(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年10 月23 日 (23.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/126563 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/02 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054374

(22) 国際出願日: 2008 年3 月11 日 (11.03.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-092432 2007 年3 月30 日 (30.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町２９７０番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡野 賢 (OKANO, Satoshi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町２９７０番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** ANTIGLARE FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, POLARIZER EMPLOYING THE ANTIGLARE FILM, AND DISPLAY

(54) 発明の名称: 防眩性フィルム、その製造方法、防眩性フィルムを用いた偏光板、及び表示装置

(57) **Abstract:** An antiglare film for inhibiting the screen of a display, e.g., a liquid-crystal display (LCD), from decreasing in visibility. The antiglare film can be easily produced without using any fine particles and without the need of, e.g., the step of removing an incompatible material. It has excellent optical properties. Also provided are: a process for producing the antiglare film; a polarizer employing the antiglare film; and a display. In the process for antiglare film production, a coating fluid for antiglare layer formation is used which contains at least first and second curable-resin materials, and in which the first and second curable-resin materials in the state of being a solution in a solvent can be applied to a surface of a transparent film base so as to form a smooth coating surface. The process comprises applying the coating fluid and then curing these curable-resin materials with a curing means to thereby form, on the surface of the transparent film base, an antiglare layer having a rugged shape imparted thereto by the cured resin and showing antiglare properties.

(57) 要約: 本発明は、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）等の表示装置の画面の視認性低下を抑えるための防眩性フィルムについて、微粒子を用いることなく、防眩性フィルムを簡便に作製でき、また、非相溶性材料の除去工程等も必要でなく、優れた光学特性が得られる防眩性フィルム、その製造方法、防眩性フィルムを用いた偏光板、及び表示装置を提供を提供する。この防眩性フィルムの製造方法は、防眩層用塗布液が少なくとも第１及び第２の硬化性樹脂原料を含み、これら第１及び第２の硬化性樹脂原料は、溶媒中に溶解した溶液状態では、透明フィルム基材の表面上に平滑に塗布することができ、防眩層用塗布液の塗布後、硬化手段によってこれらの硬化性樹脂原料を硬化反応させることにより、透明フィルム基材の表面上に、硬化樹脂によって防眩性を示す凹凸形状が付与された防眩層を形成するものである。

WO 2008/126563 A1

明 細 書

防眩性フィルム、その製造方法、防眩性フィルムを用いた偏光板、及び表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ディスプレイ(LCD)、フラットパネルディスプレイ(FPD)、有機EL, PDP等の表示装置において、これらの表示装置の画面の視認性低下を抑えるための防眩性フィルム、その製造方法、防眩性フィルムを用いた偏光板、及び表示装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、液晶ディスプレイ(LCD)等の表示装置は、該表示装置表面に外部からの明るい光源の光が入射した場合、該光源の映り込みや人物等の影等の映り込みにより、画面の視認性が著しく妨げられる。そのため、表示装置表面には、画面の視認性向上を目的として、表示装置表面の反射光を拡散し、入射光の正反射を抑制して、映り込みを防ぐための(防眩性を有する)微細表面凹凸構造を有する防眩層が形成されている。

[0003] 特許文献1には、このような微細表面凹凸構造を有する防眩層を表示装置の表面に形成させる方法が開示されており、特許文献1には、表面凹凸構造の微細化が容易なことや、該表示装置表面への防眩層の形成が容易なことから、硬化性樹脂中に微粒子を分散させたものを表示装置の表面に塗布し、樹脂を硬化させる方法が記載されており、これが主流となっている。

[0004] この方法は、例えば、紫外線硬化型樹脂等の硬化型樹脂中に無機微粒子(例えば、炭酸カルシウム粒子、酸化チタン粒子、シリカ粒子等)や有機微粒子(アクリル系ポリマー粒子、スチレン系ポリマー粒子等)を分散させた塗料を表示装置表面に塗布し、硬化させることにより表示装置表面に微細表面凹凸構造を有する防眩層を形成するものである。

[0005] 特許文献2には、転写法を用いて、表示装置表面に積層させて使用する微細表面凹凸構造を有する防眩性フィルムを形成させる方法が開示されている。

[0006] 特許文献2に記載の方法は、表面に凹凸形状が形成されている賦型フィルムを用いて、該賦型フィルムに硬化樹脂を流し込み該硬化樹脂を硬化させて、凹凸形状を硬化させた樹脂に写し取ることにより防眩性フィルムを形成させるものである。

[0007] 特許文献3には、簡便な防眩性フィルムの製造方法として、有機樹脂材料と該有機樹脂材料に対して非相溶性の材料とを混合し、塗工液を調製する第1工程と、塗工液を塗布し、有機樹脂材料と非相溶性の材料とが相分離した相分離構造を有する塗膜を形成する第2工程と、塗膜に硬化処理を施し、有機樹脂材料を硬化させて相分離構造を固定化した後、硬化処理を施した該塗膜中から非相溶性の材料を除去し、表面凹凸構造を有する硬化樹脂層を形成する第3工程とを含んでいる表面凹凸シートの製造方法が開示されている。

[0008] この方法は、相分離構造の塗膜を形成させ、該塗膜を硬化させた後、硬化させた塗膜から非相溶性の材料を所定の方法で除去することにより微細表面凹凸構造を有する表面凹凸シートを製造する方法である。

特許文献1:特開平9－127312号公報

特許文献2:国際公開第95／31737号パンフレット

特許文献3:特開2006－116533号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、引用文献1に記載の方法で形成された防眩層を有する表示装置においては、硬化型樹脂中での微粒子の分散不良等により、防眩層に十分な防眩性が発現しなかったり、また、防眩層の透明性が低下したり、外観不良等の問題が生じることがあった。

[0010] さらに、時間の経過に伴い硬化樹脂中に分散させていた微粒子が防眩層表面へ浮き出てしまい表示装置表面に形成された防眩層の防眩性能が低下したり、また、表面へ浮き出た微粒子自身が外観不良(例えば、表面の汚れ等)の原因となってしまう場合もあった。さらに、時間の経過に伴い分散液の安定性も劣化し、微粒子が沈降するという問題があった。

[0011] また、引用文献2の方法では、賦型フィルムに硬化させた樹脂が付着してしまい、

凹凸形状を写し取ることができず所望の防眩性が得られなかったり、賦型フィルムを何回も使用することで該賦型フィルムの表面凹凸形状が変化してしまう問題があった。

[0012] また、特許文献3に記載の方法では、ある程度、簡便に防眩性フィルムが作製できるものの、非相溶性の材料を除去する工程を含み、作業性の煩雑や生産負荷を招いていた。また、防眩性と視認性のバランスが悪く、光学特性が不十分であるという問題があった。

[0013] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、微粒子を用いることなく、防眩性フィルムを簡便に作製でき、また、非相溶性材料の除去工程等も必要でなく、優れた光学特性が得られる防眩性フィルムの製造方法、この方法によって得られる防眩性フィルム、防眩性フィルムを用いた偏光板、及び表示装置を提供しようとすることにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、上記の点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、有機樹脂材料と該有機樹脂材料に対して非相溶性の材料とを混合させた塗工液を塗布し、硬化手段によって相分離構造の塗膜を形成させ、この塗膜を硬化させた後、非相溶性材料の除去工程等も必要でなく、防眩性フィルムを製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0015] 上記の目的は、以下の手段により達成される。

[0016] 1.

透明フィルム基材上に防眩層用塗布液を塗布し、これの塗膜を硬化させて、防眩性フィルムを製造する防眩性フィルムの製造方法において、防眩層用塗布液は少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料を含み、これら第1及び第2の硬化性樹脂原料は、溶媒中に溶解した溶液状態では、透明フィルム基材の表面上に平滑に塗布することができ、防眩層用塗布液の塗布後、硬化手段によってこれらの硬化性樹脂原料を硬化反応させることにより、透明フィルム基材の表面上に、硬化樹脂によって防眩性を示す凹凸形状が付与された防眩層を形成することを特徴とする、防眩性フィルムの製造方法。

[0017] 2.

前記第1の硬化性樹脂原料と前記第2の硬化性樹脂原料とは異なる官能基を有し、前記硬化反応によって、前記第1の硬化性樹脂原料の官能基と前記第2の硬化性樹脂原料の官能基とが架橋することを特徴とする、1に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0018] 3.

前記第1の硬化性樹脂原料が水酸基を有する樹脂であり、前記第2の硬化性樹脂原料がメラミン樹脂であることを特徴とする、2に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0019] 4.

前記第1の硬化性樹脂原料がエポキシ基を有する樹脂であり、前記第2の硬化性樹脂原料がカルボキシル基を有する樹脂であることを特徴とする、2に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0020] 5.

前記第1の硬化性樹脂原料の表面張力と前記第2の硬化性樹脂原料の表面張力との差が、1．8dyne／cm以上、30．0dyne／cm以下であることを特徴とする、2に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0021] 6.

前記第1の硬化性樹脂原料が活性エネルギー線硬化樹脂であり、前記第2の硬化性樹脂原料が前記第1の硬化性樹脂原料に対して非相溶性の樹脂であることを特徴とする、1に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0022] 7.

前記第2の硬化性樹脂原料が、反応性シリコーン樹脂であることを特徴とする、6に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0023] 8.

前記第2の硬化性樹脂原料が、ジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂であることを特徴とする、6に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0024] 9.

前記第1の硬化性樹脂原料と前記第2の硬化性樹脂原料との含有質量比率が、10

0．0:1．0～100．0:30．0であることを特徴とする、6に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0025] 10．

前記第1の硬化性樹脂原料と前記第2の硬化性樹脂原料との含有質量比率が、100．0:5．0～100．0:30．0であることを特徴とする、9に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0026] 11．

透明フィルム基材が、セルロースエステルフィルムであることを特徴とする、1乃至10の何れか1項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[0027] 12．

1乃至11の何れか1項に記載の防眩性フィルムの製造方法を用いて作製されたことを特徴とする、防眩性フィルム。

[0028] 13．

12に記載の防眩性フィルムを一方の面に用いたことを特徴とする、偏光板。

[0029] 14．

12に記載の防眩性フィルムを用いたことを特徴とする、表示装置。

[0030] 15．

13に記載の偏光板を用いたことを特徴とする、表示装置。

発明の効果

[0031] 本発明の防眩性フィルムの製造方法によれば、微粒子を用いることなく、防眩性フィルムを簡便に作製でき、また、非相溶性材料の除去工程等も必要でなく、優れた光学特性を有する防眩性フィルムを、非常に効率よく、かつ安価に製造することができるという効果を奏する。また、本発明の防眩性フィルム及び本発明の偏光板は、ヘイズ、写り込み(防眩性)、鮮鋭性、及びギラツキについて、優れた光学特性を有するという効果を奏する。更に、本発明の表示装置は、光の写り込みが気にならず、視認性に優れているという効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

[0032] つぎに、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものでは

ない。

[0033] 本発明による防眩性フィルムの製造方法は、透明フィルム基材上に防眩層用塗布液を塗布し、これの塗膜を硬化させて、防眩性フィルムを製造する防眩性フィルムの製造方法であって、防眩層用塗布液は少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料を含み、これら第1及び第2の硬化性樹脂原料は、溶媒中に溶解した溶液状態では、透明フィルム基材の表面上に平滑に塗布することができ、防眩層用塗布液の塗布後、硬化手段によってこれらの硬化性樹脂原料を硬化反応させることにより、透明フィルム基材の表面上に、硬化樹脂によって防眩性を示す凹凸形状が付与された防眩層を形成するものである。

[0034] 本発明の方法により製造される防眩性フィルムは、平滑透明フィルム基材上に塗布した状態は平滑であり、硬化手段によって、該平滑表面形状が防眩性を示す凹凸形状に変化する少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料から製造されることを特徴としている。

[0035] なお、特に断りが無い限り、本発明で言う「平滑」とは、防眩性を示さないことを意味する。

[0036] また、防眩性とは、表面に反射した像の輪郭をぼかすことによって反射像の視認性を低下させて、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイといった画像表示装置等の使用時に反射像の映り込みが気にならないようにすることであり、具体的には、表面に凹凸形状を設けることによって上記性質が得られる。

[0037] 凹凸形状としては、直円錐、斜円錐、角錐、斜角錐、楔型、凸多角体、半球状等から選ばれる構造、並びにそれらの部分形状を有する構造が挙げられる。

[0038] なお、半球状は、必ずしもその表面形状は真球形状である必要はなく、楕円体形状や、より変形した凸曲面形状であってもよい。また、凹凸形状の稜線が線状に伸びた、プリズム形状、レンチキュラーレンズ形状、フレネルレンズ形状も挙げられる。その稜線から谷線にかけての斜面は平面状、曲面状、もしくは両者の複合的形状であってもよい。

[0039] 本発明による防眩性フィルムの防眩層は、JIS B 0601:2001で規定される算術平均粗さ(Ra)が15nm以上のことであり、好ましくは15nm～3000nmのことであり、光

学特性が良好な防弦性を示す凹凸形状からさらに好ましくは80～2000nmである。Raが15nm未満では、防眩性の効果が弱く、3000nmを超えると、目視で粗すぎる印象を受けやすい。算術平均粗さ(Ra)は光干渉式の表面粗さ測定器で測定することが好ましく、例えば光学干渉式表面粗さ計RST／PLUS(WYKO社製)を用いて測定することができる。また、平均頂部間隔Smは20～150μm程度が好ましい。JIS B 0601に準拠した十点平均粗さRzは、0．1～3、好ましくは0．15～2、さらに好ましくは0．2～1(特に0．3～0．9)である。平均頂部間隔Smと十点平均粗さRzとの比(Rz／Sm)は、0．005～0．02、好ましくは0．006～0．018、さらに好ましくは0．006～0．015である。

[0040] なお、Rz及びSmの値は、三次元的に凹凸構造を測定可能な装置システム(原子間力顕微鏡システム、触針段差測定システム、共焦点レーザー顕微鏡解析システムなど)による解析結果から算出できる。

[0041] 本発明による防眩性フィルムの製造方法において、少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料は、活性エネルギー線硬化樹脂と、活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性の樹脂であるのが、好ましい。

[0042] また、活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性の樹脂が、反応性シリコーン樹脂であることが好ましい。

[0043] さらに、活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性の樹脂が、ジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂であることが好ましい。

[0044] 本発明による防眩性フィルムの製造方法においては、活性エネルギー線硬化樹脂と、非相溶性樹脂との含有質量比率が、100．0:1．0～100．0:30．0であるのが、好ましく、100．0:5．0～100．0:30．0であるのが、より好ましい。

[0045] 本発明による防眩性フィルムの製造方法においては、透明フィルム基材が、セルロースエステルフィルムであるのが、好ましい。

[0046] つぎに、本発明の少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料について説明する。なお、本発明において硬化性樹脂原料をポリマーともいう。

[0047] 少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料の組み合わせとしては、例えば、つぎの組合わせが好ましい。

1．水酸基を有する樹脂とメラミン樹脂との組合わせ

2．イミノ基、メチロール基、またはアルコキシド基を有した樹脂と、
水酸基あるいは(ブロック)イソシアネート基を有した樹脂との組合わせ

3．水酸基を有する樹脂とシラノール基を有する樹脂との組合わせ

4．エポキシ基を有する樹脂とカルボキシル基を有する樹脂との組合わせ

5．エポキシ基を有する樹脂とアミノ基を有する樹脂との組合わせ

6．エポキシ基を有する樹脂と水酸基を有する樹脂との組合わせ

7．エポキシ基を有する樹脂とシラノール基を有する樹脂との組合わせ

8．オキサゾリン基を有する樹脂とカルボキシル基を有する樹脂との組合わせ

9．活性メチレン基を有する樹脂とアクリロイル基を有する樹脂との組合わせ

このように、異なる官能基を有する特定樹脂を組み合わせたものを混合し、硬化させることで、異なる官能基同士が架橋され、凹凸形状を形成し、防眩性フィルムを製造することができる。

[0048] これらの組み合わせの中でも、1．水酸基を有する樹脂とメラミン樹脂との組合わせが好ましい。

[0049] ここで、水酸基を有する樹脂としては、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリウレタン樹脂よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の骨格を有する樹脂が好ましい。

[0050] 水酸基を有する樹脂のうち、アクリル樹脂としては、例えば(メタ)アクリルモノマーを重合または共重合した樹脂、(メタ)アクリルモノマーと他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーとを共重合した樹脂などが挙げられる。

[0051] オレフィン樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体などが挙げられる。ポリエーテル樹脂としては、分子鎖中にエーテル結合を含む樹脂であり、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

[0052] ポリエステル樹脂としては、分子鎖中にエステル結合を含む樹脂であり、例えば不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

[0053] ポリカーボネート樹脂としては、4，4－ジヒドロキシジフェニル－2，2－プロパン（通称、ビスフェノールA）をはじめとする4，4－ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネートであるが、その中でも特に4，4－ジヒドロキシジフェニル－2，2－プロパンのポリカーボネートが好ましく、その数平均分子量が15，000～80，000程度のものが好ましい。市販としては、例えば帝人化成株式会社製のパンライトL－1225、L－1250、K－1300等がある。

[0054] ポリアミド樹脂としては、分子鎖中に酸アミド結合（－CONH－）を有するものであり、例えばε－カプロラクタム、6－アミノカプロン酸、ε－エナントラクタム、7－アミノヘプタン酸、9－アミノノナン酸、11－アミノウンデカン酸、12－アミノドデカン酸、ラウロラクタム、α－ピロリドンやヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミンなどの重縮合物、ジアミンとアジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸との重縮合物からなる重合体、もしくはこれらの共重合体、もしくはこれらの重合体あるいは共重合体のブレンド物を挙げることができる。好ましくは、ε－カプロラクタム、6－アミノカプロン酸、11－アミノウンデカン酸、12－アミノドデカン酸、ラウロラクタム、及びヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合物からなる重合体、もしくはこれらの共重合体、もしくはこれらの重合体や共重合体のブレンド物である。

[0055] ポリウレタン樹脂としては、分子鎖中にウレタン結合を含む樹脂等が挙げられる。水酸基の水酸基価（OH価）は、好ましくは10～400であることが好ましい。OH価が、10未満の場合は、硬化後の凹凸形状が不十分となるおそれがある。一方、OH価が400を超える場合は、架橋密度が高くなりすぎることによる、得られる樹脂層の可撓性の低下、膜強度の低下が生じるおそれがある。

[0056] 水酸基含有樹脂の重量平均分子量としては、500～500，000、特に1000～100，000であることが好ましい。重量平均分子量が500，000を超えると、ポリマー粘度が高くなり、作業性などが悪くなる恐れがある。一方、水酸基含有樹脂の重量平均分子量が500未満の場合には、凹凸形状の発現が不十分となるおそれがある。

[0057] つぎに、水酸基を有する樹脂と組み合わせられるメラミン樹脂について説明する。

[0058] メラミン樹脂としては、一般に市販されているものを用いることができ、例えば日本サイテックインダストリーズ株式会社、大日本インキ株式会社、三井東圧株式会社など

から購入することができる。

[0059] メラミン樹脂の重量平均分子量は、200～500，000、特に400～100，000であることが好ましい。重量平均分子量が500，000を超えると、ポリマー粘度が高くなり、作業性などが悪くなるおそれがある。

[0060] また、本発明において、4．エポキシ基を有する樹脂とカルボキシル基を有する樹脂との組合わせも好ましい。

[0061] ここで、カルボキシル基含有樹脂としては、アクリル樹脂、(メタ)アクリルモノマーを重合または共重合した樹脂、または(メタ)アクリルモノマーと他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーとを共重合した樹脂などのアクリル骨格を有する樹脂が好ましい。

[0062] カルボキシル基含有樹脂の重量平均分子量としては、500～500，000、特に1000～100，000であることが好ましい。重量平均分子量が500，000を超えると、ポリマー粘度が高くなり、作業性などが悪くなるおそれがある。一方、重量平均分子量が500未満では、凹凸形状の発現が不十分となるおそれがある。

[0063] エポキシ基含有樹脂としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基を有するラジカル重合性モノマー30～70質量%、水酸基を有するラジカル重合性モノマー10～50質量%、及びその他のラジカル重合性モノマーを残量含むモノマー組成物を共重合して得ることができる共重合体などが挙げられる。これらの中ではエポキシ基含有アクリル樹脂が好ましい。

[0064] エポキシ樹脂の当量としては、100～5000のエポキシ樹脂を使用するのが好ましく、エポキシ当量160～2000のエポキシ樹脂を使用するのがより好ましい。重量平均分子量は、200～500，000、特に400～100，000であることが好ましい。重量平均分子量が500，000を超えると、ポリマー粘度が高くなり、作業性などが悪くなるおそれがある。重量平均分子量が200未満の場合には、凹凸形状の発現が不十分となるおそれがある。

[0065] なお、上記した重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC法)により求めることができる。

[0066] また、上記の樹脂の組み合わせにおいて、各組み合わせの樹脂の表面張力の差(

Δγ）が、1．8dyne／cm以上、30．0dyne／cm以下であることが、硬化後の凹凸形状の形成、及び安定性の点で好ましい。より好ましくは、組み合わせの樹脂の表面張力の差Δγが、1．8dyne／cm以上、5．0dyne／cm以下であり、さらに好ましくは組み合わせの樹脂の表面張力の差Δγが、1．8dyne／cm以上、2．5dyne／cm以下である。

[0067] なお、樹脂の表面張力は、特定の溶媒の表面張力を測定し、ついでその溶媒に樹脂固形分40質量％の濃度で樹脂を溶解させた溶液を調製して表面張力を測定し、得られた測定値から溶媒の表面張力値を減じた値を算出することにより、測定できる。また、表面張力の測定は、例えばビック・マリンクロット・インターナショナル社製、ダイノメーターなどを使用して測定することができる。

[0068] 上記の樹脂の組み合わせにおいて、触媒等を併せて混合することで、反応が促進されるものもある。

[0069] ここで、使用できる触媒としては、例えば光開始剤、ラジカル開始剤、酸・塩基触媒、金属触媒などが挙げられる。なお、前記樹脂の屈折率は同じでも異なっていてもよく、好ましい屈折率差としては0．00～0．50、さらに、好ましくは0．01～0．30である。また、特開2006－3647号公報に記載の塗布組成物等を用いることもできる。

[0070] 本発明による防眩性フィルムの製造方法においては、樹脂の硬化工程において、官能基が異なることや、表面張力が影響し、凝集が異なった状態で架橋する。これにより、表面に凹凸形状を有する防眩層が形成されると考えられる。凹凸形状は、特別な規則性を有せず、ランダムな凹凸形状となる。このため、光の干渉作用によるモアレ発生などの不都合が生じにくい。

