聚脲主鏈較佳，更佳者為聚烯烴主鏈及聚醚主鏈，最佳者為聚烯烴主鏈。

聚烯烴主鏈由飽和烴所成。聚烯烴主鏈例如藉由藉由不飽和聚合性基加成聚合反應所得。聚醚主鏈藉由醚鍵(-O-)鍵結重複單位。聚醚主鏈例如藉由環氧基開環聚合反應製得。聚脲主鏈藉由脲鍵(-NH-CO-NH)鍵結重複單位。聚脲主鏈例如藉由異氰酸酯基與銨基之縮聚合反應製得。

聚胺甲酸酯主鏈藉由胺甲酸酯鍵($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)鍵結重複單位。聚胺甲酸酯主鏈例如藉由異氰酸酯基、與羥基(含 N-羥甲基)縮聚合反應製得。聚酯主鏈藉由酯鍵($-\text{CO}-\text{O}-$)鍵結重複單位。聚酯主鏈例如藉由羧基(含酸鹵化物基)、與羥基(含 N-羥甲基)縮聚合反應製得。聚胺主鏈藉由亞胺鍵($-\text{NH}-$)鍵結重複單位。聚胺主鏈例如藉由仲乙基亞胺基開環聚合反應所得。聚醯胺主鏈藉由醯胺鍵($-\text{NH}-\text{CO}-$)鍵結重複單位。聚醯胺主鏈例如藉由異氰酸酯基與羧基(含酸鹵化物基)反應製得。蜜胺樹脂主鏈例如藉由三胍基(例如蜜胺)與醛(例如甲醛)縮聚合反應製得。而且，蜜胺樹脂係主鏈中具有交聯或聚合構造。

陰離子性基以經由連結基、作為黏合劑側鏈鍵結於主鏈較佳。

陰離子性基與黏合劑之主鏈鍵結的連結基以選自於 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、伸烷基、伸芳基、及此等組合之二價基較佳。交聯或聚合構造係使二個以上主鏈化學鍵結(較佳者為共價鍵)。交聯或聚合構造以使三個以上主鏈共價鍵結較佳。交聯或聚合構造係以選自於 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、氮原子、磷原子、脂肪族殘基、芳香族殘基及此等組合之二價以上基較佳。

黏合劑以具有具陰離子性基之重複單位、與具有交聯或聚合構造之重複單位的共聚物較佳。共聚物中具有陰離子性基之重複單位的比例以 2~96mol% 較佳，更佳者為 4~94mol%，最佳者為 6~92mol%。重複單位可以具有二個以上陰離子性基。共聚物中具有交聯或聚合構造之重

複單位的比例以 4~98mol%較佳，更佳者為 6~96mol%，最佳者為 8~94mol%。

黏合劑之重複單位可以具有陰離子性基與交聯或聚合構造雙方。黏合劑中可含有其他重複單位(不具陰離子性基與交聯或聚合構造之重複單位)。

其他重複單位以具有矽烷醇基、胺基或四級胺基之重複單位較佳。

具有矽烷醇基之重複單位係矽烷醇基直接鍵結於黏合劑主鏈、或經由連結基鍵結於主鏈。矽烷醇基以經由連結基作為側鏈、鍵結於主鏈較佳。使矽烷醇基與黏合劑之主鏈鍵結的連結基以選自於-CO-、-O-、伸烷基、伸芳基、及此等組合之二價基較佳。黏合劑含有具矽烷醇基之重複單位時，其比例以 2~98mol%較佳，更佳者為 4~96mol%，最佳者為 6~94mol%。

具有胺基或四級胺基之重複單位係胺基或四級胺基直接鍵結於黏合劑主鏈上、或經由連結基鍵結於主鏈。以胺基或四級胺基經由連結基作為側鏈，鍵結於主鏈較佳。胺基或四級胺基以二級胺基、三級胺基、或四級胺基較佳，更佳者為三級胺基或四級胺基。鍵結於二級胺基、三級胺基或四級胺基之氮原子的基以烷基較佳，更佳者為碳數 1~12 之烷基，最佳者為碳數 1~6。四級胺基之對離子以鹵化物離子較佳。使胺基或四級胺基與黏合劑主鏈鍵結的連結基以選自於-CO-、-NH-、-O-、伸烷基、伸芳基、及此等組合之二價基較佳。黏合劑為含有具胺基或四級胺基之重複單位時，其比例以 0.1~32mol%

較佳，更佳者為 0.5~30mol%，最佳者為 1~28mol%。

而且，矽烷醇基、及胺基、四級銨基亦包含具有陰離子性基之重複單位或具有交聯或聚合構造之重複單位，可得相同效果。

交聯或聚合的黏合劑以使高折射率層形成塗覆組成物塗覆於透明載體上，於塗覆同時或塗覆後藉由交聯或聚合反應形成較佳。

無機微粒子具有控制高折射率層之折射率效果、與控制硬化收縮之機能。

於高折射率層中以使無機微粒子儘可能微細分散較佳，質量平均直徑為 1~200nm。高折射率層中無機微粒子之質量平均直徑以 5~150nm 較佳，更佳者為 10~100nm，最佳者為 10~80nm。

藉由使無機微粒子為 200nm 以下微細化時，可形成不會損害透明性之高折射率層。

高折射率層中無機微粒子之含量對高折射率層之質量而言以 10~90 質量%較佳，更佳者為 15~80 質量%，最佳者為 15~75 質量%。在高折射率層內可併用二種以上無機微粒子。

在高折射率層上具有低折射率層時，高折射率層之折射率以較透明載體之折射率高者較佳。

在高折射率層中以使用含芳香環之電離放射線硬化性化合物、含有除氟外之鹵素元素(例如 Br、I、Cl 等)之電離放射線硬化性化合物、含有 S，N，P 等原子之電離放射線硬化性化合物等、以交聯或聚合反應所得的黏合

劑。

為在高折射率層上設置低折射率層、製作抗反射膜時，高折射率層之折射率以 1.55~2.40 較佳，更佳者為 1.60~2.20，尤佳者為 1.65~2.10，最佳者為 1.80~2.00。

在高折射率層中除上述成分(無機微粒子、聚合起始劑、光增感劑等)外，可添加樹脂、界面活性劑、抗靜電劑、偶合劑、增黏劑、防著色劑、著色劑(顏料、染料)、消泡劑、水平劑、難燃劑、紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、黏合賦予劑、聚合禁止劑、抗氧化劑、表面改質劑、導電性之金屬微粒子等。

高折射率層之膜厚可視用途而定適當設計。以高折射率層作為下述光學干涉層時，以 30~200nm 較佳，更佳者為 50~170nm，最佳者為 60~150nm。

於高折射率層形成中，電離放射線硬化性化合物之交聯反應、或聚合反應以在氧濃度為 10 體積%以下之氣氛下實施較佳。

使高折射率層藉由在氧濃度為 10 體積%以下之氣氛下形成時，可改良高折射率層之物理強度、耐藥品性、耐候性、以及高折射率層與高折射率層相接層之黏合性。

較佳者係在氧濃度為 6 體積%以下之氣氛下藉由電離放射線硬化性化合物之交聯反應、或聚合反應形成，更佳者係在氧濃度為 4 體積%以下之氣氛下，尤佳者係在氧濃度為 2 體積%以下之氣氛下，最佳者係在氧濃度為 1 體積%以下之氣氛下。

使氧濃度為 10 體積%以下之手法以使大氣(氮濃度約為

79 體積 %、氧濃度約為 21 體積 %)以其他氣體取代較佳，更佳者為以氮氣取代(氮氣置換)。

高折射率層之強度以 JIS K5400 為基準、鉛筆硬度試驗，以 H 以上較佳，更佳者為 2H 以上，最佳者為 3H 以上。

而且，以 JIS K5400 為基準、錐形試驗，試驗前後試驗片之磨損量愈少愈佳。

高折射率層之霧度不含賦予防眩機能之粒子時，愈低愈佳。以 5%以下較佳，更佳者為 3%以下，最佳者為 1%以下。

高折射率層以直接、或經由他層設置於上述透明載體上。

[硬塗層]

硬塗層以使為使抗反射膜具有物理強度時、不具防眩性、即平滑的硬塗層較佳，設置於透明載體表面上。特別是以設置於透明載體與上述防眩性硬塗層與透明載體與高折射率層之間較佳。

硬塗層以藉由電離放射線硬化性化合物之交聯反應、或聚合反應形成較佳。例如使含有電離放射線硬化性多官能單體或多官能寡聚物之塗覆組成物塗覆於透明載體上，且使多官能單體或多官能寡聚物藉由交聯反應、或聚合反應形成。

電離放射線硬化性多官能單體或多官能寡聚物之官能基以光、電子線、放射線聚合性者較佳，其中以光聚合性官能基較佳。

光聚合性官能基例如(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、苯乙烯基、烯丙基等不飽和聚合性官能基等，其中以(甲基)丙烯酸酯基較佳。

