

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4828191号
(P4828191)

(45) 発行日 平成23年11月30日 (2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日 (2011.9.22)

(51) Int. Cl.

F I

B05D 1/26 (2006.01)

B05D 1/26 Z

B05D 7/04 (2006.01)

B05D 7/04

B05C 5/02 (2006.01)

B05C 5/02

G02B 1/11 (2006.01)

G02B 1/10 A

G02B 1/10 (2006.01)

G02B 1/10 Z

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2005-270877 (P2005-270877)
 (22) 出願日 平成17年9月16日 (2005.9.16)
 (65) 公開番号 特開2007-75798 (P2007-75798A)
 (43) 公開日 平成19年3月29日 (2007.3.29)
 審査請求日 平成20年2月13日 (2008.2.13)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100083116
 弁理士 松浦 憲三
 (72) 発明者 小堂 厚司
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 長谷川 陽一
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 能條 和彦
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バックアップローラに支持されて連続走行する支持体上に、スロットダイを使用して、
ビードの前記支持体走行方向上流側を減圧しながら、粘度が $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下の塗
布液を、湿潤状態での膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ 以下に塗布する塗布方法において、

前記スロットダイの、前記支持体走行方向上流側の先端リップの前記支持体走行方向ラ
ンド長さが $2.0 \mu\text{m}$ 以上、かつ、 $100 \mu\text{m}$ 未満とし、

前記支持体走行方向上流側の先端リップ前壁面とスロットとのなす角度を 45 度以下と
し、

前記支持体走行方向上流側のフロントエッジ面の表面粗さを前記スロットの表面粗さよ
り小さくして、フロントエッジ面の塗布液に対する接触角を前記スロットの塗布液に対す
る接触角より 5 度以上大きくすることを特徴とする塗布方法。

【請求項 2】

前記スロットダイの前記支持体走行方向上流側のフロントエッジ面の後端エッジ部と、
 支持体走行方向下流側バックエッジ面の先端エッジ部と、に段差を設けたオーバーバイト
 形状とすることを特徴とする請求項 1 に記載の塗布方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の塗布方法を用いて塗布層を形成することを特徴とする光学フ
 イルムの製造方法。

【請求項 4】

10

20

請求項 1 または 2 に記載の塗布方法を用いて反射防止機能を備える塗布層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 5】

バックアップローラに支持されて連続走行する支持体上に、スロットダイを使用して、ビードの前記支持体走行方向上流側を減圧しながら、粘度が $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下の塗布液を、湿潤状態での膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ 以下に塗布する塗布装置において、

前記スロットダイの、前記支持体走行方向上流側の先端リップの前記支持体走行方向ランド長さが $20 \mu\text{m}$ 以上、かつ、 $100 \mu\text{m}$ 未満であり、

前記支持体走行方向上流側の先端リップ前壁面とスロットとのなす角度が 45 度以下であり、

前記支持体走行方向上流側のフロントエッジ面の表面粗さが、前記スロットの表面粗さより小さく、

前記フロントエッジ面の塗布液に対する接触角が、前記スロットの塗布液に対する接触角より 5 度以上大きくなっていることを特徴とする塗布装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法に係り、特に、ガイドローラなどの走行案内手段により支持されて連続走行する可撓性の支持体上に良好な品質の塗布層を形成するのに好適に使用される塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、帯状の可撓性支持体（以下、「ウェブ」という）の表面に所望の厚さの塗布膜（塗布層）を塗布する塗布装置として、バーコータ、リバースロールコータ、グラビアロールコータ、エクストルージョンコータなどのコータ（塗布装置）が知られている。この中でもスロットダイコータは、他の方式のコータと比較して、高速で薄層の塗布が可能であることから多用されている。

【0003】

このエクストルージョンコータに代表されるスロットダイコータでは、ウェブとスロットダイとの間にビードを架設することにより塗布液の塗布を行うが、いわゆる段ムラなどの塗布不良を防いで塗布液をウェブに対して均一に塗布するためには、ビードの形状を安定させることが重要である。すなわち、ビードの位置が変動すると、塗布液の塗布量変動してしまい、ウェブ上の塗布膜に段ムラなどの面状不良がもたらされることとなる。特に塗布膜の湿潤時の膜厚が $1.5 \mu\text{m}$ 以下となるような低塗布量時には、ビードの保持性が弱まり、塗布膜に段ムラなどの面状不良を発生させやすい。

【0004】

このような事情を背景に、たとえば特許文献 1 では、エクストルージョンコータにおいて、ダイの上流側リップに切欠を設けるとともに、テーパ面の角度を規定して、膜厚の均一化を図っている。特許文献 2 では、エクストルージョンコータにおいて、ダイの上流側リップの端部を屈曲させるとともに、下ランド長を規定して、微細なスジやムラの抑制を図っている。

【0005】

特許文献 3 では、スロットダイコータにおいて、ダイのリップ傾斜面の接触角を大きくすることにより、段ムラの抑制を図っている。特許文献 4 では、エクストルージョンコータにおいて、ダイの上流側リップ長を $0.1 \sim 1 \text{mm}$ に規定して、塗布ムラの抑制を図っている。

【特許文献 1】特開平 9 - 1027 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 164788 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 50025 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2000-153205号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記のような従来の技術においても、解決しきれていない問題点があった。

【0007】

すなわち、特許文献1において、リップの形態を規定してはいるが、低粘度かつ低表面張力の塗布液では、塗布液の濡れ広がりの影響が大きく、ビードの形状を安定させるには不十分である。特許文献2は、最上流側でビードを安定させるには適しているが、ダイのランド長が長い

10

ため塗布液が濡れ広がりやすく、また、減圧チャンバの圧力変動の影響により、簡単にビードの位置がずれてしまうという問題がある。

【0008】

特許文献3において、ダイのランド長が長い

20

ため塗布液が濡れ広がりやすく、また、ダイのリップ傾斜面の接触角を大きくするだけでは、ビードの位置を安定させるのに不十分である。特許文献4は、塗布速度が遅く、また、減圧チャンバを使用した場合、塗布液の濡れ広がりの影響が大きくなり、ビードの形状を安定させるには不十分である。

【0009】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、ウェブとスロットダイとの間のビードの形状を安定させることにより、段ムラを抑制し、良質な塗布層を形成できる塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、前記目的を達成するために、バックアップローラに支持されて連続走行する支持体上に、スロットダイを使用して塗布液を塗布する塗布方法において、前記スロットダイの、前記支持体走行方向上流側の先端リップの前記支持体走行方向ランド長さを20～100μmとし、かつ、前記支持体走行方向上流側の先端リップ前壁面とスロットとのなす角度を45度以下とすることを特徴とする塗布方法を提供する。

30

【0011】

このために、本発明は、バックアップローラに支持されて連続走行する支持体上に、スロットダイを使用して塗布液を塗布する塗布装置において、前記スロットダイの、前記支持体走行方向上流側の先端リップの前記支持体走行方向ランド長さが20～100μmであり、かつ、前記支持体走行方向上流側の先端リップ前壁面とスロットとのなす角度が45度以下となっていることを特徴とする塗布装置を提供する。

40

【0012】

本発明によれば、スロットダイの上流側先端リップのランド長さが20～100μmであり、かつ、上流側先端リップ前壁面とスロットとのなす角度が45度以下となっているので、ウェブとスロットダイとの間のビードの形状を安定させることができ、これにより段ムラを抑制することができる。このスロットダイの構成とビード形状との関係の詳細については、後述する。

【0013】

本発明において、前記支持体走行方向上流側の先端リップの塗布液に対する接触角を前記スロットの塗布液に対する接触角より5度以上大きくすることが好ましい。このように、上流側先端リップの塗布液に対する接触角をスロットの塗布液に対する接触角より5度以上大きくすることにより、ビードの形状を一層安定させることができる。

【0014】

また、本発明において、塗布液の粘度を $15 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下とすることが好ましい。また、本発明において、塗布液の湿潤状態での膜厚を15μm以下に形成することが好ましい。このように、低粘度かつ薄層の塗布において本発明の効果がより発揮できる

50

。

【発明の効果】

【0015】

以上説明したように、本発明によれば、ウェブとスロットダイとの間のビードの形状を安定させることができ、これにより段ムラを抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、添付図面に基づいて、本発明の実施態様について説明する。図1は、本発明に係る塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法が適用される光学フィルムの製造ライン10の全体構成を説明する構成図である。

10

【0017】

光学フィルムの製造ライン10は、図1に示されるように、送り出し機66から予めポリマー層が形成された透明支持体であるウェブWが送り出されるようになっている。ウェブWはガイドローラ68によってガイドされて除塵機74に送りこまれるようになっている。除塵機74は、ウェブWの表面に付着した塵を取り除くことができるようになっている。

【0018】

除塵機74の下流には、塗布手段であるエクストルージョン方式の塗布装置の塗布ヘッド12が設けられており、塗布液がバックアップローラ11に巻き掛けられたウェブWに塗布できるようになっている。塗布ヘッド12の詳細については後述する。

20

【0019】

塗布ヘッド12の下流には、乾燥ゾーン76、加熱ゾーン78が順次設けられており、ウェブW上に液晶層が形成できるようになっている。更に、この下流には塗布膜の硬化装置である紫外線照射装置80が設けられており、紫外線照射により、液晶を架橋させ、所望のポリマーを形成できるようになっている。そして、この下流に設けられた巻取り機82により、ポリマーが形成されたウェブWが巻き取られるようになっている。