[0071] 本発明の製造方法においては、凹凸形状を安定してより良く発現する点から、防眩層用塗布液は、活性エネルギー線硬化樹脂と、該活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性の樹脂を含有することが好ましい。

[0072] 活性エネルギー線硬化樹脂とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂をいう。活性エネルギー線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられる。

[0073] また、活性エネルギー線硬化樹脂の中でも、紫外線照射によって硬化する樹脂が

好ましい。紫外線硬化樹脂としては、例えば紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。中でも、紫外線硬化型アクリレート系樹脂が好ましい。

[0074] 紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物にさらに2－ヒドロキシエチルアクリレート、2－ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2－ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば特開昭59－151110号公報に記載のものを用いることができる。

[0075] 紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステエポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光重合開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることができ、特開平1－105738号公報に記載のものを用いることができる。紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、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、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

[0076] 紫外線硬化型アクリレート系樹脂としては、例えば不飽和二重結合が一つの樹脂として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なものを挙げることができる。

[0077] また、不飽和二重結合を2個以上持つ樹脂として、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1，4－シクロヘキサンジアクリレート、1，4－シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル、ジトリメチロールプロパンテト

ラアクリレート、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、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、イソボニルアクリレート等を挙げることができる。

[0078] 紫外線硬化樹脂の市販品としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ:KR－400、KR－410、KR－550、KR－566、KR－567、BY－320B(以上、株式会社ADEKA製);コーエイハードA－101－KK、A－101－WS、C－302、C－401－N、C－501、M－101、M－102、T－102、D－102、NS－101、FT－102Q8、MAG－1－P20、AG－106、M－101－C(以上、広栄化学株式会社製);セイカビームPHC2210(S)、PHCX－9(K－3)、PHC2213、DP－10、DP－20、DP－30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900(以上、大日精化工業株式会社製);KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202(以上、ダイセル・ユーシービー株式会社製);RC－5015、RC－5016、RC－5020、RC－5031、RC－5100、RC－5102、RC－5120、RC－5122、RC－5152、RC－5171、RC－5180、RC－5181(以上、大日本インキ化学工業株式会社製);オーレックスNo. 340クリヤ(以上、中国塗料株式会社製);サンラッドH－601、RC－750、RC－700、RC－600、RC－500、RC－611、RC－612(以上、三洋化成工業株式会社製);SP－1509、SP－1507(以上、昭和高分子株式会社製);RCC－15C(以上、グレース・ジャパン株式会社製)、アロニックスM－6100、M－8030、M－8060(以上、東亞合成株式会社製);NKハードB－420、B－500(以上、新中村化学工業株式会社製)、UV1700B、UV7600B(以上、日本合成化学工業株式会社製)等を適宜選択して利用できる。

[0079] これら紫外線硬化性樹脂とともに光重合開始剤を用いることができる。具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、α－アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。これらは、光増感剤と共に使用してもよく、前記光重合開始剤を光増感剤として使用できる。また、エポキシアクリレート系の光重合開始剤の使用の際、n－ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ－n－ブチルホスフィン等の増感剤を

用いることができる。紫外線硬化樹脂組成物に用いられる光重合開始剤また光増感剤は該組成物100質量部に対して0．1～20質量部であり、好ましくは1～15質量部である。

[0080] つぎに、活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性樹脂について説明する。

[0081] 活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性樹脂であれば、特に限定されないが、凹凸形状を安定してより良く発現する点から本発明の製造法においては、反応性シリコーン樹脂またはジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂であることが好ましい。

[0082] 反応性シリコーン樹脂としては、ポリシロキサンの側鎖、片末端または両末端にアミノ、エポキシ、カルボキシル、水酸基、メタクリル、メルカプト、フェノール等で置換された反応性タイプの変性シリコーン樹脂である。アミノ変性シリコーン樹脂として、具体的にはKF－860，KF－861，X－22―161A、X－22―161B（以上、信越化学工業株式会社製）、FM－3311，FM－3325（以上、チッソ株式会社製）、エポキシ変性シリコーン樹脂としては、KF―105、X－22－163A、X－22－163B、KF－101、KF－1001（以上、信越化学工業株式会社製）、ポリエーテル変性シリコーン樹脂としてはX－22－4272、X－22－4952、カルボキシル変性シリコーン樹脂としてはX－22－3701E、X－22－3710（以上、信越化学工業株式会社製）、カルビノール変性シリコーン樹脂としてはKF－6001、KF－6003（以上、信越化学工業株式会社製）、メタクリル変性シリコーン樹脂としてはX－22－164C（以上、信越化学工業株式会社製）、メルカプト変性シリコーン樹脂としてはKF－2001（以上、信越化学工業株式会社製）、フェノール変性シリコーン樹脂としてはX－22－1821（以上、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。水酸基変性シリコーン樹脂としては、FM－4411、FM－4421、FM－DA21，FM－DA26（以上、チッソ株式会社製）。

[0083] その他、片末端反応性シリコーン樹脂のX－22－170DX、X－22－2426、X－22－176F（以上、信越化学工業株式会社製）等も本発明の反応性シリコーン樹脂に含まれる。

[0084] ジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂とは、疎水基がジメチルポリシロキサン、親水基がポリオキシアルキレンから構成される非イオン性

の化合物で、ジメチルポリシロキサン構造部分とポリオキシアルキレン鎖が交互に繰り返し結合した直鎖状のブロック共重合樹脂である。

[0085] これらの具体例としては、例えば東レ・ダウコーニング株式会社製、ABNタイプのFZ－2203、FZ－2207、FZ－2208、FZ－2222等が挙げられる。

[0086] また、凹凸形状を安定してより良く発現する点、及び塗布液の安定性から前記活性エネルギー線硬化樹脂と活性エネルギー線硬化樹脂に対して非相溶性樹脂との含有質量比率は、100．0:1．0～100．0:30．0であることが好ましく、さらに好ましくは100．0:5．0～100．0:30．0である。

[0087] つぎに、溶媒について説明する。

[0088] 本発明は、透明フィルム基材上に防眩層用塗布液を塗布し、これの塗膜を硬化させて、防眩性フィルムを製造する防眩性フィルムの製造方法において、防眩層用塗布液は少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料を含み、これら第1及び第2の硬化性樹脂原料は、溶媒中に溶解した溶液状態では、透明フィルム基材の表面上に平滑に塗布することができ、防眩層用塗布液の塗布後、硬化手段によってこれらの硬化性樹脂原料を硬化反応させることにより、透明フィルム基材の表面上に、硬化樹脂によって防眩性を示す凹凸形状が付与された防眩層を形成するものである。

[0089] 防眩層用塗布液は、塗布後、硬化手段によって少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料を塗布した状態は平滑性を保ち、硬化によって凹凸形状の防眩層を形成する上で、溶媒は必要である。

[0090] ここで、具体的な溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒;ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒;酢酸エチル、酢酸－n－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－n－ブチル、乳酸メチル、乳酸メチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プ

ロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、γ－ブチロラクトン等のエステル系溶媒;ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド系溶媒;プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒;ｎ－ブタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族系溶媒;ｉ－プロパノール、ｉ－ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒が挙げられる。

[0091] これら溶媒のうち、エステル系溶媒が樹脂の溶解性や凹凸形状を安定してより良く発現する点から、本発明の製造方法においては好ましく、さらに好ましくは酢酸エステル溶媒である。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、水系の溶媒が用いられてもよい。

[0092] なお、硬化により凹凸形状に変化する樹脂に対して、溶媒は5質量％以上、より好ましくは5～200質量％の範囲で含有するのが、溶解性等の点から好ましい。

[0093] つぎに、硬化性樹脂原料を凹凸形状に変化させるための硬化手段について説明する。

[0094] 硬化手段としては、加熱することによって熱硬化させる方法、電子線、または紫外線等の光照射によって硬化させる方法などが挙げられる。

[0095] 熱硬化させる場合は、加熱温度は50～300℃が好ましい。また、紫外線を発生する光源が安価で安定して樹脂の凹凸形状を形成できる点から好ましい。

[0096] 紫外線光源としては、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。

[0097] なお、照射量は、通常5～1J／cm^2、好ましくは5～600mJ／cm^2であるが、特に好ましくは20～500mJ／cm^2である。

[0098] また、光源を照射する際には、フィルムの搬送方向に張力を付与しながら行なうことが好ましく、さらに好ましくは幅方向にも張力を付与しながら行なうことである。付与する張力は30～300N／mが好ましい。張力を付与する方法は特に限定されず、バックロール上で搬送方向に張力を付与してもよく、テンターにて幅方向、または2軸方向に張力を付与してもよい。

[0099] 防眩層用塗布液には、カール調整等の点から、ポリメチルメタクリレート系微粒子、ポリスチレン系微粒子、メラミンポリマー系微粒子、及びシリカ系微粒子、ベンゾグアナミン系微粒子、ポリウレタン系技粒子等の微粒子を含有しても良い。なお、高速塗布時のレベリング性や取り扱い性から、塗工液の液粘度を下げるため、固形濃度を低くした方が良いが、このような状態での塗工液の安定性、また良好な分散性が得られることから、前記微粒子の平均粒子径としては、5nm～30μmの範囲内であることが好ましい。さらに好ましくは、10nm～15μmである。平均粒子径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することができる。

[0100] また、前記の理由により、防眩層用塗布液に含まれる微粒子の含有量としては、塗布組成物の樹脂固形分100質量部に対して、0．01～500質量部が好ましく、さらに好ましくは0．1～100質量部であり、特に好ましくは1～30質量部である。

[0101] 具体的化合物として、ポリメチルメタクリレート系微粒子としては、例えば綜研化学製;MX150、MX300、日本触媒製;エポスターMA、グレード;MA1002、MA1004、MA1006、MA1010、エポスターMX(エマルジョン)、グレード;MX020W、MX030W、MX050W、MX100W)、積水化成品工業製:MBXシリーズ(MBX－8、MBX12)があげられる。

[0102] ポリメチルメタクリレート系微粒子の中でも、フッ素含有ポリメチルメタクリレート微粒子が好ましい。

[0103] フッ素含有ポリメチルメタクリレート微粒子としては、フッ化アクリレートまたはフッ化メタクリレートをモノマーまたはポリマーから形成された微粒子、フッ素含有アクリル酸、フッ素含有メタクリル酸、フルオロアクリル酸もしくはフルオロメタクリル酸から形成された微粒子、及びフッ素含有メタアクリル酸を架橋剤の存在下にビニル単量体と共重合させて得られる微粒子等が挙げられる。

[0104] フッ素含有メタアクリル酸としては、例えばトリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート等のフッ素含有メタクリル酸アルキル、パーフルオロオクチルエチルアクリレートのようなフッ素含有アクリル酸アルキル等が挙げられる。フッ素含有(メタ)アクリル酸と共重合可能なビニル単量体としては、ビニル基を有するものであればよく、具体的にはメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸

アルキルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル及びスチレン、α－メチルスチレン等のスチレン類等が挙げられる。重合反応の際に用いられる架橋剤としては、特に限定されないが、2個以上の不飽和基を有するものを用いることが好ましく、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等の2官能性ジメタクリレートや、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。なお、共重合反応は、ランダム共重合およびブロック共重合のいずれでもよい。

[0105] 具体的化合物としては、例えば特開2000－169658号公報に記載の化合物等を挙げることができる。市販品としては、日本ペイント製:FS－701、根上工業製:MF－0043等が挙げることができる。

[0106] ポリスチレン系微粒子としては、例えば綜研化学製;SX－130H、SX－200H、SX－350H)、積水化成品工業製、SBXシリーズ(SBX－6、SBX－8)等の市販品を挙げられる。また、ポリスチレン系微粒子の中には、アクリルとスチレンが架橋した微粒子も含まれ、具体的には、日本ペイント製:FS―102、FS－401、FS－201、MG－351等の市販品を挙げることができる。

[0107] メラミンポリマー系微粒子としては、日本触媒製:ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物(商品名:エポスター、グレード;M30、商品名:エポスターGP、グレード;H40～H110)、日本触媒製:メラミン・ホルムアルデヒド縮合物(商品名:エポスター、グレード;S12、S6、S、SC4)、日産化学工業製:メラミン樹脂・シリカ複合粒子(商品名;オプトビーズ)等の市販品を挙げることができる。

[0108] シリカ微粒子としては、日本アエロジル製、アエロジル200、200V、300、デグサ製、アエロジルOX50、TT600、富士シリシア化学製、サイリシア350等の商品名を挙げることができる。

[0109] ベンゾグアナミン系微粒子としては、日本触媒製:ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物(商品名:エポスター、グレード;L15、M05、MS、SC25)等が挙げられる。

[0110] ポリウレタン系技粒子としては、大日精化製ダイミックビーズ、またエチレン・メチルメタクリラート共重合物等が挙げられる。

[0111] また必要に応じて、さらに特開2000－241807号公報に記載の微粒子を含んでい

ても良い。なお、微粒子は、単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これら微粒子の状態は、粉体あるいはエマルジョン等のどのような状態で加えられても良い。

[0112] また、防眩層用塗布液には、必要に応じて、その他、種々の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのワックス類のようなレオロジーコントロール剤、アセチレンジオール類のような表面調整剤(レベリング剤)、カップリング剤、可塑剤、分散剤等が挙げられる。

[0113] ポリオキシエチレンオレイルエーテル化合物としては、つぎの一般式(1)で表わされる化合物である。

[0114] $C_{18}H_{35}-O(C_2H_4O)_nH$ …(1)

式中、nは2～40を表わす。

[0115] オレイル部分に対するエチレンオキシドの平均付加個数(n)は、2～40であり、好ましくは2～10である。また一般式(1)の化合物は、エチレンオキシドとオレイルアルコールとを反応させて得られる。

[0116] 具体的商品としては、エマルゲン404〔ポリオキシエチレン(4)オレイルエーテル〕、エマルゲン408〔ポリオキシエチレン(8)オレイルエーテル〕、エマルゲン409P〔ポリオキシエチレン(9)オレイルエーテル〕、エマルゲン420〔ポリオキシエチレン(13)オレイルエーテル〕、エマルゲン430〔ポリオキシエチレン(30)オレイルエーテル〕以上花王社製、日本油脂製NOFABLEEAO－9905〔ポリオキシエチレン(5)オレイルエーテル〕等が挙げられる。なお、( )内がnの数字を表わす。

[0117] 防眩層用塗布液には、シリカ以外の無機微粒子や金属酸化物も含んで良い。

[0118] 具体的には、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウム－スズ(ITO)、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、及びリン酸カルシウムを挙げることができる。

[0119] また、防眩層の厚さは、ハードコート性(耐擦性、鉛筆硬度)や、良好な光拡散性が

付与され、視野角の拡大に貢献することから、制限されないが、通常、0．5～50μm、とくに1～30μmが好ましい。また、防眩層は単層または複数の層から構成しても良い。

[0120] つぎに、防眩層用塗布液を平滑な透明フィルム基材上に平滑面となるように塗布する方法について説明する。

[0121] 塗布方法は、特に限定されるものではなく、使用する塗布液や、塗布工程の状況に応じて適宜選択される。例えばワイヤバーコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、スクリーン印刷、スプレーコーティング、グラビアコーティング、インクジェット法等の種々の塗布方法を採用することができる。

[0122] また、塗布は後述の透明フィルム基材幅が1．4～4mでロール状に巻き取られた状態から繰り出して、塗布を行ない、乾燥・硬化処理した後、ロール状に巻き取られることが好ましい。

[0123] 防眩性をさらに付与するため、本発明の防眩性フィルムの製造方法に、以下の加工を併用してもよい。

(1)ロールや原盤に目的とする形状のネガ型を形成しておき、エンボスにて形状を付与する方法

(2)ロールや原盤に目的とする形状のネガ型を形成しておき、熱硬化性樹脂をネガ型に充填し、加熱硬化後ネガ型から剥離する方法

(3)ロールや原盤に目的とする形状のネガ型を形成しておき、紫外線または電子線硬化樹脂を塗布し、凹部に充填後、樹脂液を介して凹版上に透明フィルム基材を被覆したまま紫外線または電子線を照射し、硬化させた樹脂とそれが接着した透明フィルム基材とをネガ型から剥離する方法

(4)目的とする形状のネガ型を流延ベルトに形成しておき、キャスティング時に目的とする形状を付与する溶剤キャスト法

(5)光または加熱により硬化する樹脂を透明基板に凸版印刷し、光または加熱により硬化して凹凸を形成する方法

(6)透明フィルム基材表面に光または加熱して硬化する樹脂をインクジェット法により印刷し、光または加熱により硬化して透明フィルム基材表面を凹凸形状にする方法

(7)透明フィルム基材表面に光または加熱して硬化する樹脂をインクジェット法により印刷し、光または加熱により硬化して凹凸形状を形成し、さらに、透明樹脂層にて被覆する方法

(8)表面を工作機械等で切削加工する方法

(9)球、多角体等各種形状の粒子を、透明フィルム基材表面に半ば埋没する程度に押し込んで一体化し、透明フィルム基材表面を凹凸形状にする方法

(10)球、多角体等各種形状の粒子を少量のバインダーに分散したものを透明フィルム基材表面に塗布し、透明フィルム基材表面を凹凸形状にする方法

(11)透明フィルム基材表面に、バインダーを塗布し、その上に球、多角体等各種形状の粒子を散布し、透明フィルム基材表面を凹凸形状にする方法

(12)透明フィルム基材表面に鋳型を押し当てて凹凸を形成する方法。具体的には特開2005－156615号公報に記載の方法

(反射防止層)

本発明の製造法によって形成された防眩性フィルムの防眩層上に、低屈折率層、もしくは高屈折率層と低屈折率層を設け、防眩性反射防止フィルムを形成することもできる。まず、低屈折率層について説明する。

(低屈折率層)

低屈折率層の屈折率は、支持体である透明フィルム基材の屈折率より低く、23℃、波長550nmで1．30～1．45の範囲が好ましい。

[0124] 低屈折率層の膜厚は、5nm～0．5μmが好ましく、10nm～0．3μmがより好ましく、30nm～0．2μmであることがさらに好ましい。

[0125] 低屈折率層形成組成物は、好ましくは2種類のシリカ微粒子を含有し、そのうちの1種類のシリカ微粒子は内部が多孔質または空洞である前述の中空シリカ微粒子であり、他の1種類のシリカ微粒子は特に限定されるものではないが、コロイダルシリカが好ましい。該コロイダルシリカの平均粒径は中空シリカ微粒子の平均粒径の1．1～20倍未満であることが好ましい。また、低屈折率層には平均粒径の異なる2種の中空シリカ微粒子を含有していてもよい。

(中空シリカ微粒子)

中空微粒子は、(I)多孔質粒子と該多孔質粒子表面に設けられた被覆層とからなる複合粒子、または(II)内部に空洞を有し、かつ内容物が溶媒、気体または多孔質物質で充填された空洞粒子である。

[0126] なお、空洞粒子は内部に空洞を有する粒子であり、空洞は粒子壁で囲まれている。空洞内には、調製時に使用した溶媒、気体または多孔質物質等の内容物で充填されている。このような中空微粒子の平均粒径は5～200nm、好ましくは10～70nmが望ましい。中空微粒子の粒径は、変動係数が1～40%の単分散であることが好ましい。

[0127] 本発明で用いられる中空シリカ微粒子、もしくはコロイダルシリカ微粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡(SEM)等による電子顕微鏡写真から計測することができる。動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。

[0128] 使用する中空微粒子の平均粒径は、形成される低屈折率層の透明被膜の厚さに応じて適宜選択され、透明被膜の膜厚の3／2～1／10、好ましくは2／3～1／10が望ましい。これらの中空微粒子は、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール)及びケトン(例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン)、ケトンアルコール(例えばジアセトンアルコール)、プロピレンモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好ましい。

[0129] 複合粒子の被覆層の厚さまたは空洞粒子の粒子壁の厚さは、1～40nm、好ましくは1～20nm、さらに、好ましくは2～15nmが望ましい。複合粒子の場合、被覆層の厚さが1nm未満の場合は、粒子を完全に被覆することができないことがあり、塗布液成分が容易に複合粒子の内部に進入して内部の多孔性が減少し、低屈折率化の効果が十分得られないことがある。また、被覆層の厚さが20nmを越えると、塗布液成分が内部に進入することはないが、複合粒子の多孔性(細孔容積)が低下し低屈折率化の効果が十分得られなくなることがある。

[0130] また空洞粒子の場合、粒子壁の厚さが1nm未満の場合は、粒子形状を維持できないことがあり、また厚さが20nmを越えても、低屈折率化の効果が十分に現れないことがある。

[0131] 複合粒子の被覆層または空洞粒子の粒子壁は、シリカを主成分とすることが好ましい。また、シリカ以外の成分が含まれていてもよく、具体的には、Al_2O_3、B_2O_3、TiO_2、ZrO_2、SnO_2、CeO_2、P_2O_3、Sb_2O_3、MoO_3、ZnO_2、WO_3等が挙げられる。複合粒子を構成する多孔質粒子としては、シリカからなるもの、シリカとシリカ以外の無機化合物とからなるもの、CaF_2、NaF、$NaAlF_6$、MgF等からなるものが挙げられる。

[0132] これらのうち、特にシリカとシリカ以外の無機化合物との複合酸化物からなる多孔質粒子が好適である。シリカ以外の無機化合物としては、Al_2O_3、B_2O_3、TiO_2、ZrO_2、SnO_2、CeO_2、P_2O_3、Sb_2O_3、MoO_3、ZnO_2、WO_3等との1種または2種以上を挙げることができる。

[0133] このような多孔質粒子では、シリカをSiO_2で表し、シリカ以外の無機化合物を酸化物換算(MO_x)で表したときのモル比:MO_x／SiO_2が、0．0001～1．0、好ましくは0．001～0．3の範囲にあることが望ましい。ここで、多孔質粒子のモル比:MO_x／SiO_2が0．0001未満のものは、得ることが困難であり、得られたとしても細孔容積が小さく、屈折率の低い粒子が得られない。また、多孔質粒子のモル比:MO_x／SiO_2が、1．0を越えると、シリカの比率が少なくなるので、細孔容積が大きくなり、さらに屈折率が低いものを得ることが難しいことがある。

[0134] このような多孔質粒子の細孔容積は、0．1～1．5ml／g、好ましくは0．2～1．5ml／gの範囲であることが望ましい。細孔容積が0．1ml／g未満では、十分に屈折率の低下した粒子が得られず、1．5ml／gを越えると微粒子の強度が低下し、得られる被膜の強度が低下することがある。

[0135] なお、このような多孔質粒子の細孔容積は水銀圧入法によって求めることができる。また空洞粒子の内容物としては、粒子調製時に使用した溶媒、気体、多孔質物質等が挙げられる。溶媒中には空洞粒子調製する際に使用される粒子前駆体の未反応物、使用した触媒等が含まれていてもよい。また多孔質物質としては、上記の多孔質粒子で例示した化合物からなるものが挙げられる。これらの内容物は、単一の成分からなるものであってもよいが、複数成分の混合物であってもよい。

