

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-255496

(P2006-255496A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B05D 7/04 (2006.01)</b>	B05D 7/04	4D075
<b>B05D 3/06 (2006.01)</b>	B05D 3/06 1O1Z	4F100
<b>B32B 27/00 (2006.01)</b>	B32B 27/00 1O1	5G435
<b>G09F 9/00 (2006.01)</b>	G09F 9/00 3O2	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2005-72322 (P2005-72322)  
 (22) 出願日 平成17年3月15日 (2005.3.15)

(71) 出願人 000229117  
 日本ゼオン株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号  
 (72) 発明者 曾根 篤  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
 日本ゼオン株式会社内  
 Fターム(参考) 4D075 AE03 BB49Z DA06 DB40 DB48  
 DC24 EA12 EB42 EC24  
 4F100 AA20 AJ06A AK01A AK02A AK25  
 AK42A AK52B AR00C BA02 BA03  
 DE04B EH461 EH462 EJ541 EJ542  
 GB41 JK06 JK09 JK12 JM01B  
 JN01A JN06 JN18B JN18C YY00B  
 5G435 AA06 BB02 BB06 BB12 GG42  
 HH03 KK07

(54) 【発明の名称】 積層フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】低反射率であり密着性が良く、耐擦傷性に優れ、表面硬度が高く、脆化や着色の無い積層フィルムを得るための製造方法を提供すること。

【解決手段】

透明樹脂を含有してなる支持体の上に、直接又は他の層を介して、ゾル-ゲル反応性ケイ素化合物と中空微粒子を含有する塗工液を塗布、乾燥して、被膜を形成したフィルムを得、次いで該フィルムに電磁波を照射してなることを特徴とする積層フィルムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透明樹脂を含有してなる支持体の上に、直接又は他の層を介して、ゾル - ゲル反応性ケイ素化合物と中空微粒子を含有する塗工液を塗布、乾燥して、被膜を形成したフィルムを得、次いで該フィルムに電磁波を照射することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

## 【請求項 2】

前記低屈折率層の屈折率が、1.38 以下である請求項 1 記載の積層フィルムの製造方法。

## 【請求項 3】

前記支持体と低屈折率層との間に、高屈折率層を設ける請求項 1、及び 2 記載の積層フィルム 10  
の製造方法。

## 【請求項 4】

前記透明樹脂が、脂環式構造含有重合体樹脂、セルロース系重合体樹脂、及びポリエステル系重合体樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂からなる請求項 1~3 記載の積層フィルムの製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 記載のいずれかに記載の製造方法によって得られた積層フィルムを有する光学素子。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、陰極線管 (CRT)、液晶表示装置 (LCD) やプラズマディスプレイ (PDP) などの表示装置に好適に用いることのできる積層フィルムの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、陰極線管、液晶表示装置やプラズマディスプレイなどに代表される表示装置では、画像が表示されるパネルの最表面に、機能フィルムが貼着されている。この機能フィルムは、帯電防止効果、反射防止効果、防汚効果などの各種の機能を有する。このような機能フィルムの例として樹脂基材上にハードコート層、高屈折率層、低屈折率層等を積層した積層フィルムが知られている。

40

積層フィルムの低屈折率層を形成する方法としては、いわゆるゾル - ゲル反応を利用したポリシロキサン層を形成する方法が知られている。これによればシリカ微粒子分散ゾルを加水分解縮合反応し、乾燥し、硬化被膜とすることで、粒子の多孔質体を形成させ低屈折率層を形成できる。しかしながらゾル - ゲル法による低屈折率層の形成は、密着性や耐擦傷性に問題があり、さらなる改善が求められてきた。

そこで、低屈折率層としてポリシロキサンと光酸発生剤を含有する塗布液組成物を塗布、乾燥し、紫外線を照射して、積極的にゾル - ゲル硬化反応を促進させ、密着性、耐擦傷性を改善することが提案されている。しかし、硬化を促進させることで、低屈折率層が凝集し、屈折率が高くなり、屈折率 1.40 以下にするのが難しい (特許文献 1)。

また、別の態様として、光反応性基を含有するケイ素アルコキシドを加水分解処理して

50

調整したアルコキシシラン水溶液を、透明樹脂基材上に塗布、形成された基材を加熱乾燥し、次いで紫外線を照射することにより、オルガノポリシロキサン層を形成することが提案されている。しかしながら、屈折率を1.38より小さくすることが困難であり、反射防止性が満足できるものではなく、またフィルムとの密着性、耐擦傷性についても不十分であった（特許文献2）。