【0020】

なお、光学フィルムの製造ライン10の略全般に亘って、ウェブWを巻き掛けて支持し、ウェブWの搬送を可能ならしめるべくガイドローラ68、68...が設けられている。このガイドローラ68は、回動自在となっているローラ部材であり、ウェブWの幅と略同一の長さ（本例では、ウェブWの幅より若干長い）を有する。

30

【0021】

上述したエクストルージョン方式の塗布装置（塗布ヘッド12）は、特に薄層塗布に有効であるので、たとえば、ウェット塗布量が 15 m l / m^2 以下（塗布時の湿潤状態での膜厚が $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下）の超薄層塗布を行う光学フィルムの製造ラインに好適に適用できる。

【0022】

本実施の形態において、塗布ヘッド12は、クリーンルーム等の清浄な雰囲気には設置するとよい。その際、清浄度はクラス1000以下が好ましく、クラス100以下がより好ましく、クラス10以下が更に好ましい。

40

【0023】

図2は、塗布ヘッド12の一部を切断して示す斜視図であり、図3は、塗布ヘッド12の先端部分とウェブWとの位置関係を示す概略断面図である。塗布ヘッド12は、バックアップローラ11に支持されて連続走行するウェブWに対して、スロット20から塗布液Fをビードにして塗布することにより、ウェブW上に塗布膜を形成するものである。

【0024】

図2及び図3に示されるように、塗布ヘッド12には、塗布液を供給できるような下記の液供給系が設けられている。すなわち、塗布ヘッド12の本体16には、長手方向（ウェブWの幅方向）に延びた液溜め部18と、液溜め部18と連通するとともに、長手方向（ウェブWの幅方向）においてウェブWと対向し、開口部より塗布液を塗出するスロット

50

20と、液溜め部18へ塗布液を供給する液供給口22と、液溜め部18から塗布液を引き抜く液排出口24と、を備えている。

【0025】

液溜め部18は、「ポケット」又は「マニホールド」とも称され、その断面が略円形をなし、図2に示されるように、ウェブWの幅方向に略同一の断面形状をもって延長された液溜め機能を有する空洞部である。その有効長さは、通常、塗布幅と同等又は若干長く設定される。液溜め部18の貫通した両端開口部は、図2に示されるように、本体16の両端部に取付けられる閉鎖板26、28により閉止されている。なお、既述の液供給口22は閉鎖板26に、液排出口24は閉鎖板28にそれぞれ設けられている。

【0026】

スロット20（「スリット」とも称される）は、液溜め部18からウェブWに向け、通常、0.01～0.5mmの開口幅をもって塗布ヘッド12の本体16内部を貫通し、かつ液溜め部18と同じようにウェブWの幅方向に延長された比較的狭隘な流路であり、ウェブWの幅方向の開口長さは塗布幅と略同等に設定される。

【0027】

なお、スロット20の、液溜め部18との境界部から開口部までの距離（ウェブWに向けた流路の長さ）は、スロット20のウェブWの幅方向の開口長さ、塗布液の液組成、物性、供給流量、供給液圧、等の諸条件を考慮して適宜設定し得る。すなわち、塗布液がウェブWの幅方向に均一な流量と液圧分布をもって層流状にスロット20から供給できればよい。たとえば、スロット20のウェブWの幅方向の開口長さが1000～1200mm程度の場合には30～80mmの範囲が好ましく採用できる。

【0028】

次に、塗布ヘッド12の先端部分について、図3を参照しながら説明する。スロット20は、塗布ヘッド12の本体16（図2参照）のフロントエッジ30とバックエッジ32とにより形成される。塗布ヘッド12の本体16の上面（ウェブWと対向する面）には、上流側より、フロントエッジ面30a（先端リップ）、バックエッジ面32a（後端リップ）がそれぞれ形成されている。

【0029】

図3に示されるように、フロントエッジ面30aは及びバックエッジ面32aは、断面が略直線状に形成されている。このフロントエッジ面30a（先端リップ）のランド（平坦部）長さは、20～100μmと短く形成され、バックエッジ面32a（後端リップ）のランド長さもほぼ同程度に形成されている。

【0030】

フロントエッジ面30a（先端リップ）の先端より所定の角度をなして先端リップ前壁面30bが形成されており、バックエッジ面32a（後端リップ）の後端より所定の角度（図では約90度）をなして後端リップ後壁面32bが形成されている。この先端リップ前壁面30bとスロット20とがなす角度は、45度以下とすることが求められる。先端リップ前壁面30bとスロット20とがなす角度が45度超の場合には、ビードの形状が安定しないからである。

【0031】

従来より、エクストルージョン方式の塗布装置（塗布ヘッド12）を使用した塗布における段ムラの発生原因の一つとして、塗布ヘッド12のフロントエッジ面30a（先端リップ）における上流側メニスカスが振動することが挙げられている。図4（A）は、この状態を示す塗布ヘッド12の先端部分の拡大図である。

【0032】

図4（A）において、従来は、上流側メニスカスの振動を抑制する対策として、図5により後述するような減圧チャンバー40を使用して減圧を行い、図の破線の円内に示されるフロントエッジ面30a（先端リップ）の最上流側の端部（フロントエッジ面30aと先端リップ前壁面30bとがなすエッジ）に塗布液Fを位置させる（以下、「ピンさせる」という）ことにより、上流側のメニスカス形状を安定化させることが行われてきた。

10

20

30

40

50

【0033】

しかし、低粘度の塗布液Fは濡れ広がりやすく、たとえば、図の太矢印の方向にビードがピンしやすく、フロントエッジ面30aの上流側端部へビードをピンさせることは難しい。そのため、メニスカスが安定しにくく、段ムラが発生しやすく問題となっていた。

【0034】

本発明者達は、鋭意検討した結果、フロントエッジ面30aの上流側へビードをピンさせるには、図4(B)に示される構成において、1)フロントエッジ面30a(先端リップ)のランド(平坦部)長さLを20~100 μ mとする、2)先端リップ前壁面30bとスロット20とがなす角度 α を45度以下とする、3)フロントエッジ面30a(先端リップ)の塗布液Fに対する接触角をスロット20の塗布液Fに対する接触角より5度以上大きくすること、が有効であることを見出した。

10

【0035】

通常、接触角を変えるためには、a)表面粗さを変える、b)撥水(撥油)性物質を表面コーティングする等の手段が考えられる。このうち、表面粗さについては、Wenzelの関係より、平坦面での接触角が90度以下の物質においては、表面粗さ(Ra等)が小さい程、接触角は大きくなる。したがって、フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さをスロット20の表面粗さより小さく仕上げることにより本発明の効果を発揮させることができる。

【0036】

また、撥水(撥油)性物質としては、フッ素樹脂(フッ素コーティングも含む)や、めっき(ニッケルめっき等)などが用いられる。

20

【0037】

次に、減圧チャンバー40について説明する。図5は、塗布ヘッド12及びその周辺を示す斜視図である。塗布ヘッド12に対し、ウェブWの走行方向側とは反対側に、塗布液Fのビードに対して十分な減圧調整を行えるよう、ウェブWと接触しない位置に減圧チャンバー40が設置されている。

【0038】

減圧チャンバー40には、減圧配管40aが接続されており、減圧配管40aは減圧手段(ブロワー、真空ポンプ等)に接続されており、チャンバー内が減圧状態に維持されるようになっている。

30

【0039】

次に、本発明に使用される各種材料について説明する。光学フィルムに限定されない広範な用途に使用されるウェブWとしては、樹脂フィルム、紙(レジンコート紙、合成紙、等)、金属箔(アルミニウムウェブ等)等を使用できる。樹脂フィルムの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、PET(ポリエチレンテレフタレート)、二軸延伸を行った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、ポリアミドイミド、ポリイミド、芳香族ポリアミド、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、セルロースダイアセテート等の公知のものが使用できる。これらのうち、特に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、ポリアミドが好ましく使用できる。

40

【0040】

ウェブWの幅としては、0.1~3mが、ウェブWの長さとしては、1000~100000mが、ウェブWの厚さとしては、0.5~100 μ mのものがそれぞれ一般的に採用される。ただし、これ以外のサイズの適用も妨げられるものではない。

【0041】

これらのウェブWは、あらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理などを行っていてもよい。ウェブWの表面粗さRaはカットオフ値0.25mmにおいて3~10nmが好ましい。

【0042】

50

また、ウェブWには、あらかじめ接着層等の下地層を設け乾燥硬化させたもの、裏面に他の機能層があらかじめ形成されたもの、等を用いてもよい。

【0043】

塗布液の液組成としては、目的に応じて公知の各種の組成が選択できる。

【0044】

次に、本発明に係る光学フィルムの例として、反射防止フィルムの構成例を説明する。反射防止フィルムは、目的に応じて層数を選択することができるが、広い波長領域で低反射を実現するためには、3層以上であることが好ましい。3層反射防止フィルムは、「反射防止膜の特性と最適設計・膜作成技術」（技術情報協会発行、2002年2月5日、p. 15～16）に記載されているように、基板側から、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の順で積層され、それぞれの層の光学膜厚、すなわち屈折率と膜厚の積が設計波長 λ に対して $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、又は $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ という設計が公知である。

10

【0045】

図6は、優れた反射防止性能を有する多層反射防止フィルムを表面保護フィルムの片側に用いた偏光板の層構成を模式的に示す断面図である。透明支持体1（ウェブW）、ハードコート層2、中屈折率層3、高屈折率層4、低屈折率層（最外層）5の順序の層構成を有する。