[0136] このような中空微粒子の製造方法としては、例えば特開平7－133105号公報の段落番号[0010]～[0033]に開示された複合酸化物コロイド粒子の調製方法が好適

に採用される。具体的に、複合粒子が、シリカ、シリカ以外の無機化合物とからなる場合、以下の第1工程～第3工程から中空微粒子は製造される。

[0137] 第1工程:多孔質粒子前駆体の調製

第1工程では、予め、シリカ原料と、シリカ以外の無機化合物原料のアルカリ水溶液を個別に調製するか、またはシリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料との混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とする複合酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加して、多孔質粒子前駆体を調製する。

[0138] シリカ原料としては、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基のケイ酸塩を用いる。アルカリ金属のケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)やケイ酸カリウムが用いられる。有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができる。なお、アンモニウムのケイ酸塩または有機塩基のケイ酸塩には、ケイ酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物等を添加したアルカリ性溶液も含まれる。

[0139] また、シリカ以外の無機化合物の原料としては、アルカリ可溶の無機化合物が用いられる。具体的には、Al、B、Ti、Zr、Sn、Ce、P、Sb、Mo、Zn、W等から選ばれる元素のオキソ酸、該オキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノケイ酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、燐酸ナトリウムが適当である。

[0140] これらの水溶液の添加と同時に混合水溶液のpH値は変化するが、このpH値を所定の範囲に制御するような操作は特に必要ない。水溶液は、最終的に、無機酸化物の種類及びその混合割合によって定まるpH値となる。このときの水溶液の添加速度には特に制限はない。また複合酸化物粒子の製造に際して、シード粒子の分散液を出発原料と使用することも可能である。ここで、シード粒子としては、特に制限はないが、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2またはZrO_2等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物の

微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。さらに前記の製造方法によって得られた多孔質粒子前駆体分散液をシード粒子分散液としてもよい。シード粒子分散液を使用する場合、シード粒子分散液のpHを10以上に調整した後、該シード粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に攪拌しながら添加する。この場合も、必ずしも分散液のpH制御を行なう必要はない。このようにしてシード粒子を用いると、調製する多孔質粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。

[0141] 上記したシリカ原料及び無機化合物原料はアルカリ側で高い溶解度を有する。しかしながら、この溶解度の大きいpH領域で両者を混合すると、ケイ酸イオン及びアルミン酸イオン等のオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出して微粒子に成長したり、または、シード粒子上に析出して粒子成長が起る。従って、微粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも行なう必要がない。

[0142] 第1工程におけるシリカとシリカ以外の無機化合物との複合割合は、シリカに対する無機化合物を酸化物(MO_x)に換算し、MO_x/SiO_2のモル比が、0.05～2.0、好ましくは0.2～2.0の範囲内にあることが望ましい。この範囲内において、シリカの割合が少なくなる程、多孔質粒子の細孔容積が増大する。しかしながら、モル比が2.0を越えても、多孔質粒子の細孔の容積はほとんど増加しない。他方、モル比が0.05未満の場合は、細孔容積が小さくなる。空洞粒子を調製する場合、MO_x/SiO_2のモル比は、0.25～2.0の範囲内にあることが望ましい。

[0143] 第2工程:多孔質粒子からのシリカ以外の無機化合物の除去

第2工程では、第1工程で得られた多孔質粒子前駆体から、シリカ以外の無機化合物(珪素と酸素以外の元素)の少なくとも一部を選択的に除去する。具体的な除去方法としては、多孔質粒子前駆体中の無機化合物を鉱酸や有機酸を用いて溶解除去したり、または陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する。

[0144] なお、第1工程で得られる多孔質粒子前駆体は、珪素と無機化合物構成元素が酸素を介して結合した網目構造の粒子である。このように多孔質粒子前駆体から無機化合物(珪素と酸素以外の元素)を除去することにより、一層多孔質で細孔容積の大きい多孔質粒子が得られる。また、多孔質粒子前駆体から無機酸化物(珪素と酸素

以外の元素)を除去する量を多くすれば、空洞粒子を調製することができる。

[0145] また、多孔質粒子前駆体からシリカ以外の無機化合物を除去するに先立って、第1工程で得られる多孔質粒子前駆体分散液に、シリカのアルカリ金属塩を脱アルカリして得られる、フッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含有するケイ酸液または加水分解性の有機珪素化合物を添加してシリカ保護膜を形成することが好ましい。シリカ保護膜の厚さは0．5～40nm、好ましくは0．5～15nmの厚さであればよい。なお、シリカ保護膜を形成しても、この工程での保護膜は多孔質であり厚さが薄いので、前記したシリカ以外の無機化合物を、多孔質粒子前駆体から除去することは可能である。

[0146] このようなシリカ保護膜を形成することによって、粒子形状を保持したまま、前記したシリカ以外の無機化合物を、多孔質粒子前駆体から除去することができる。また、後述するシリカ被覆層を形成する際に、多孔質粒子の細孔が被覆層によって閉塞されてしまうことがなく、このため細孔容積を低下させることなく後述するシリカ被覆層を形成することができる。なお、除去する無機化合物の量が少ない場合は粒子が壊れることがないので、必ずしも保護膜を形成する必要はない。

[0147] また、空洞粒子を調製する場合は、このシリカ保護膜を形成しておくことが望ましい。空洞粒子を調製する際には、無機化合物を除去すると、シリカ保護膜と、該シリカ保護膜内の溶媒、未溶解の多孔質固形分とからなる空洞粒子の前駆体が得られ、該空洞粒子の前駆体に後述の被覆層を形成すると、形成された被覆層が、粒子壁となり空洞粒子が形成される。上記シリカ保護膜形成のために添加するシリカ源の量は、粒子形状を保持できる範囲で少ないことが好ましい。シリカ源の量が多すぎると、シリカ保護膜が厚くなりすぎるので、多孔質粒子前駆体からシリカ以外の無機化合物を除去することが困難となることがある。シリカ保護膜形成用に使用される加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式(2)

$$R_n Si(OR')_{4-n} \quad \cdots(2)$$

ここで、R、R′：アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n＝0、1、2または3を表わす。

で表されるアルコキシシランを用いることができる。特に、フッ素置換したテトラメトキシ

シラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

[0148] 添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記多孔質粒子の分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を無機酸化物粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

[0149] 多孔質粒子前駆体の分散媒が、水単独、または有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、ケイ酸液を用いてシリカ保護膜を形成することも可能である。ケイ酸液を用いる場合には、分散液中にケイ酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えてケイ酸液を多孔質粒子表面に沈着させる。なお、ケイ酸液と上記アルコキシシランを併用してシリカ保護膜を作製してもよい。

[0150] 第3工程:シリカ被覆層の形成

第3工程では、第2工程で調製した多孔質粒子分散液(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体分散液)に、フッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含有する加水分解性の有機珪素化合物またはケイ酸液等を加えることにより、粒子の表面を加水分解性有機珪素化合物またはケイ酸液等の重合物で被覆してシリカ被覆層を形成する。シリカ被覆層形成用に使用される加水分解性の有機珪素化合物としては、上記のような一般式(2)

$$R_n Si(OR')_{4-n} \quad \cdots(2)$$

ここで、R、R′:アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n=0、1、2または3を表わす。

で表されるアルコキシシランを用いることができる。特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

[0151] 添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液

に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

[0152] 多孔質粒子（空洞粒子の場合は、空洞粒子前駆体）の分散媒が水単独、または有機溶媒との混合溶媒であって、有機溶媒に対する水の比率が高い混合溶媒の場合には、ケイ酸液を用いて被覆層を形成してもよい。ケイ酸液とは、水ガラス等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液をイオン交換処理して脱アルカリしたケイ酸の低重合物の水溶液である。ケイ酸液は、多孔質粒子（空洞粒子の場合は、空洞粒子前駆体）分散液中に添加され、同時にアルカリを加えてケイ酸低重合物を多孔質粒子（空洞粒子の場合は、空洞粒子前駆体）表面に沈着させる。なお、ケイ酸液を上記アルコキシシランと併用して被覆層形成用に使用してもよい。被覆層形成用に使用される有機珪素化合物またはケイ酸液の添加量は、コロイド粒子の表面を十分被覆できる程度であればよく、最終的に得られるシリカ被覆層の厚さが1～40nm、好ましくは1～20nmとなるように量で、多孔質粒子（空洞粒子の場合は、空洞粒子前駆体）分散液中で添加される。また前記シリカ保護膜を形成した場合はシリカ保護膜とシリカ被覆層の合計の厚さが1～40nm、好ましくは1～20nmの範囲となるような量で、有機珪素化合物またはケイ酸液は添加される。

[0153] ついで、被覆層が形成された粒子の分散液を加熱処理する。加熱処理によって、多孔質粒子の場合は、多孔質粒子表面を被覆したシリカ被覆層が緻密化し、多孔質粒子がシリカ被覆層によって被覆された複合粒子の分散液が得られる。また空洞粒子前駆体の場合、形成された被覆層が緻密化して空洞粒子壁となり、内部が溶媒、気体または多孔質固形分で充填された空洞を有する空洞粒子の分散液が得られる。

[0154] このときの加熱処理温度は、シリカ被覆層の微細孔を閉塞できる程度であれば特に

制限はなく、80～300℃の範囲が好ましい。加熱処理温度が80℃未満では、シリカ被覆層の微細孔を完全に閉塞して緻密化できないことがあり、また処理時間に長時間を要してしまうことがある。また加熱処理温度が300℃を越えて長時間処理すると、緻密な粒子となることがあり、低屈折率化の効果が得られないことがある。

[0155] このようにして得られた無機微粒子の屈折率は、1．42未満と低い。このような無機微粒子は、多孔質粒子内部の多孔性が保持されているか、内部が空洞であるので、屈折率が低くなるものと推察される。

[0156] 低屈折率性や膜強度の点から、内部が多孔質または空洞の微粒子の含有量は、樹脂固形分100質量部に対して、0．01～500質量部が好ましく、さらに好ましくは0．1～100質量部であり、特に好ましくは1～50質量部である。

[0157] また、中空微粒子としては、シリカの表面に炭化水素主鎖を有するポリマーが共有結合しているものも用いることができる。具体的には、特開2006－257308号公報に記載された化合物等が挙げられる。

[0158] つぎに、中空微粒子のシリカの表面に炭化水素主鎖を有するポリマーが共有結合している中空微粒子について説明する。

[0159] 中空シリカ微粒子の表面のシリカと炭化水素主鎖を有するポリマーとは、直接共有結合、または中空シリカ微粒子の表面のシリカと炭化水素主鎖を有するポリマーとの間に結合剤を介在させ、シリカと結合剤とを共有結合し、結合剤とポリマーとが共有結合しているものを言う。結合剤としては、カップリング剤が好ましく用いられる。

[0160] 上記中空シリカ微粒子は、1）中空シリカ粒子表面を未処理、もしくはカップリング剤などで処理した状態で、中空シリカ微粒子表面と共有結合を形成可能な官能基を有するポリマーを反応させ、中空シリカ粒子表面にポリマーをグラフトさせる方法、あるいは2）中空シリカ粒子表面を未処理、もしくはカップリング剤などで処理した状態で、中空シリカ微粒子表面から単量体を重合することで、ポリマー鎖を生長させ、表面グラフトさせる方法などにより製造することができる。

[0161] 表面修飾率向上の観点から、中空シリカ微粒子表面から単量体を重合することでポリマー鎖を生長させ、表面グラフトさせる方法が好ましい。重合開始能、もしくは連鎖移動能を有する官能基を含むカップリング剤で中空シリカ微粒子を表面処理し、そ

こから単量体を重合し、ポリマー鎖を生長させて表面グラフトさせる方法がさらに好ましい。

（重合開始能もしくは連鎖移動能を有する官能基の中空シリカ微粒子表面への導入）

重合開始能もしくは連鎖移動能を有する官能基を中空シリカ微粒子に導入するための表面処理剤（カップリング剤）として、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。シランカップリング剤による処理が有効であり、下記の一般式（3）で表されるシランカップリング剤が特に有効である。

[0162] $(Z-L^1)_m-Si-(R^2)_n R^3_{4-m+n}$ …(3)

ここで、Zは重合開始能、もしくは連鎖移動能を有する官能基、L^1は炭素原子数10以下の2価の連結基である。

[0163] L^1は、好ましくは炭素原子数1～10のアルキレン基、または複数のアルキレン基を連結基（例、エーテル、エステル、アミド）を介して結合した基である。アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、エポキシ基、アルキル基、アリール基を含む。

[0164] 上記の一般式（3）において、R^2は、炭素原子数1～10のアルキル基、R^3は、ヒドロキシルまたは加水分解可能な基である。R^3は、炭素原子数1～5のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましく、メトキシ、エトキシまたは塩素原子がさらに好ましい。また$1 \leqq m \leqq 3$、$0 \leqq n \leqq 2$であり、かつ$1 \leqq m+n \leqq 3$である。

[0165] 上記の一般式（3）で表わされるシランカップリング剤が有することができる置換基の例は、ヒドロキシル、ハロゲン原子（例、Cl, Br, F、I）、シアノ、ニトロ、カルボキシル、スルホ、炭素原子数1～8のアルキル基（例、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、2－ヒドロキシエチル、4－カルボキシブチル、2－メトキシエチル、2－ジエチルアミノエチル）、炭素原子数2～8のアルケニル基（例、ビニル、アリル、2－ヘキセニル）、炭素原子数2～8のアルキニル基（例、エチニル、1－ブチニル、3－ヘキシニル）、炭素原子数7～12のアラルキル基（例、ベンジル、フェネチル）、炭素原子数6～10のアリール基（例、フェニル、ナフチル、4

－カルボキシフェニル、4－アセトアミドフェニル、3－メタンスルホンアミドフェニル、4－メトキシフェニル、3－カルボキシフェニル、3，5－ジカルボキシフェニル、4－メタンスルホンアミドフェニル、4－ブタンスルホンアミドフェニル）、炭素原子数1～10のアシル基（例、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル、ブタノイル）、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、炭素原子数7～12のアリーロキシカルボニル基（例、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル）、炭素原子数1～10のカルバモイル基（例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル）、炭素原子数1～8のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、メトキシエトキシ）、炭素原子数6～12のアリーロキシ基（例、フェノキシ、4－カルボキシフェノキシ、3－メチルフェノキシ、ナフトキシ）、炭素原子数2～12のアシルオキシ基（例、アセトキシ、ベンゾイルオキシ）、炭素原子数1～12のスルホニルオキシ基（例、メチルスルホニルオキシ、フェニルスルホニルオキシ）、アミノ、炭素原子数1～10の置換アミノ基（例、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、2－カルボキシエチルアミノ）、炭素原子数1～10のアミド基（例、アセトアミド、ベンズアミド）、炭素原子数1～8のスルホンアミド基（例、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド）、炭素原子数1～10のウレイド基（例、ウレイド、メチルウレイド）、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニルアミノ基（例、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ）、炭素原子数1～12のアルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ）、炭素原子数6～12のアリールチオ基（例、フェニルチオ、ナフチルチオ）、炭素原子数1～8のアルキルスルホニル基（例、メチルスルフォニル、ブチルスルホニル）、炭素原子数7～12のアリールスルホニル基（例、フェニルスルホニル、2－ナフチルスルホニル）、スルファモイル、炭素原子数1～8の置換スルファモイル基（例、メチルスルファモイル）、複素環基（例、4－ピリジル、ピペリジノ、2－フリル、フルフリル、2－チエニル、2－ピロリル、2－キノリルモルホリノ）が含まれる。

[0166] また、さらに下記の一般式（4）で表されるシランカップリング剤がより好ましい。

[0167] $Z-(CH_2)n-Si-R^4_3$ …(4)

式中、Zは上記と同じであり、nは1～10の整数を表す。R^4は炭素原子数1～5のア

ルコキシ基またはハロゲン原子を表わすが、メトキシ、エトキシ、及び塩素原子が好ましい。

[0168] 上記の一般式(3)および一般式(4)中のZは、重合開始能、もしくは連鎖移動能を有する官能基であり、通常の重合反応で用いられる重合開始剤、あるいは連鎖移動剤の部分構造を有するものであることが好ましい。用いる重合方法に対応した開始能を発現する必要があり、例えば、フリーラジカル重合法ならば、Z中にアゾ基や過酸部位を含有することが好ましい。重合開始能を有する官能基を中空シリカ表面に導入したとき、適用可能な重合法としてはラジカル重合法、イオン重合法等限定はされないが、ラジカル重合法が好ましく、リビングラジカル重合法がより好ましい。中でも原子移動ラジカル重合法により表面グラフト重合を行なうことがさらに好ましい。

[0169] ここで、上記の好ましい重合方法である原子移動ラジカル重合法の場合において、Zは、ハロメチル基、ハロアルキルフェニル基、α－ハロエステル基、α－ハロカルボニル基、α－ハロニトリル基、ハロスルホニル基が好ましい。また、α－ハロエステル基、ハロスルホニル基がより好ましく、α―ハロエステル基が特に好ましい。Matyjaszewski、Xia、「Chemical Review」(2001年、101巻、第9号、P2921)において、開始剤のセクションに様々な開始剤が示されているが、原子移動ラジカル重合法を用いる場合には、Zがここに示された開始剤の部分構造を有する場合は、いずれも好ましい。

[0170] つぎに、上記一般式(3)で表わされる重合開始能を有する官能基を含むシランカップリング剤の好ましい例を挙げる。

[0171] $XCH_2C(O)O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$XCH_2C(O)O(CH_2)_6Si(OCH_3)_3$

$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_6Si(OCH_3)_3$

$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_6Si(OCH_3)_3$

$XCH_2C(O)O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$XCH_2C(O)O(CH_2)_6Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_6Si(OC_2H_5)_3$

$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_6Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_3SiCl_3$

$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_3SiCl_3$

$XCH_2C(O)O(CH_2)_3SiCl_3$

各式において、Xは、塩素、臭素またはヨウ素原子であり、特に臭素原子が好ましい。

[0172] 上記の一般式(3)で表わされるシランカップリング剤は、中空シリカ微粒子に対して1質量%～100質量%使用することが好ましく、より好ましくは2質量%～80質量%であり、さらに好ましくは5質量%～50質量%である。

[0173] 2種類以上のシランカップリング剤を併用してもよい。2種類以上のシランカップリング剤の添加量の合計は、中空シリカに対して1質量%～100質量%であることが好ましく、より好ましくは2質量%～80質量%であり、さらに好ましくは5質量%～50質量%である。また、複数のシランカップリング剤を用いる場合には、すべてのシランカップリング剤を同時に添加してもよい。また、1または複数のシランカップリング剤を添加して反応を進行させた後に、残りのシランカップリング剤を添加してもよい。

[0174] 予めシランカップリング剤だけで部分縮合物を調製してから中空シリカに加えることも好ましい。

[0175] 上記のシランカップリング剤を中空シリカ表面と作用させて、重合開始能を有する官能基を導入することができる。具体的には、シランカップリング剤の加水分解反応、縮合反応または双方の反応により中空シリカ表面にシランカップリング剤に由来する成分が結合する。

[0176] シランカップリング剤の加水分解／縮合反応は、加水分解性基(上記一般式(3)中のR^3)1モルに対して0．3～2．0モル、好ましくは0．5～1．0モルの水を添加し、酸触媒または金属キレート化合物の存在下、15～100℃で、撹拌することにより行なうことができる。

（重合開始能を有する官能基導入処理における溶媒）

シランカップリング剤の加水分解物または縮合反応物による官能基導入処理は、無溶媒でも、溶媒中でも行なうことができる。溶媒を用いる場合はシランカップリング剤の加水分解物および／またはその部分縮合物の濃度を適宜に定めることができる。溶媒としては成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒としては、アルコール、芳香族炭化水素、エーテル、ケトンおよびエステルが好ましい。

[0177] 溶媒は、シランカップリング剤の加水分解物および／または縮合反応物と触媒を溶解させるものが好ましい。また、有機溶媒が塗布液あるいは塗布液の一部として用いられることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわないものが好ましい。

[0178] アルコールは、1価アルコールまたは2価アルコールが好ましい。1価アルコールは、炭素原子数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。アルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec－ブチルアルコール、tert－ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルを含む。

[0179] 芳香族炭化水素類の例は、ベンゼン、トルエン、キシレンを含む。エーテルの例は、テトラヒドロフラン、ジオキサンを含む。ケトンの例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンを含む。エステルの例は、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンを含む。

[0180] 有機溶媒は、2種以上を併用できる。有機溶媒に対するオルガノシランの濃度は、0．1質量％～70質量％の範囲が好ましく、1質量％～50質量％の範囲がさらに好ましい。

（重合開始能を有する官能基導入処理における触媒）

シランカップリング剤の加水分解物および／または縮合反応物による重合開始能または連鎖移動能を有する官能基導入処理は、触媒の存在下で行なわれることが好ましい。

[0181] 触媒として、無機酸(例、塩酸、硫酸、硝酸)、有機酸(例、シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸)、無機塩基(例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア)、有機塩基(例、トリエチルアミン、ピリジン)、金属キレート化合物、金属アルコキシド(例、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム)を用いることができる。金属キレート化合物の中心金属の例は、ジルコニウム、チタン、アルミニウムである。

[0182] 中空シリカ微粒子の製造安定性や保存安定性の点から、酸触媒(無機酸、有機酸)および金属キレート化合物が好ましい。無機酸は塩酸、硫酸が好ましい。有機酸は、水中での酸解離定数[pKa値(25℃)]が4．5以下のものが好ましい。塩酸、硫酸および水中での酸解離定数が3．0以下の有機酸が好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2．5以下の有機酸がより好ましく、水中での酸解離定数が2．5以下の有機酸がさらに好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸がさらにまた好ましく、シュウ酸が最も好ましい。

[0183] シランカップリング剤の加水分解性基がアルコキシ基であり、かつ酸触媒が有機酸の場合には、有機酸のカルボキシル基やスルホ基がプロトンを供給するために、水の添加量を減らすことができ、オルガノシランのアルコキシド基1モルに対する水の添加量は、0～2モル、好ましくは0～1．5モル、より好ましくは、0～1モル、特に好ましくは、0～0．5モルである。アルコールを溶媒に用いた場合には、実質的に水を添加しなくてもよい。

[0184] 酸触媒の使用量は、酸触媒が無機酸の場合には加水分解性基に対して0．01～10モル%、好ましくは0．1～5モル%であり、酸触媒が有機酸の場合には、水の添加量によって最適な使用量が異なるが、水を添加する場合には加水分解性基に対して0．01～10モル%、好ましくは0．1～5モル%であり、実質的に水を添加しない場合には、加水分解性基に対して1～500モル%、好ましくは10～200モル%であり、より好ましくは20～200モル%であり、さらに好ましくは50～150モル%であり、特に好ましくは50～120モル%である。