【0003】

【特許文献1】特開2002-243905号公報

【特許文献2】特開2000-198964号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

従って、本発明の目的は、低反射率であり、密着性が良く、耐擦傷性に優れ、表面硬度が高く、脆化や着色の無い積層フィルムを得るための製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、透明樹脂を含有してなる支持体の上に、直接又は他の層を介して、ゾルゲル反応性ケイ素化合物と中空微粒子を含有する塗工液を塗布、乾燥して、被膜を形成したフィルムを得、次いで該フィルムに電磁波を照射することによって、上記目的を達成しうることを見だし、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

20

【0006】

かくして本発明によれば、

透明樹脂を含有してなる支持体の上に、直接又は他の層を介して、ゾル-ゲル反応性のケイ素化合物と中空微粒子を含有する塗工液を塗布、乾燥して、被膜を形成したフィルムを得、次いで該フィルムに電磁波を照射することを特徴とする積層フィルムの製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、低反射率であり、密着性が良く、耐擦傷性に優れ、表面硬度が高く、脆化や着色の無い、積層フィルムを得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の製造方法は、透明樹脂を含有してなる支持体の上に、直接又は他の層を介して、ゾル-ゲル反応性のケイ素化合物と中空微粒子を含有する塗工液を塗布、乾燥して、被膜を形成したフィルムを得、次いで該フィルムに電磁波を照射することを特徴とする。

【0009】

本発明に用いる透明樹脂は、1mm厚で全光線透過率が80%以上になるものであればよく、具体的には、脂環式構造含有重合体樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂等が挙げられる。これらの透明樹脂は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0010】

これらの中でも、強度が高く、透明性に優れることから、脂環式構造含有重合体樹脂、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系重合体樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブ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系重合体樹脂；が好ましく、透明性が高く、着色が少なく、又軽量である等の観点から、脂環式構造含有重合体樹脂、トリアセチルセルロース及びポリエチレンテレフタレートがより好ましく、脂環式構造含有重合体樹脂が特に好ましい。

50

## 【0011】

脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体樹脂の繰り返し単位中に脂環式構造を有するものであり、主鎖中に脂環式構造を有する重合体樹脂及び側鎖に脂環式構造を有する重合体樹脂のいずれも用いることができる。

## 【0012】

脂環式構造としては、例えば、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造等が挙げられるが、熱安定性等の観点からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素数は特に制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個である。脂環式構造を構成する炭素数がこの範囲にあると、耐熱性及び柔軟性に優れた支持体を得ることができる。

10

## 【0013】

脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環式構造を有する繰り返し単位が過度に少ないと耐熱性が低下しやすい。なお、脂環式構造含有重合体樹脂における脂環式構造を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位は、使用目的に応じて適宜選択される。

## 【0014】

脂環式構造含有重合体樹脂の具体例としては、(i)ノルボルネン系重合体、(ii)単環の環状オレフィン系重合体、(iii)環状共役ジエン系重合体、(iv)ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素化物等が挙げられる。これらの中でも、透明性や成形性の観点から、ノルボルネン系重合体が好ましい。

20

## 【0015】

ノルボルネン系重合体としては、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体と開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体、及びそれらの水素化物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体と共重合可能なその他の単量体との付加共重合体等が挙げられる。これらの中でも、透明性の観点から、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物やノルボルネン系単量体と開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体の水素化物が特に好ましい。

## 【0016】

ノルボルネン系単量体としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロペンタジエン)、7,8-ベンゾトリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]デカ-3-エン(慣用名:メタノテトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5.1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>]ドデカ-3-エン(慣用名:テトラシクロドデセン)、及びこれらの化合物の誘導体(例えば、環に置換基を有するもの)等を挙げることができる。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、アルキレン基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基等を挙げることができる。また、これらの置換基は、同一又は相異なって複数個が環に結合していてもよい。ノルボルネン系単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

## 【0017】

ノルボルネン系単量体と開環共重合可能なその他の単量体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等のモノ環状オレフィン類及びその誘導体;シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン等の環状共役ジエン及びその誘導体;等が挙げられる。

40

## 【0018】

ノルボルネン系単量体の開環重合体及びノルボルネン系単量体とこれと共重合可能なその他の単量体との開環共重合体は、単量体を開環重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。開環重合触媒としては、通常使用される公知のものを使用できる。

## 【0019】

ノルボルネン系単量体と付加共重合可能なその他の単量体としては、例えば、エチレン

50

、プロピレン等の炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィン及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン等のシクロオレフィン及びこれらの誘導体；1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、 $\alpha$ -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。