【0046】

以下、反射防止フィルムを構成する層について詳しく説明する。

20

【0047】

透明支持体1としては、プラスチックフィルムであることが好ましい。プラスチックフィルムとしてはセルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）が含まれる。トリアセチルセルロース、及びポリオレフィンがレターデーションが小さく、光学的均一性も高いため、偏光板用途として好ましく、特に、液晶表示装置に用いる場合、トリアセチルセルロースであることが好ましい。

【0048】

トリアセチルセルロースとしては、特開2001-1745号公報にて公開されたものが好ましく用いられる。

30

【0049】

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。

【0050】

ハードコート層は、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。たとえば、電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーを含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーや多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。また、ハードコート層の屈折率や強度を調整するために、無機微粒子を含んでもよい。

40

【0051】

電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

【0052】

光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【0053】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、ネオペンチルグリコールアクリレート、1,6-ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステ

50

ル類；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；2，2 - ビス{ 4 - （アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル }プロパン、2 - 2 - ビス{ 4 - （アクリロキシ・ポリプロポキシ）フェニル }プロパン等のエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類；等を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

更にはエポキシ（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類も、光重合性多官能モノマーとして、好ましく用いられる。

10

【 0 0 5 5 】

中でも、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類が好ましい。更に好ましくは、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1，2，4 - シクロヘキサントトラ（メタ）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テトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、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ペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレート等が挙げられる。

20

【 0 0 5 6 】

なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリロイル」等の記載は、それぞれ「アクリレート又はメタクリレート」、「アクリロイル又はメタクリロイル」等の意味を表す。

【 0 0 5 7 】

多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

【 0 0 5 8 】

光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。

30

【 0 0 5 9 】

光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α - アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド及びチオキサントン類等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

市販の光ラジカル重合開始剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DETX-S，BP-100，BDMK，CTX，BMS，2-EAQ，ABQ，CPTX，EPD，ITX，QTX，BTC，MCAなど）、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651，184，500，907，369，1173，2959，4265，4263など）、サートマー社製のEsacure（KIP100F，KB1，EB3，BP，X33，KT046，KT37，KIP150，TZX）等が挙げられる。

40

【 0 0 6 1 】

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（P. 159，発行人；高薄一弘，発行所；（株）技術情報協会，1991年発行）に記載されている。

【 0 0 6 2 】

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651，184，907）等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

50

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

【0064】

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

【0065】

市販の光増感剤としては、日本化薬(株)製のKAYACURE(DMBI, EPA)などが挙げられる。

【0066】

光重合反応は、層の塗布及び乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

【0067】

ハードコート層は、脆性の付与のために重量平均分子量が500以上のオリゴマー及び/又はポリマーを添加してもよい。

【0068】

オリゴマー、ポリマーとしては、(メタ)アクリレート系、セルロース系、スチレン系の重合体や、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等が挙げられる。好ましくは、側鎖に官能基を有するポリ(グリシジル(メタ)アクリレート)やポリ(アリル(メタ)アクリレート)等が挙げられる。

【0069】

ハードコート層におけるオリゴマー及び/又はポリマーの含有量は、ハードコート層の全質量に対し5~80質量%であることが好ましく、より好ましくは25~70質量%、特に好ましくは35~65質量%である。

【0070】

ハードコート層は、防眩性を付与するために、マット粒子を含有していてもよい。

【0071】

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることが更に好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0072】

また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0073】

ハードコート層の形成において、電離放射線硬化性の化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が2体積%以下の雰囲気で行うことが好ましい。酸素濃度が2体積%以下の雰囲気で行うことにより、物理強度や耐薬品性に優れたハードコート層を形成することができる。

【0074】

好ましくは酸素濃度が0.5体積%以下の雰囲気で行う電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が0.1体積%以下、最も好ましくは0.05体積%以下である。

【0075】

酸素濃度を2体積%以下にする手法としては、大気(窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%)を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換(窒素パージ)することである。

【0076】

ハードコート層は、透明支持体の表面に、ハードコート層形成用の塗布組成物を塗布することで構築することが好ましい。

【0077】

塗布溶媒としては、ケトン系溶剤であることが好ましい。ケトン系溶剤を用いることで

10

20

30

40

50

、透明支持体（特に、トリアセチルセルロース支持体）の表面とハードコート層との接着性が更に改良する。

【0078】

特に好ましい塗布溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

【0079】

塗布溶媒は、ケトン系溶媒以外の溶媒を含んでいてもよい。

【0080】

塗布溶媒には、ケトン系溶媒の含有量が塗布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。好ましくは30質量%以上、更に好ましくは60質量%以上である。

10

【0081】

本発明において、反射防止膜における高屈折率層の屈折率は、1.60乃至2.40であることが好ましく、1.70乃至2.20であることが更に好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1.80であることが好ましい。高屈折率層及び中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0082】

本発明において、高屈折率層及び中屈折率層には、屈折率の高い無機微粒子をモノマーと開始剤、有機置換されたケイ素化合物中に分散した組成物の硬化物が好ましく用いられる。無機微粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましく、屈折率の観点から、二酸化チタンの微粒子が最も好ましい。モノマーと開始剤を用いる場合は、塗布後に電離放射線又は熱による重合反応によりモノマーを硬化させることで、耐傷性や密着性に優れる中屈折率層や高屈折率層が形成できる。無機微粒子の平均粒径は、10～100nmであることが好ましい。

20

【0083】

本発明における二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、屈折率が1.90～2.80であることが好ましく、2.10～2.80であることが更に好ましく、2.20～2.80であることが最も好ましい。

【0084】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の一次粒子の重量平均径は1～200nmであることが好ましく、より好ましくは1～150nm、更に好ましくは1～100nm、特に好ましくは1～80nmである。

30

【0085】

無機微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、10～400m²/gであることが好ましく、20～200m²/gであることが更に好ましく、30～150m²/gであることが最も好ましい。

【0086】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の結晶構造は、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。

40

【0087】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、Co（コバルト）、Al（アルミニウム）及びZr（ジルコニウム）から選ばれる少なくとも1つの元素を含有することで、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、本発明の高屈折率層及び中屈折率層の耐候性を改良することができる。

【0088】

特に、好ましい元素はCo（コバルト）である。また、2種類以上を併用することも好ましい。

【0089】

50

本発明において高屈折率層及び中屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、分散剤を用いることができる。

【 0 0 9 0 】

本発明では、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、アニオン性基を有する分散剤を用いることが特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（及びスルホ基）、リン酸基（及びホスホノ基）、スルホンアミド基等の酸性プロトンをもつ基、又はその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びその塩が好ましく、カルボキシル基及びリン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、1個以上含有されていればよい。

10

【 0 0 9 2 】

無機微粒子の分散性を更に改良する目的でアニオン性基は複数個が含有されていてもよい。平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【 0 0 9 3 】

分散剤は、更に架橋又は重合性官能基を含有することが好ましい。架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（たとえば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する官能基である。

20

【 0 0 9 4 】

本発明において高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散に用いる好ましい分散剤は、アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤である。

【 0 0 9 5 】

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが1000以上であることが好ましい。分散剤のより好ましい重量平均分子量（Mw）は2000～100000であり、更に好ましくは5000～200000、特に好ましくは10000～100000である。

30

【 0 0 9 6 】

分散剤の無機微粒子に対する使用量は、1～50質量％の範囲であることが好ましく、5～30質量％の範囲であることがより好ましく、5～20質量％であることが最も好ましい。また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

【 0 0 9 7 】

高屈折率層及び中屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層及び中屈折率層の形成に使用する。

40

【 0 0 9 8 】

無機微粒子の分散において、前記の分散剤の存在下で、分散媒体中に分散する。

【 0 0 9 9 】

分散媒体は、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、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）、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

50

(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、テトラヒドロフラン)、エーテルアルコール(例、1-メトキシ-2-プロパノール)が含まれる。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好ましい。

【0100】

特に好ましい分散媒体は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

【0101】

無機微粒子は、分散機を用いて分散する。分散機の例には、サンドグライNDERミル(例、ピン付きビーズミル)、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライター及びコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミル及び高速インペラーミルが特に好ましい。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には、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含まれる。

10

【0102】

無機微粒子は、分散媒体中でなるべく微細化されていることが好ましく、重量平均径は1~200nmである。好ましくは5~150nmであり、更に好ましくは10~100nm、特に好ましくは10~80nmである。

【0103】

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層及び中屈折率層を形成できる。

20

【0104】

本発明に用いる高屈折率層及び中屈折率層は、上記のようにして分散媒体中に無機微粒子を分散した分散液に、好ましくは、更にマトリックス形成に必要なバインダー前駆体(たとえば、ハードコート層で述べた、電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど)、光重合開始剤等を加えて高屈折率層及び中屈折率層形成用の塗布組成物とし、透明支持体上に高屈折率層及び中屈折率層形成用の塗布組成物を塗布して、電離放射線硬化性化合物の架橋反応又は重合反応により硬化させて形成することが好ましい。

【0105】

更に、高屈折率層及び中屈折率層のバインダーを層の塗布と同時又は塗布後に、分散剤と架橋反応又は重合反応させることが好ましい。

30

【0106】

このようにして作製した高屈折率層及び中屈折率層のバインダーは、たとえば、上記の好ましい分散剤と電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋又は重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。更に高屈折率層及び中屈折率層のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有し、架橋又は重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、無機微粒子を含有する高屈折率層及び中屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良する。