具有光聚合性官能基之光聚合性多官能單體之具體例如高折射率層所例示者，以使用光聚合起始劑、光增感劑聚合較佳。光聚合反應以硬塗層塗覆及乾燥後，藉由紫外線照射進行較佳。

硬塗層以含有一次粒子之平均粒徑為 200nm 以下無機微粒子較佳。此處，平均粒徑為質量平均直徑。藉由一次粒子之平均粒徑為 200nm 以下，在不會損害透明性下可形成硬塗層。

無機微粒子具有提高硬塗層之硬度，與控制塗覆層之硬化收縮的機能。而且，以控制硬塗層之折射率為目的時添加。

無機微粒子除以高折射率層所例示的無機微粒子外，例如有二氧化矽、氧化鋁、碳酸鈣、硫酸鋇、滑石、高嶺土、硫酸鈣、二氧化鈦、氧化鋯、氧化錫、ITO、氧化鋅等之微粒子。較佳者為二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氧化錫、ITO、氧化鋅。

無機微粒子之一次粒子的較佳平均粒徑為 5~200nm，較佳者為 10~150nm，更佳者為 20~100nm，最佳者為 20~50nm。

於硬塗層中以使無機微粒子儘可能微細分散較佳。

硬塗層中無機微粒子之粒子大小以平均粒徑為 5~300nm 較佳，更佳者為 10~200nm，尤佳者為 20~150nm，

最佳者為 20～80nm。

硬塗層中無機微粒子之含量對硬塗層之全部質量而言以 10～90 質量%較佳，更佳者為 15～80 質量%，最佳者為 15～75 質量%。

硬塗層之膜厚，可視其用途予以適當設計。硬塗層之膜厚以 0.2～10 μ m 較佳，更佳者為 0.5～7 μ m，最佳者為 0.7～5 μ m。

硬塗層之強度以 JIS K5400 為基準、鉛筆硬度試驗，以 H 以上較佳，更佳者為 2H 以上，最佳者為 3H 以上。

而且，以 JIS K5400 為基準、錐形試驗，試驗前後試驗片之磨損量愈少愈佳。

於硬塗層形成中，藉由電離放射線硬化性化合物之交聯反應、或聚合反應形成時，以使交聯反應、或聚合反應在氧濃度為 10 體積%以下之氣氛下實施較佳。使硬塗層藉由在氧濃度為 10 體積%以下之氣氛下形成時，可形成物理強度或耐藥品性優異的硬塗層。

較佳者係在氧濃度為 6 體積%以下之氣氛下藉由電離放射線硬化性化合物之交聯反應、或聚合反應形成，更佳者係在氧濃度為 4 體積%以下之氣氛下，尤佳者係在氧濃度為 2 體積%以下之氣氛下，最佳者係在氧濃度為 1 體積%以下之氣氛下。

使氧濃度為 10 體積%以下之手法以使大氣(氮濃度約為 79 體積%、氧濃度約為 21 體積%)以其他氣體取代較佳，更佳者為以氮氣取代(氮氣置換)。

硬塗層以在透明載體表面上塗覆硬塗層形成用塗覆組

成物予以設置較佳。

為形成本發明之防眩性硬塗層、高折射率層、硬塗層、低折射率層時所使用的塗覆液之溶劑組成以使用酮系溶劑較佳、可以單獨或混合使用，混合時酮系溶劑之含量以塗覆組成物所含全部溶劑之 10 質量%以上較佳，更佳者為 30 質量%以上，最佳者為 60 質量%以上。

塗覆溶劑可含有酮系溶劑外之溶劑。例如沸點為 100℃ 以下之溶劑有己烷(沸點 68.7℃、以下簡稱為「℃」)、庚烷(98.4)、環己烷(80.7)、苯(80.1)等之烴類、二氯甲烷(39.8)、氯仿(61.2)、四氯化碳(76.8)、1,2-二氯乙烷(83.5)、三氯乙烷(87.2)等之鹵化烴類、二乙醚(34.6)、二異丙醚(68.5)、二丙醚(90.5)、四氫呋喃(66)等之醚類、甲酸乙酯(54.2)、醋酸甲酯(57.8)、醋酸乙酯(77.1)、醋酸異丙酯(89)等酯類、丙酮(56.1)、2-丁酮(=甲基乙酮、79.6)等同類、甲醇(64.5)、乙醇(78.3)、2-丙醇(82.4)、1-丙醇(97.2)等之醇類、乙烯腈(81.6)、丙烯腈(97.4)等之氰化合物類、二硫化碳(46.2)等。其中，酮類、醚類較佳，更佳者為酮類。於酮類中以 2-丁酮更佳。

沸點為 100℃ 以上之溶劑例如辛烷(125.7)、甲苯(110.6)、二甲苯(138)、四氯乙烷(121.2)、氯苯(131.7)、二噁烷(101.3)、二丁醚(142.4)、醋酸異丁酯(118)、環己酮(155.7)、2-甲基-4-戊酮(=MIBK、115.9)、1-丁醇(117.7)、N,N-二甲基甲醯胺(153)、N,N-二甲基乙醯胺(166)、二甲基亞砷(189)等。較佳者為環己酮、2-甲基-4-戊酮。

本發明之防眩性硬塗層、高折射率層、硬塗層、低折射

率層成分藉由上述組成之溶劑稀釋，調製此等此等層用塗覆液。塗覆液濃度可就塗覆液之黏度、層原料之比重等而言適當調整較佳，以 0.1~20 質量%較佳，最佳者為 1~10 質量%。

本發明抗反射膜之透明載體以使用塑膠膜較佳。形成塑膠膜之聚合物例如纖維素酯(例如三乙醯基纖維素、二乙醯基纖維素、典型者為富士照相底片公司製 TAC-TD80U、TD80UF 等)、聚醯胺、聚碳酸酯、聚酯(例如聚對酞酸乙二酯、聚萘酸乙二酯)、聚苯乙烯、聚烯烴、原菠烯系樹脂(亞頓(譯音):商品名、JSR 公司製)、非晶質聚烯烴(壬歐尼克斯(譯音):商品名、日本壬歐(譯音)公司製)、等。其中，以三乙醯基纖維素、聚對酞酸乙二酯、聚萘酸乙二酯較佳，更佳者為三乙醯基纖維素。

三乙醯基纖維素可以由單層或數層所成。單層之三乙醯基纖維素藉由特開平 7-11055 號等揭示的桶流延、或帶流延等作成，由後者之數層所成的三乙醯基纖維素藉由公開專利公報之特開昭 61-94725 號、特公昭 62-43846 號等揭示、即藉由共流延法作成。換言之，使原料溶解於鹵化烴類(二氯甲烷等、醇類(甲醇、乙醇、丁醇等)、酯類(甲酸甲酯、醋酸甲酯等)、醚類(二噁烷、二噁桑、二乙醚等))等溶劑中，視其所需於其中加有可塑劑、紫外線吸收劑、防止惡化劑、平滑劑、剝離促進劑等各種添加劑之溶液(稱為漿料)藉由漿料供應方法流延於水平式無邊金屬帶或由回轉桶所成的載體上時，由單層所成時使單一漿料單層流延，由數層所成時在高濃度纖維素酯漿料兩側上使低

濃度漿料共流延，使載體某種程度乾燥，使賦予剛性之薄膜自載體剝離，然後藉由各種搬送手段通過乾燥部、除去溶劑所成的方法。

如上述為使三乙醯基纖維素溶解時之溶劑，典型者為二氯甲烷。然而，就地球環境或作業環境而言溶劑以實質上不含二氯甲烷等之鹵化烴劑較佳。「實質上不含」係指有機溶劑中鹵化烴之比例小於 5 質量%(較佳者小於 2 質量%)之意。

使用實質上不含二氯甲烷等之溶劑以調製三乙醯基纖維素之漿料時，必須下述特殊的溶解法。

第一之溶解法稱為冷卻溶解法，於下述中說明。首先，在室溫附近之溫度($-10\sim 40^{\circ}\text{C}$)下、在溶劑中使三乙醯基纖維素攪拌下、徐徐加入。然後，混合物在 $-100\sim -10^{\circ}\text{C}$ (較佳者為 $-80\sim -10^{\circ}\text{C}$ ，更佳者為 $-50\sim -20^{\circ}\text{C}$ ，最佳者為 $-50\sim -30^{\circ}\text{C}$)下冷卻。冷卻例如乾冰・甲醇浴(-75°C)或冷卻的二乙二醇溶劑($-30\sim -20^{\circ}\text{C}$)中實施。如此冷卻時，三乙醯基纖維素與溶劑之混合物硬化。另外，使其在 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ (較佳者為 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳者為 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，最佳者為 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$)加溫時，在溶劑中使三乙醯基纖維素流動的溶液。昇溫可以僅放置於室溫中，亦可以在溫浴中加溫。

第二方法稱為高溫溶解法，於下述中說明。首先，在室溫附近之溫度($-10\sim 40^{\circ}\text{C}$)下、溶劑中使三乙醯基纖維素攪拌且徐徐加入。本發明之三乙醯基纖維素溶液以在含有各種溶劑之混合溶劑中添加三乙醯基纖維素，預先膨脹較佳。於本法中三乙醯基纖維素之溶解濃度以 30 質量