【0020】

ノルボルネン系単量体の付加重合体及びノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な他の単量体との付加共重合体は、単量体を付加重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。付加重合触媒としては、通常使用される公知のものを使用できる。

【0021】

ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体、ノルボルネン系単量体の付加重合体、及びノルボルネン系単量体とこれと共重合可能なその他の単量体との付加重合体の水素化物は、公知の水素化触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を好ましくは90%以上水素化することによって得ることができる。

【0022】

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の付加重合体を挙げることができる。

また、環状共役ジエン系重合体としては、例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン等の環状共役ジエン系単量体を1,2-付加重合又は1,4-付加重合した重合体を挙げることができる。

【0023】

ビニル脂環式炭化水素重合体は、ビニルシクロアルカン又はビニルシクロアルケン由来の繰り返し単位を有する重合体である。ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、ビニルシクロヘキサンのごときビニルシクロアルカンやビニルシクロヘキセンのごときビニルシクロアルケン等のビニル脂環式炭化水素化合物の重合体及びその水素化物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族炭化水素化合物の重合体の芳香環部分の水素化物等が挙げられる。

【0024】

また、ビニル脂環式炭化水素重合体は、ビニル脂環式炭化水素化合物とこれと共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体、及びこれらの水素化物；ビニル芳香族炭化水素化合物とこれと共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体やブロック共重合体の芳香環部分の水素化物；であってもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、又はそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体等が挙げられるが、特に制限はない。

【0025】

透明樹脂の分子量は、溶媒としてシクロヘキサン（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン）を用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、通常10,000～300,000、好ましくは15,000～250,000、より好ましくは20,000～200,000の範囲であるときに、支持体の機械的強度及び成形加工性が高度にバランスされ好適である。

【0026】

透明樹脂のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは80以上、より好ましくは100～250の範囲である。ガラス転移温度がこのような範囲にある透明樹脂からなる支持体は、高温・高湿度下での使用における変形や応力が生じることがなく耐久性に優れる。

【0027】

本発明に用いる支持体には、透明樹脂の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、他の配合剤を含んでもよい。他の配合剤としては、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、分散剤、塩素捕捉剤、難燃剤、結晶化核剤、ブロック

10

20

30

40

50

ング防止剤、防曇剤、離型剤、顔料、有機又は無機の充填材、中和剤、滑剤、金属不活性化剤、汚染防止材、抗菌剤やその他の樹脂、熱可塑性エラストマーなどの公知の配合剤が挙げられる。

【0028】

本発明に用いる支持体は、上記透明樹脂を公知の成形方法によりフィルム状に成形して得ることが好ましい。

透明樹脂をフィルム状に成形する方法としては、溶液流延法や溶融押出成形法が挙げられる。なかでも、フィルム中の揮発性成分の含有量や厚みむらを少なくできる点から、溶融押出成形法が好ましい。さらに溶融押出成形法としては、Tダイ等のダイスを用いる方法やインフレーション法等が挙げられるが、生産性や厚み精度に優れる点でTダイを用いる方法が好ましい。

10

【0029】

フィルム状に成形する方法として、Tダイを用いる方法を採用する場合、Tダイを有する押出機における透明樹脂の溶融温度は、透明樹脂のガラス転移温度よりも80～180高い温度にすることが好ましく、100～150高い温度にすることがより好ましい。押出機での溶融温度が過度に低いと透明樹脂の流動性が不足するおそれがあり、逆に溶融温度が過度に高いと樹脂が劣化する可能性がある。

【0030】

さらに、フィルム状に成形する前に、用いる透明樹脂を予備乾燥しておくことが好ましい。予備乾燥は、例えば原料をペレット等の形態にして、熱風乾燥機等を用いて行われる。乾燥温度は100以上が好ましく、乾燥時間は2時間以上が好ましい。予備乾燥を行うことにより、フィルム中の揮発性成分量を低減させることができ、透明樹脂フィルム中で気泡が発生するのを防ぐことができる。

20

【0031】

また、支持体としては、片面又は両面に表面改質処理を施したものを使用することができる。表面改質処理を行うことにより、低屈折率層や後述するその他の層との密着性を向上させることができる。表面改質処理としては、エネルギー線照射処理や薬品処理等が挙げられる。

【0032】

エネルギー線照射処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理等が挙げられ、処理効率の点等から、コロナ放電処理、プラズマ処理が好ましく、コロナ放電処理が特に好ましい。薬品処理としては、重クロム酸カリウム溶液、濃硫酸等の酸化剤水溶液中に、浸漬し、その後十分に水で洗浄する方法が挙げられる。