【0107】

高屈折率層及び中屈折率層には、前記の成分(無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など)以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤(顔料、染料)、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

40

【0108】

高屈折率層は、低屈折率層の直下であるため、低屈折率層と高屈折率層との間の密着性を付与するために、表面粗さと硬化条件を調節する必要がある。

【0109】

表面粗さ(Ra)は原子間力顕微鏡によって測定することができる。層間密着を向上させるためには、表面粗さは1nm以上にすることが好ましく、2nm以上にすることがより好ましく、3nm以上にすることが最も好ましい。一方、20nm以上にすると、膜の

50

ヘイズが上昇したり、低屈折率層と高屈折率層の間に生じた屈折率勾配が無視できなくなったりするため好ましくない。表面粗さは、高屈折率層に添加する無機微粒子の添加量、粒径、膜厚により変化するため、これらを調整する必要がある。

【0110】

低屈折率層との密着性を向上させるためには、低屈折率層塗布時に高屈折率層表面に未反応の結合性基を残存させておく必要がある。このため、高屈折率層はハーフキュアの状態であることが好ましい。

【0111】

残存二重結合量は、硬化時の酸素濃度、放射照度、照射量、開始剤の種類、開始剤量に依存する。

10

【0112】

硬化を緩めるほど、残存二重結合量を増やすことができるが、硬化を緩めすぎると、低屈折率層形成時に高屈折率層と界面混合を起こし、光学特性が制御できなくなったり、面状が悪くなったりするため好ましくない。

【0113】

表面の残存二重結合量は、不飽和結合を臭素で修飾しておき、E S C Aでピーク強度を測定することにより定量化することができる。下層表面の二重結合残存率は、硬化前の表面二重結合量Aと、硬化後の残存表面二重結合量Bの比で表すことができる。B/Aが0に近づくほど完全硬化に近い。上記観点から、残存率B/Aは0.2~0.9であることが好ましく、0.3~0.8であることがより好ましい。

20

【0114】

低屈折率層は、含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位及び側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰返し単位を必須の構成成分とする共重合体の硬化皮膜によって形成されるのが好ましい。該共重合体由来の成分は皮膜樹脂成分の20質量%以上を占めることが好ましく、40質量%以上を占めることがより好ましく、80質量%以上を占めることが特に好ましい。低屈折率化と皮膜硬度の両立の観点から多官能(メタ)アクリレート等の硬化剤も相溶性を損なわない範囲の添加量で好ましく用いられる。

【0115】

低屈折率層の屈折率は、1.20~1.50であることが好ましく、1.25~1.48であることがより好ましく、1.30~1.46であることが特に好ましい。

30

【0116】

低屈折率層の厚さは、50~200nmであることが好ましく、70~130nmであることが更に好ましい。低屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、2%以下であることが更に好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な低屈折率層の強度は、500g荷重の鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることが更に好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0117】

また、反射防止フィルムの防汚性能を改良するために、表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

40

【0118】

以下に、低屈折率層に用いられる共重合体について説明する。

【0119】

含フッ素ビニルモノマーとしてはフルオロオレフィン類(たとえばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等)、(メタ)アクリル酸の部分又は完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(たとえばビスコート6FM(商品名、大阪有機化学製)やM-2020(商品名、ダイキン製)等)、完全又は部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。これらの含フッ素ビニルモノマーの組成比を上げれば屈折率を下げ

50

ることができるが、皮膜強度は低下する。本発明では共重合体のフッ素含率が20～60質量%となるように含フッ素ビニルモノマーを導入することが好ましく、より好ましくは25～55質量%の場合であり、特に好ましくは30～50質量%の場合である。

【0120】

共重合体は側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰返し単位を必須の構成成分として有するのが好ましい。これらの(メタ)アクリロイル基含有繰返し単位の組成比を高めれば皮膜強度は向上するが屈折率も高くなる。含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位の種類によっても異なるが、一般に(メタ)アクリロイル基含有繰返し単位は5～90質量%を占めることが好ましく、30～70質量%を占めることがより好ましく、40～60質量%を占めることが特に好ましい。

10

【0121】

有用な共重合体では上記含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位及び側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰返し単位以外に、基材への密着性、ポリマーのTg(皮膜硬度に寄与する)、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜他のビニルモノマーを共重合することもできる。これらのビニルモノマーは目的に応じて複数を組み合わせてもよく、合計で共重合体中の0～65mol%の範囲で導入されていることが好ましく、0～40mol%の範囲であることがより好ましく、0～30mol%の範囲であることが特に好ましい。

【0122】

併用可能なビニルモノマー単位には特に限定はなく、たとえばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等)、スチレン誘導体(スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-メトキシスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、不飽和カルボン酸類(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等)、アクリルアミド類(N,N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類(N,N-ジメチルメタクリルアミド)、アクリロニトリル等を挙げることができる。

20

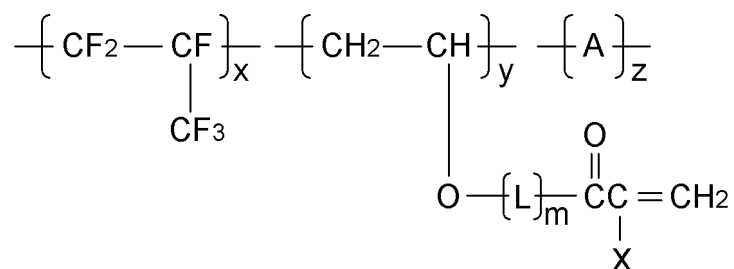
30

【0123】

本発明に用いられる共重合体の好ましい形態として下記一般式1のものが挙げられる。

【0124】

【化1】



40

一般式1中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、より好ましくは炭素数1～6の連結基であり、特に好ましくは2～4の連結基であり、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよく、O、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していてもよい。

【0125】

好ましい例としては、*-(CH₂)₂-O-**, *-(CH₂)₂-NH-**, *-(CH₂)₄-O-**, *-(CH₂)₆-O-

50

-**, *-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-**, -CONH-(CH₂)₃-O-**, *-CH₂CH(OH)CH₂-O-*, *-CH₂CH₂CO
NH(CH₂)₃-O-** (* はポリマー主鎖側の連結部位を表し、**は(メタ)アクリロイル基側
の連結部位を表す。)等が挙げられる。mは0又は1を表わす。

【0126】

一般式1中、Xは水素原子又はメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

【0127】

一般式1中、Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、ヘキサフル
オロプロピレンと共重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着
性、ポリマーのT_g(皮膜硬度に寄与する)、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・
防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一又は複数のビニルモ
ノマーによって構成されていてもよい。

【0128】

好ましい例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、t-ブチルビ
ニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシ
エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、
アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビ
ニル等のビニルエステル類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート
、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル(メタ)
アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)
アクリレート類、スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロト
ン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその誘導体等を挙げることがで
きるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特に好ま
しくはビニルエーテル誘導体である。

【0129】

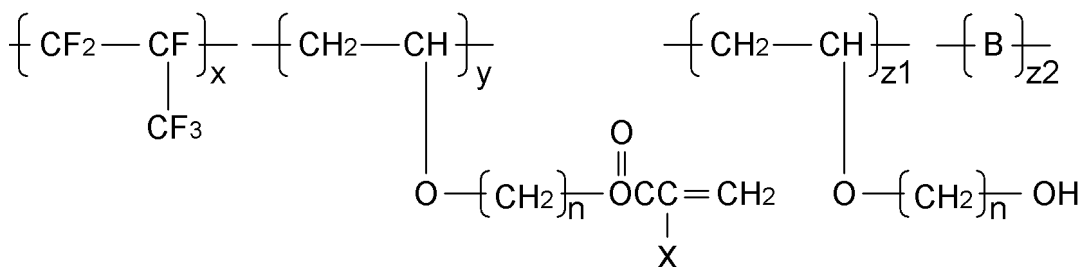
x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表わし、30 ≤ x ≤ 60、5 ≤ y ≤ 70、
0 ≤ z ≤ 65を満たす値を表す。好ましくは、35 ≤ x ≤ 55、30 ≤ y ≤ 60、0 ≤ z
≤ 20の場合であり、特に好ましくは40 ≤ x ≤ 55、40 ≤ y ≤ 55、0 ≤ z ≤ 10の
場合である。

【0130】

本発明に用いられる共重合体の特に好ましい形態として一般式2が挙げられる。

【0131】

【化2】



一般式2においてX、x、yは一般式1と同じ意味を表わし、好ましい範囲も同じであ
る。

【0132】

nは2 ≤ n ≤ 10の整数を表わし、2 ≤ n ≤ 6であることが好ましく、2 ≤ n ≤ 4であ
ることが特に好ましい。

【0133】

Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、単一組成であっても複数
の組成によって構成されていてもよい。例としては、前記一般式1におけるAの例として
説明したものが当てはまる。

【0134】

z 1 及び z 2 はそれぞれの繰返し単位のリモル%をわわし、0 z 1 6 5、0 z 2 6 5 を満たす値をわわす。それぞれ0 z 1 3 0、0 z 2 1 0 であることが好ましく、0 z 1 1 0、0 z 2 5 であることが特に好ましい。

【0135】

一般式 1 又は 2 でわわされる共重合体は、たとえば、ヘキサフルオロプロピレン成分とヒドロキシアルキルビニルエーテル成分とをわんでなる共重合体に前記のいづれかの手法により（メタ）アクリロイル基を導入することにより合成できる。