%以下較佳，就薄膜製膜時之乾燥效率而言儘可能高濃度較佳。然後，有機溶劑混合液在 0.2MPa~30MPa 加壓下、70~240℃ 下加熱(較佳者為 80~220℃，更佳者為 100~200℃，最佳者為 100~190℃)。其次，由於此等加熱溶液無法直接塗覆，所使用的溶劑必須冷卻至最低沸點以下。此時，一般冷卻至 -10~50℃、回復至室溫。冷卻係使內藏有三乙醯基纖維素溶液之高壓高溫容器或管，可僅放置於室溫下，更佳者為可使用冷卻水等之冷媒以使該裝置冷卻。有關實質上不含二氯乙烷等鹵化烴之纖維素乙酸酯薄膜及其製法係於發明協會公開技報(公技號碼 2001-1745、2001 年 3 月 15 日發行、以下簡稱為公開技報 2001-1745 號)。

使本發明抗反射膜使用於液晶顯示裝置時，在一面上設置黏合層、配置於顯示器最表面。該透明載體為三乙醯基纖維素時，由於使用三乙醯基纖維素作為保護偏光板之偏光層的保護薄膜，本發明之抗反射膜直接使用為保護膜時，就成本而言較佳。

本發明之抗反射膜由於在一面上設置黏合層配置於顯示器最表面上，直接使用作為偏光板用保護膜時充分被黏合，在透明載體上形成以含氟聚合物為主體之最外層後，以實施皂化處理較佳。皂化處理以習知方法、例如在鹼液中使該薄膜浸漬適當時間予以實施。浸漬於鹼液後，在該薄膜中殘留鹼成分下，以水充分水洗、浸漬於稀薄的酸中以使鹼成分中和較佳。

藉由皂化處理，使與具有最外層側相反的透明載體表面

被親水化。

親水化的表面對於改良與以聚乙烯醇爲主成分之偏向膜的黏合性特別有效。而且，親水化的表面由於在空氣中不易附著塵埃，故與偏向膜黏合時在偏向膜與抗反射膜之間不會侵入塵埃，可有效地防止因塵埃之缺陷。

皂化處理以與具有最外層側相反的透明載體表面對水而言接觸角爲 40° 以下實施較佳。更佳者爲 30° 以下，最佳者爲 20° 以下。

皂化處理之具體方法可選自下述(1)及(2)之方法。一般就可以與三乙醯基纖維素薄膜相同的工程處理而言(1)爲優異，惟爲直至抗反射膜面皂化處理時，就表面經鹼加水分解使膜惡化而言，殘留皂化處理時會有污染的問題。此時，特別的工程以(2)優異。

(1)在透明載體上形成抗反射層後，藉由在鹼液中至少浸漬一次，使該薄膜內面皂化處理。

(2)在透明載體上形成抗反射膜前或後，使鹼液塗覆於與形成該抗反射膜面之相反面上，藉由加熱、水洗及/或中和，僅使該薄膜內面皂化處理。

本發明之抗反射膜可以下述方法形成，惟不受該方法限制。

首先，調製含有爲形成各層之成分的塗覆液。然後，使爲形成硬塗層時之塗覆液藉由浸漬塗覆法、氣刀塗覆法、簾幕塗覆法、輥塗覆法、線圈棒塗覆法、照相凹版塗覆法或擠壓法(參照美國專利 2681294 號說明書)塗覆於透明載體上，加熱・乾燥，以微照相凹版塗覆法更佳。

其次，經光照射或加熱以使為形成防眩性硬塗層之單體聚合、硬化。藉此形成硬塗層。

此處，視其所需使硬塗層為數層時，在防眩性塗覆層塗覆前相同的方法，可進行平滑的硬塗層塗覆及硬化。

其次，同樣地在硬塗層上塗覆為形成低折射率層之塗覆液，予以光照射或加熱以形成低折射率層。如此可製得本發明之抗反射膜。

本發明使用的微照相凹版塗覆法，其特徵係使以直徑約10～100mm，較佳者約為20～50mm，在全周邊上刻印照相凹版圖樣的照相凹版輥於載體下方、同時對載體之搬送方向而言使照相凹版輥逆回轉，且自該照相凹版輥表面藉由刮刀板將剩餘的塗覆液刮落，使定量的塗覆液在上述載體上面以自由狀態之位置，在載體下面複印塗覆液予以塗覆的塗覆法。使輥形態之透明載體連續卷取，在該卷取的載體一側上可藉由微照相凹版塗覆法塗覆至少硬塗層或含有含氟聚合物之低折射率層內之一層。

藉由微照相凹版塗覆法塗覆之條件以刻印於照相凹版輥之照相凹版圖樣的線數為50～800條/吋較佳，更佳者為100～300條/吋，照相凹版圖樣之深度以1～600 μ m較佳，更佳者為5～200 μ m，照相凹版輥之回轉數以3～800rpm以下較佳，更佳者為5～200rpm，載體之搬送速度以0.5～100m/分較佳，更佳者為1～50m/分。

如此所形成的本發明抗反射膜，霧度值為3～70%，較佳者為4～60%，其450nm～650nm之平均反射率為3.0%以下，較佳者為2.5%以下。

本發明之抗反射膜藉由上述範圍之霧度值及平均反射率，不會伴隨透過影像惡化、可以得到良好防眩性及抗反射性。

偏光膜主要係以自兩面夾住偏光膜之二張保護薄膜構成。本發明之抗反射膜以使用至少一張自兩面夾住偏光之二張保護薄膜較佳。本發明之抗反射膜藉由兼具保護薄膜，可降低偏光板之製造成本。而且，藉由使用本發明之抗反射膜作為最表層，可防止外光映入，可製得耐傷性、防污性等優異的偏光板。

偏光膜可使用習知之偏光膜、或偏光膜之吸收軸自不與長度方向平行或垂直之長尺的偏光膜切出之偏光膜。偏光膜之吸收軸不與長度方向平行或垂直的長尺之偏光膜藉由下述方法作成。

換言之，連續供應的聚合物薄膜兩端藉由保持手段、賦予張力予以延伸的偏光膜，朝薄膜寬度方向至少延伸 1.1 ~ 20.0 倍、且薄膜兩端之保持裝置長度方向進行速度差為 3% 以內，使薄膜兩端保持之工程出口的薄膜進行方向、與薄膜之實質延伸方向所成的角度傾斜 $20 \sim 70^\circ$ 之薄膜進行方向，可藉由使薄膜兩端保持的狀態下彎曲所成之延伸方向製造。特別是就生產性而言以傾斜者較佳。

於聚合物薄膜之延伸方法中，於特開 2002-86554 號公報之段落 0020 ~ 0030 中詳細記載。

本發明之抗反射膜可使用於液晶顯示裝置 (LCD)、電漿顯示板 (PDP)、電致發光顯示器 (ELD) 或陰極管顯示裝置

(CRT)之影像顯示裝置。本發明之抗反射膜由於具有透明載體，使透明載體黏合於影像顯示裝置之影像顯示面上。

本發明之抗反射膜使用作為偏光膜之表面保護膜一側，以使用扭轉向列(TN)、超扭轉向列(STN)、垂直定向(VA)、面內轉換(IPS)、光學補償帶狀晶胞(OCB)等型式之透過型、反射型、或半透過型液晶顯示裝置較佳。

VA型液晶晶胞包含(1)使棒狀液晶性分子在無外加電壓時實質上垂直配向、於外加電壓時實質上水平配向之狹義VA型液晶晶胞(特開平2-176625號公報記載)，(2)由於視野角擴大、使VA型domain化(MVA型)液晶晶胞(SID97, Digest of tech. Papers(預稿集)28(1997)845記載)，(3)使棒狀液晶性分子於無外加電壓時實質上垂直配向、於外加電壓時扭轉範圍配向型(n-ASM型)液晶晶胞(日本液晶討論會預稿集58~59(1998)記載)，及(4)SURVAIVAL型液晶晶胞(LCD international 98所發表)。

OCB型液晶晶胞係為使用使棒狀液晶性分子在液晶晶胞上部與下部實質上朝逆方向(對稱)配向的帶式配向型液晶晶胞之液晶顯示裝置，於美國專利4583825號、同5410422號各說明書中揭示。棒狀液晶性分子由於在液晶晶胞上部與下部對稱配向，帶式配向型液晶晶胞具有自己光學補償機能。因此，該液晶型亦稱為OCB(Optically Compensatory Bend)液晶型。帶式配向型液晶顯示裝置具有應答速度快的優點。

ECB 型液晶晶胞於無外加電壓時棒狀液晶分子實質上水平配向，彩色 TFT 液晶顯示裝置利用最多，記載於多數文獻。例如於「EL、PDP、LCD 顯示器」東雷(譯音)研究中心發行(2001)等記載。