[0185] 重合開始能を有する官能基導入処理は、15～100℃で撹拌することにより行なわれる。処理条件は、シランカップリング剤の反応性により調節することが好ましい。

（金属キレート化合物）

金属キレート化合物は、下記の一般式(5)

R^5OH …(5)

式中、R^5は炭素原子数1～10のアルキル基である。

で表わされるアルコール、または一般式(6)

$R^6COCH_2COR^7$ …(6)

式中、R^6は炭素原子数1～10のアルキル基であり、R^7は炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数1～10のアルコキシ基である。

で表わされる化合物とを配位子とした、Zr、TiまたはAlから選ばれる金属を中心金属とする化合物が好ましい。2種以上の金属キレート化合物を併用しても良い。

[0186] 下記の一般式(7)で表わされる金属キレート化合物は、前記シランカップリング剤の縮合反応を促進する作用を有しており、好ましい。

[0187] $Zr(OR^5)_{p1}(R^6COCHCOR^7)_{p2}Ti(OR^5)_{q1}(R^6CO-CHCOR^7)_{q2}Al(OR^5)_{r1}(R^6COCHCOR^7)_{r2}$ …(7)

式中、R^5およびR^6は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基である。アルキル基の例は、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec－ブチル、t－ブチル、ペンチルを含む。アリール基の例は、フェニルを含む。

[0188] ただし、R^5は、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基に加えて、炭素原子数1～10のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基、イソプロポキシ、ブトキシ、sec－ブトキシ、t－ブトキシ）であってもよい。

[0189] 上記の一般式(7)の金属キレート化合物中のp1、p2、q1、q2、r1およびr2は、4あるいは6座配位となるように決定される整数を表わす。

[0190] 金属キレート化合物の例は、トリブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジブトキシビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ブトキシトリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート

)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどのチタニウムキレート化合物;ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物を含む。

[0191] 金属キレート化合物は、トリブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが好ましい。金属キレート化合物は、2種以上混合して使用してもよい。金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

[0192] 金属キレート化合物は、縮合反応の速度および塗膜にした場合の膜強度の観点から、オルガノシランに対し、好ましくは、0.01～50質量%、より好ましくは、0.1～50質量%、さらに好ましくは、0.5～10質量%の割合で用いられる。

[0193] なお、上記の一般式(3)において、Zが連鎖移動能を有する官能基であるときも重合法は限定されないが、ラジカル重合法、イオン重合法が好ましく、ラジカル重合法がより好ましい。

[0194] 連鎖移動能を有する官能基として限定はされないが、ハロメチル基、メルカプト基が好ましく、メルカプト基がより好ましい。

[0195] Zが連鎖移動能を有する官能基である場合の上記一般式(3)で表わされるシランカップリング剤を例示する。

[0196] $HSCH_2Si(OCH_3)_3$

$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$HS(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_3$

$HS(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

$HS(CH_2)_3Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

連鎖移動能を有する官能基を中空シリカ表面に導入する際の溶媒、触媒、金属キ

レート化合物については、重合開始能を有する官能基を導入する際と同様に用いることが好ましい。好ましい条件の範囲についても同様である。

[0197] 重合開始能もしくは連鎖移動能を有する官能基を表面に導入した中空シリカは、精製処理を行ない単離して用いてもよく、精製処理をせずに得られた反応混合物をそのまま用いることも可能である。精製処理としては超遠心分離等が挙げられる。超遠心分離操作により中空シリカを沈降させ、上澄みを捨てて再度溶媒に分散させることを数回繰り返して精製するのが好ましい。

(表面グラフト重合の方法)

重合は無溶剤で実施でも、溶剤中でも行なうことができる。

[0198] 溶剤は、炭化水素(例、ベンゼン、トルエン)、エーテル(例、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン)、ハロゲン化炭化水素(例、塩化メチレン、クロロホルム)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、tert－ブチルアルコール)、ニトリル(例、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル)、エステル(例、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート)を用いることができる。2種以上の溶媒を混合して用いることができる。

[0199] 重合温度は0℃～200℃の範囲が好ましく、20～150℃の範囲がさらに好ましい。

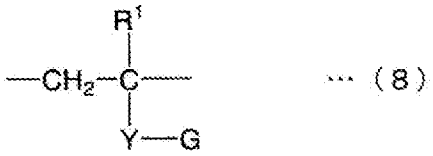
(炭化水素主鎖を有するポリマー)

炭化水素主鎖を有するポリマーは、エチレン性不飽和重合性化合物をモノマーとして合成できる。モノマーは、重合の簡便さ、及び得られる生成物の物性の観点から、(メタ)アクリル酸系モノマー、アミド基含有モノマー、ビニルエーテルモノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸系モノマーがより好ましい。さらに好ましくは(メタ)アクリル酸エステルモノマーである。

[0200] これらの好ましいモノマーと他のモノマーと共重合させてもよい。モノマーは重合性を有するかぎり、反応性の官能基を有していてもよい。反応性官能基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ基、アミノ、メルカプトを含む。さらにこれらの官能基を利用して、高分子－低分子間反応を行なうことにより、別種の官能基をポリマーに導入することもできる。

[0201] 耐擦傷性を付与するため、架橋性基を導入することが好ましく、架橋性基を側鎖に有するポリマーは、下記の一般式(8)で表わされる繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0202] [化1]



… (8)

[0203] 式中、R^1は、水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基である。R^1としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0204] また、上記の一般式(8)において、Yは単結合または2価の連結基である。2価の連結基は、－CO－、－O－、－NH－、アルキレン基またはそれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基は、炭素原子数1～6であることが好ましい。組み合わせからなる二価の連結基は、－CO－O－、－CO－O－AL－または－CO－O－AL－O－が好ましい。ここで、ALは、アルキレン基である。

[0205] 上記の一般式(8)において、Gは架橋性基である。架橋性基は、他の分子との間に共有結合を形成できる官能基であることが好ましい。

[0206] 架橋性基は、加熱、電離放射線照射、あるいは、加熱または電離放射線照射により発生する活性種(ラジカル、酸)により架橋反応することが好ましい。

[0207] 架橋性基の例は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、イソシアナート基、アジリジン基、オキサゾリン基を含む。架橋効率と扱いやすさの観点からアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基が好ましく、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基がさらに好ましい。

[0208] 架橋性基は、架橋性基を有するモノマーを重合することによりポリマーに導入できる。

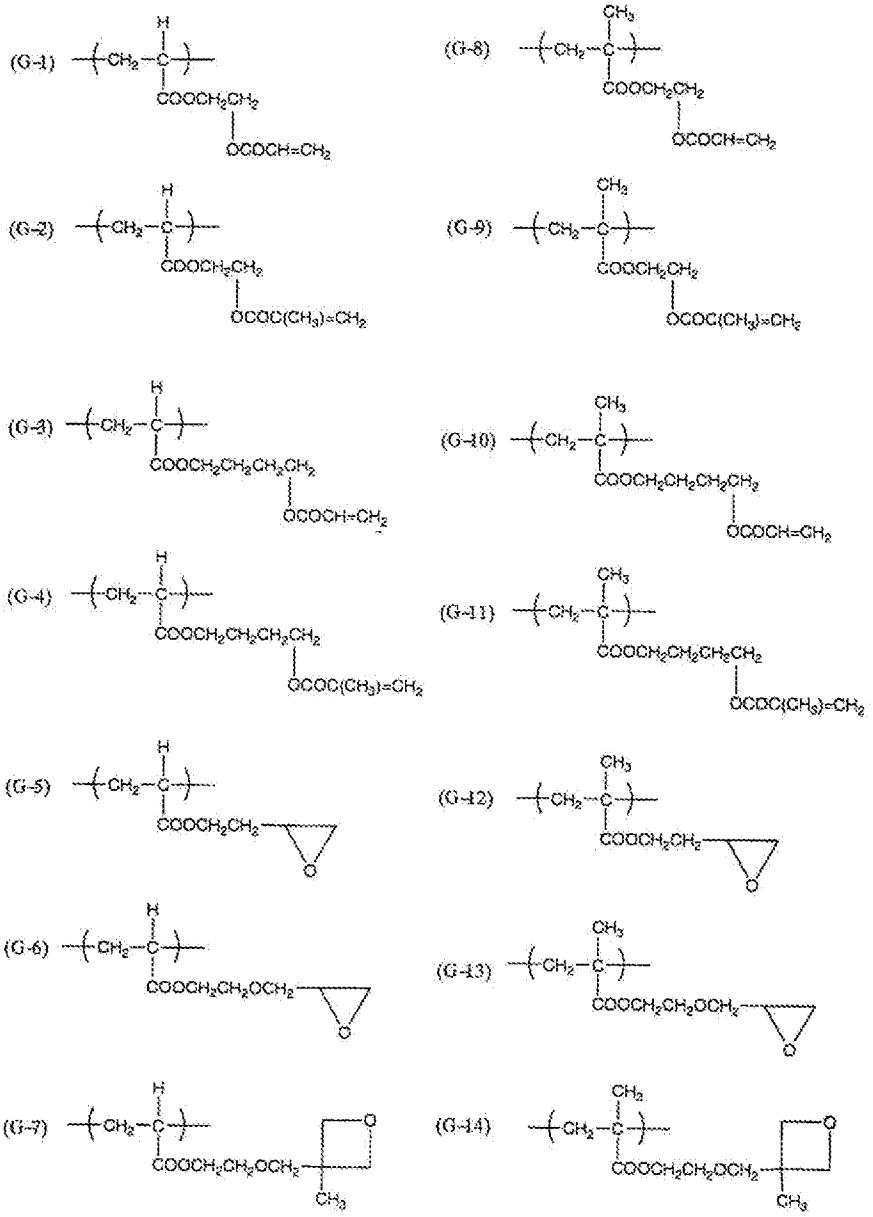
[0209] また、反応性官能基を利用して、高分子反応を行なうことによって導入することもできる。例えば、水酸基を有するポリマーを合成した後、酸ハライド(アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド)、酸無水物(アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物)あるいは

酸そのものの(アクリル酸、メタクリル酸)を作用させることにより、アクリロイル基またはメタクリロイル基を架橋性基としてポリマーに導入できる。

[0210] あるいは、3－クロロプロピオン酸エステル部位を有するビニルモノマーを重合させた後で脱塩化水素する方法によって架橋性基を有するポリマーを形成できる。

[0211] 以下、上記の一般式(8)で表わされる架橋性基を側鎖に有する繰り返し単位を例示する。

[0212] [化2]



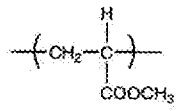
[0213] 上記の一般式(8)で表わされる架橋性基を側鎖に有する繰り返し単位のみからな

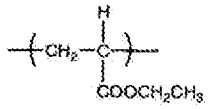
るホモポリマーを用いることができる。上記の一般式(8)で表わされる架橋性基を側鎖に有する繰り返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。

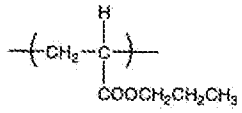
[0214] 上記の一般式(8)で表わされる架橋性基を側鎖に有する繰り返し単位と、別の繰り返し単位からなるコポリマーを用いてもよい。コポリマーの場合、上記の一般式(8)で表わされる繰り返し単位の割合は、10～99．9mol%の範囲であり、20～99mol%の範囲であることが好ましく、30～98mol%の範囲であることがさらに好ましい。

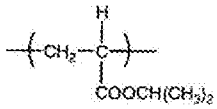
[0215] 以下に、上記の一般式(8)で表わされる繰り返し単位とコポリマーを形成できる繰り返し単位の例を示す。

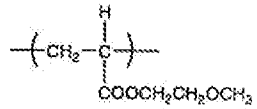
[0216] [化3]

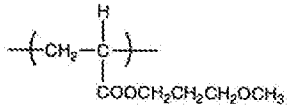
(U-1) 

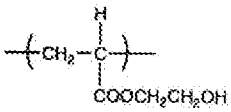
(U-2) 

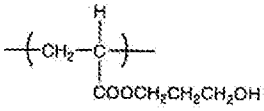
(U-3) 

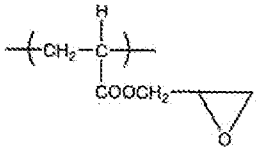
(U-4) 

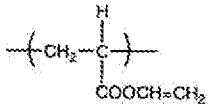
(U-5) 

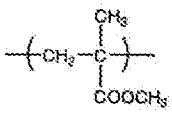
(U-6) 

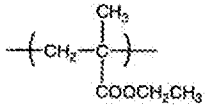
(U-7) 

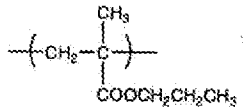
(U-8) 

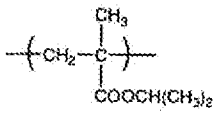
(U-9) 

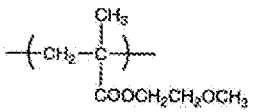
(U-10) 

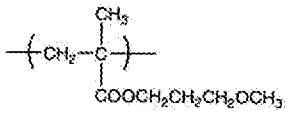
(U-11) 

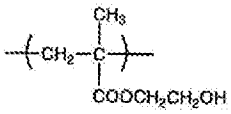
(U-12) 

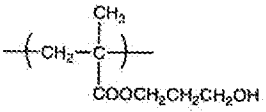
(U-13) 

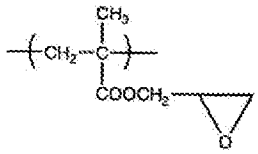
(U-14) 

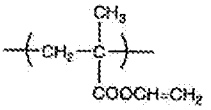
(U-15) 

(U-16) 

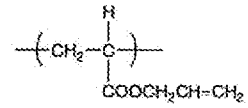
(U-17) 

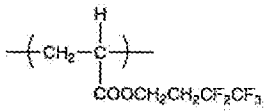
(U-18) 

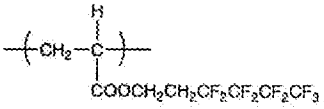
(U-19) 

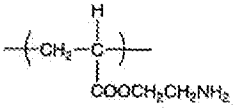
(U-20) 

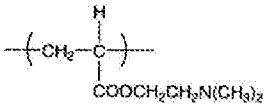
[0217] [化4]

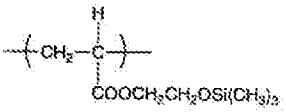
(U-21) 

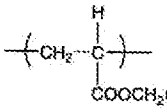
(U-22) 

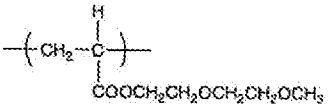
(U-23) 

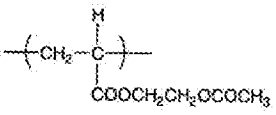
(U-24) 

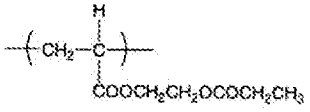
(U-25) 

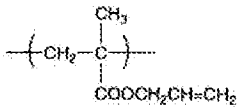
(U-26) 

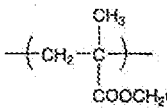
(U-27) 

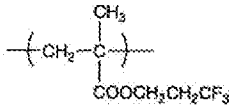
(U-28) 

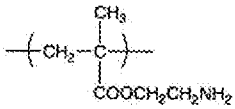
(U-29) 

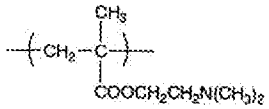
(U-30) 

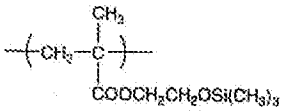
(U-31) 

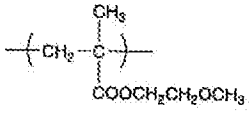
(U-32) 

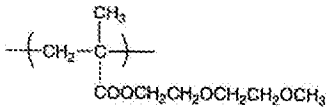
(U-33) 

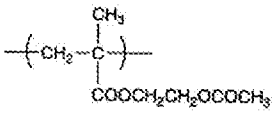
(U-34) 

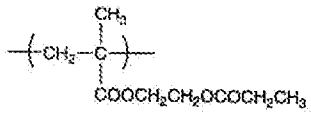
(U-35) 

(U-36) 

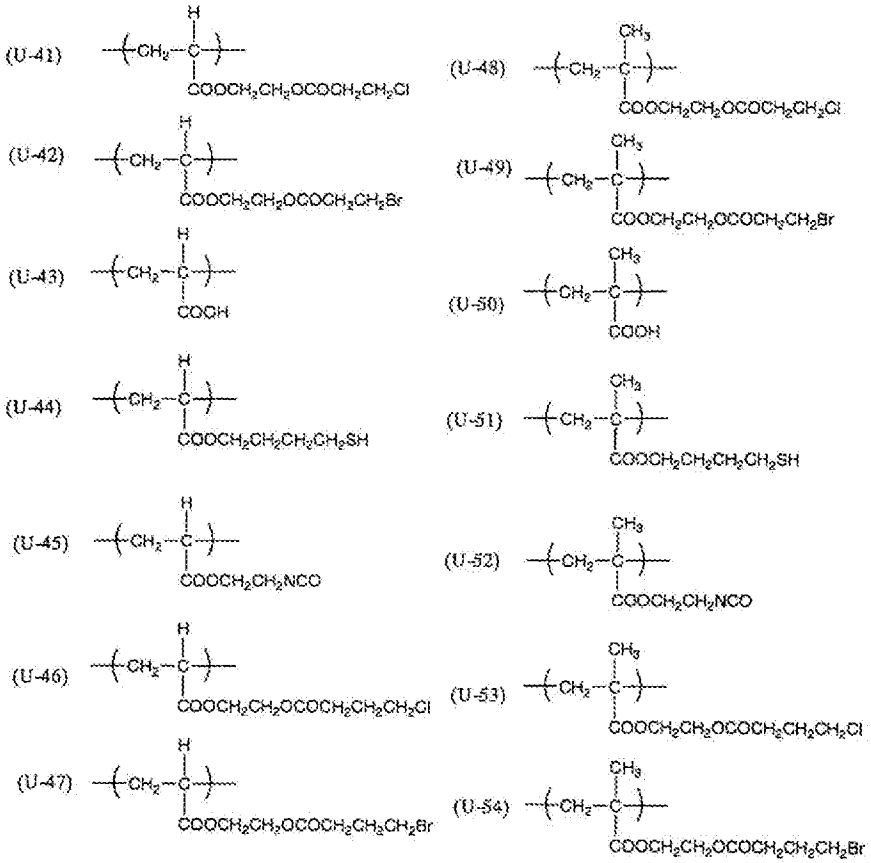
(U-37) 

(U-38) 

(U-39) 

(U-40) 

[0218] [化5]



[0219] ポリマーの分子量は、1000～100万が好ましく、1000～50万がさらに好ましく、1000～10万が最も好ましい範囲である。

（重合触媒および配位子）

重合触媒および配位子は、原子移動ラジカル重合法で用いられる。

[0220] 重合触媒は、一般に遷移金属錯体である。遷移金属錯体の中心金属は、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素の金属が好ましい。金属は、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルが好ましく、銅がさらに好ましい。1価の銅化合物（例、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅）が特に好ましい。

[0221] 銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために配位子が添加される。配位子の例は、2，2'－ビピリジル及びその誘導体、1，10－フェナントロリン及びその誘導体、ポリアミン（例、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（2－アミノエチル）アミン）を含む。2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体〔$RuCl_2(PPh_3)_3$〕も、好ましい触媒である。

ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。

[0222] また、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体〔$FeCl_2(PPh_3)_2$〕、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体〔$NiCl_2(PPh_3)_2$〕、及び2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体〔$NiBr_2(PBu_3)_2$〕も、好ましい触媒である。

(開始剤)

連鎖移動能を有する官能基を導入した中空シリカを用いて表面グラフトポリマーを生長させる場合は、別途開始剤を用いる必要がある。

[0223] フリーラジカル重合法を採用する場合は、アゾ系開始剤または過酸化物開始剤を用いることができる。有機過酸化物の例は、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を含む。無機過酸化物の例は、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムを含む。アゾ化合物の例は、2, 2'－アゾビスイソブチロニトリル、2、2'－アゾビスプロピオニトリル、2, 2'－アゾビスジメチルバレロニトリル、2, 2'－アゾビスシクロヘキサンジニトリル等、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を含む。

[0224] 重合開始能を有する官能基を導入した中空シリカを用いる場合も、別に開始剤を併用してもよい。採用する重合方法に適した開始剤を選択する。原子移動ラジカル重合法を用いるならば、中空シリカに導入された官能基と同じ官能基を有するアルキルハライド、ベンジルハライド、α－ハロエステル、α－ハロケトン、α－ハロニトリル、スルホニルハライドを併用することが好ましい。具体例は、Matyjaszewski、Xia、「Chemical Review」(2001年、101巻、第9号、P2921)に示されている。

[0225] 中空微粒子の低屈折率層中の含有量は、低屈折率化と膜強度の観点から、10～50質量%、特に10～40質量%であることが好ましい。

[0226] 中空シリカ微粒子の低屈折率層中の含有量は、10～50質量%、特に10～40質量%であることが好ましい。低屈折率化の効果を得る上で、15質量%以上が好ましく、40質量%を超えると、バインダー成分が少なくなり、膜強度が不十分となることがある。特に好ましくは20～40質量%である。

次に低屈折率層形成組成物に好ましく用いられるコロイダルシリカについて説明する。

(コロイダルシリカ)

コロイダルシリカは、二酸化ケイ素をコロイド状に水または有機溶媒に分散させたものであり、特に限定はされないが球状、針状または数珠状である。コロイダルシリカの平均粒径は前期中空微粒子の平均粒径の1．1～20倍未満であることが好ましく、さらに、好ましくは1．5～5．0倍である。従って、コロイダルシリカの平均粒径は50～300nmの範囲が好ましく用いられる。コロイダルシリカの粒径は変動係数が1～40%の単分散であることが好ましい。平均粒径は、走査電子顕微鏡(SEM)等による電子顕微鏡写真から計測することができる。動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。しかし、コロイダルシリカの平均粒径と中空微粒子の平均粒径の比を求める場合は、同じ計測方法によらねばならない。

[0227] 上記のようなコロイダルシリカは市販されており、例えば日産化学工業社のスノーテックスシリーズ、触媒化成工業社のカタロイドーSシリーズ、バイエル社のレバシルシリーズ等が挙げられる。また、アルミナゾルや水酸化アルミニウムでカチオン変性したコロイダルシリカや、シリカの一次粒子を2価以上の金属イオンで粒子間を結合して数珠状に連結した数珠状コロイダルシリカも好ましく用いられる。数珠状コロイダルシリカには、日産化学工業社のスノーテックスーAKシリーズ、スノーテックスーPSシリーズ、スノーテックスーUPシリーズ等がある。