【0136】

本発明に用いられる低屈折率層形成組成物は、通常、液の形態をとり前記共重合体を必須の構成成分とし、必要に応じて各種添加剤及びラジカル重合開始剤を適当な溶剤に溶解して作製される。この際固形分の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には 0 . 0 1 ~ 6 0 質量%程度であり、好ましくは 0 . 5 ~ 5 0 質量%、特に好ましくは 1 % ~ 2 0 質量%程度である。

【0137】

前記したとおり、低屈折率層の皮膜硬度の観点からは硬化剤等の添加剤を添加することは必ずしも有利ではないが、高屈折率層との界面密着性等の観点から、多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アミノプラスト、多塩基酸又はその無水物等の硬化剤、又はシリカ等の無機微粒子を少量添加することもできる。これらを添加する場合には低屈折率層皮膜の全固形分に対して 0 ~ 3 0 質量%の範囲であることが好ましく、0 ~ 2 0 質量% の範囲であることがより好ましく、0 ~ 1 0 質量%の範囲であることが特に好ましい。

【0138】

また、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコン系又はフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には低屈折率層全固形分の 0 ~ 2 0 質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは 0 ~ 1 0 質量% の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは 0 ~ 5 質量%の場合である。

【0139】

ラジカル重合開始剤としては熱の作用によりラジカルを発生するもの、又は光の作用によりラジカルを発生するもののいづれの形態も可能である。

【0140】

熱の作用によりラジカル重合を開始する化合物としては、有機又は無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

【0141】

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として 2 - アゾービスーイソブチロニトリル、2 - アゾービスープロピオニトリル、2 - アゾービスーシクロヘキサジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p - ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げるができる。

【0142】

光の作用によりラジカル重合を開始する化合物を使用する場合は、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が行われる。

【0143】

このような光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2 , 3 - ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2 , 2 - ジエトキシアセトフェノン、p - ジメチルアセトフェノン、1 - ヒドロキシ

10

20

30

40

50

ジメチルフェニルケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 4 - メチルチオ - 2 - モルフォリノプロピオフェノン及び2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4 - ジクロロベンゾフェノン、4, 4 - ジクロロベンゾフェノン及びp - クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。これらの光ラジカル重合開始剤と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

10

【0144】

熱又は光の作用によってラジカル重合を開始する化合物の添加量としては、炭素 - 炭素二重結合の重合を開始できる量であればよいが、一般的には低屈折率層形成組成物中の全固形分に対して0.1 ~ 15質量%が好ましく、より好ましくは0.5 ~ 10質量%であり、特に好ましくは2 ~ 5質量%の場合である。

【0145】

低屈折率層塗布液組成物に含まれる溶剤としては、含フッ素共重合体を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解又は分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶剤を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、水などを挙げることができる。

20

【0146】

低屈折率層は、含フッ素化合物以外に充填剤（たとえば、無機微粒子や有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤（ジメチルシリコーンなどのシリコーン化合物等）、界面活性剤等を含有することができる。特に、無機微粒子、シランカップリング剤、滑り剤を含有することが好ましい。

【0147】

無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）などが好ましい。特に好ましいには二酸化珪素（シリカ）である。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1 ~ 150 nmであることが好ましく、1 ~ 100 nmであることが更に好ましく、1 ~ 80 nmであることが最も好ましい。最外層において無機微粒子は、より微細に分散されていることが好ましい。無機微粒子の形状は米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、短繊維状、リング状、又は不定形状であることが好ましい。また、屈折率を下げるためには、中空シリカであることが好ましい。

30

【0148】

中空のシリカ微粒子は屈折率が1.17 ~ 1.40が好ましく、更に好ましくは1.17 ~ 1.35、最も好ましくは1.17 ~ 1.30である。ここでの屈折率は粒子全体として屈折率を表し、中空シリカ粒子を形成している外殻のシリカのみの屈折率を表すものではない。この時、粒子内の空腔の半径をa、粒子外殻の半径をbとすると、下記数式（VIII）で表される空隙率xは

40

（数式VIII）

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

好ましくは10 ~ 60%、更に好ましくは20 ~ 60%、最も好ましくは30 ~ 60%である。中空のシリカ粒子をより低屈折率に、より空隙率を大きくしようとすると、外殻の厚さが薄くなり、粒子の強度としては弱くなるため、耐擦傷性の観点から1.17未満の低屈折率の粒子は成り立たない。

【0149】

50

中空シリカの製造方法は、たとえば特開 2 0 0 1 - 2 3 3 6 1 1 や特開 2 0 0 2 - 7 9 6 1 6 に記載されている。

【 0 1 5 0 】

シランカップリング剤としては、前記一般式 A で表される化合物、及び、又は、その誘導体化合物を用いることができる。好ましいのは、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基を含有するシランカップリング剤であり、特に好ましいのはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（（メタ）アクリロイル）、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ、メタクリルアミノ）を含有するシランカップリング剤である。

【 0 1 5 1 】

一般式 A

$(R10)_m - Si(X)_{4-m}$

（式中、R10 は置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表す。X は水酸基又は加水分解可能な基を表す。m は 1 ~ 3 の整数を表す。）

一般式 A で表される化合物で特に好ましいのは、架橋又は重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、たとえば、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【 0 1 5 2 】

滑り剤としては、ジメチルシリコーン、及びポリシロキサンセグメントが導入された含フッ素化合物が好ましい。

【 0 1 5 3 】

低屈折率層は、含フッ素化合物、その他所望により含有される任意成分を溶解又は分散させた塗布組成物を塗布と同時に、又は塗布後に光照射、電子線ビーム照射や加熱することによる架橋反応、又は、重合反応により形成することが好ましい。

【 0 1 5 4 】

特に、高屈折率層との密着を向上させるためには、低屈折率層と高屈折率層とをきちんと結合させる必要がある。そのため、低屈折率層硬化時の酸素濃度は、0.3% 以下であることが好ましく、0.1% 以下であることがより好ましく、0.05% 以下であることが最も好ましい。また、照射量は 250 mJ/cm^2 以上であることが好ましく、 500 mJ/cm^2 以上であることがより好ましく、 750 mJ/cm^2 以上であることが最も好ましい。

【 0 1 5 5 】

上述したように、より優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製するために、高屈折率層の屈折率と透明支持体の屈折率の間の屈折率を有する中屈折率層を設けることが好ましい。

【 0 1 5 6 】

中屈折率層は、本発明の高屈折率層において記載したのと同様に作製することが好ましく、屈折率の調整には皮膜中の無機微粒子の含有率を制御することで可能である。

【 0 1 5 7 】

反射防止フィルムには、以上に述べた以外の層を設けてもよい。たとえば、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【 0 1 5 8 】

また、反射防止フィルムを液晶表示装置に適用する場合、視野角特性を改良する目的で、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を添加したアンダーコート層を新たに構築するか、ハードコート層中に上記粒子を添加して光散乱性ハードコート層とすることができ。粒子の平均粒径は、好ましくは $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$ である。

【 0 1 5 9 】

粒子の屈折率は $1.35 \sim 1.80$ であることが好ましく、より好ましくは $1.40 \sim$

10

20

30

40

50

1.75、更に好ましくは1.45～1.75である。粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。

【0160】

また、粒子の屈折率とアンダーコート層又は光拡散性ハードコート層の粒子以外の部分（主として多官能モノマー等の樹脂からなるバインダー成分で、屈折率調節のための無機微粒子を含んでいてもよい）の屈折率との屈折率の差が0.02以上であることが好ましい。より好ましくは、屈折率の差が0.03～0.5、更に好ましくは屈折率の差が0.05～0.4、特に好ましくは屈折率の差が0.07～0.3である。

【0161】

アンダーコート層に添加する粒子としては、上記屈折率を満たす種々の無機粒子、又は有機粒子を使用することができる。

10

【0162】

アンダーコート層は、ハードコート層と透明支持体の間に構築することが好ましい。また、ハードコート層を兼ねることもできる。

【0163】

アンダーコート層に平均粒径が0.1～10μmの粒子を添加する場合、アンダーコート層のヘイズは、3～60%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%であり、更に好ましくは7～45%、特に好ましくは10～40%である。

【0164】

反射防止フィルムの各層は、既述したように、ワイヤーバーコート法、リバースグラビアコート法、順転グラビアコート法やダイコート法等の塗布方式により形成することができる。ウェット塗布量を最小化することで乾燥ムラをなくす観点や、幅方向の膜厚均一性及び塗布経時での長手方向の膜厚均一性の観点で、リバースグラビアコート法やダイコート法が特に好ましい。

20

【0165】

本発明の反射防止フィルムの複数の光学薄膜のうちの少なくとも2層を、1回の支持体フィルムの送り出し、各々の該光学薄膜の形成、フィルムの巻取り、の工程にて形成するのが、生産コストの観点で好ましく、反射防止層が3層構成の場合には、3層を1回の工程にて形成するのがより好ましい。このような製造方法は、塗布機の支持体フィルムの送り出しから巻取りまでの間に、塗布ステーションと乾燥、硬化ゾーンのセットを複数個、好ましくは光学薄膜の数と同じ数以上、縦列して設けることによって達成される。

30

【0166】

なお、既述の図1に示される光学フィルムの製造ライン10は、これを単純化した構成例である。

【0167】

本発明の偏光板を作成するにあたり、反射防止フィルムを偏光膜の表面保護フィルム（偏光板用保護フィルム）として用いるために、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面を親水化することで、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良することが必須である。