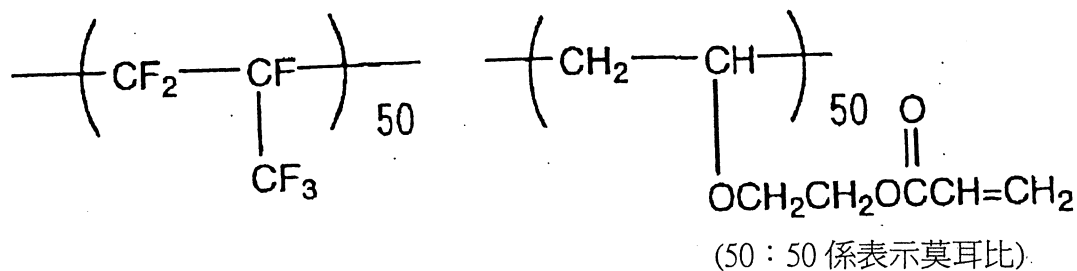
特別是對 TN 形或 IPS 型液晶顯示裝置而言，如特開 2001-100043 號等記載，藉由使具有視野角擴大效果之光學補償薄膜使用於偏光膜內外 2 張保護膜內、與本發明抗反射膜之相反面，以一張偏光膜之厚度可得到具有抗反射效果與視野角擴大效果之偏光板更佳。

【實施例】

為詳細說明本發明，於下述中以實施例說明，惟本發明不受此等所限制。而且，沒有特別限定時，「份」及「%」以質量基準。

(過氟烯烴共聚物(1)之合成)

過氟烯烴共聚物(1)



在內容量 100ml 之不銹鋼製附有攪拌機之壓熱鍋中加入 40ml 醋酸乙酯、14.7 克羥基乙基乙烯醚及 0.55 克過氧化二月桂醯基，使系內脫氣、以氮氣取代。另外，使 25 克六氟丙烯(HFP)導入壓熱鍋中，昇溫至 65℃。壓熱鍋內之溫度到達 65℃ 時之壓力為 5.4kg/cm²。保持該溫度且持續 8 小時，在壓力到達 3.2kg/cm² 時停止加熱、放冷。直

至內溫降至室溫時取出未反應的單體，開放壓熱鍋、取出反應液。使所得反應液投入過多的己烷，藉由離析法除去溶劑，取出沉澱的聚合物。另外，使該聚合物溶解於少量的醋酸乙酯，藉由自己烷進行 2 次再沉澱以完全取出殘留的單體。乾燥後，製得 28 克聚合物。然後，使 20 克該聚合物溶解於 N,N-二甲基乙烯醯胺中，在冰冷下滴入 11.4 克丙烯酸氯化物後，在室溫下攪拌 10 小時。在反應液中加入醋酸乙酯予以水洗，萃取有機層後予以濃縮，藉由使所得聚合物在己烷中再沉澱，製得 19 克過氟烯烴共聚物(1)。所得聚合物之折射率為 1.421。

(溶膠液 a 之調製)

在具備攪拌機、回流冷卻器之反應器中加入 120 份甲基乙酮、100 份丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(KBM5103(商品名)；信越化學工業公司製)、3 份二異丙氧基鋁乙基乙醯基乙酸鹽予以混合後，加入 30 份離子交換水，在 60℃ 下反應 4 小時後，冷卻至室溫、製得溶膠液 a。質量平均分子量為 1600，寡聚物成分以上之成分中，分子量為 1000~20000 之成分為 100%。而且，藉由氣體色層分析法測定，完全沒有原料之丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷殘留。

(溶膠液 b 之調製)

除反應後冷卻至室溫後、添加 6 份乙基丙酮外，與上述溶膠組成物 a 相同地，製得溶膠液 b。

(防眩性硬塗層用塗覆液 A 之調製)

使 15 克二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸

酯之混合物(DPHA、日本化藥(股)製)、與 24 克三羥甲基丙烷 EO 加成三丙烯酸酯(M-309、大阪有機化學工業(股)製)混合,另以 10 克甲基異丁酮、6 克甲基乙酮稀釋。此外,添加 2 克聚合開始劑衣魯卡奇亞(譯音)184(千葉精密化學(股)),混合攪拌。使該溶液塗覆、紫外線硬化所得的塗膜之折射率為 1.53。

另外,在該溶液中加入 10 克以聚頓隆(譯音)分散機、10000rpm 使平均粒徑 $3.5\mu\text{m}$ 之分級強化交聯聚苯乙烯粒子(商品名:SXS-350H、縱研化學(股)製)之 30%甲基異丁酮分散液分散 20 分鐘之分散液,然後,加入 13 克以聚頓隆(譯音)分散機、10000rpm 使平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 之分級強化交聯聚苯乙烯粒子(商品名:SXS-500H、縱研化學(股)製)之 30%甲基異丁酮分散液分散 30 分鐘之分散液。最後,加入 1.2 克有機矽烷之溶膠組成物 a 作為完成液。

使上述混合液以孔徑 $30\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾器過濾,調製防眩性硬塗層之塗覆液 B。

(防眩性硬塗層用塗覆液 B 之調製)

使 285 克市售含鋯之 UV 硬化型硬性塗覆液(迪索賴頓(譯音)Z7404、JSR 公司製、固成分濃度約 61%、固成分中 ZrO_2 含率約 70%、聚合性單體、含聚合開始劑)、與 85 克二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯之混合物(DPHA、日本化藥(股)製)混合,另以 60 克甲基異丁酮、17 克甲基乙酮稀釋。此外,添加 28 克矽烷偶合劑 KBM-5103(信越化學(股)製)混合攪拌。使該溶液塗覆、紫外線硬化所得的塗膜之折射率為 1.61。

另外，在該溶液中加入 35 克以聚頓隆(譯音)分散機、10000rpm 使平均粒徑 $3.0\mu\text{m}$ 之分級強化交聯聚苯乙烯粒子(商品名：MXS-300、縱研化學(股)製)之 30% 甲基異丁酮分散液分散 20 分鐘之分散液，然後，加入 90 克以聚頓隆(譯音)分散機、10000rpm 使平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子(商品名：西伯史塔(譯音)KE-P150、日本觸媒(股)製)之 30% 甲基異丁酮分散液分散 30 分鐘之分散液作為完成液。

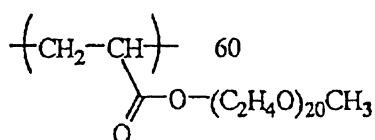
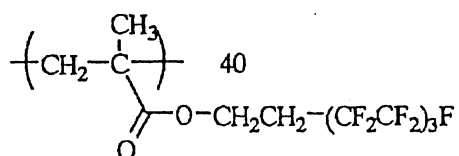
使上述混合液以孔徑 $30\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾器過濾，調製防眩性硬塗層之塗覆液 B。

(防眩性硬性塗覆用塗覆液 C 之調製)

於上述防眩性硬性塗覆用塗覆液 B 中，除使用 130 克平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 之分級強化高交聯 PMMA 粒子(商品名：MXS-150H、交聯劑乙二醇二甲基丙烯酸酯、交聯劑量 30%、縱研化學(股)製)之 30% 甲基乙酮分散液取代平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子外，添加量亦與上述塗覆液 B 相同，作成防眩性硬性塗覆用塗覆液 C。

(防眩性硬性塗覆用塗覆液 D 之調製)

於上述防眩性硬性塗覆用塗覆液 B 中，除添加 0.1 克氟系聚合物 R-1 外，添加量亦與上述塗覆液 B 相同，作成防眩性硬性塗覆用塗覆液 D



R-1
Mw 15,000

(低折射率層用塗覆液 A 之調製)

在 18 克折射率 1.42 之熱交聯性含氟聚合物(JN-7228、固成分濃度 6%、JSR(股)製)中添加 0.4 克溶膠液 a 及 2 克甲基乙酮、0.6 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾器過濾，調製低折射率層用塗覆液 A。

(低折射率層用塗覆液 B 之調製)

添加 15 克折射率 1.42 之熱交聯性含氟聚合物(JN-7228、固成分濃度 6%、JSR(股)製)、1.4 克二氧化矽溶膠(二氧化矽、MEK-ST、平均粒徑 15nm、固成分濃度 30%、日產化學公司製)、0.4 克溶膠液 a 及 3 克甲基乙酮、0.6 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾器過濾，調製低折射率層用塗覆液 B。

(低折射率層用塗覆液 C 之調製)

添加 15 克折射率 1.42 之熱交聯性含氟聚合物(JN-7228、固成分濃度 6%、JSR(股)製)、1.4 克二氧化矽溶膠(二氧化矽、MEK-ST、平均粒徑 15nm、固成分濃度 30%、日產化學公司製)、0.4 克有機矽烷之溶膠組成物 a 及 3 克甲基乙酮、0.6 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾器過濾，調製低折射率層用塗覆液 C。

(低折射率層用塗覆液 D 之調製)

添加 15.2 克過氟烯烴共聚物(1)、1.4 克二氧化矽溶膠(二氧化矽、MEK-ST、平均粒徑 15nm、固成分濃度 30%、日產化學公司製)、0.3 克反應系聚矽氧烷 X-22-164B(商品名；信越化學工業公司製)、7.3 克溶膠液 a、0.76 克光聚合開始劑(衣魯卡奇亞 907(商品名)、汽巴嘉基公司製)及