[0228] コロイダルシリカを含有させる場合、低屈折率層中の含有量は、低屈折率層中の固形分に対し10～60質量%、さらに、30～60質量%であることが好ましい。低屈折率化の効果を得る上で、30質量%以上が好ましく、40質量%を超えるとバインダー成分が少なくなり膜強度が不十分となる。

[0229] ここで、中空微粒子とコロイダルシリカを2種類併用する場合の含有量比は、反射率低減効果と表面硬度の観点から選ばれるが、1:0．8～5がより好ましい。

(バインダー)

低屈折率層は、全体で5～80質量%のバインダーを含むことが好ましい。バインダーは、シリカ微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有す

る。バインダーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。バインダーとしては、下記の一般式(9)で表わされる有機珪素化合物もしくはその加水分解物あるいはその重縮合物が挙げられる。

[0230] $Si(OR)_1$ …(9)

式中、Rはアルキル基であり、好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。具体的化合物化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が好ましく用いられる。

[0231] また、低屈折率層にはバインダーとしてシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリエトキシシラン、γ－クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ－(β－グリシジルオキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、β－(3, 4－エポシシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β－(3, 4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N－β－(アミノエチル)－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン及びβ－シアノエチルトリエトキシシランが挙げられる。

[0232] また、珪素に対して2置換のアルキル基を持つシランカップリング剤の例として、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ－グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシジルオキシプロピルフェニルジエトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジ

アセトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン及びメチルビニルジエトキシシランが挙げられる。

[0233] これらのうち、分子内に二重結合を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及びγ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、珪素に対して2置換のアルキル基を持つものとしてγ－アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン及びメチルビニルジエトキシシランが好ましく、γ－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及びγ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン及びγ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが特に好ましい。

[0234] 2種類以上のカップリング剤を併用してもよい。上記に示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリング剤を用いてもよい。他のシランカップリング剤には、オルトケイ酸のアルキルエステル（例えばオルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n－プロピル、オルトケイ酸i－プロピル、オルトケイ酸n－ブチル、オルトケイ酸sec－ブチル、オルトケイ酸t－ブチル）及びその加水分解物が挙げられる。

[0235] 低屈折率層のその他のバインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂、フルオロアクリレート、パーフルオロ基含有（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。パーフルオロ基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、下記の一般式（10）または（11）で示され

る化合物であることが好ましい。

[0236] $(CpFqO)rA(OCOCR=CH_2)S$ …(10)

式中、pは1～18、qは3～37、r＋sは3～20であり、rは1～18、sは2～19の整数、Aは、多価アルコールの脱水酸基残基、Rは、水素原子またはメチル基を表わす。

[0237] ここで、多価アルコール(HO)rA(OH)sは、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタンのいずれかのアルコール類、これらアルコール類のエチレンオキサイド付加物、これらアルコール類のプロピレンオキサイド付加物、これらアルコール類のブチレンオキサイド付加物、またはこれらアルコール類のε－カプロラクトン変性物であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0238] $(R^1)x(ClHmFn)[(CH_2)yOCOC(R^2)=CH_2]z$ …(11)

式中、－(ClHmFn)－は、lが3～10、mが0～4、nが2～18である脂環基、xは0～8、yは0～4、zは2～6、R1－は炭素数1～10で直鎖または分岐のアルキル基またはフルオロアルキル基、－R2は、水素原子またはメチル基を示す。)

脂環基－(ClHmFn)－は、3～10員環であって、不飽和基、環から分岐したアルキル基やフルオロアルキル基の側鎖を有していても良く、その幾何異性体や光学異性体であっても良い。

[0239] このようなパーフルオロ基含有(メタ)アクリル酸エステル樹脂としては、具体的には、ペンタエリスリトール・トリアクリレートであるライトアクリレートPE－3A(共栄社化学株式会社製の商品名)をパーフルオロ基で置換したトリアクリロイル－ヘプタデカフルオロノネニル－ペンタエリスリトールが挙げられる。

(溶媒)

低屈折率層用塗布組成物は有機溶媒を含有することが好ましい。具体的な有機溶媒の例としては、アルコール(例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール)、ケトン(例、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)、エステル(例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、

酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル)、脂肪族炭化水素(例、ヘキサン、シクロヘキサン)、ハロゲン化炭化水素(例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素)、芳香族炭化水素(例、ベンゼン、トルエン、キシレン)、アミド(例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n－メチルピロリドン)、エーテル(例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン)、エーテルアルコール(例、1－メトキシ－2－プロパノール)、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。中でも、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びブタノールが特に好ましい。

[0240] 低屈折率層用塗布組成物中の固形分濃度は1～4質量%であることが好ましく、該固形分濃度が4質量%以下にすることによって、塗布ムラが生じにくくなり、1質量%以上にすることによって乾燥負荷が軽減される。

(フッ素系またはシリコーン樹脂)

低屈折率層にはフッ素系またはシリコーン樹脂を含有することが好ましい。こられ樹脂を含有させることで、塗布ムラを低減したり膜表面の防汚性を向上させるのに有効である。

[0241] フッ素系樹脂としては、パーフルオロアルキル基を含有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを母核としたもので、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン等の誘導体等が挙げられる。

[0242] 市販品としては、例えばサーフロン「S－381」、「S－382」、「SC－101」、「SC－102」、「SC－103」、「SC－104」(いずれも旭硝子株式会社製)、フロラード「FC－430」、「FC－431」、「FC－173」(いずれもフロロケミカル－住友スリーエム製)、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」(いずれも新秋田化成株式会社製)、シュベゴーフルアー「8035」、「8036」(いずれもシュベグマン社製)、「BM1000」、「BM1100」(いずれもビーエム・ヒミー社製)、メガファック「F－171」、「F－470」(いずれも大日本インキ化学工業株式会社製)等を挙げることができる。

[0243] 含有量は低屈折率層用塗布組成物中の固形分濃度に対して、0．05～2質量%、好ましくは0．1～1質量%である。上記のフッ素系樹脂は、1種または2種以上を併

用することができる。

[0244] シリコーン樹脂について説明する。シリコーン樹脂は、分子量が1，000～100，000、好ましくは2，000～50，000が適当であり、数平均分子量が1，000未満では、塗膜の乾燥性が低下し、逆に、数平均分子量が100，000を越えると、塗膜表面にブリードアウトしにくくなる傾向にある。

[0245] 具体的な商品としては、日本ユニカー株式会社のL－45、L－9300、FZ－3704、FZ－3703、FZ－3720、FZ－3786、FZ－3501、FZ－3504、FZ－3508、FZ－3705、FZ－3707、FZ－3710、FZ－3750、FZ－3760、FZ－3785、FZ－3785、Y－7499、信越化学社のKF96L、KF96、KF96H、KF99、KF54、KF965、KF968、KF56、KF995、KF351、KF351A、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、FL100等、日本ユニカー株式会社製、SILWET L－77、L－720、L－7001、L－7002、L－7604、Y－7006、FZ－2101、FZ－2104、FZ－2105、FZ－2110、FZ－2118、FZ－2120、FZ－2122、FZ－2123、FZ－2130、FZ－2154、FZ－2161、FZ－2162、FZ－2163、FZ－2164、FZ－2166、FZ－2191、SUPERSILWET SS－2801、SS－2802、SS－2803、SS－2804、SS－2805、SILWET FZ－2203、FZ－2207、FZ－2208、FZ－2222等が挙げられる。

[0246] ビックケミージャパン社製のBYKシリーズ、BYK－300／302、BYK－306、BYK－307、BYK－310、BYK－315、BYK－320、BYK－322、BYK－323、BYK－325、BYK－330、BYK－331、BYK－333、BYK－337、BYK－340、BYK－344、BYK－370、BYK－375、BYK－377、BYK－352、BYK－354、BYK－355／356、BYK－358N／361N、BYK－357、BYK－390、BYK－392、BYK－UV3500、BYK－UV3510、BYK－UV3570、BYK－Silclean3700、GE東芝シリコーン社製のジメチルシリコーンシリーズ、XC96－723、YF3800、XF3905、YF3057、YF3807、YF3802、YF3897等も好ましく用いることができる。

[0247] その他、化合物としてスルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、リン酸エステル塩系等のアニオン界面活性剤、また、ポリオキシエチレン鎖親水基として有するエーテル型、エーテルエステル型等の非イオン界面活性剤等を用いることもできる。低屈折率層

が最表面層である場合には、これら界面活性剤は塗膜の撥水、撥油性、防汚性を高めるばかりでなく、表面の耐擦り傷性にも効果を発揮する。低屈折率層用塗布液中の含有量は0．05～2．0質量％であることが好ましい。

（酸）

低屈折率層用塗布組成物への酸の添加により、中空微粒子の内部からアンモニア等のアルカリ成分が溶出して、塗布液調製後塗布までの間に低屈折率層用塗布組成物の粘度が増加することを防止するもできる。

[0248] 添加する酸は公知の無機酸や有機酸が挙げられるが、本発明においては有機酸が好ましい。有機酸としては酢酸、蟻酸、プロピオン酸等が挙げられ、このうちでは酢酸が好ましい。有機酸の添加量は、中空微粒子の内部からアンモニア等のアルカリ成分に対応する量であり、中空微粒子分散液中の固形分に対し、酸、例えば酢酸を5～100質量％添加する。中空微粒子分散液の濃度によるが、通常、中空微粒子分散液の0．5～30．0質量％の範囲で酸を添加することが好ましい。

[0249] 平滑透明フィルム基材と低屈折率層の間に、介在する代表的な層である高屈折率層について説明する。

（高屈折率層の金属酸化物微粒子）

高屈折率層には金属酸化物微粒子を含有することが好ましい。金属酸化物微粒子の種類は特に限定されるものではなく、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P及びSから選択される少なくとも一種の元素を有する金属酸化物を用いることができ、これらの金属酸化物微粒子はAl、In、Sn、Sb、Nb、ハロゲン元素、Ta等の微量の原子をドープしてあってもよい。また、これらの混合物でもよい。本発明においては、中でも酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウムースズ（ITO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、及びアンチモン酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物微粒子を主成分として用いることが好ましく、特に好ましくはアンチモン酸亜鉛である。

[0250] これら金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒径は10～200nmが好ましく、10～150nmがより好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡（SEM）等による電子顕微鏡写真から計測することができる。動的光散乱法や静的光散乱法

等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。粒径が小さ過ぎると凝集しやすくなり、分散性が劣化する。粒径が大き過ぎるとヘイズが著しく上昇し好ましくない。金属酸化物微粒子の形状は、米粒状、球状、立方体状、紡錘形状、針状あるいは不定形状であることが好ましい。

（高屈折率層）

高屈折率層の屈折率は、具体的には、支持体である透明フィルム基材の屈折率より高く、23℃、波長550nm測定で、1．50～1．90の範囲であることが好ましい。高屈折率層の屈折率を調整する手段は、金属酸化物微粒子の種類、添加量が支配的であるため、金属酸化物微粒子の屈折率は1．80～2．60であることが好ましい。

[0251] 金属酸化物微粒子は有機化合物により表面処理してもよい。金属酸化物微粒子の表面を有機化合物で表面修飾することによって、有機溶媒中での分散安定性が向上し、分散粒径の制御が容易になるとともに、経時での凝集、沈降を抑えることもできる。このため、好ましい有機化合物での表面修飾量は金属酸化物粒子に対して0．1～5質量％、より好ましくは0．5～3質量％である。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が含まれる。この中でも後述するシランカップリング剤が好ましい。二種以上の表面処理を組み合わせてもよい。

[0252] 金属酸化物微粒子を含有する高屈折率層の厚さは5nm～1μmであることが好ましく、10nm～0．2μmであることがさらに好ましく、30nm～0．1μmであることが最も好ましい。

[0253] 使用する金属酸化物微粒子と、後述の活性エネルギー線硬化型樹脂等のバインダーとの比は、金属酸化物微粒子の種類、粒子サイズ等により異なるが体積比で前者1に対して後者2から前者2に対して後者1程度が好ましい。

[0254] 本発明において用いられる金属酸化物微粒子の使用量は高屈折率層中に5～85質量％が好ましく、10～80質量％がより好ましく、20～75質量％がさらに好ましい。使用量が少ないと所望の屈折率や本発明の効果が得られず、多すぎると膜強度の劣化等が発生する。

[0255] 上記金属酸化物微粒子は、媒体に分散した分散体の状態で、高屈折率層を形成

するための塗布液に供される。金属酸化物粒子の分散媒体としては、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散溶媒の具体例としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、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）、ケトンアルコール（例、ジアセトンアルコール）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ｎ－メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン）、エーテルアルコール（例、１－メトキシ－２－プロパノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。中でも、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びブタノールが特に好ましい。

[0256] また、金属酸化物微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散することができる。分散機の例としては、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペッブルミル、ローラーミル、アトライター及びコロイドミルが挙げられる。サンドグラインダーミル及び高速インペラーミルが特に好ましい。

[0257] また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例としては、ボールミル、三本ロールミル、ニーダー及びエクストルーダーが挙げられる。

[0258] さらにコア／シェル構造を有する金属酸化物微粒子を含有させてもよい。シェルはコアの周りに1層形成させてもよいし、耐光性をさらに向上させるために複数層形成させてもよい。コアは、シェルにより完全に被覆されていることが好ましい。

[0259] コアは酸化チタン（ルチル型、アナターゼ型、アモルファス型等）、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、スズをドープした酸化インジウム、アンチモンをドープした酸化スズ等を用いることができる。シェルは酸化チタン以外の無機化合物を主成分とし、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。例えば二酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アン

チモン、酸化インジウム、酸化鉄、硫化亜鉛等を主成分とした無機化合物が用いられる。この内アルミナ、シリカ、ジルコニア(酸化ジルコニウム)であることが好ましい。また、これらの混合物でもよい。

[0260] コアに対するシェルの被覆量は、平均の被覆量で2～50質量%である。好ましくは3～40質量%、さらに好ましくは4～25質量%である。シェルの被覆量が多いと微粒子の屈折率が低下し、被覆量が少な過ぎると耐光性が劣化する。二種以上の無機微粒子を併用してもよい。

[0261] コアとなる酸化チタンは、液相法または気相法で作製されたものを使用できる。また、シェルをコアの周りに形成させる手法としては、例えば米国特許第3, 410, 708号公報、特公昭58－47061号公報、米国特許第2, 885, 366号公報、同第3, 437, 502号公報、英国特許第1, 134, 249号公報、米国特許第3, 383, 231号公報、英国特許第2, 629, 953号公報、同第1, 365, 999号公報に記載されている方法等を用いることができる。

(活性エネルギー線硬化型樹脂)

活性エネルギー線硬化型樹脂は金属酸化物微粒子のバインダーとして塗膜の成膜性や物理的特性の向上のために添加される。活性エネルギー線硬化型樹脂としては、前述や以下に記載の紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、または光重合開始剤の作用を受けて間接的に重合反応を生じる官能基を2個以上有するモノマーまたはオリゴマーを用いることができる。官能基としては(メタ)アクリロイルオキシ基等のような不飽和二重結合を有する基、エポキシ基、シラノール基等が挙げられる。中でも不飽和二重結合を2個以上有するラジカル重合性のモノマーやオリゴマーを好ましく用いることができる。必要に応じて光重合開始剤を組み合わせてもよい。このような活性エネルギー線硬化型樹脂としては、例えば多官能アクリレート化合物等が挙げられ、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる化合物であることが好ましい。ここで、多官能アクリレート化合物とは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基及び／またはメタクロイルオキシ基を有する化合物である。

[0262] 多官能アクリレート化合物のモノマーとしては、例えばエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1，6－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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、グリセリントリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1，6－ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタグリセロールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、イソボルニルアクリレートが好ましく挙げられる。これらの化合物は、それぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。また、上記モノマーの2量体、3量体等のオリゴマーであってもよい。市販品としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ:KR－400、KR－410、KR－550、KR－566、KR－567、BY－320B(以上、旭電化株式会社製);コーエイハードA－101－KK、A－101－WS、C－302、C－401－N、C－501、M－101、M－102、T－102、D－102、NS－101、FT－102Q8、MAG－1－P20、AG－106、M－101－C(以上、広栄化学株式会社製);セイカビームPHC2210(S)、PHCX－9(K－3)、PHC2213、DP－10、DP－20、DP－30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900(以上、大日精化工業株式会社製);KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202(以上、ダイセル・ユーシービー株式会社製);RC－5015、RC－5016、R

C－5020、RC－5031、RC－5100、RC－5102、RC－5120、RC－5122、RC－5152、RC－5171、RC－5180、RC－5181（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）；オーレックスNo．340クリヤ（以上、中国塗料株式会社製）；サンラッドH－601、RC－750、RC－700、RC－600、RC－500、RC－611、RC－612（以上、三洋化成工業株式会社製）；SP－1509、SP－1507（以上、昭和高分子株式会社製）；RCC－15C（以上、グレース・ジャパン株式会社製）、アロニックスM－6100、M－8030、M－8060（以上、東亞合成株式会社製）、NKエステル　A－DOG、NKエステル　A－IBD－2E（以上、新中村化学工業株式会社製）等を適宜選択して利用できる。

[0263] 活性エネルギー線硬化型樹脂の添加量は、高屈折率組成物では固形分中の15質量％以上50質量％未満であることが好ましい。

[0264] 活性エネルギー線硬化型樹脂の硬化促進のために、光重合開始剤と分子中に重合可能な不飽和結合を2個以上有するアクリル系化合物とを質量比で3：7～1：9含有することが好ましい。

[0265] 光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、α－アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

（溶媒）

高屈折率層をコーティングする際に用いられる有機溶媒としては、例えばアルコール類（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール

モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－エチルジエタノールアミン、モルホリン、N－エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えばホルムアミド、N, N－ジメチルホルムアミド、N, N－ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2－オキサゾリドン、1, 3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えばジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えばスルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられるが、特にアルコール類、多価アルコール類、多価アルコールエーテル類が好ましい。

(バックコート層)

平滑透明フィルム基材上に防眩性を示す凹凸形状に変化する層を設けた側と反対側の面にはバックコート層を設けることが好ましい。バックコート層は、活性エネルギー線硬化樹脂層やその他の層を設けることで生じるカールを矯正するために設けられる。すなわち、バックコート層を設けた面を内側にして丸まろうとする性質を持たせることにより、カールの度合いをバランスさせることができる。なお、バックコート層は好ましくはブロッキング防止層を兼ねて塗設され、その場合、バックコート層用塗布組成物には、ブロッキング防止機能を持たせるために微粒子が添加されることが好ましい。

[0266] バックコート層に添加される微粒子としては無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリ

ン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものがヘイズが低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

[0267] これらの微粒子は、例えばアエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上、日本アエロジル株式会社製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0268] 酸化ジルコニウムの微粒子は、例えばアエロジルR976及びR811(以上、日本アエロジル株式会社製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0269] ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えばトスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上、東芝シリコーン株式会社製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0270] これらの中でも、アエロジル200V、アエロジルR972Vがヘイズを低く保ちながら、ブロッキング防止効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明で用いられる防眩フィルムは、活性エネルギー線硬化樹脂層の裏面側の動摩擦係数が0.9以下、特に0.1～0.9であることが好ましい。

[0271] バックコート層に含まれる微粒子は、バインダーに対して0.1～50質量%好ましくは0.1～10質量%であることが好ましい。バックコート層を設けた場合のヘイズの増加は1%以下であることが好ましく0.5%以下であることが好ましく、特に0.0～0.1%であることが好ましい。バックコート層は、具体的にはセルロースエステルフィルムを溶解させる溶媒または膨潤させる溶媒を含む組成物を塗布することによって行なわれる。用いる溶媒としては、溶解させる溶媒及び/または膨潤させる溶媒の混合物の他さらに溶解させない溶媒を含む場合もあり、これらを透明樹脂フィルムのカール度合いや樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行なう。カール防止機能を強めたい場合は、用いる溶媒組成を溶解させる溶媒及び/または膨潤させる溶媒の混合比率を大きくし、溶解させない溶媒の比率を小さくするのが効果的である。この混合比率は好ましくは(溶解させる溶媒及び/または膨潤させる溶媒):(溶解させない溶媒)=10:0～1:9で用いられる。このような混合組成物に含まれる、透明樹脂フィルムを溶解または膨潤させる溶媒としては、例えばジオキサ

ン、アセトン、メチルエチルケトン、N, N－ジメチルホルムアミド、酢酸メチル、酢酸エチル、トリクロロエチレン、メチレンクロライド、エチレンクロライド、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロホルム等がある。溶解させない溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n－プロピルアルコール、i－プロピルアルコール、n－ブタノール、シクロヘキサノールまたは炭化水素類(トルエン、キシレン)等がある。

[0272] これらの塗布組成物をグラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、またはスプレー塗布、インクジェット塗布等を用いて透明樹脂フィルムの表面にウェット膜厚1～100μmで塗布するのが好ましいが、特に5～30μmであることが好ましい。バックコート層のバインダーとして用いられる樹脂としては、例えば塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体、部分加水分解した塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル－アクリロニトリル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン－塩化ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体または共重合体、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート(好ましくはアセチル基置換度1．2～2．3、プロピオニル基置換度0．1～1．0)、ジアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート樹脂等のセルロース誘導体、マレイン酸及び／またはアクリル酸の共重合体、アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－スチレン共重合体、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリル－塩素化ポリエチレン－スチレン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン－スチレン共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、スチレン－ブタジエン樹脂、ブタジエン－アクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。例えばアクリル樹脂としては、アクリペットMD、VH、MF、V(以上、三菱レーヨン株式会社製)、ハイパールM－4003、M－4005、M－4006、M－4202、M－5000、M－5001、M－4501(以上、根上工業株式会社製)、ダイヤナールBR－50、BR－52、BR－53、BR

－60、BR－64、BR－73、BR－75、BR－77、BR－79、BR－80、BR－82、BR－83、BR－85、BR－87、BR－88、BR－90、BR－93、BR－95、BR－100、BR－101、BR－102、BR－105、BR－106、BR－107、BR－108、BR－112、BR－113、BR－115、BR－116、BR－117、BR－118等（以上、三菱レーヨン株式会社製）のアクリル及びメタクリル系モノマーを原料として製造した各種ホモポリマー並びにコポリマー等が市販されており、この中から好ましいモノを適宜選択することもできる。

[0273] 特に好ましくはジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートのようなセルロース系樹脂層である。