【0168】

透明支持体としては、トリアセチルセルロースフィルムを用いることが特に好ましい。

40

【0169】

偏光板用保護フィルムを作製する手法としては、（1）予め鹸化处理した透明支持体の一方の面に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、最外層など）を塗設する手法、（2）透明支持体の一方の面に上記の各層（例、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層、最外層など）を塗設した後、偏光膜と貼り合わせる側を鹸化处理する手法、の2つが考えられるが、（1）はハードコートを塗設すべき面まで親水化されるため、支持体とハードコート層との密着性の確保が困難となるため、（2）の手法が好ましい。

【0170】

以下、鹸化处理について説明する。

50

【 0 1 7 1 】

(1) 浸漬法

アルカリ液の中に反射防止フィルムを適切な条件で浸漬して、フィルム全表面のアルカリと反応性を有する全ての面を鹼化処理する手法であり、特別な設備を必要としないため、コストの観点で好ましい。アルカリ液は、水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。好ましい濃度は $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ であり、特に好ましくは $1 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。好ましいアルカリ液の液温は $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $40 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

【 0 1 7 2 】

上記の鹼化条件の組合せは比較的穏和な条件同士の組合せであることが好ましいが、反射防止フィルムの素材や構成、目標とする接触角によって設定することができる。

10

【 0 1 7 3 】

アルカリ液に浸漬した後は、フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

【 0 1 7 4 】

鹼化処理することにより、透明支持体の反射防止層を有する表面と反対の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。

【 0 1 7 5 】

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする接着層との接着性を改良するのに有効である。

20

【 0 1 7 6 】

鹼化処理は、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が低いほど、偏光膜との接着性の観点では好ましいが、一方、浸漬法では同時に高屈折率層を有する表面までアルカリによるダメージを受ける為、必要最小限の反応条件とすることが重要となる。アルカリによる反射防止層の受けるダメージの指標として、反射防止構造層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち反射防止フィルムの貼り合わせ面の、水に対する接触角を用いた場合、特に支持体がトリアセチルセルロースであれば、 $20^\circ \sim 50^\circ$ 、好ましくは $30^\circ \sim 50^\circ$ 、より好ましくは $40^\circ \sim 50^\circ$ を上記接触角とするのが好ましい。 50° 以上では、偏光膜との接着性に問題が生じる為、好ましくない。一方、 20° 未満では、反射防止膜の受けるダメージが大きすぎる為、物理強度、耐光性を損ない、好ましくない。

30

【 0 1 7 7 】

(2) アルカリ液塗布法

上述の浸漬法における反射防止膜へのダメージを回避する手段として、適切な条件でアルカリ液を反射防止膜を有する表面と反対側の表面のみに塗布、加熱、水洗、乾燥するアルカリ液塗布法が好ましく用いられる。なお、この場合の塗布とは、鹼化を行う面に対してのみアルカリ液などを接触させることを意味し、この時、反射防止フィルムの貼り合わせ面の水に対する接触角が、 $10 \sim 50^\circ$ となるように鹼化処理を行なうことが好ましい。また、塗布以外にも噴霧、液を含んだベルト等に接触させる、などによって行われることも含む。これらの方法を採用することにより、別途、アルカリ液を塗布する設備、工程が必要となるため、コストの観点では (1) の浸漬法に劣る。一方で、鹼化処理を施す面のみアルカリ液が接触するため、反対側の面にはアルカリ液に弱い素材を用いた層を有することができる。たとえば、蒸着膜やゾルーゲル膜では、アルカリ液によって、腐食、溶解、剥離など様々な影響が起こるため、浸漬法では設けることが望ましくないが、この塗布法では液と接触しないため問題なく使用することが可能である。

40

【 0 1 7 8 】

上記 (1)、(2) のどちらの鹼化方法においても、ロール状の支持体から巻き出して各層を形成後に行うことができるため、前述の反射防止フィルム製造工程の後に加えて一連の操作で行ってもよい。更に、同様に巻き出した支持体からなる偏光板との張り合わせ

50

工程もあわせて連続で行うことにより、枚葉で同様の操作をするよりもより効率良く偏光板を作成することができる。

【 0 1 7 9 】

好ましい偏光板は、図 6 に示されるように、偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）の少なくとも一方に、本発明の反射防止フィルムを有する。図 6 では、反射防止フィルムの透明支持体（ 1 ）がポリビニルアルコールからなる接着剤層（ 6 ）を介して偏光膜（ 7 ）に接着しており、もう一方の偏光膜の保護フィルム（ 8 ）が接着剤層（ 6 ）を介して偏光膜（ 7 ）の反射防止フィルムが接着している主面と反対側の主面と接着している。もう一方の保護フィルム（ 8 ）の偏光膜と接着している主面と反対側の面主面には粘着剤層（ 9 ）を有している。

10

【 0 1 8 0 】

本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いることにより、物理強度、耐光性に優れた反射防止機能を有する偏光板が作製でき、大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

【 0 1 8 1 】

また、本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルム的一方に、後述する光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いた偏光板を作製することにより、更に、液晶表示装置の明室でのコントラストを改良し、上下左右の視野角が非常に広げることができる偏光板を作製できる。

【 0 1 8 2 】

20

光学補償フィルム（位相差フィルム）は、液晶表示画面の視野角特性を改良することができる。

【 0 1 8 3 】

光学補償フィルムとしては、公知のものを用いることができるが、視野角を広げるという点では、特開 2 0 0 1 - 1 0 0 0 4 2 号に記載されているディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方性を有する層を有し、該ディスコティック化合物と支持体とのなす角度が透明支持体からの距離に伴って変化していることを特徴とする光学補償フィルムが好ましい。

【 0 1 8 4 】

この角度は光学異方性層の支持体面側からの距離の増加とともに増加していることが好ましい。

30

【 0 1 8 5 】

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、偏光膜と貼り合わせる側の表面が蝕化处理されていることが好ましく、前記の蝕化处理に従って実施することが好ましい。

【 0 1 8 6 】

また、光学異方性層が更にセルロースエステルを含んでいる態様、光学異方性層と透明支持体との間に配向層が形成されている態様、該光学異方性層を有する光学補償フィルムの透明支持体が、光学的に負の一軸性を有し、且つ該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、更に下記の条件を満足する態様も好ましい。

40

【 0 1 8 7 】

$$20 \quad \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \quad 400$$

上記の条件式において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率、 n_z は、フィルムの厚さ方向の屈折率であり、また d は光学補償層の厚さを表す。

【 0 1 8 8 】

反射防止フィルムを有する偏光板は、液晶表示装置（LCD）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）のような画像表示装置に適用することができる。

【 0 1 8 9 】

図 6 に示されるような本発明の反射防止フィルムを有する偏光板を、液晶表示装置の液

50

晶セルのガラスに直接又は他の層を介して接着して用いる。

【0190】

反射防止フィルムを用いた偏光板は、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、パーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オブティカリーコンペンセイトッドセル（OCB）等のモードの透過型、反射型、又は半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0191】

また、透過型又は半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム（偏光選択層を有する偏光分離フィルム、たとえば住友3M（株）製のD-BEFなど）と併せて用いることにより、更に視認性の高い表示装置を得ることができる。

10

【0192】

また、 $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面及び内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

【0193】

次に、図1に示される光学フィルムの製造ラインを使用した光学フィルムの製造方法について説明する。まず、送り出し機66から、予めポリマー層が形成された、厚さが40～300 μm のウェブWが送り出される。ウェブWはガイドローラ68によってガイドされて除塵機74に送りこまれ、これにより、ウェブWの表面に付着した塵が取り除かれる。そして、エクストルージョン方式の塗布装置の塗布ヘッド12により塗布液がウェブWに塗布される。

20

【0194】

塗布が終了した後は、乾燥ゾーン76、加熱ゾーン78を経て、塗布膜が形成される。更に紫外線照射装置50により塗布膜を照射し、液晶を架橋させることにより、所望のポリマーが形成される。そして、このポリマーが形成されたウェブWは巻取り機82により巻き取られる。

【0195】

本実施形態の構成によれば、スロットダイ（塗布ヘッド12）の上流側先端リップ（フロントエッジ面30a）のランド長さLが20～100 μm であり、かつ、上流側先端リップ前壁面30bとスロット20とがなす角度 α が45度以下となっているので、ウェブWとスロットダイ（塗布ヘッド12）との間のビードの形状を安定させることができ、これにより段ムラを抑制することができる。

30

【0196】

以上、本発明に係る塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法の実施形態の例について説明したが、本発明は上記実施形態の例に限定されるものではなく、各種の態様が採り得る。

【0197】

たとえば、本実施形態の例では、光学フィルム（光学機能膜）、特に反射防止フィルムの製造について述べられているが、この例に限られるものではなく、塗布全般について適用できる。

【0198】

また、本発明の効果は、低塗布量の塗布で特に顕著に現れるが、この例に限られるものではなく、各種の塗布液について適用できる。

40

【0199】

また、エクストルージョン方式の塗布装置の塗布ヘッド12の形状も、本実施形態の例に限られるものではなく、各種の態様が採用できる。たとえば、フロントエッジ面30a及びバックエッジ面32aの断面形状も、他の断面形状、たとえば円弧状、放物線状等、各種の形状が採用できる。