301 克甲基乙酮、9.0 克環己酮，攪拌後以孔徑 $5\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾器過濾，調製低折射率層用塗覆液 D。

[實施例 1]

(1) 防眩性硬塗層之塗設

使 $80\mu\text{m}$ 厚度之三乙醯基纖維素薄膜 (TAC-TD80U、富士照相底片(股)製)以輥狀態卷出，使上述防眩性硬塗層用塗覆液 A 使用具有線數 180 條/吋、深度 $40\mu\text{m}$ 之照相凹版圖樣之直徑 50mm 微照相凹版輥與刮刀板、以照相凹版輥回轉數 30rpm、搬送速度 10m/分之條件下塗覆，在 60°C 下乾燥 150 秒後，另在氮氣取代下使用 $160\text{W}/\text{cm}$ 之空冷金屬鹵化燈(愛谷拉非克斯(譯音)(股)製)、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 紫外線照射，以使塗覆層硬化，形成厚度 $4.3\mu\text{m}$ 之防眩性硬塗層且予以卷取。

(2) 低折射率層之塗設

使塗設有該防眩性硬塗層之三乙醯基纖維素薄膜再卷出，使上述低折射率層用塗覆液 C 或 D 使用具有線數 180 條/吋、深度 $40\mu\text{m}$ 之照相凹版圖樣之直徑 50mm 微照相凹版輥與刮刀板、以照相凹版輥回轉數 30rpm、搬送速度 10m/分之條件下塗覆，在 140°C 下乾燥 8 分鐘後，另在氮氣取代下使用 $240\text{W}/\text{cm}$ 之空冷金屬鹵化燈(愛谷拉非克斯(譯音)(股)製)、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 紫外線照射，以使塗覆層硬化，形成厚度 100nm 之低折射率層且予以卷取。

(抗反射膜之皂化處理)

製膜後，有關上述試料 1 進行下述處理。

調製 1.5N 氫氧化鈉水溶液且保溫於 55℃。調製 0.01N 稀硫酸水溶液且保溫於 35℃。使製作的抗反射膜浸漬於上述氫氧化鈉水溶液中 2 分鐘後，浸漬於水中之氫氧化鈉水溶液重份沖洗。然後，在上述稀硫酸水溶液中浸漬 1 分鐘後，浸漬於水中且使稀硫酸水溶液充分沖洗。最後，使試料在 120℃ 下充分乾燥。

如此製作經皂化處理的抗反射膜。作為實施例 1 試料 1。

(抗反射膜之評估)

有關所得薄膜進行下述項目評估。結果如表 1～4 所示。

(1) 平均反射率

使用分光光度計(日本分光(股)製)、於 380～780nm 之波長範圍中，測定入射角 5° 之分光反射率。結果使用 450～650nm 之積分球平均反射率。

(2) 鋼絲棉耐擦傷性評估

使用積層測定器、以下述條件進行試驗。

評估環境條件：25℃、60%RH

擦拭材：與試料接觸的試驗器之擦拭前端(1cm×1cm)上卷取鋼絲棉((股)日本鋼絲棉製、可雷頓(譯音)No.0000)，在不會移動下以帶式固定。

移動距離(單程)：13cm，擦拭速度：13cm/秒，荷重：500g/cm²、前端接觸面積：1cm×1cm，擦拭次數：來回 10 次。

擦拭完成的試料內側塗覆油性油墨，以反射光目視觀

察，使擦拭部分之擦傷情形以下述基準評估。

◎：即使非常注意觀察，完全沒有擦傷情形

○：非常注意觀察時，稍見擦傷情形

○△：有弱傷情形

△：可見中程度擦傷情形

△×～×：僅以眼即可知有擦傷情形

(3) 扁克頓(譯音)耐傷性評估

使用積層測定器、以下述條件進行試驗。

評估環境條件：25℃、60%RH

擦拭材：與試料接觸的試驗器之擦拭前端(1cm×1cm)上卷取扁克頓((股)小津產業製)，在不會移動下以帶式固定。

移動距離(單程)：13cm，擦拭速度：13cm/秒，荷重：200g/cm²、前端接觸面積：1cm×1cm，擦拭次數：來回10次。

擦拭完成的試料內側塗覆油性油墨，以反射光目視觀察，使擦拭部分之擦傷情形以下述基準評估。

◎：即使非常注意觀察，完全沒有擦傷情形

○：非常注意觀察時，稍見擦傷情形

○△：有弱傷情形

△：可見中程度擦傷情形

△×～×：僅以眼即可知有擦傷情形

(4) 散射光縱切面圖之效果

使用自動變角度光度計 GP-5 型((股)村上色彩技術研究所製)、對入射光而言使薄膜垂直設置，經過全方位側定

散射光縱切面圖。藉由該縱切面圖求取對出射角 0° 而言 30° 之散射光強度。

[實施例 1 試料 2~90、a、b、比較例 1 試料 1~19]

如表 1~4 所示，於實施例 1 試料 1 中除改成防眩性硬塗層用塗覆液 (B、C、D) 或低折射率層用塗覆液 (A、B、D ~ Z、 $\alpha \sim \mu$) 外，與實施例 1 相同地製作、進行評估。結果如表 1~4 所示。

此處，低折射率層用塗覆液 F~Z、 $\alpha \sim \mu$ 之厚度、二氧化矽微粒子之平均粒徑及其塗覆量改成如下表記載外，與低折射率層用塗覆液 C 或 D 相同。

而且，防眩性硬塗層於乾燥後之膜厚，A 液為 $4.3\mu\text{m}$ 、B、C、D 液為 $3.4\mu\text{m}$ 。

表 1

試樣號碼	防眩性硬 塗層	低折射率層				性能評估		
	塗覆液	塗覆液	厚度(nm)	二氧化矽 粒徑(nm)	二氧化矽塗 覆量 (mg/m ²)	鋼絲棉耐 擦傷性	扁克頓耐 擦傷性	積分反射 率(%)
實施例 1 試料 1	A	C	100	45	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 2	A	D	100	45	50	◎	◎	2.3
比較例試料 1	A	B	100	15	50	×	×	2.1
比較例試料 2	A	A	100	無	-	×	×	1.9
實施例 1 試料 3	A	F	100	45	2	△	△	2
實施例 1 試料 4	A	G	100	45	5	○△	○△	2
實施例 1 試料 5	A	H	100	45	10	○	○	2
實施例 1 試料 6	A	I	100	45	30	○	○	2.1
實施例 1 試料 7	A	J	100	45	60	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 8	A	K	100	45	80	◎	◎	2.3
實施例 1 試料 9	A	L	100	45	90	◎	◎	2.4
實施例 1 試料 10	A	M	100	45	100	◎	◎	2.4
實施例 1 試料 11	A	N	100	45	120	◎	◎	3.2(NG)
實施例 1 試料 12	A	O	100	45	150	◎	◎	3.5(NG)
比較例試料 3	A	P	100	25	50	△×	△×	2.1
實施例 1 試料 13	A	Q	100	30	50	○△	○△	2.1
實施例 1 試料 14	A	R	100	35	50	○	○	2.1
實施例 1 試料 15	A	S	100	40	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 16	A	T	100	60	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 17	A	U	100	60	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 18	A	V	100	70	50	◎	◎	2.3
實施例 1 試料 19	A	W	100	80	50	◎	◎	2.3
實施例 1 試料 20	A	X	100	90	50	◎	◎	2.4
實施例 1 試料 21	A	Y	100	100	50	◎	◎	2.4
比較例試料 4	A	Z	100	120	50	◎	◎	3.5(NG)
比較例試料 5	A	α	100	150	50	◎	◎	3.8(NG)
比較例試料 6	A	β	110	30	50	△×	△×	2.1
實施例 1 試料 22	A	γ	110	35	50	○△	○△	2.1
實施例 1 試料 23	A	δ	110	45	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 24	A	ε	100	45	30	◎	◎	2.2
				15	20			