[0274] バックコート層を塗設する順番はセルロースエステルフィルムの活性エネルギー線硬化樹脂層を塗設する前でも後でも構わないが、バックコート層がブロッキング防止層を兼ねる場合は先に塗設することが望ましい。または2回以上に分けてバックコート層を塗布することもできる。

（平滑透明フィルム基材）

つぎに、本発明で用いることのできる平滑透明フィルム基材について説明する。

[0275] 本発明において、平滑透明フィルム基材の平滑とは、粗さは、JIS B 0601：2001で規定される算術平均粗さ（Ra）が15nm未満である透明フィルム基材を表わす。好ましくは10nm未満である。算術平均粗さ（Ra）は、光干渉式の表面粗さ測定器で測定することが好ましく、例えば光学干渉式表面粗さ計RST／PLUS（WYKO社製）を用いて測定することができる。

平滑透明フィルム基材としては、平滑性が良く、製造が容易であること、活性線硬化型樹脂層との接着性が良好であり、光学的に等方性で、光学的に透明であること等が好ましい要件として挙げられる。

[0276] また、透明フィルム基材は、平滑性の点から、特に1．4～4mの幅を有するものが好ましい。

[0277] ここでいう透明とは、可視光の透過率60％以上であることを指し、好ましくは80％以上であり、特に好ましくは90％以上である。

[0278] 上記の性質を有していれば、特に限定はないが、平滑透明フィルムとしては、例えばセルロースエステル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム，ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム（アートン（JSR社製）、ゼオネックス、ゼオノア（以上、日本ゼオン社製））、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムまたはガラス板等を挙げることができる。中でもセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

[0279] つぎに、セルロースエステルフィルムについて説明する。

（セルロースエステルフィルム）

セルロースエステルフィルムとしては、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく、中でもセルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートが好ましく用いられる。

[0280] また、アセチル基の置換度をX、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、XとYが下記の範囲にあるセルロースエステルフィルムも好ましく用いられる。

[0281] $2.3 \leqq X+Y \leqq 3.0$

$0.1 \leqq Y \leqq 2.0$

特に、$2.4 \leqq X+Y \leqq 2.9$

$0.3 \leqq Y \leqq 1.5$であることが好ましい。

[0282] セルロースエステルフィルムの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることができる

。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。これらのセルロースエステルフィルムは、アシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いてセルロース原料と反応させて得ることができる。

[0283] アシル化剤が、酸クロライド（CH_3COCl、C_2H_5COCl、$C3H_7COCl$）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行なわれる。具体的には、特開平10－45804号公報記載の方法等を参考にして合成することができる。また、本発明に用いられるセルロースエステルは各置換度に合わせて上記アシル化剤量を混合して反応させたものであり、セルロースエステルはこれらアシル化剤がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度（モル%）という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している（実際には2．6～3．0）。アシル基の置換度の測定方法はASTM－D817－96の規定に準じて測定することができる。

[0284] セルロースエステルフィルムの数平均分子量は、70000～250000が、成型した場合の機械的強度が強く、かつ、適度なドープ粘度となり好ましく、さらに好ましくは、80000～150000である。

[0285] つぎに、セルロースエステルフィルムの中でも特に好ましいセルロースエステルと、フラノース構造およびピラノース構造から選ばれる少なくとも一種の構造が1～12個結合した糖化合物をエステル化した糖エステル化合物と、重量平均分子量が500以上30000以下であるアクリル系ポリマーから形成されたセルロースエステルフィルムについて説明する。

[0286] セルロースエステルについては、前述の通りであり、以下、糖エステル化合物とアクリル系ポリマーについて説明する。

（糖エステル化合物）

糖エステル化合物としては、フラノース構造およびピラノース構造から選ばれる少な

くとも一種の構造が1～12個結合した糖化合物の水酸基をエステル化した糖エステル化合物である。具体的な糖化合物としては、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、アラビノース、ラクトース、スクロース、セロビオース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースなどが挙げられるが、特にフラノース構造とピラノース構造を両方有するものが好ましい。例としてはスクロースが挙げられる。

[0287] 本発明の糖エステル化合物は、糖化合物の有する水酸基の一部または全部がエステル化されているものまたはその混合物である。

[0288] 本発明の糖エステル化合物を合成する際に用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いてエステル化し、本発明に用いられる糖エステル化合物を合成することができ、用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合物であってもよい。

[0289] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2－エチルヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

[0290] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

[0291] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環に1～5個のアルキル基もしくはアルコキシ基等の置換基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

[0292] これらの化合物の製造方法は、特開昭62－42996号公報及び特開平10－2370

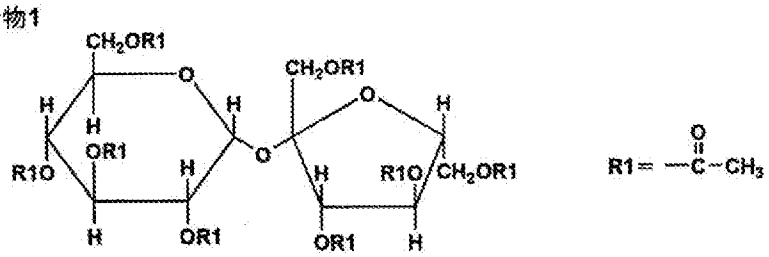
84号公報を参考にすることができる。

[0293] 本発明の糖エステル化合物は、セルロースエステルに対して0．5～35質量％を使用することができ、好ましくは1～30質量％である。

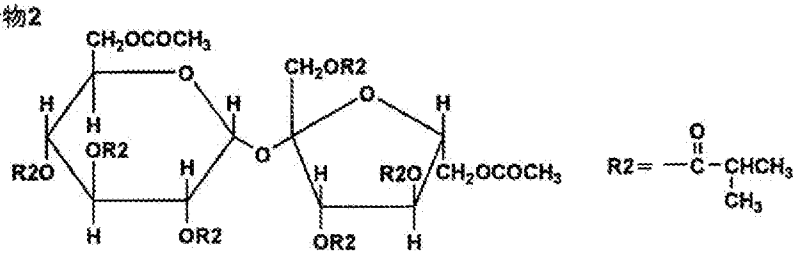
[0294] 本発明の糖エステル化合物の具体例を挙げる。

[0295] [化6]

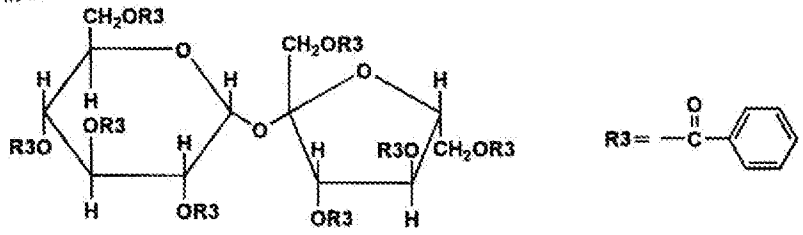
化合物1



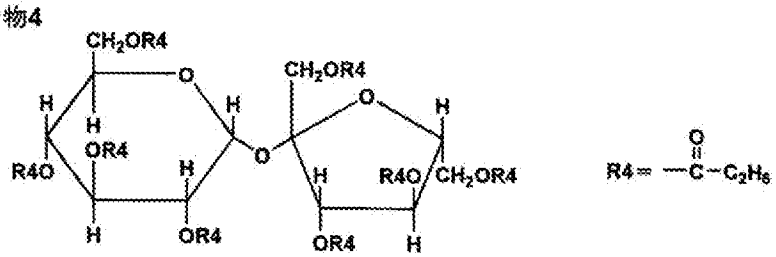
化合物2



化合物3

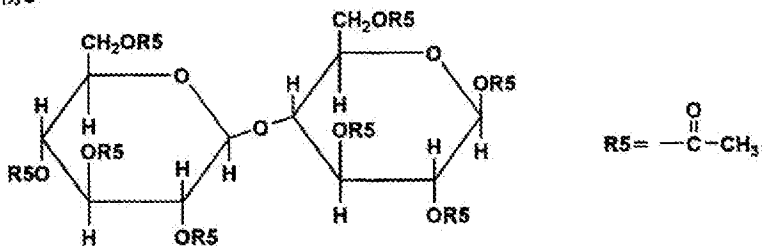


化合物4

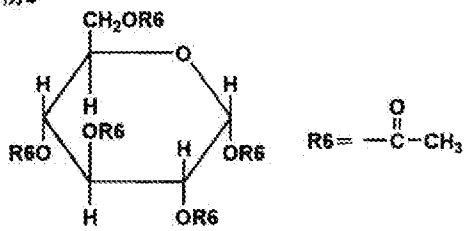


[0296] [化7]

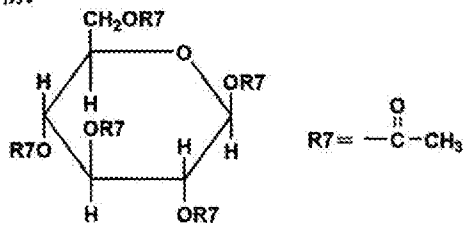
化合物5



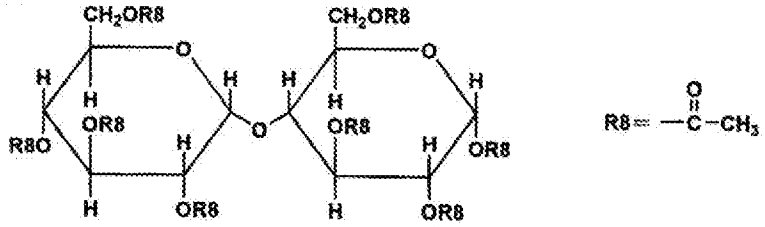
化合物6



化合物7

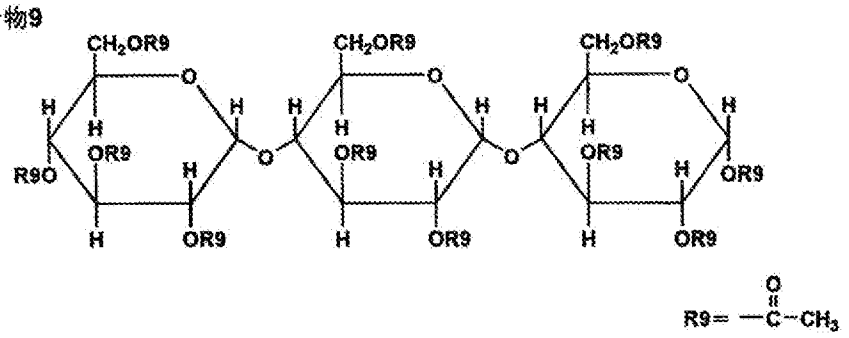


化合物8

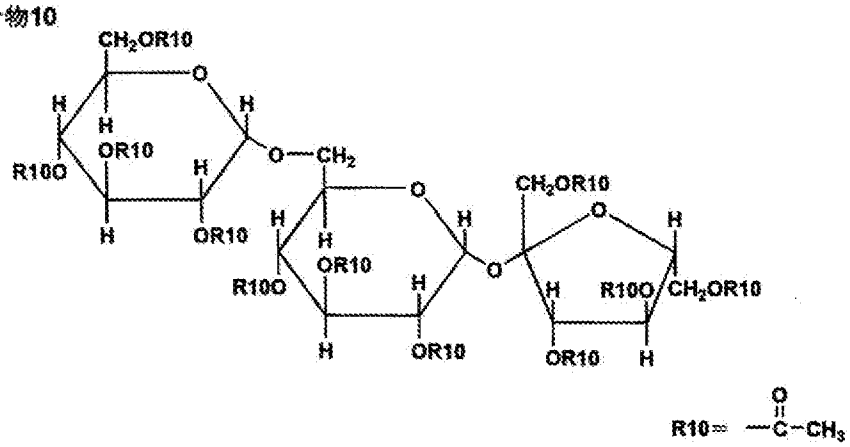


[0297] [化8]

化合物9



化合物10



[0298] (アクリル系ポリマー)

本発明では、重量平均分子量が500以上30000以下であるアクリル系ポリマーである。

[0299] 本発明のアクリル系ポリマーとしては、分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーXが上げられる。

[0300] そしてより好ましくは、芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーYをともに使用するものであることが好ましい。

[0301] 本発明のポリマーXは分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーである。

[0302] 好ましくは、Xaは分子内に芳香環と親水性基を有しないアクリルまたはメタクリルモノマー、Xbは分子内に芳香環を有せず親水性基を有するアクリルまたはメタクリルモノマーである。

[0303] 本発明のポリマーXは、下記の一般式(12)で表わされる。

[0304] (Xa)m(Xb)n(Xc)p …(12)

さらに好ましくは、下記の一般式(13)で表わされるポリマーである。

[0305] 〔$CH_2C(R^1)(CO_2R^2)$〕m〔$CH_2C(R^3)(CO_2R^4OH)$〕n
〔Xc〕p …(13)

式中、R^1、R^3は、HまたはCH_3を表わす。R^2は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基を表わす。R^4は－CH_2－、－C_2H_4－または－C_3H_6－を表わす。Xcは、Xa、Xbに重合可能なモノマー単位を表わす。m、nおよびpは、モル組成比を表わす。ただしm≠0、n≠0、k≠0、m＋n＋p＝100である。

[0306] 本発明のポリマーXを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるが、これに限定されるものではない。

[0307] なお、ポリマーXにおいて、親水性基とは、水酸基、エチレンオキシド連鎖を有する基をいう。

[0308] 分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaは、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i－、n－)、アクリル酸ブチル(n－、i－、s－、t－)、アクリル酸ペンチル(n－、i－、s－)、アクリル酸ヘキシル(n－、i－)、アクリル酸ヘプチル(n－、i－)、アクリル酸オクチル(n－、i－)、アクリル酸ノニル(n－、i－)、アクリル酸ミリスチル(n－、i－)、アクリル酸(2－エチルヘキシル)、アクリル酸(ε－カプロラクトン)、等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。

[0309] 中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル(i－、n－)であることが好ましい。

[0310] 分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbは、水酸基を有するモノマー単位として、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸(2－ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2－ヒドロキシプロピル)、アク

リル酸(3－ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4－ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2－ヒドロキシブチル)、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げることができ、好ましくは、アクリル酸(2－ヒドロキシエチル)及びメタクリル酸(2－ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2－ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3－ヒドロキシプロピル)である。

[0311] Xcとしては、Xa、Xb以外のものでかつ共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば、特に制限はないが、芳香環を有していないものが好ましい。

[0312] Xa、XbおよびXcのモル組成比m:nは、99:1～65:35の範囲が好ましく、さらに好ましくは95:5～75:25の範囲である。Xcのpは、0～10である。Xcは複数のモノマー単位であってもよい。

[0313] Xa、Xbのモル組成比は、セルロースエステルとの相溶性、光学特性等の最適化を図りながら適宜決めることが好ましい。

[0314] ポリマーXの分子量は重量平均分子量が5000以上30000以下であり、さらに好ましくは8000以上25000以下である。

[0315] 本発明のポリマーXの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。

[0316] 重量平均分子量の測定方法は、下記方法によることができる。

[0317] 重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した。測定条件は以下の通りである。

[0318] 溶媒: メチレンクロライド

カラム: Shodex K806、K805、K803G

(昭和電工株式会社製を3本接続して使用した)

カラム温度:25℃

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504(GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000(日立製作所株式会社製)

流量: 1.0ml／min

校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー株式会社製)Mw＝1000000～500までの13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0319] 本発明のポリマーYは芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上、3000以下のポリマーである。重量平均分子量500以上ではポリマーの残存モノマーが減少し好ましい。また、3000以下とすることは、厚み方向リタデーション(Rt)の低下性能を維持するために好ましい。Yaは、好ましくは芳香環を有さないアクリルまたはメタクリルモノマーである。

[0320] 本発明のポリマーYは、下記の一般式(14)で表わされる。

[0321] (Ya)k(Yb)q …(14)

さらに好ましくは、下記一般式(15)で表わされるポリマーである。

[0322] $[CH_2C(R^5)(CO_2R^6)]k(Yb)q$ …(15)

式中、R5は、HまたはCH3を表わす。R6は炭素数1～12のアルキル基またはシクロアルキル基を表わす。Ybは、Yaと共重合可能なモノマー単位を表わす。kおよびqは、モル組成比を表わす。ただしk≠0、k＋q＝100である。)

Ybは、Yaと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はない。Ybは複数であってもよい。k＋q＝100、qは好ましくは0～30である。

[0323] 芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマーYを構成するエチレン性不飽和モノマーYaはアクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i－、n－)、アクリル酸ブチル(n－、i－、s－、t－)、アクリル酸ペンチル(n－、i－、s－)、アクリル酸ヘキシル(n－、i－)、アクリル酸ヘプチル(n－、i－)、アクリル酸オクチル(n－、i－)、アクリル酸ノニル(n－、i－)、アクリル酸ミリスチル(n－、i－)、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸(2－エチルヘキシル)、アクリル酸(ε－カプロラクトン)、アクリル酸(2－ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2－ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3－ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4－ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2－ヒドロキシブチル)、メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの;不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げること

ができる。

[0324] Ybは、Yaと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等が好ましい。Ybは複数であってもよい。

[0325] ポリマーX、Yを合成するには、通常の重合では分子量のコントロールが難しく、分子量をあまり大きくしない方法でできるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。

[0326] かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt－ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の重合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、さらに特開2000－128911号または同2000－344823号公報にあるような一つのチオール基と2級の水酸基とを有する化合物、あるいは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができる。

[0327] 特に、ポリマーYは、分子中にチオール基と2級の水酸基とを有する化合物を連鎖移動剤として使用する重合方法が好ましい。この場合、ポリマーYの末端には、重合触媒および連鎖移動剤に起因する水酸基、チオエーテルを有することとなる。この末端残基により、Yとセルロースエステルとの相溶性を調整することができる。

[0328] ポリマーXおよびYの水酸基価は30～150[mgKOH／g]であることが好ましい。

（水酸基価の測定方法）

水酸基価の測定は、JIS K 0070（1992）に準ずる。この水酸基価は、試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数と定義される。具体的には試料Xg（約1g）をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬（無水酢酸20mlにピリジンを加えて400mlにしたもの）20mlを正確に加

える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95～100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水1mlを加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて0．5mol／L水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行ない、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。さらに空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。水酸基価は、つぎの式によって算出する。

[0329] 水酸基価＝{(B－C)×f×28．05／X}＋D

式中、Bは空試験に用いた0．5mol／Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、Cは滴定に用いた0．5mol／Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、fは0．5mol／L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Dは酸価、また、28．05は水酸化カリウムの1mol量56．11の1／2を表わす。

[0330] ポリマーXとポリマーYのセルロースエステルフィルム中での含有量は、下記式(i)、式(ii)を満足する範囲であることが好ましい。

[0331] ここで、ポリマーXの含有量をxg〔ポリマーXの質量％＝(ポリマーXの質量／セルロースエステルの質量)×100〕、ポリマーYの含有量をyg〔ポリマーYの質量％＝(ポリマーYの質量／セルロースエステルの質量)×100〕とすると、

式(i) 5(質量％)≦ポリマーXの質量％＋ポリマーYの質量％≦35(質量％)

式(ii) 0．05≦yg／(xg＋yg)≦0．4

なお、式(i)のポリマーXの質量％＋ポリマーYの質量％の好ましい範囲は、10～25質量％である。

(酸化防止剤、熱劣化防止剤)

酸化防止剤、熱劣化防止剤としては、通常知られているものを使用することができる。特に、ラクトン系、イオウ系、フェノール系、二重結合系、ヒンダードアミン系、リン系化合物のものを好ましく用いることができる。

[0332] ラクトン系としては、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社から、IrgafosXP40、IrgafosXP60という商品名で市販されているものを含むものが好ましい。

[0333] 上記フェノール系化合物としては、2，6－ジアルキルフェノールの構造を有するものが好ましく、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社、Irganox1076、Ir

ganox1010という商品名で市販されているものが好ましい。

[0334] 上記リン系化合物は、例えば、住友化学工業株式会社から、SumilizerGP、旭電化工業株式会社からADK STAB PEP－24G、ADK STAB PEP－36及びADK STAB 3010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社からIRGAFOS P－EPQ、エーピーアイコーポレーション株式会社からGSY－P101という商品名で市販されているものが好ましい。

[0335] 上記ヒンダードアミン系化合物は、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社から、Tinuvin144及びTinuvin770、旭電化工業株式会社からADK STAB LA－52という商品名で市販されているものが好ましい。

[0336] 上記イオウ系化合物は、例えば、住友化学工業株式会社から、Sumilizer TPL－R及びSumilizer TP－Dという商品名で市販されているものが好ましい。

[0337] 上記二重結合系化合物は、住友化学工業株式会社から、Sumilizer GM及びSumilizer GSという商品名で市販されているものが好ましい。

[0338] さらに、酸捕捉剤として米国特許第4，137，201号明細書に記載されているような、エポキシ基を有する化合物を含有させることも可能である。

[0339] これらの酸化防止剤等は、再生使用される際の工程に合わせて適宜添加する量が決められるが、一般には、フィルムの主原料である樹脂に対して、0．05～20質量％の範囲で添加される。

[0340] これらの酸化防止剤、熱劣化防止剤は、一種のみを用いるよりも数種の異なった系の化合物を併用することで相乗効果を得ることができる。例えば、ラクトン系、リン系、フェノール系および二重結合系化合物の併用は好ましい。

[0341] 本発明において、セルロースエステルフィルムは、一般的に溶液流延製膜法と呼ばれるセルロースエステル溶解液（ドープ）を、例えば、無限に移送する無端の金属ベルトまたは回転する金属ドラムの流延用支持体上に加圧ダイからドープを流延（キャスティング）し製膜する方法や溶融流延によって形成することが好ましい。

（有機溶媒）

本発明において、ドープの調製に用いられる有機溶媒としては、セルロースエステルを溶解でき、かつ、適度な沸点であることが好ましく、例えば、メチレンクロライド、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセト酢酸メチル、アセトン、テトラヒドロフラン、1，3－ジオキソラン、1，4－ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2，2，2－トリフルオロエタノール、2，2，3，3－テトラフルオロ－1－プロパノール、1，3－ジフルオロ－2－プロパノール、1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロ－2－メチル－2－プロパノール、1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロ－2－プロパノール、2，2，3，3，3－ペンタフルオロ－1－プロパノール、ニトロエタン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等を挙げることができるが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、アセト酢酸メチル等が好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）として挙げられる。

[0342] また、下記の製膜工程に示すように、溶媒蒸発工程において流延用支持体上に形成されたウェブ（ドープ膜）から溶媒を乾燥させる時に、ウェブ中の発泡を防止する観点から、用いられる有機溶媒の沸点としては、30～80℃が好ましく、例えば、上記記載の良溶媒の沸点は、メチレンクロライド（沸点40．4℃）、酢酸メチル（沸点56．32℃）、アセトン（沸点56．3℃）、酢酸エチル（沸点76．82℃）等である。