【0200】

また、フロントエッジ面30aの後端エッジ部とバックエッジ面32aの先端エッジ部とに所定の段差を設けた、いわゆるオーバーバイト形状とし、塗布液Fの所定厚さの膜が

50

形成できるようにする構成も採用できる。

【実施例】

【0201】

行った実施例1～5について説明する。

【0202】

ウェブWとし、幅が1000mmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ(株)製、商品名:ルミラー)を使用した。ウェブWの搬送速度は、20m/分とした。

【0203】

塗布液Fとして、低屈折率層用の塗布液を使用した。この低屈折率層塗布液は、屈折率が1.42であり、熱架橋性含フッ素ポリマーの6重量%のメチルエチルケトン溶液(JSR(株)製、型番:JN7228)93gに、MEK-ST(平均粒径10nm~20nm、固形分濃度30重量%のSiO₂ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)8g、メチルエチルケトン94g及びシクロヘキサノン6gを添加し、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルタ(PPE701)で濾過して調製した。なお、塗布液Fの粘度を1、5、15、及び20mPasの4種類に調整した。

【0204】

塗布ヘッド12のバックエッジ面32a(後端リップ)のランド長さを50μmに形成し、スロット20の開口幅(スロットクリアランス)を150μmに形成し、塗布ヘッド12のフロントエッジ面30a(先端リップ)とウェブWの表面との間隔(リップクリアランス)を50μmに調整した。

【0205】

そして、塗布ヘッド12のフロントエッジ面30a(先端リップ)のランド(平坦部)長さを各種の条件で変化させた。各条件において、ウェブW上に低屈折率層塗布液を塗布した場合の段ムラ故障を評価した。

【0206】

各例の段ムラ故障における評価は、目視で段ムラ故障が認められないレベルを○と、少し難あるが問題ないレベルを○と、一部に段ムラが発生している場合を△と、表面全体に段ムラが発生している場合を×と、4段階の評価とした。

【0207】

また、故障部の膜厚を干渉式光学膜厚計(大塚電子(株)社製、型番:FE-3000)を使用して測定し、段ムラ部分での膜厚変化を求めた。

【0208】

以上の説明は、行った実施例1～4に共通する。

【0209】

[実施例1]

フロントエッジ面30a(先端リップ)のランド(平坦部)長さLと、先端リップ前壁面30bとスロット20とがなす角度αを変化させて、そのときの塗布面状(段ムラ)を評価した。ランド長さLは、10~1000μmまでの6段階に変化させ、角度αは、30、45及び60度の3段階に変化させた。

【0210】

なお、フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0.2Sであり、スロット20の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0.4Sである。

【0211】

また、塗布液Fの粘度は1mPasとし、塗布液Fのウェット膜厚を5μmとした。減圧チャンバー40の減圧度は0.3kPaとした。

【0212】

条件及び評価結果を図7の表に纏める。

【0213】

ランド長さLが10μmの条件では、塗布面状がスジっぽくなり評価できなかった。塗

10

20

30

40

50

布後にリップ部を観察すると、リップ先端が全幅に亘り欠けていることが解った。上流側メニスカスを保持できなかったためスジが発生したと考えられる。

【0214】

図7の表の結果より、本発明の範囲である、上流側リップランド長さLを20～100 μm とし、かつ、角度 α を45度以下とすることにより、段ムラ故障が良化し、問題ないレベルとなること、及び段ムラによる膜厚変動も小さくなっていることが確認できた。

【0215】

[実施例2]

塗布液Fの粘度を変化させ、そのときの塗布面状(段ムラ)の変化を確認した。なお、塗布ヘッド12のフロントエッジ面30a(先端リップ)のランド(平坦部)長さを100、500 μm の2段階に変化させ、角度 α を45、60度の2段階に変化させた。

【0216】

なお、フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0.2Sであり、スロット20の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0.4Sである。

【0217】

塗布液Fの粘度は、1、5、15、及び20 mPa sの4段階に変化させ、塗布液Fのウェット膜厚を15 μm とした。

【0218】

減圧チャンバー40の減圧度は図8の表に示されるようになった。

【0219】

条件及び評価結果を図9の表に纏める。

【0220】

図9の表によれば、塗布液Fの粘度が15 mPa s以下の条件では、本発明の効果が得られていることが解る。なお、塗布液Fの粘度が20 mPa sでは粘度が高いことによって段ムラが抑制されるため、本発明の条件を採用しなくても、段ムラはあまり悪化しないこと、及び段ムラによる膜厚変動も小さくなっていることが確認できた。

【0221】

[実施例3]

塗布液Fのウェット膜厚を5、15、及び20 μm の3段階に変化させ、そのときの塗布面状(段ムラ)の変化を確認した。

【0222】

なお、塗布ヘッド12のフロントエッジ面30a(先端リップ)のランド(平坦部)長さを100、500 μm の2段階に変化させ、角度 α を45、60度の2段階に変化させた。

【0223】

なお、フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0.2Sであり、スロット20の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0.4Sである。

【0224】

塗布液Fの粘度は、5 mPa sとした。減圧チャンバー40の減圧度は図10の表に示されるようになった。

【0225】

条件及び評価結果を図11の表に纏める。

【0226】

図11の表によれば、塗布液Fのウェット膜厚が15 μm 以下の条件では、本発明の効果が得られることが解る。なお、塗布液Fのウェット膜厚が20 μm では、膜厚が大きいことによって段ムラが抑制されるため、本発明の条件を採用しなくても、段ムラはあまり悪化しないことが確認できた。

【0227】

[実施例4]

フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さ(表面仕上げ状態)を0.1S、0

10

20

30

40

50

．2 S、及び0．4 Sの3段階に変化させ、そのときの塗布面状(段ムラ)の変化を確認した。スロット20の表面粗さ(表面仕上げ状態)は0．4 Sである。

【0228】

なお、塗布ヘッド12のフロントエッジ面30a(先端リップ)のランド(平坦部)長さを100 μm であり、角度 α は45度である。

【0229】

塗布液Fの粘度は、5 m P a sとし、塗布液Fのウェット膜厚は5 μm とした。

【0230】

フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さ(表面仕上げ状態)と塗布液との接触角との関係は、図12の表に示されるようになった。

10

【0231】

条件及び評価結果を図13の表に纏める。

【0232】

図13の表によれば、フロントエッジ面30a(先端リップ)の表面粗さ(表面仕上げ状態)が0．1 S、すなわち接触角の差が5度以上では、ランド長さLに関係なく段ムラは良化し、問題ないレベルとなることが確認できた。なお、ランド長さLが100 μm の条件においても、表面粗さが小さくなることにより、段ムラは更に良化している。

【0233】

[実施例5]

防眩性反射防止シートを作製した。ベースには、共流延により3層からなる厚さ80 μm のトリアセチルセルロースフィルムを使用した。なお、このフィルムには明確な界面は観察されなかった。

20

【0234】

(防眩層用塗布液の調製)

防眩層用塗布液は、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)75 g、粒径約30 nmの酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトZ-7401、JSR(株)製)240 gを、52 gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=54/46重量%の混合溶媒に溶解した。

【0235】

30

得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバファインケミカルズ(株)製)10 gを加え、攪拌溶解した後に、20重量%の含フッ素オリゴマーのメチルエチルケトン溶液からなるフッ素界面活性剤(メガファックF-176PF、大日本インキ(株)製)0．93 gを添加した(なお、この溶液を塗布、紫外線硬化させて得られた塗布膜の屈折率は1．65であった。)。

【0236】

更に、この溶液に個数平均粒径2．0 μm 、屈折率1．61の架橋ポリスチレン粒子(SX-200HS、綜研化学(株)製)20 gを、80 gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=54/46重量%の混合溶媒に高速ディスパにて5000 rpmで1時間攪拌分散し、孔径10 μm 、3 μm 、1 μm のポリプロピレン製フィルタ(それぞれPPE-10、PPE-03、PPE-01、いずれも富士写真フィルム(株)製)にて濾過して得られた分散液29 gを添加、攪拌した後、孔径30 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して防眩層用塗布液を調製した。

40

【0237】

(低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率が1．42であり、熱架橋性含フッ素ポリマーの6重量%のメチルエチルケトン溶液(JN-7228、JSR(株)製)93 gに、MEK-ST(平均粒径10 nm~20 nm、固形分濃度30重量%のSiO₂ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)8 g、メチルエチルケトン94 g及びシクロヘキサノン6 gを添加、攪拌の後、孔径1 μm のポリプロピレン製フィルタ(PPE-01)で濾過して、低屈折率層用塗

50

布液を調製した。この塗布液の粘度は $1.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0238】

前述したベース上に前述した防眩層用塗布液を本発明を用いて塗布し、 120°C で乾燥した後に、 160 W/cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW/cm^2 、照射量 300 mJ/cm^2 の紫外線を照射して硬化させ、厚さ $1.5 \mu\text{m}$ の防眩層を形成した。

【0239】

その上に、前述した低屈折率層用塗布液を本発明を用いて塗布し、 80°C で乾燥の後、さらに 120°C で8分間熱架橋し、厚さ $0.096 \mu\text{m}$ の低屈折率層を形成し、防眩性反射防止シートを得た。塗布条件としては、ダイヘッドの上流側リップ部のランド長を $100 \mu\text{m}$ 、スリット面と傾斜面との角度を 45 度とした。また、塗布条件は塗布速度を 20 m/分 、ウェット膜厚を $5 \mu\text{m}$ とした。