表 2

試樣號碼	防眩性硬塗層	低折射率層				性能評估		
	塗覆液	塗覆液	厚度(nm)	二氧化矽粒徑(nm)	二氧化矽塗覆量(mg/m2)	鋼絲棉耐擦傷性	扁克頓耐擦傷性	積分反射率(%)
實施例 1 試料 25	B	C	100	45	50	◎	◎	2
實施例 1 試料 26	B	D	100	45	50	◎	◎	2.1
比較例試料 7	B	B	100	15	50	×	×	1.9
比較例試料 8	B	A	100	無	-	×	×	1.7
實施例 1 試料 27	B	F	100	45	2	△	△	1.8
實施例 1 試料 28	B	G	100	45	5	○△	○△	1.8
實施例 1 試料 29	B	H	100	45	10	○	○	1.8
實施例 1 試料 30	B	I	100	45	30	○	○	1.9
實施例 1 試料 31	B	J	100	45	60	◎	◎	2
實施例 1 試料 32	B	K	100	45	80	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 33	B	L	100	45	90	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 34	B	M	100	45	100	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 35	B	N	100	45	120	◎	◎	3.0(NG)
實施例 1 試料 36	B	O	100	45	150	◎	◎	3.3(NG)
比較例試料 9	B	P	100	25	50	△×	△×	1.9
實施例 1 試料 37	B	Q	100	30	50	○△	○△	1.9
實施例 1 試料 38	B	R	100	35	50	○	○	1.9
實施例 1 試料 39	B	S	100	40	50	◎	◎	2
實施例 1 試料 40	B	T	100	60	50	◎	◎	2
實施例 1 試料 41	B	U	100	60	50	◎	◎	2
實施例 1 試料 42	B	V	100	70	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 43	B	W	100	80	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 44	B	X	100	90	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 45	B	Y	100	100	50	◎	◎	2.2
比較例試料 10	B	Z	100	120	50	◎	◎	3.3(NG)
比較例試料 11	B	α	100	150	50	◎	◎	3.6(NG)
比較例試料 12	B	β	110	30	50	△×	△×	1.9
實施例 1 試料 46	B	γ	110	35	50	○△	○△	1.9
實施例 1 試料 47	B	δ	110	45	50	◎	◎	2
實施例 1 試料 48	B	ε	100	45	30	◎	◎	2
				15	20			

表 3

試樣號碼	防眩性硬塗層	低折射率層				性能評估		
	塗覆液	塗覆液	厚度(nm)	二氧化矽粒徑(nm)	二氧化矽塗覆量(mg/m ²)	鋼絲棉耐擦傷性	扁克頓耐擦傷性	積分反射率(%)
實施例 1 試料 49	C	C	100	45	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 50	C	D	100	45	50	◎	◎	2.2
比較例試料 13	C	B	100	15	50	×	×	2
比較例試料 14	C	A	100	無	-	×	×	1.8
實施例 1 試料 51	C	F	100	45	2	△	△	1.9
實施例 1 試料 52	C	G	100	45	5	○△	○△	1.9
實施例 1 試料 53	C	H	100	45	10	○	○	1.9
實施例 1 試料 54	C	I	100	45	30	○	○	2
實施例 1 試料 55	C	J	100	45	60	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 56	C	K	100	45	80	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 57	C	L	100	45	90	◎	◎	2.3
實施例 1 試料 58	C	M	100	45	100	◎	◎	2.3
實施例 1 試料 59	C	N	100	45	120	◎	◎	3.1(NG)
實施例 1 試料 60	C	O	100	45	150	◎	◎	3.4(NG)
比較例試料 15	C	P	100	25	50	△×	△×	2
實施例 1 試料 61	C	Q	100	30	50	○△	○△	2
實施例 1 試料 62	C	R	100	35	50	○	○	2
實施例 1 試料 63	C	S	100	40	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 64	C	T	100	60	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 65	C	U	100	60	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 66	C	V	100	70	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 67	C	W	100	80	50	◎	◎	2.2
實施例 1 試料 68	C	X	100	90	50	◎	◎	2.3
實施例 1 試料 69		Y	100	100	50	◎	◎	2.3
比較例試料 16	C	Z	100	120	50	◎	◎	3.3(NG)
比較例試料 17		α	100	150	50	◎	◎	3.6(NG)
比較例試料 18	C	β	110	30	50	△×	△×	2
實施例 1 試料 70	C	γ	110	35	50	○△	○△	2
實施例 1 試料 71	C	δ	110	45	50	◎	◎	2.1
實施例 1 試料 72	C	ε	100	45	30	◎	◎	2.1
				15	20			

表 4

試樣號碼	防眩性 硬塗層	低折射率層						性能評估		
	塗覆液	塗覆液	厚度 (nm)	二氧化矽 粒徑(nm)	二氧化矽塗 覆量(mg/m ²)	實際率 (%)	粒子折 射率	鋼絲棉 耐擦傷 性	扁克頓 耐擦傷 性	積分反 射率 (%)
實施例 1 試料 73	A	ζ	100	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎	1.9
實施例 1 試料 74	A	η	100	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	1.8
實施例 1 試料 75	A	θ	100	45(中空)	50	56	1.2	○	○	1.7
比較例試料 a	A	ι	100	45(中空)	50	65	1.15	△	△	1.6
實施例 1 試料 76	A	κ	100	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	1.8
				15(中空)	20	—	1.4			
實施例 1 試料 77	A	λ	100	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	1.7
				15(中空)	20	—	1.3			
實施例 1 試料 78	A	μ	100	45(中空)	30	56	1.2	○	○	1.6
				15(中空)	20	—	1.2			
實施例 1 試料 79	B	ζ	100	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎	1.8
實施例 1 試料 80	B	η	100	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	1.7
實施例 1 試料 81	B	θ	100	45(中空)	50	56	1.2	○	○	1.6
比較例試料 b	B	ι	100	45(中空)	50	65	1.15	△	△	1.5
實施例 1 試料 82	B	κ	100	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	1.7
				15(中空)	20	—	1.4			
實施例 1 試料 83	B	λ	100	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	1.6
				15(中空)	20	—	1.3			
實施例 1 試料 84	B	μ	100	45(中空)	30	56	1.2	○	○	1.5
				15(中空)	20	—	1.2			
實施例 1 試料 85	C	ζ	100	45(中空)	50	10	1.41.4	◎	◎	1.9
實施例 1 試料 86	C	η	100	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	1.8
實施例 1 試料 87	C	θ	100	45(中空)	50	56	1.2	○	○	1.7
比較例試料 19	C	ι	100	45(中空)	50	65	1.15	△×	△×	1.6
實施例 1 試料 88	C	κ	100	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	1.8
				15(中空)	20	—	1.4			
實施例 1 試料 89	C	λ	100	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	1.7
				15(中空)	20	—	1.3			
實施例 1 試料 89	C	μ	100	45(中空)	30	56	1.2	○	○	1.6
				15(中空)	20	—	1.2			

由表 1~4 所示的結果可知下述。

藉由在低折射率層中含有本發明規定的平均粒徑之二氧化矽微粒子，可得由含氟聚合物所成的低折射率層、且耐擦傷性優異，可得具備低反射率之抗反射膜。

另外，藉由併用小尺寸粒徑的二氧化矽微粒子，可更為提高耐擦傷性。

此外，藉由使二氧化矽微粒子取代中空二氧化矽微粒子，由於可減低二氧化矽本身之折射率，故可更為減低反射率、可得優異的抗反射膜。

於實施例 1 試料 25~48、79~84 中，使用塗覆液取代防眩性硬塗層塗覆異 B，載體之搬送速度 20m/min 進行高速塗覆，可塗覆良好塗覆面狀且性能佳。

此外，使低折射率塗覆液使用的有機矽氧烷之溶膠液 a 以 b 取代時，塗覆液之經時安定性佳，對連續塗覆而言適性高。

而且，在低折射率層塗覆液 D 中添加 10 克二季戊四醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯之混合物(DPHA、日本化藥(股)製)，同樣地塗覆時可顯著提高耐擦傷性。

[實施例 2]

(硬塗層用塗覆液之調製)

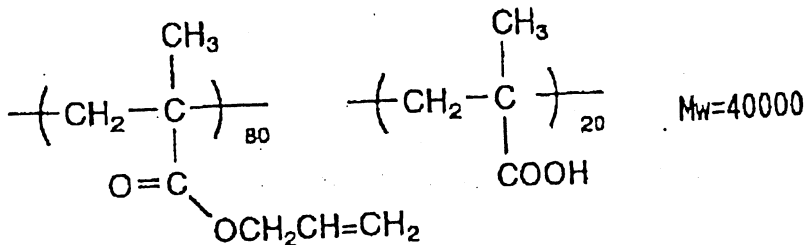
在 315.0 克二季戊四醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯之混合物(DPHA、日本化藥(股)製)中添加 450.0 克二氧化矽微粒子之甲基乙酮分散液(MEK-ST、固成分濃度 30 質量%、日產化學(股)製)、15.0 克甲基乙酮、220.0 克環己酮及 16.0 克光聚合起始劑(衣魯卡奇亞(譯音)907、日本

汽巴嘉基(股)製)予以攪拌。以孔徑 $0.4\mu\text{m}$ 之聚丙烯製過濾
器以調製硬塗層用塗覆液。

(二氧化鈦微粒子分散液之調製)

使用含有鈷、且使用氫氧化鋁與氫氧化鋇施予表面處理
之二氧化鈦微粒子(MPT-129、石原產業(股)製)作為二氧
化鈦微粒子。

在 257.1 克該粒子中 38.6 克添加下述分散劑、及 704.3
克環己酮，藉由使倍增磨分散，調製質量平均值徑 70nm
之二氧化鈦分散液。



(中折射率層塗覆液之調製)