[0343] 上記の良溶媒の中でも溶解性に優れるメチレンクロライドあるいは酢酸メチルが好ましく用いられる。

[0344] 上記有機溶媒の他に、0．1～40質量％の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。特に好ましくは5～30質量％で前記アルコールが含まれることが好ましい。これらは上記記載のドープを流延用支持体に流延後、溶媒が蒸発を始めアルコールの比率が多くなるとウェブ（ドープ膜）がゲル化し、ウェブを丈夫にし流延用支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられたり、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

[0345] 炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n－プロパノール、iso－プロパノール、n－ブタノール、sec－ブタノール、tert－ブタノール等を挙げることができる。

[0346] これらの溶媒のうち、ドープの安定性がよく、沸点も比較的低く、乾燥性もよく、かつ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。好ましくは、メチレンクロライド70～95

質量%に対してエタノール5～30質量%を含む溶媒を用いることが好ましい。メチレンクロライドの代わりに酢酸メチルを用いることもできる。このとき、冷却溶解法によりドープを調製してもよい。

[0347] もしくはメチレンクロライドと酢酸メチルを併用することもでき、例えば10．1～3の質量比で併用することができる。ここに、さらに前述のアルコールを含有させることが好ましい。

（可塑剤）

セルロースエステルフィルムには、下記のような可塑剤を含有するのが好ましい。可塑剤としては、例えば、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤等を好ましく用いることができる。

[0348] リン酸エステル系可塑剤では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ－2－エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、トリエチルシトレート、トリ－n－ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ－n－ブチルシトレート、アセチルトリ－n－（2－エチルヘキシル）シトレート等を好ましく用いることができる。その他のカルボン酸エステルの例には、トリメチロールプロパントリベンゾエート、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

[0349] 多価アルコールエステル系可塑剤は、2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0350] ポリエステル系可塑剤としては、脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合ポリマーを用いることができる。脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1，4－シクロヘキシルジカルボン酸等を用いることができる。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1，3－プロピレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，4－ブチレングリコール、1，3－ブチレングリコール、1，2－ブチレングリコール等を用いることができる。これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

[0351] これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1～20質量％が好ましく、特に好ましくは、3～13質量％である。

（紫外線吸収剤）

セルロースエステルフィルムには、紫外線吸収剤も好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。

[0352] 紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0353] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば下記の紫外線吸収剤を具体例として挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0354] UV－1：2－（2′－ヒドロキシ－5′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

UV－2：2－（2′－ヒドロキシ－3′，5′－ジ－tert－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール

UV－3：2－（2′－ヒドロキシ－3′－tert－ブチル－5′－メチルフェニル）ベン

ゾトリアゾール

UV－4:2－(2′ －ヒドロキシ－3′ ，5′ －ジ－tert－ブチルフェニル)－5－クロロベンゾトリアゾール

UV－5:2－(2′ －ヒドロキシ－3′ －(3″ ，4″ ，5″ ，6″ －テトラヒドロフタルイミドメチル)－5′ －メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV－6:2，2－メチレンビス(4－(1，1，3，3－テトラメチルブチル)－6－(2H－ベンゾトリアゾール－2－イル)フェノール)

UV－7:2－(2′ －ヒドロキシ－3′ －tert－ブチル－5′ －メチルフェニル)－5－クロロベンゾトリアゾール

UV－8:2－(2H－ベンゾトリアゾール－2－イル)－6－(直鎖及び側鎖ドデシル)－4－メチルフェノール(TINUVIN171、Ciba製)

UV－9:オクチル－3－〔3－tert－ブチル－4－ヒドロキシ－5－(クロロ－2H－ベンゾトリアゾール－2－イル)フェニル〕プロピオネートと2－エチルヘキシル－3－〔3－tert－ブチル－4－ヒドロキシ－5－(5－クロロ－2H－ベンゾトリアゾール－2－イル)フェニル〕プロピオネートの混合物(TINUVIN109、Ciba製)

また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては下記の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0355] UV－10:2，4－ジヒドロキシベンゾフェノン

UV－11:2，2′ －ジヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン

UV－12:2－ヒドロキシ－4－メトキシ－5－スルホベンゾフェノン

UV－13:ビス(2－メトキシ－4－ヒドロキシ－5－ベンゾイルフェニルメタン)

上記した中で好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、透明性が高く、偏光板や液晶の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

[0356] また、特開2001－187825号公報に記載されている分配係数が9．2以上の紫外線吸収剤は、長尺フィルムの面品質を向上させ、塗布性にも優れている。特に分配係数が10．1以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

[0357] また、特開平6－148430号公報に記載の一般式(1)または一般式(2)、特願2000－156039号公報の一般式(2)、(6)、(7)記載の高分子紫外線吸収剤(または紫外線吸収性ポリマー)も好ましく用いられる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA－30M(大塚化学株式会社製)等が市販されている。

(微粒子)

また、本発明に用いられるセルロースエステルフィルムには滑り性を付与するため、以下の微粒子を用いることができる。

[0358] 微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

[0359] 微粒子の一次粒子の平均径は5～50nmが好ましく、さらに好ましいのは7～20nmである。これらは主に粒径0．05～0．3μmの2次凝集体として含有されることが好ましい。セルロースエステルフィルム中のこれらの微粒子の含有量は0．05～1質量%であることが好ましく、特に0．1～0．5質量%が好ましい。共流延法による多層構成のセルロースエステルフィルムの場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

[0360] 二酸化珪素の微粒子は、例えばアエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上日本アエロジル株式会社製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0361] 酸化ジルコニウムの微粒子は、例えばアエロジルR976、及びR811(以上、日本アエロジル株式会社製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0362] また、ポリマー微粒子も用いることができ、その例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。これらの中ではシリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上東芝シリコーン株式会社製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0363] これらの中でも、アエロジル200V、アエロジルR972Vがセルロースエステルフィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明で用いられるセルロースエステルフィルムにおいては活性エネルギー線硬化樹脂層の裏面側の動摩擦係数が1．0以下であることが好ましい。

（セルロースエステルフィルムの製造方法）

上記したセルロースエステルフィルムは溶液流延法により製造されたものであっても溶融流延法によって製造されたものであっても好ましく用いることができる。

[0364] 以下、溶液流延製膜法でのセルロースエステルフィルムの製造方法について、説明する。

[0365] セルロースエステルフィルムの製造は、セルロースエステル及び添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状もしくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸または幅保持する工程、さらに乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行なわれる。

[0366] ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量％が好ましく、さらに好ましくは、15～25質量％である。

[0367] ドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量％であり、貧溶剤が2～30質量％である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルのアシル基置換度によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを溶剤として用いる時には、セルロースエステルの酢酸エステル（アセチル基置換度2．4）、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロース

の酢酸エステル(アセチル基置換度2．8)では貧溶剤となる。

[0368] 本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

[0369] また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0．01～2質量％含有していることが好ましい。

[0370] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら撹拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤または膨潤させた後、さらに良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

[0371] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行なってもよい。加熱は外部から行なうことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

[0372] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高すぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃がさらに好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

[0373] または冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチル等の溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。

[0374] つぎに、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さすぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題がある。このため絶対濾過精度0．008mm以下の濾材が好ましく、0．001～0．008mmの濾材がより好ましく、0．003～0．006mmの濾材がさらに好ましい。

[0375] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレ

ン、テフロン(登録商標)等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

[0376] 輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にセルロースエステルフィルムを置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点(異物)のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個／cm^2以下であることが好ましい。より好ましくは100個／cm^2以下であり、さらに好ましくは50個／m^2以下であり、さらに好ましくは0～10個／cm^2以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

[0377] ドープの濾過は通常の方法で行なうことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差(差圧という)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃であることがさらに好ましい。

[0378] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることがさらに好ましい。

[0379] ここで、ドープの流延について説明する。

[0380] 流延(キャスト)工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は－50℃～溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高すぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい金属支持体温度としては0～100℃で適宜決定され、5～30℃がさらに好ましい。または、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行なわれるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱による

ウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で金属支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行なうことが好ましい。

[0381] セルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましく、さらに好ましくは20～40質量%または60～130質量%であり、特に好ましくは、20～30質量%または70～120質量%である。

[0382] また、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0383] 残留溶媒量(質量%)＝{(M－N)／N}×100

なお、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115℃で1時間の加熱後の質量である。

[0384] また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、さらに乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、さらに好ましくは0．1質量%以下であり、特に好ましくは0～0．01質量%以下である。

[0385] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式(上下に配置した多数のロールをウェブを交互に通し乾燥させる方式)やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0386] セルロースエステルフィルムを作製するためには、金属支持体より剥離した直後のウェブの残留溶剤量の多いところで搬送方向に延伸し、さらにウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向に延伸を行なうことが特に好ましい。縦方向、横方向ともに好ましい延伸倍率は1．05～1．5倍であり、さらに好ましくは1．05～1．3倍であり、1．05～1．15倍がさらに好ましい。縦方向及び横方向延伸により面積が1．1～2倍となっていることが好ましい。これは縦方向の延伸倍率×横方向の延伸倍率で求めることができる。

[0387] 剥離直後に縦方向に延伸するために、剥離張力及びその後の搬送張力によって延伸することが好ましい。例えば剥離張力を210N／m以上で剥離することが好ましく、特に好ましくは220～300N／mである。

[0388] ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行なうことができるが、簡便さの点で熱風で行なうことが好ましい。

[0389] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は30～150℃で段階的に高くしていくことが好ましく、50～140℃の範囲で行なうことが寸法安定性をよくするためさらに好ましい。

[0390] セルロースエステルフィルムの膜厚は、特に限定はされないが10～200μmが好ましく用いられる。特に10～70μmの薄膜フィルムでは平面性と硬度に優れた反射防止フィルムを得ることが困難であったが、本発明によれば、平面性と硬度に優れた薄膜の反射防止フィルムが得られ、また生産性にも優れているため、セルロースエステルフィルムの膜厚は10～70μmであることが特に好ましい。さらに好ましくは20～60μmである。最も好ましくは30～60μmである。また、共流延法によって多層構成としたセルロースエステルフィルムも好ましく用いることができる。セルロースエステルが多層構成の場合でも紫外線吸収剤と可塑剤を含有する層を有しており、それがコア層、スキン層、もしくはその両方であってもよい。

[0391] また、透明支持体の表面に算術平均粗さ(Ra)が50～1000nm未満の凹凸形状を形成する方法として、例えば、透明支持体上に型押しによって形成することが好ましい。

[0392] つぎに、溶融流延について説明する。溶融流延法では、溶媒(例えば塩化メチレン等)を用いず、加熱溶融する溶融流延による成形法は、さらに詳細には、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法等に分類できる。これらの中で、機械的強度及び表面精度等に優れるセルロースエステルフィルムを得るためには、溶融押し出し法が優れている。

セルロースエステルフィルムの市販品としては、コニカミノルタタック、製品名KC8UX2MW、KC4UX2MW、KC8UY、KC4UY、KC5UN、KC12UR、KC8UCR－3、KC8UCR－4、KC8UCR－5、KC4UEW、KC4FR－1、KC4FR－2(以上、コニカミノルタオプト株式会社製)等が挙げられる。

(防眩性フィルムの積層構成)

本発明の製造法によって形成された防眩性フィルムの防眩層上の好ましい積層構

成を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

[0393] 透明フィルム基材／防眩層／低屈折率層

透明フィルム基材／防眩層／高屈折率層／低屈折率層

透明フィルム基材／帯電防止層／防眩層／高屈折率層／低屈折率層

また、最表面の算術平均粗さ(Ra)は40～500nm未満、好ましくは60～300nmとすることが好ましい。ここでいう、算術平均粗さ(Ra)は、例えば光学干渉式表面粗さ計:RST／PLUS(WYKO社製)を用いて測定することができる。

[0394] 本発明の製造法によって形成された防眩性フィルムの防眩層の上に低屈折率層、もしくは高屈折率層と低屈折率層を設け、防眩性反射防止フィルムの反射率は、可視光領域の波長における平均値が1．5％以下であることが好ましく、最低反射率は1．5％以下で好ましく、さらには1．0％以下であることが好ましい。また、可視光の波長領域において平坦な形状の反射スペクトルを有することが好ましい。

[0395] ここで、反射率は、分光光度計により測定を行なうことができる。その際、上記のようにサンプルの測定側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行なってから、可視光領域(400～700nm)の反射光を測定する。

[0396] また、反射防止処理を施した際の反射色相は、短波長域や長波長域の反射率が高くなることから赤や青に色づくことが多いが、反射光の色味は用途によって要望が異なり、FPDテレビ等の最表面に使用する場合にはニュートラルな色調が要望される。この場合、一般に好まれる反射色相範囲は、XYZ表色系(CIE1931表色系)上で、

0．17≦x≦0．27、 0．07≦y≦0．17である。

(最表面処理)

本発明の製造法によって形成された防眩性フィルムの防眩層の表面は、洗浄法、アルカリ処理法、フレームプラズマ処理法、高周波放電プラズマ法、電子ビーム法、イオンビーム法、スパッタリング法、酸処理、コロナ処理法、大気圧プラズマ法等で処理しても良い。

(コロナ処理法)

コロナ処理とは、大気圧下、電極間に1kV以上の高電圧を印加し、放電することで

行なう処理のことであり、春日電機株式会社や株式会社トーヨー電機等で市販されている装置を用いて行なうことができる。コロナ放電処理の強度は、電極間距離、単位面積当たりの出力、ジェネレーターの周波数に依存する。コロナ処理装置の一方の電極(A電極)は、市販のものを用いることができるが、材質はアルミニウム、ステンレス等から選択ができる。もう一方はプラスチックフィルムを抱かせるための電極(B電極)であり、コロナ処理が、安定かつ均一に実施されるように、A電極に対して一定の距離に設置されるロール電極である。これも通常市販されているものを用いることができ、材質は、アルミニウム、ステンレス、及びそれらの金属でできたロールに、セラミック、シリコーン、EPTゴム、ハイパロンゴム等がライニングされているロールが好ましく用いられる。本発明に用いられるコロナ処理に用いる周波数は、20～100kHzの周波数であり、30～60kHzの周波数が好ましい。周波数が低下するとコロナ処理の均一性が劣化し、コロナ処理のムラが発生する。また、周波数が大きくなると、高出力のコロナ処理を行なう場合には、特に問題ないが、低出力のコロナ処理を実施する場合には、安定した処理を行なうことが難しくなり、結果として、処理ムラが発生する。コロナ処理の出力は、1～5w・min. ／m^2であるが、2～4w・min. ／m^2の出力が好ましい。電極とフィルムとの距離は、5～50mmであるが、好ましくは、10～35mmである。間隙が開いてくると、一定の出力を維持するためにより高電圧が必要になり、ムラが発生しやすくなる。また、間隙が狭くなりすぎると、印加する電圧が低くなりすぎ、ムラが発生しやすくなる。さらにまた、フィルムを搬送して連続処理する際に電極にフィルムが接触し傷が発生する。

(アルカリ処理法)

アルカリ処理法としては、防眩性反射防止層を塗設したフィルムをアルカリ水溶液に浸す方法であれば特に限定されない。

[0397] アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液等が使用可能であり、中でも水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

[0398] アルカリ水溶液のアルカリ濃度、例えば水酸化ナトリウム濃度は0．1～25質量%が好ましく、0．5～15質量%がより好ましい。

[0399] アルカリ処理温度は、通常10～80℃、好ましく20～60℃である。アルカリ処理時

間は、5秒～5分、好ましくは30秒～3分である。アルカリ処理後のフィルムは、酸性水で中和した後、十分に水洗いを行なうことが好ましい。

（大気圧プラズマ法）

本発明では、大気圧またはその近傍の圧力下で、対向する電極の間に周波数が50kHz～150MHzの高周波電圧を印加して放電を形成し、該放電により形成された励起ガスを、透明フィルム基材または透明フィルム基材上に防眩層を有するフィルムの表面に接触させた後に、反射防止層を塗布により形成することが好ましい。

[0400] 周波数は50kHz～27MHzであることが好ましい。対向する電極は、第1電極と第2電極とで構成され、何れか一方の電極に印加する高周波電圧の周波数が50kHz～150MHzであることが好ましい。また、第1電極に印加する高周波電圧の周波数が1～200kHzであり、かつ第2電極に印加する高周波電圧の周波数が800kHz～150MHzであることが好ましい。

[0401] 大気圧またはその近傍の圧力下で行なうプラズマ放電処理を以下、単に大気圧プラズマ法ともいう。

[0402] すなわち、透明フィルム基材または透明フィルム基材上に防眩層を有するフィルムを、大気圧またはその近傍の圧力下、第1電極と第2電極とで構成する対向電極間に、第1電極には第1の周波数ω1の電圧成分の高周波電圧を印加し、第2電極には第2の周波数ω2の電圧成分の高周波電圧を印加して放電を形成し、該放電により形成された励起ガスに該透明フィルム基材の表面を接触させた後、その上に反射防止層を形成する。

[0403] 本発明に適用できる大気圧プラズマ法としては、特開平11－133205号公報、特開2000－185362号公報、特開平11－61406号公報、特開2000－147209号公報、同2000－121804号公報等に開示されている技術を参考にすることができる。

（偏光板）

つぎに、本発明の製造方法で作製された防眩性フィルムを用いた偏光板について述べる。

[0404] 偏光板は、本発明の製造方法で作製された防眩性フィルムを用い、一般的な方法

で作製することができる。すなわち、まず本発明の製造方法で作製された防眩性フィルムの裏面側をアルカリ鹸化処理し、処理した防眩性フィルムを、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の少なくとも一方の面に、完全鹸化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。

[0405] 本発明の製造方法で作製された防眩性フィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板用保護フィルムとしては、の面内方向リタデーション(Ro)は、波長590nmで、20～70nm、また厚み方向リタデーション(Rt)は、100～400nmの位相差を有する光学補償フィルム(位相差フィルム)が好ましい。

[0406] これらの偏光板用保護フィルムは、例えば特開2002－71957号公報、特願2002－155395号公報記載の方法で作製することができる。また、さらにディスコチック液晶等の液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有する光学補償フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムを用いることが好ましい。この場合、例えば特開2003－98348号記載の方法で、光学異方性層を形成することができる。さらには面内方向リタデーション(Ro)が、波長590nmで、0～5nm、厚み方向リタデーション(Rt)が－20～＋20nmの無配向フィルムも好ましく用いられ、これらを用いるにより、平面性に優れ、安定した視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができる。

[0407] 裏面側に用いられる偏光板保護フィルムとしては、市販のセルロースエステルフィルムとして、KC8UX2MW、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC4UEW、KC8UCR－3、KC8UCR－4、KC8UCR－5、KC4FR－1、KC4FR－2(コニカミノルタオプト株式会社製)等も好ましく用いることができる。

[0408] 偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがあるが、これのみに限定されるものではない。

[0409] 偏光膜は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行なったものが用いられている。

[0410] 偏光膜の膜厚は5～30μm、好ましくは8～15μmの偏光膜が好ましく用いられる

。該偏光膜の面上に、本発明の製造方法で作製された防眩性フィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹸化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

(画像表示装置)

本発明の製造方法で作製された防眩性フィルムを用いた画像表示装置の鑑賞面側に組み込むことによって、種々の視認性に優れた画像表示装置を作製することができる。本発明の製造方法で作製された防眩性フィルム及び防眩性反射防止フィルムは、反射型、透過型、半透過型LCDまたはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型(PVA型、MVA型)、IPS型等の各種駆動方式のLCD、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、電子ペーパー等の各種表示装置に好ましく用いられる。特に画面が30型以上の大画面の画像表示装置では、色ムラや波打ちムラが少なく、長時間の鑑賞でも目が疲れないという効果がある。

実施例

[0411] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

本発明による防眩性フィルムを作製するが、まず、下記のようにして、透明なセルローストリアセテートフィルム(膜厚80μm)の平滑透明フィルム基材1を作製した。

(ドープ組成物)

セルローストリアセテート(平均酢化度61.0%)	100質量部
トリフェニルフォスフェート	8質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	2質量部
チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	1質量部
チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	1質量部
メチレンクロライド	430質量部
メタノール	90質量部

上記の材料を密閉容器に投入し、加圧下で、温度80℃に保温し撹伴しながら完全に溶解して、ドープ組成物を得た。つぎに、このドープ組成物を濾過し、冷却して温

度33℃に保ち、ステンレスバンドよりなる支持体上に均一に流延し、剥離が可能になるまで溶媒を蒸発させたところで、ステンレスバンドから剥離し、テンターで幅方向に1．1倍に延伸した後、多数のロールで搬送させながら乾燥させ、両端部に高さ10μmのナーリングを設けて巻き取り、膜厚80μm、幅1．5m、長さ3000mの透明フィルム基材1（セルローストリアセテートフィルム）を得た。

[0412] なお、フィルムの表面粗さ（Ra）は、光学干渉式表面粗さ計（RST／PLUS、WYKO社製）を用いて測定したところ、5nmであった。

[0413] つぎに、防眩層用塗布液の調製のために、各種の樹脂を合成した。

（合成例1）

水酸基を有するアクリル樹脂溶液1の調製

温度計、攪拌機、冷却管及び窒素導入管を備えた1Lの反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（PFG）を429g仕込み、攪拌下で温度120℃に昇温した。これにメタクリル酸メチル（MMA）173．0g、ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）47．0g、アクリル酸（AA）23．0g及びt－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート6．0gからなる、モノマー及び重合開始剤を含む溶液を、滴下ロートを用いて3時間かけて滴下した。滴下終了後、30分、温度120℃で攪拌下保持した後、t－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート1．0g、及びPFG12．0gからなる溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、温度120℃で、2時間攪拌して、さらに反応を継続し、不揮発分40．0％、重量平均分子量14000の水酸基を有するアクリル樹脂1を得た。得られた樹脂の水酸基価は180、酸価は40であった。

（合成例2）

エポキシ基含有アクリル樹脂溶液2の調製

温度計、攪拌機、冷却管及び窒素導入管を備えた1Lの反応容器に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）を457．6g仕込み、攪拌下で温度120℃に昇温した。これにメタクリル酸メチル（MMA）32．0g、スチレン（ST）72．0g、グリシジルメタクリレート（GMA）216．0g及びt－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート6．4gからなるモノマー及び重合開始剤を含む溶液を、滴下ロートを用いて3時間かけて滴下した。滴下終了後、30分、温度120℃で攪拌下保持した後、t－ブチル

パーオキシ－2－エチルヘキサノエート1．0g及びPFG7．4gからなる溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、温度120℃で、2時間攪拌して、さらに反応を継続し、不揮発分40．0％、重量平均分子量16600の樹エポキシ基含有アクリル樹脂溶液2を得た。得られた樹脂のエポキシ当量は211であった。