【0240】

この防眩性反射防止シートにルーバーなしのむき出し蛍光灯（ 8000 cd/m^2 ）を映し、その反射像のボケの程度を観察したところ、段ムラ故障は観察できず、更に、蛍光灯の輪郭が全く分からない光学特性に優れたものが得られたことが分かった。更に、幅方向の膜厚を測定すると、塗布量分布は $\pm 1.5\%$ であり非常に良好であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0241】

【図1】発明に係る塗布方法、装置、光学フィルムの製造方法、及び反射防止フィルムの製造方法が適用される光学フィルムの製造ラインの全体構成を説明する構成図

【図2】エクストルージョン塗布装置の塗布ヘッドの一部を切断して示す斜視図

【図3】図2の塗布ヘッドの先端部分とウェブとの位置関係を示す概略断面図

【図4】図2の塗布ヘッド先端部分の拡大図

【図5】塗布ヘッド及びその周辺を示す斜視図

【図6】偏光板の層構成を模式的に示す断面図

【図7】実施例1の結果を示す表

【図8】実施例2における減圧チャンバーの減圧度を示す表

【図9】実施例2の結果を示す表

【図10】実施例3における減圧チャンバーの減圧度を示す表

【図11】実施例3の結果を示す表

【図12】実施例4における表面粗さと塗布液との接触角との関係を示す表

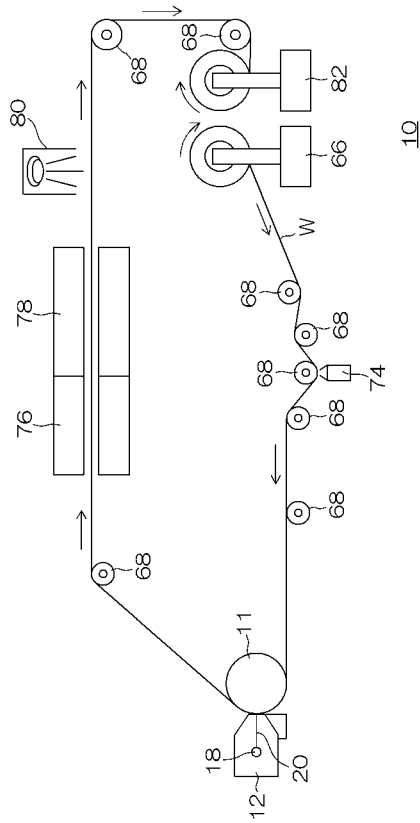
【図13】実施例4の結果を示す表

【符号の説明】

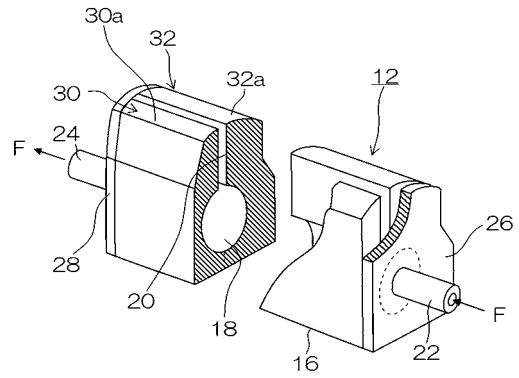
【0242】

10 ... 光学フィルムの製造ライン、12 ... 塗布ヘッド（塗布手段）、18 ... 液溜め部、20 ... スロット、30 ... フロントエッジ、32 ... バックエッジ、30a ... フロントエッジ面（先端リップ）、32a ... バックエッジ面（後端リップ）、30b ... 先端リップ前壁面、32b ... 後端リップ後壁面、40 ... 減圧チャンバー、68 ... ガイドローラ、F ... 塗布液、W ... 可撓性支持体（ウェブ）

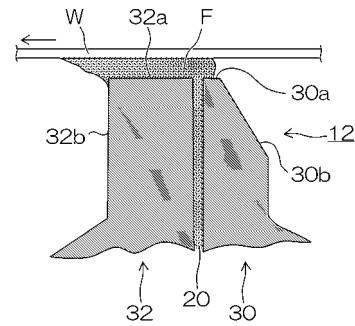
【図 1】



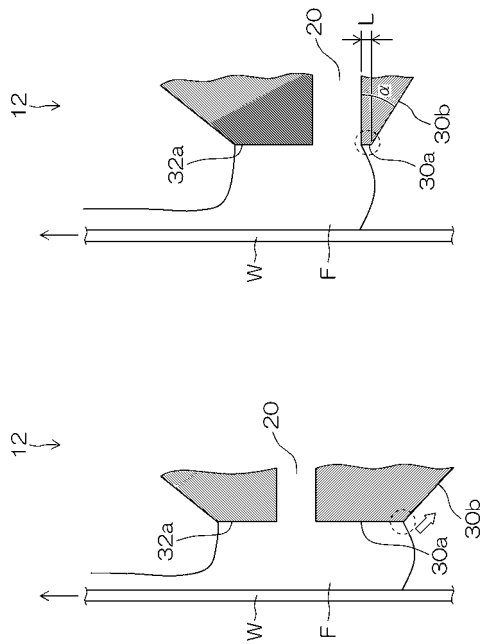
【図 2】



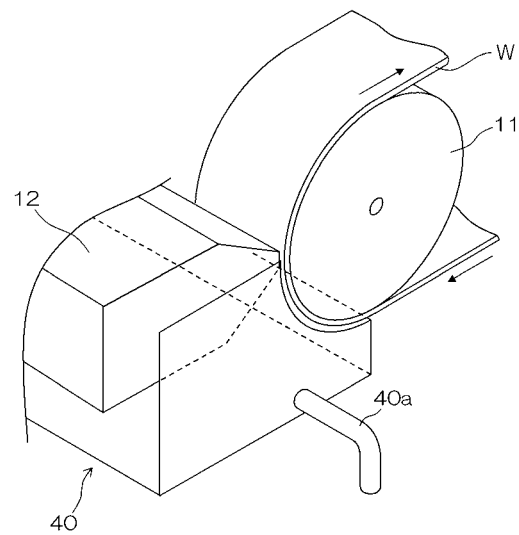
【図 3】



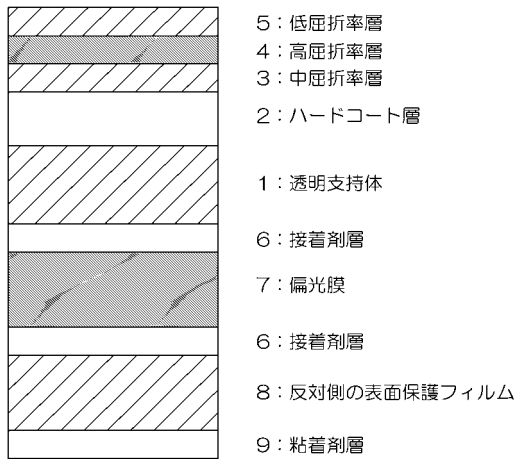
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

上流側ランド長(μm)	角度($^{\circ}$)	段ムラ強度	膜厚変化(%)
10	30	—	—
10	45	—	—
10	60	—	—
50	30	◎	0.3
50	45	○	0.6
50	60	△	1.2
100	30	◎	0.4
100	45	○	0.9
100	60	△	1.3
250	30	△	1.2
250	45	△	1.3
250	60	×	1.7
500	30	△	1.1
500	45	△	1.4
500	60	×	1.8
1000	30	×	1.6
1000	45	×	1.9
1000	60	×	2.3

【図 8】

粘度(mPas)	減圧度(kPa)
1	0.3
5	0.6
15	1.3
20	1.6

【図 9】

上流側ランド長(μm)	角度($^{\circ}$)	粘度(mPas)	段ムラ強度	膜厚変化(%)
100	45	1	○	0.9
100	60	1	△	1.3
500	45	1	△	1.4
500	60	1	×	1.8
100	45	5	○	0.7
100	60	5	△	1.2
500	45	5	△	1.2
500	60	5	△	1.5
100	45	15	◎	0.5
100	60	15	△	1.1
500	45	15	△	1.1
500	60	15	△	1.3
100	45	20	◎	0.4
100	60	20	○	0.8
500	45	20	○	0.9
500	60	20	△	1.2

【図 11】

上流側ランド長(μm)	角度($^{\circ}$)	wet 膜厚(μm)	段ムラ強度	膜厚変化(%)
100	45	5	○	0.8
100	60	5	△	1.3
500	45	5	△	1.4
500	60	5	×	1.8
100	45	15	◎	0.5
100	60	15	△	1.2
500	45	15	△	1.3
500	60	15	△	1.5
100	45	20	◎	0.3
100	60	20	○	1.0
500	45	20	○	1.0
500	60	20	△	1.1

【図 12】

【図 10】

Wet 膜厚(μm)	減圧度(kPa)
5	1.3
15	0.4
20	0.2

表面粗さ	接触角($^{\circ}$)
0.1S	25
0.2S	22
0.4S	19

【図 13】

上流側ランド部 表面粗さ	上流側ラン ド長(μm)	段ムラ 強度	膜厚変化 (%)
0.1S	100	◎	0.5
0.2S	100	○	0.8
0.4S	100	○	0.9
0.1S	250	○	0.9
0.2S	250	△	1.4
0.4S	250	×	1.7

フロントページの続き

審査官 横島 隆裕

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 0 7 2 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 5 3 2 0 5 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 8 9 9 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 0 0 0 9 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 5 D	1 / 0 0 - 7 / 2 6
B 0 5 C	1 / 0 0 - 2 1 / 0 0
G 0 2 B	1 / 0 0 - 2 7 / 6 4