在 88.9 克上述二氧化鈦分散液中添加 58.4 克二季戊四
醇五丙烯酸酯與二季四醇六丙烯酸酯之混合物(DPHA)、
3.1 克光聚合起始劑(衣魯卡奇亞 907)、1.1 克光增感劑(卡
野奇亞(譯音)DETX、日本化藥(股)製)、482.4 克甲基乙酮
及 1869.8 克環己酮予以攪拌。充分攪拌後以孔徑 $0.4\mu\text{m}$
聚丙烯製過濾器過濾，調製中折射率層用塗覆液。

(高折射率層用塗覆液之調製)

在 586.8 克上述二氧化矽分散液中添加 47.9 克二季戊四
醇五丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯之混合物
(DPHA、日本化藥(股)製)、4.0 克光聚合起始劑(衣魯卡奇
亞 907、日本汽巴嘉基(股)製)、1.3 克光增感劑(卡野奇亞

(譯音) DETX、日本化藥(股)製)、455.8 克甲基乙酮及 1427.8 克環己酮予以攪拌。充分攪拌後以孔徑 $0.4\mu\text{m}$ 聚丙烯製過濾器過濾，調製高折射率層用塗覆液。

(低折射率層用塗覆液 1 之調製)

在 10.8 克折射率 1.42 之熱交聯性含氟聚合物(TN-079、固成分濃度 10%、JSR(股)製)中 0.4 克溶膠液及 2 克甲基異丁酮、0.6 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 聚丙烯製過濾器過濾，調製低折射率層用塗覆液 1。

(低折射率層用塗覆液 2 之調製)

在 9 克折射率 1.42 之熱交聯性含氟聚合物(TN-079、固成分濃度 10%、JSR(股)製)中 1.4 克二氧化矽溶膠(二氧化矽、MEK-ST、平均粒徑 15nm、固成分濃度 30%、日產化學公司製)、0.4 克溶膠液 a 及 3 克甲基異丁酮、0.6 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 聚丙烯製過濾器過濾，調製低折射率層用塗覆液 2。

(低折射率層用塗覆液 3 之調製)

在 9 克折射率 1.42 之熱交聯性含氟聚合物(TN-079、固成分濃度 10%、JSR(股)製)中 1.4 克二氧化矽溶膠(二氧化矽、MEK-ST 之粒徑不同品、平均粒徑 45nm、固成分濃度 30%、日產化學公司製)、0.4 克有機矽氧烷之溶膠組成物 a 及 3 克甲基異丁酮、0.6 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 聚丙烯製過濾器過濾，調製高折射率層用塗覆液 3。

(低折射率層用塗覆液 4 之調製)

在 15.2 克過氟烯烴共聚物(1)、1.4 克二氧化矽溶膠(二氧化矽、MEK-ST 之粒徑不同品、平均粒徑 45nm、固成

分濃度 30%、日產化學公司製)、0.3 克反應性聚矽氧烷 X-22-164B(商品名；信越化學工業公司製)、7.3 克溶膠液、0.76 克光聚合起始劑(衣魯卡奇亞 907(商品名)、汽巴嘉基公司製)、301 克甲基異丁酮、9.0 克環己酮，攪拌後以孔徑 $1\mu\text{m}$ 聚丙烯製過濾器過濾，調製高折射率層用塗覆液 4。

(抗反射膜之製作)

在膜厚 $80\mu\text{m}$ 之三乙醯基纖維素薄膜(TD-80UF、富士照相底片(股)製)上，使用照相凹版塗覆器塗覆硬塗層用塗覆液。在 100°C 乾燥後，在氧濃度為 1.0 體積%之氣氛下氮氣取代且使用 $160\text{W}/\text{cm}$ 之空冷金屬鹵化燈(亞谷拉布非克斯(股)製)、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線照射，使塗覆層硬化以形成厚度 $3.5\mu\text{m}$ 之硬塗層。

在硬塗層上使用照相凹版塗覆器塗覆中折射率層用塗覆液。在 100°C 下乾燥後，在氧濃度為 1.0 體積%以下之氣氛下使氮氣取代且使用 $240\text{W}/\text{cm}$ 之空冷金屬鹵化燈(亞谷拉布非克斯(股)製)、照度 $550\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線照射，使塗覆層硬化以形成中折射率層(折射率 1.65、膜厚 67nm)。

在中折射率層上使用照相凹版塗覆器塗覆高折射率層用塗覆液。在 100°C 下乾燥後，在氧濃度為 1.0 體積%以下之氣氛下使氮氣取代且使用 $240\text{W}/\text{cm}$ 之空冷金屬鹵化燈(亞谷拉布非克斯(股)製)、照度 $550\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線照射，使塗覆層硬化以形成中折射率層(折射率 1.93、膜厚 107nm)。

在高折射率層上使用照相凹版塗覆器塗覆低折射率層用塗覆液。在 100°C 下乾燥後，在氧濃度為 1.0 體積 % 以下之氣氛下使氮氣取代且使用 $160\text{W}/\text{cm}$ 之空冷金屬鹵化燈（亞谷拉布非克斯（股）製）、照度 $550\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線照射，使塗覆層硬化以形成中折射率層（折射率 1.43、膜厚 86nm）。如此製作本發明之抗反射膜實施例 2 試料 1。

（抗反射膜之評估）

有關所得薄膜進行上述項目之評估。結果如表 5 所示。

[實施例 2 試料 2～30、比較粒 2 試料 1～7]

如表 5 所示，實施例 2 試料 1 中除改為低折射率層用塗覆液（1～3、5～24）外，與實施例 2 試料 1 相同地進行製作、評估。結果如表 5、6 所示。

此處，低折射率層用塗覆液 5～24 係除厚度、二氧化矽微粒子之平均粒徑及其塗覆量如下表記載所述外相同。

表 5

試樣號碼	防眩性硬塗層	低折射率層				性能評估	
	塗覆液	厚度 (nm)	二氧化矽 粒徑(nm)	二氧化矽塗 覆量(mg/m2)	鋼絲棉耐擦 傷性	扁克頓耐 擦傷性	積分反射率
實施例 2 試料 1	4	86	45	50	◎	◎	0.3
實施例 2 試料 2	3	86	45	50	◎	◎	0.35
比較例 2 試料 1	2	86	15	50	×	×	0.25
比較例 2 試料 2	1	86	無	—	×	×	0.2
實施例 2 試料 3	5	86	45	2	△	△	0.25
實施例 2 試料 4	6	86	45	5	○△	○△	0.25
實施例 2 試料 5	7	86	45	10	○	○	0.25
實施例 2 試料 6	8	86	45	30	○	○	0.3
實施例 2 試料 7	9	86	45	60	◎	◎	0.35
實施例 2 試料 8	10	86	45	80	◎	◎	0.4
實施例 2 試料 9	11	86	45	90	◎	◎	0.45
實施例 2 試料 10	12	86	45	100	◎	◎	0.45
實施例 2 試料 11	13	86	45	120	◎	◎	0.9(NG)
實施例 2 試料 12	14	86	45	150	◎	◎	1.2(NG)
比較例 2 試料 3	15	86	25	50	△×	△×	0.25
實施例 2 試料 13	16	86	30	50	○△	○△	0.25
實施例 2 試料 14	17	86	35	50	○	○	0.25
實施例 2 試料 15	18	86	40	50	◎	◎	0.3
實施例 2 試料 16	19	86	50	50	◎	◎	0.3
實施例 2 試料 17	20	86	60	50	◎	◎	0.3
實施例 2 試料 18	21	86	70	50	◎	◎	0.35
實施例 2 試料 19	22	86	80	50	◎	◎	0.35
實施例 2 試料 20	23	86	90	50	◎	◎	0.4
實施例 2 試料 21	24	86	100	50	◎	◎	0.4
比較例 2 試料 4	25	86	120	50	◎	◎	1.2(NG)
比較例 2 試料 5	26	86	150	50	◎	◎	1.5(NG)
比較例 2 試料 6	27	91	30	50	△×	△×	0.25
實施例 2 試料 22	28	91	35	50	○△	○△	0.25
實施例 2 試料 23	29	91	45	50	◎	◎	0.3
實施例 2 試料 24	30	86	45	30	◎	◎	0.3
			15	20			

表 6

試樣號碼	低折射率層						性能評估		
	塗覆液	厚度 (nm)	二氧化矽 粒徑(nm)	二氧化矽塗 覆量(mg/m ²)	實際率 (%)	粒子折 射率	鋼絲棉 耐擦傷 性	扁克頓 耐擦傷 性	積分反 射率 (%)
實施例 2 試料 25	31	86	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎	0.3
實施例 2 試料 26	32	86	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	0.25
實施例 2 試料 27	33	86	45(中空)	50	56	1.2	○	○	0.2
比較例 2 試料 7	34	86	45(中空)	50	65	1.15	△×	△	0.15
實施例 2 試料 28	35	86	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	0.25
			15(中空)	20	—	1.4			
實施例 2 試料 29	36	86	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	0.2
			15(中空)	20	—	1.3			
實施例 2 試料 30	37	86	45(中空)	30	56	1.2	○	○	0.15
			15(中空)	20	—	1.2			