（合成例3）

カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液3の調製

温度計、攪拌機、冷却管及び窒素導入管を備えた1Lの反応容器に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）を433g仕込み、攪拌下で温度120℃に昇温した。これにスチレン（ST）155．9g、n－ブチルアクリレート（NBA）52．4g、アクリル酸91．7g及びt－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート9．0gからなるモノマー及び重合開始剤を含む溶液を、保持した後、t－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート1．5g及びPFG6．9gからなる溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、温度120℃で、2時間攪拌して、さらに反応を継続し、不揮発分40．0％、重量平均分子量10000のカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液3を得た。得られた樹脂の酸価は238であった。

（防眩層用塗布液1の調製）

下記組成物を混合撹拌し、防眩層用塗布液1を調製した。

[0414] 合成例2のエポキシ基含有アクリル樹脂溶液2　24．0質量部

合成例3のカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液3　16．0質量部

アセトン　31．0質量部

酢酸エチル　28．0質量部

酢酸メチル　3．0質量部

1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン　10．0質量部

（イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）

（防眩性フィルムの作製）

上記にて作製した平滑透明フィルム基材1の表面上に、上記調整した防眩層用塗布液1をダイコートし、温度80℃で乾燥した後、0．25J／cm^2の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が8．0μmになるように防眩層を形成した。これによっ

て層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、防眩性フィルムの表面粗さを、光学干渉式表面粗さ計(RST／PLUS、WYKO社製)を用いて測定したところ、180nmであった。このフィルムを防眩性フィルム1とした。

実施例2

(防眩層用塗布液2の調製)

下記組成物を混合撹拌し、防眩層用塗布液2を調製した。

[0415] メチルブチル化メラミン樹脂(分子量700) 11.5質量部

合成例1の水酸基を有するアクリル樹脂溶液1 23.5質量部

アセトン 31.0質量部

酢酸エチル 28.0質量部

酢酸メチル 3.0質量部

1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン 10.0質量部

(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液2を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、190nmであった。このフィルムを防眩性フィルム2とした。

実施例3

(防眩層用塗布液3の調整)

下記組成物を混合撹拌し、防眩層用塗布液3を調製した。

[0416] ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 100.0質量部

(DPHA、日本化薬製、活性エネルギー線硬化樹脂)

反応性シリコーン樹脂(FM－DA21、チッソ社製) 10.0質量部

アセトン 31.0質量部

酢酸エチル 28.0質量部

酢酸メチル 3.0質量部

1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン 10.0質量部

（イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）

（防眩性フィルムの作製）

防眩層用塗布液3を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ（Ra）を測定したところ、170nmであった。このフィルムを防眩性フィルム3とした。

実施例4

（防眩層用塗布液4の調整）

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂（FM－DA21、チッソ社製）を、反応性シリコーン樹脂（X－22－161B、信越化学工業製）に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液4を調製した。

（防眩性フィルムの作製）

防眩層用塗布液4を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ（Ra）を測定したところ、175nmであった。このフィルムを防眩性フィルム4とした。

実施例5

（防眩層用塗布液5の調整）

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂（FM－DA21、チッソ社製）を、反応性シリコーン樹脂（KF－861、信越化学工業製）に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液5を調製した。

（防眩性フィルムの作製）

防眩層用塗布液5を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ（Ra）を測定したところ、175nmであった。このフィルムを防眩性フィルム5とした。

実施例6

（防眩層用塗布液6の調整）

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂(FM－DA21、チッソ社製)を、反応性シリコーン樹脂(X－22－163A、信越化学工業製)に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液5を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液6を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、175nmであった。このフィルムを防眩性フィルム6とした。

実施例7

(防眩層用塗布液7の調整)

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂(FM－DA21、チッソ社製)を、ジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂(FZ－2207、東レ・ダウコーニング社製)に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液7を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液7を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、185nmであった。このフィルムを防眩性フィルム7とした。

実施例8

(防眩層用塗布液の調整)

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂(FM－DA21、チッソ社製)を、ジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂(FZ－2203、東レ・ダウコーニング社製)に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液7を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液7を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例

1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、185nmであった。このフィルムを防眩性フィルム8とした。

比較例1

(防眩層用塗布液9の調整)

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂(FM－DA21、チッソ社製)を、非反応性のポリエーテル変性シリコーン樹脂(BYK－333、ビックケミー製)に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液9を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液9を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。防眩層の表面は、平滑であった。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、6nmであった。このフィルムを防眩性フィルム9とした。

比較例2

(防眩層用塗布液10の調整)

実施例3の防眩層用塗布液3の反応性シリコーン樹脂(FM－DA21、チッソ社製)を、非反応性のポリエーテル変性シリコーン樹脂(KF－354L、信越化学工業製)に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液10を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液10を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。防眩層の表面は、平滑であった。なお、実施例1の場合と同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、6nmであった。このフィルムを防眩性フィルム10とした。

比較例3

(防眩層用塗布液11の調整)

実施例1の合成例2のエポキシ基含有アクリル樹脂溶液2を、非反応性のポリエーテル変性シリコーン樹脂(KF－354L、信越化学工業製)に変更した以外は、実施例1の場合と同様にして、防眩層用塗布液11を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液11を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。防眩層の表面は、平滑であった。なお、実施例1の場合と同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、6nmであった。このフィルムを防眩性フィルム11とした。

比較例4

(防眩層用塗布液12の調整)

実施例1の合成例2のエポキシ基含有アクリル樹脂溶液2を、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬製)に変更した以外は、実施例3の場合と同様にして、防眩層用塗布液12を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液12を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。防眩層の表面は、平滑であった。なお、実施例1の場合と同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、5nmであった。このフィルムを防眩性フィルム12とした。

比較例5

(防眩層用塗布液の13調整)

実施例2のメチルブチル化メラミン樹脂(分子量700)を、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬製)に変更した以外は、実施例2の場合と同様にして、防眩層用塗布液13を調製した。

(防眩性フィルムの作製)

防眩層用塗布液13を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。防眩層の表面は、平滑であった。なお、実施例1の場合と同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、7nmであった。このフィルムを防眩性フィルム13とした。

(防眩性フィルムの評価)

上記実施例1～8、及び比較例1～5で作製した防眩性フィルムについて、以下の光学特性に関する評価を行なった。

(ヘイズ)

実施例1～8、及び比較例1～5で作製した各防眩性フィルムについて、ヘイズ値を測定した。測定方法は、JIS K 7105－1981に準じて行ない、「日本電色工業株式会社製:濁度計、機種名:NDH2000」を用いて、各防眩性フィルムの表面凹凸構造の面が光源を向くようにして測定した。ヘイズが3%以下では、防弦性が得られず、70%以上では、液晶表示パネルのモニター上に、防眩性フィルムを貼り付けた際、画像の十分な視認性(見やすさ)が得られない。

(写り込み:防眩性、鮮鋭性)

実施例1～8、及び比較例1～5で作製した各防眩性フィルムを、液晶表示パネルのモニター上に、基材レス両面テープで貼り付け、評価者30人で画像の写り込み及び鮮鋭性の官能評価を行ない、その平均点を求めた。10点が最も良好で、写り込みが少ない、あるいは鮮鋭性が高い。1点が最も劣る。7点以上が許容レベルである。

(透過写像性)

実施例1～8、及び比較例1～5で作製した各防眩性フィルムについて、透過写像性を測定した。測定装置として、スガ試験機株式会社の写像性測定器ICM－IDPを用い、櫛幅2．5mmにおける透過写像性を測定した。透過写像性75%以上が、許容レベルである。

[0417] 上記の評価結果を、下記の表1にまとめて示した。

[0418] [表1]

	表面粗さ(nm)	ヘイズ(%)	写り込み(防眩性)	鮮鋭性	透過写像性(%)
実施例1	180	32	7	7	80
実施例2	190	32	7	7	81
実施例3	170	35	10	10	87
実施例4	175	35	10	9	86
実施例5	175	34	9	9	87
実施例6	175	36	10	9	86
実施例7	165	35	9	10	86
実施例8	165	35	10	10	87
比較例1	6	0．5	1	6	86
比較例2	6	0．5	1	6	86
比較例3	6	0．4	1	6	86
比較例4	5	0．4	1	6	87
比較例5	5	0．4	1	6	86

[0419] 上記表1の結果から明らかなように、本発明の実施例1～8の防眩性フィルムでは、硬化手段により表面形状が防眩性を示す凹凸形状に変化する樹脂を含有することで、優れた防弦性を示すことが判る。また特に、本発明の実施例の中でも活性エネルギー線硬化樹脂と反応性シリコーン樹脂との構成(実施例3～6)、及び活性エネルギー線硬化樹脂とジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂を組み合わせた構成(実施例7と8)は、特に優れた防弦性、鮮鋭性、及び透過写像性を示すことが判る。

[0420] これに対し、比較例1～5で作製した各防眩性フィルムでは、鮮鋭性や透過写像性がやや良好なものの、表面粗さ(Ra)や、ヘイズが低いため、クリアーであり、防眩性を有していなかった。

実施例9－1～9－10

実施例3の防眩層用塗布液において、活性エネルギー線硬化樹脂(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、商品名DPHA、日本化薬製)100．0質量部に対する反応性シリコーン樹脂(商品名FM－DA21、チッソ社製)の添加量を、下記の表2に記載のように、変化させた以外は、実施例3の場合と同様にして防眩層用塗布液を調整した。これらの防眩層用塗布液を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様にして、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定し、得られた結果を下記の表2に示した。また、実施例9－1～9－10の各防弦性フィルムについて、上記実施例1～8の光学特性に関する評価を行なうとともに、実施例3及び実施例9－1～9－10の各防弦性フィルムについて、フィルムのギラツキを、下記のようにして評価を行なった。

[0421] 実施例3及び実施例9－1～9－10の各防眩性フィルムに、ルーバーを有する蛍光灯の拡散光を映し、防眩性フィルム表面のギラツキ感を、以下に示す基準に則り、目視評価した。得られた結果を、下記の表2にまとめて示した。

(ギラツキの評価ランク)

5:ギラツキが全く認められない

4:ほとんどギラツキが認められない

3:わずかにギラツキが認められる

2:弱いギラツキが認められる

1:明らかに、ギラツキが認められる

なお、レベル3以上が、許容レベルである。

[0422] [表2]

	含有質量比率	表面粗さ（nm）	ヘイズ（%）	写り込み（防眩性）	鮮鋭性	透過写像性（%）	ギラツキ
実施例9－1	100：0．5	65	12	7	9	82	3
実施例9－2	100：0．8	70	15	7	9	82	3
実施例9－3	100：1．0	100	30	9	9	86	4
実施例9－4	100：3．0	165	33	9	9	86	4
実施例9－5	100：5．0	165	34	10	10	87	5
実施例3	100：10．0	185	35	10	10	86	5
実施例9－6	100：20．0	185	36	10	10	86	5
実施例9－7	100：25．0	190	35	10	10	87	5
実施例9－8	100：30．0	200	38	10	10	87	5
実施例9－9	100：35．0	260	45	7	7	86	5
実施例9－10	100：40．0	270	50	7	7	86	5

[0423] 上記表2の結果から明らかなように、本発明による防眩性フィルムにおいて、活性エネルギー線硬化樹脂と反応性シリコーン樹脂重合樹脂との含有質量比率が、100．0:1．0～100．0:30．0の範囲では、防眩性フィルムは、防眩性、鮮鋭性、透過写像性の光学特性に優れていた。特に、活性エネルギー線硬化樹脂と反応性シリコーン樹脂重合樹脂との含有質量比率が100．0:5．0～100．0:30．0の範囲では、防眩性フィルムは、全ての光学特性について優れた性能を発揮するものであった。

実施例10－1～10－10

実施例8の防眩層用塗布液において、活性エネルギー線硬化樹脂（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、商品名DPHA、日本化薬製）100．0質量部に対するジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂（FZ－2203、東レ・ダウコーニング社製）の添加量を、下記の表3に記載のように、変化させた以外は、実施例8の場合と同様にして防眩層用塗布液を調整した。これらの防眩層用塗布液を用いた以外は、実施例1の場合と同様にして、樹脂を硬化させて防眩層を形成した。層表面に凹凸形状を有する防眩層が得られた。なお、実施例1の場合同様に

して、防眩層の表面粗さ(Ra)を測定し、得られた結果を下記の表2に示した。また、実施例10－1～10－10の各防弦性フィルムについて、上記実施例1～8の光学特性に関する評価を行なうとともに、実施例8及び実施例10－1～10－10の各防弦性フィルムについて、フィルムのギラツキを、下記のようにして評価を行なった。

[0424] [表3]

	含有質量比率	表面粗さ(nm)	ヘイズ(%)	写り込み(防眩性)	鮮鋭性	透過写像性(%)	ギラツキ
実施例10－1	100：0．5	65	14	7	9	82	3
実施例10－2	100：0．8	70	16	7	9	82	3
実施例10－3	100：1．0	100	31	9	9	87	4
実施例10－4	100：3．0	170	33	9	9	86	4
実施例10－5	100：5．0	170	34	10	10	87	5
実施例8	100：10．0	185	35	10	10	86	5
実施例10－6	100：20．0	185	36	10	10	86	5
実施例10－7	100：25．0	190	35	10	10	87	5
実施例10－8	100：30．0	205	38	10	10	86	5
実施例10－9	100：35．0	265	45	7	7	86	5
実施例10－10	100：40．0	265	50	7	7	86	5

[0425] 上記表3の結果から明らかなように、本発明による防眩性フィルムにおいて、活性エネルギー線硬化樹脂とジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂との含有質量比率が、100．0:1．0～100．0:30．0の範囲では、防眩性フィルムは、防眩性、鮮鋭性、透過写像性の光学特性に優れていた。特に、活性エネルギー線硬化樹脂とジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブロック共重合樹脂との含有質量比率が100．0:5．0～100．0:30．0の範囲では、防眩性フィルムは、全ての光学特性について優れた性能を発揮するものであった。

実施例11～18、及び比較例6～10

(偏光膜の作製)

本発明による実施例1～8の防眩性フィルム、及び比較例1～5で作製した防眩性フィルムを用いて、液晶表示パネルを作製するにあたり、まず、偏光膜を作製した。すなわち、厚さ、120μmのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度110℃、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0．075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、ついで、ヨウ化カリウム6g、ホウ酸7．5g、水100gからなる温度6

8℃の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し、偏光膜を得た。

(偏光板の作製)

工程1:本発明による実施例1～8の防眩性フィルム、及び比較例1～5で作製した各防眩性フィルムを、温度50℃の2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に60秒間浸漬し、ついで水洗し乾燥して、偏光膜と貼合する側の表面を鹸化した各防眩性フィルムを得た。他方、偏光板保護フィルムとして市販のセルロースエステルフィルムを、同様に、偏光膜と貼合する側の表面を鹸化した。

[0426] 工程2:偏光膜を、固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬した。

[0427] 工程3:工程2で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、この偏光膜の上に、工程1で処理した市販のセルロースエステルフィルムと、及び防眩層が外側になるように工程1で処理した本発明による実施例1～8の防眩性フィルム、及び比較例1～5で作製した各防眩性フィルムとを、この順で積層して、配置した。

[0428] 工程4:工程3で積層した偏光膜フィルムの積層物を、圧力20～30N/cm^2、及び搬送スピード約2m/分で、貼合した。

[0429] 工程5:温度80℃の乾燥機中に、工程4で作製した偏光膜フィルムと防眩フィルムと市販のセルロースエステルフィルムとの貼合物を、2分間乾燥し、偏光板を作製した。

(液晶表示パネルの作製)

ついで、市販の液晶表示パネル(NEC製 カラー液晶ディスプレイ、MultiSync、LCD1525J:型名、LA－1529HM)の最表面の偏光板を注意深く剥離し、ここに、本発明による実施例1～8の防眩性フィルム、及び比較例1～5で作製した各防眩性フィルムを用いた偏光板を貼り合わせて、実施例11～18、及び比較例6～10の液晶表示パネルを作製し、その性能を下記のようにして、評価した。

(写り込み:防眩性)

上記のようにして得られた実施例11～18、及び比較例6～10の液晶パネルを、床から80cmの高さの机上に配置し、床から3mの高さの天井部に昼色光直管蛍光灯(FLR40S・D/M－X、松下電器産業株式会社製)40W×2本を1セットとして、1．5m間隔で10セット配置した。この場合、評価者が液晶パネル表示面正面にいるとき

に、評価者の頭上より後方に向けて天井部に蛍光灯がくるように配置した。液晶パネルは机に対する垂直方向から25° 傾けて蛍光灯が写り込むようにし、画面の見易さを下記のランクにわけて、評価した。得られた結果を、下記の表4に示した。

[0430] 写り込み:防眩性の評価ランク

4:最も近い蛍光灯の写り込みが気にならず、フォントの大きさ8以下の文字もはっきりと読める

3:近くの蛍光灯の写り込みはやや気になるが、遠くは気にならず、フォントの大きさ8以下の文字もなんとかと読める

2:遠くの蛍光灯の写り込みも気になり、フォントの大きさ8以下の文字を読むのは困難である

1:蛍光灯の写り込みがかなり気になり、写り込みの部分はフォントの大きさ8以下の文字を読むことはできない

(鮮明性)

実施例11～18、及び比較例6～10の各液晶パネルに、動画表示をした時の像の鮮明性を目視にて下記基準で評価した。得られた結果を、下記の表4に示した。

[0431] 鮮明性評価ランク

4:速く動いている像も鮮明に見える

3:速く動いている像がやや不鮮明に見える時がある

2:動かない像は鮮明だが動く像は不鮮明である

1:動く像、動かない像は共に不鮮明である

(ギラツキ)

上記作製した実施例11～18、及び比較例6～10の各液晶パネルに、ルーバーを有する蛍光灯の拡散光を映し、表面のギラツキ感を以下に示す基準に則り、目視評価した。得られた結果を下記の表4に示した。

[0432] ギラツキ評価ランク

4:ギラツキが全く認められない

3:ほとんどギラツキが認められない

2:わずかにギラツキが認められる

1:明らかに、ギラツキが認められる

[0433] [表4]

	防眩性	鮮明性	ギラツキ
実施例１１	4	3	4
実施例１２	4	3	4
実施例１３	4	4	4
実施例１４	4	4	4
実施例１５	4	4	4
実施例１６	4	4	4
実施例１７	4	4	4
実施例１８	4	4	4
比較例６	1	3	1
比較例７	1	3	2
比較例８	1	3	1
比較例９	1	3	2
比較例１０	1	3	1

[0434] 上記表4の結果から明らかなように、本発明の実施例11～18で作製した液晶パネルによれば、比較例6～10の液晶パネルに比べて、優れた視認性(防眩性、鮮明性、ギラツキ)を有していることが分かる。

請求の範囲

[1] 透明フィルム基材上に防眩層用塗布液を塗布し、これの塗膜を硬化させて、防眩性フィルムを製造する防眩性フィルムの製造方法において、防眩層用塗布液は少なくとも第1及び第2の硬化性樹脂原料を含み、これら第1及び第2の硬化性樹脂原料は、溶媒中に溶解した溶液状態では、透明フィルム基材の表面上に平滑に塗布することができ、防眩層用塗布液の塗布後、硬化手段によってこれらの硬化性樹脂原料を硬化反応させることにより、透明フィルム基材の表面上に、硬化樹脂によって防眩性を示す凹凸形状が付与された防眩層を形成することを特徴とする、防眩性フィルムの製造方法。

[2] 前記第1の硬化性樹脂原料と前記第2の硬化性樹脂原料とは異なる官能基を有し、前記硬化反応によって、前記第1の硬化性樹脂原料の官能基と前記第2の硬化性樹脂原料の官能基とが架橋することを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[3] 前記第1の硬化性樹脂原料が水酸基を有する樹脂であり、前記第2の硬化性樹脂原料がメラミン樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[4] 前記第1の硬化性樹脂原料がエポキシ基を有する樹脂であり、前記第2の硬化性樹脂原料がカルボキシル基を有する樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[5] 前記第1の硬化性樹脂原料の表面張力と前記第2の硬化性樹脂原料の表面張力との差が、1．8dyne／cm以上、30．0dyne／cm以下であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[6] 前記第1の硬化性樹脂原料が活性エネルギー線硬化樹脂であり、前記第2の硬化性樹脂原料が前記第1の硬化性樹脂原料に対して非相溶性の樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[7] 前記第2の硬化性樹脂原料が、反応性シリコーン樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[8] 前記第2の硬化性樹脂原料が、ジメチルポリシロキサン・ポリアルキレンオキサイドブ

ロック共重合樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[9] 前記第1の硬化性樹脂原料と前記第2の硬化性樹脂原料との含有質量比率が、100.0:1.0～100.0:30.0であることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[10] 前記第1の硬化性樹脂原料と前記第2の硬化性樹脂原料との含有質量比率が、100.0:5.0～100.0:30.0であることを特徴とする、請求の範囲第9項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[11] 透明フィルム基材が、セルロースエステルフィルムであることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第10項の何れか1項に記載の防眩性フィルムの製造方法。

[12] 請求の範囲第1項乃至第11項の何れか1項に記載の防眩性フィルムの製造方法を用いて作製されたことを特徴とする、防眩性フィルム。

[13] 請求の範囲第12項に記載の防眩性フィルムを一方の面に用いたことを特徴とする、偏光板。

[14] 請求の範囲第12項に記載の防眩性フィルムを用いたことを特徴とする、表示装置。

[15] 請求の範囲第13項に記載の偏光板を用いたことを特徴とする、表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/054374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/02(2006.01)i, *G02B5/30*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/02, G02B5/30, G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-3647 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 January, 2006 (05.01.06), Claims; Par. Nos. [0028], [0029], [0047], [0054] (Family: none)	1-6,9-15
Y	JP 2006-116533 A (Nitto Denko Corp.), 11 May, 2006 (11.05.06), Par. Nos. [0031], [0055], [0056] & WO 2006/035649 A1	1-6,9-15
A	JP 2002-296407 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	1-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 June, 2008 (12.06.08)	24 June, 2008 (24.06.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５４３７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/02(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/02, G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2006-3647 A（日本ペイント株式会社）2006.01.05, 特許請求の範囲、段落［００２８］［００２９］［００４７］［００５４］（ファミリーなし）	１－６，９－１５
Y	JP 2006-116533 A（日東電工株式会社）2006.05.11, 段落［００３１］［００５５］［００５６］ & WO 2006/035649 A1	１－６，９－１５
A	JP 2002-296407 A（日立化成工業株式会社）2002.10.09, 特許請求の範囲、段落［０００９］（ファミリーなし）	１－１５

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １２．０６．２００８	国際調査報告の発送日 ２４．０６．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９２２５ 藤岡　善行 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１