如表 5、6、所示結果，如下述所示。

藉由在低折射率層中含有本發明規定的平均粒徑之二氧化矽微粒子，可製得由含氟聚合物所成的低折射率層、且優異耐擦傷性、抗反射性能非常優異的抗反射膜。

而且，藉由並用小尺寸粒徑之二氧化矽微粒子，更可提高耐擦傷性。

此外，藉由使二氧化矽微粒子取代中空二氧化矽微粒子，由於可減低二氧化矽微粒子本身之折射率、更可減低反射率、抗反射性能更為優異的抗反射膜。

[實施例 3]

使 PVA 薄膜在 25℃ 下浸漬於 2.0g/l 碘、4.0g/l 碘化鉀之水溶液中 40 秒中，以及在 10g/l 水溶液中、25℃ 下浸漬

60 秒後，導入於特開 2002-86554 號公報中記載第 2 圖形態之拉幅器延伸機，延伸 5.3 倍，使拉幅器對延伸方向而言如第 2 圖所示彎曲，然後保持一定寬度。在 80℃ 氣氛下乾燥後，自拉幅器脫離。左右拉幅器夾子之搬送速度差小於 0.05%，導入薄膜之中心線與送至繼後工程之薄膜中心線所成角度為 46°。此處為 $|L1-L2|$ 為 0.7m、 W 為 0.7m、 $|L1-L2| = W$ 之關係。拉幅器出口之實質延伸方向 $Ax-Cx$ 係對送至繼後工程之薄膜中心線 22 而言傾斜 45°。沒有拉幅器出口之皺摺、薄膜變形情形。

另外，使 PVA((股)克拉雷(譯音)製 PVA-117H)3% 水溶液作為黏合劑，與皂化處理的富士照相底片(股)製富吉塔克(譯音)(纖維素三乙酸酯、阻滯值 3.0nm)，另在 80℃ 下乾燥，製得有效寬度 650nm 之偏光板。所得偏光板之吸收軸方向對長度方向而言傾斜 45°。該偏光板在 550nm 之透過率為 43.7%、偏光度為 99.97%。另外，如第 2 圖裁成 310×233mm 大小时，可得以 91.5% 面積效率下對邊而言傾斜 45° 吸收軸之偏光板。

然後，使實施例 1、2 試料(皂化處理完成)薄膜與上述偏光板貼合，製作附有防眩性抗反射之偏光板。使用該偏光板製作在最表層上配置有抗反射層之偏光板時，由於沒有映入外光時可得優異對比，沒有因防眩性有反射像情形，具有優異的視認性。

[實施例 4]

在 1.5 規定、55℃ 之 NaOH 水溶液中浸漬 2 分鐘後予以中和、水洗，在厚度 80μm 之三乙醯基纖維素薄膜(TAC-

TD80U、富士照相底片(股)製)、與實施例 1、2 試料 1 之內面皂化完成的三乙醯基纖維素薄膜上，在聚乙烯醇上吸附碘，予以延伸，使製作的偏光元件兩面黏合、保護以製作偏光板。如此製作的偏光板與抗反射膜為最表面之透過型 TN 液晶顯示裝置搭載的攜帶型電腦之液晶顯示裝置(在背景燈與液晶晶胞之間具有具偏光選擇層之偏光分離薄膜的住友 3M(股)製 D-BEF)在視認側偏光板貼合取代時，極少有背景映入情形，可製得顯示品質非常高的顯示裝置。

[實施例 5]

作為貼附有實施例 1、2 試料之透過型 TN 液晶晶胞在視認側偏光板之液晶晶胞側保護薄膜、及背景燈側偏光板之液晶晶胞側保護薄膜，碟狀構造單位之圓盤面對透明載體面而言傾斜，且碟狀構造單位之圓盤面與透明載體所成角度使用具有於光學異方層之深度方向中變化之光學補償層的視野角擴大薄膜(worldview 薄膜 SA-12B、富士照相底片(股)製)時，可製得在明室之對比優異、且上下左右之視野角極廣、視認性極佳、顯示品質高的液晶顯示裝置。而且，實施例 1 試料 25~72、79~90(防眩性硬性塗覆液 B、C)對出射角 0° 而言 30° 之散射光強度為 0.06%，藉由該光擴散性可提高下方向之視野角、改善左右方向之黃色味，為極佳的液晶顯示裝置。相比較時，除自該防眩性硬性塗覆液 B 中除去交聯 PMMA 粒子、二氧化矽粒子外，全部與實施例 1 試料 25~48、79~84 試料相同地製作的薄膜，對出射角 0° 而言 30° 之散射光強度實質上為 0%，無法使下方向視野角提高、完全改善黃色

味之效果。

[實施例 6]

使實施例 1、2 經由黏合劑貼合於有機 EL 顯示裝置表面之玻璃板上，抑制玻璃表面之反射，可得視認性高的顯示裝置。

[實施例 7]

使用實施例 1、2 試料，製作附有單面抗反射膜之偏光板，在偏光板具有抗反射膜側之反面上貼合 $\lambda/4$ 板，貼附於有機 EL 顯示裝置表面之玻璃板上，可切斷表面反射及來自表面玻璃之內部反射，可得視認性極高的顯示。

【發明之效果】

本發明之抗反射膜具有充分的抗反射性且優異的耐傷性。另外，具備本發明抗反射膜之顯示器裝置，以及具備使用本發明抗反射膜之偏光板的顯示器裝置不會有外光映入或背景映入的情形，視認性極高。

(五)圖式簡單說明

第 1 (a)及(b)圖係為表示防眩性抗反射膜之層構成的截面模式圖。

【符號說明】

- 1 抗反射膜
- 2 透明載體
- 3 硬塗層
- 4 防眩性硬塗層
- 5 低折射率
- 6 消光粒子
- 7 中折射率層
- 8 高折射率層

伍、中文發明摘要：

本發明係提供一種具有充分抗反射性且耐傷性經提高的抗反射膜、使用該抗反射膜之偏光板及顯示器裝置。

該抗反射膜係為於透明載體上具有含氟聚合物之低折射率層在最外層，其中在該低折射率層中含有至少一種平均粒徑為該低折射率層厚度之 30%~100% 的無機微粒子，該偏光板係使用該抗反射膜當作偏光板中的偏光元件之二張保護膜中的一方，該影像顯示裝置係在顯示器的最表面使用上述抗反射膜或偏光板。

陸、英文發明摘要：

The present invention is to provide an antireflection film having sufficient antireflection and improved abrasion resistance, a polarizing plate and an image display device using the antireflection film.

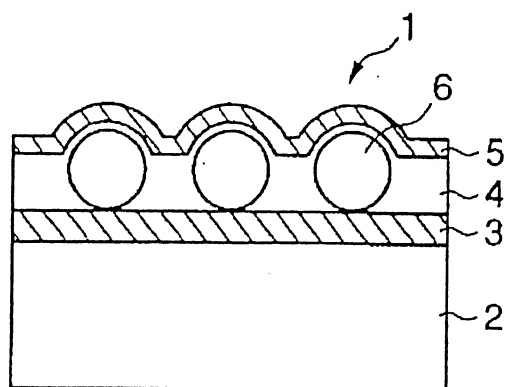
The antireflection film having a fluorine-containing low refractivity layer as the outmost layer on a transparent support, wherein the low refractivity layer contains at least one kind of inorganic particles have an average particle diameter in the range of 30 to 100% of the thickness of said low refractivity layer. The polarizing plate uses the antireflection film as one of the two protective film of the polarizer in the polarizing plate. The outmost surface of the image display device uses the above antireflection film or polarizing plate.

拾、申請專利範圍：

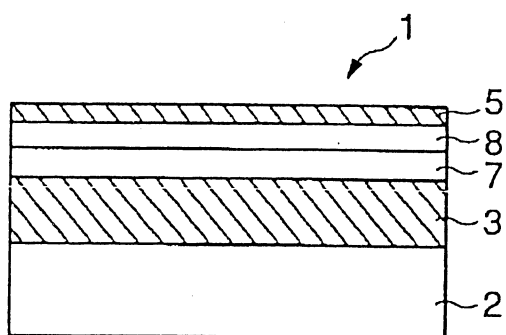
1. 一種抗反射膜，其係為於透明載體上具有含氟聚合物之低折射率層在最外層，其中在該低折射率層中含有至少一種平均粒徑為該低折射率層厚度之 30%~100% 的無機微粒子。
2. 如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，其中無機微粒子為中空二氧化矽微粒子，微粒子之折射率為 1.17~1.40。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之抗反射膜，其中含氟聚合物包含含氟乙烯單體聚合單位及在側鏈上具有(甲基)丙烯醯基之聚合單位、主鏈僅由碳原子所成的共聚物。
4. 一種偏光板，其使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之抗反射膜當作偏光板中的偏光元件之二張保護膜中的一方。
5. 一種影像顯示裝置，其在顯示器之最表面使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之抗反射膜或如申請專利範圍第 4 項之偏光板。

拾壹、圖式：

第 1(a)圖



第 1(b)圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本 案 無 指 定 代 表 圖 。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：