30

【0033】

本発明で使用する塗工液は、ゾル-ゲル反応性ケイ素化合物と中空微粒子を含有してなる。

ゾル-ゲル反応は、一般にアルコキシドからなるゾルを加水分解・重縮合反応により、流動性を失ったゲルとし、このゲルを加熱して酸化物を得る方法である。ゾル-ゲル反応性のケイ素化合物は、ゾル-ゲル反応によって、シロキサン結合を持った化合物に変化する。

40

本発明に用いる、ゾル-ゲル反応性ケイ素化合物としては、下記(a)～(c)からなる群から選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。

(a) 式(1)： $SiX_n$ で表される化合物。

(b) 前記式(1)で表される化合物の少なくとも1種の部分加水分解重縮合生成物。

(c) 前記式(1)で表される化合物の少なくとも1種の完全加水分解重縮合生成物。

【0034】

前記(a)の式(1)で表される化合物において、式(1)中、Xは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；置換基を有していてもよい一価の炭化水素基；酸素原子；酢酸根、硝酸根等の有機酸根；アセチルアセトナート等の-ジケトナート基；硝酸根、硫酸根等の無機酸根；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキ

50

シ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；等の加水分解性基または水酸基を表す。また、nは前記ケイ素の原子価を表す。

【0035】

前記式(1)で表される化合物として、

式(2)： $R_a Si Y_{4-a}$

(式中、Rは置換基を有していてもよい一価の炭化水素基を表し、aは0~2の整数を表し、aが2のとき、Rは同一であっても相異なってもよい。Yは加水分解性基を表し、Yは同一であっても相異なってもよい。)

で表されるケイ素化合物が特に好ましい。

10

【0036】

置換基を有していてもよい一価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の置換基を有していてもよいアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；クロロメチル基、-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロアルキル基；-メタクリロキシプロピル基等のアルケニルカルボニルオキシアルキル基；-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基等のエポキシ基を有するアルキル基；-メルカプトプロピル基等のメルカプト基を有するアルキル基；3-アミノプロピル基等のアミノ基を有するアルキル基；トリフルオロメチル基等のパーフルオロアルキル基等を例示することができる。これらの中でも、合成の容易性、入手容易性から、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、パーフルオロアルキル基が好ましく、防汚性に優れる点からパーフルオロアルキル基がより好ましい。

20

【0037】

Yは加水分解性基を表す。ここで、加水分解性基は、シロキサン結合を生じせしめる基をいう。

【0038】

加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、t-ブチルオキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；オキシム基(-O-N=C-R'(R''))、エノキシ基(-O-C(R')=C(R'')R''')、アミノ基、アミノキシ基(-O-N(R')R'')、アミド基(-N(R')-C(=O)-R'')等が挙げられる。

30

これらの基において、R'、R''、R'''は、それぞれ独立して水素原子又は一価の炭化水素基を表す。これらの中でも、Yとしては、入手容易性等からアルコキシ基が好ましい。

【0039】

前記式(2)で表されるケイ素化合物としては、式(2)中、aが0~2の整数であるケイ素化合物が好ましい。その具体例としては、アルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さからアルコキシシラン類がより好ましい。

40

【0040】

前記式(2)中、aが0であるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を例示でき、aが1であるオルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、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、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等を例示できる。また、aが2であるジオルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン

50

、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等を例示できる。

【0041】

前記式(1)で表される化合物の分子量は特に制限されないが、40~300であるのが好ましく、100~200であるのがより好ましい。

【0042】

また、前記式(1)で表される化合物の少なくとも1種の部分加水分解重縮合生成物：化合物(b)、及び式(1)で表される化合物の少なくとも1種の完全加水分解重縮合生成物：化合物(c)は、前記式(1)で表される化合物の少なくとも1種を、全部又は部分的に加水分解することにより得ることができる。

10

【0043】

化合物(b)及び化合物(c)は、例えば、 $Si(Or)_4$  (rは1価の炭化水素基を表す。)で表されるシリコンテトラアルコキシドを、モル比 $[H_2O]/[Or]$ が1.0以上、例えば1.0~5.0、好ましくは1.0~3.0となる量の水の存在下、加水分解して得ることができる。

加水分解は、5~100の温度で、2~100時間、全容を攪拌することにより行うことができる。

【0044】

前記式(1)で表される化合物を加水分解する場合、必要に応じて酸を使用してよい。使用する酸としては、特に限定されるものではないが、得られる部分加水分解物及び/又は完全加水分解物が2次元架橋構造になり易い。

20

【0045】

用いる酸は、特に限定されないが、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸；塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸；酸性コロイダルシリカ、酸化チタニアゾル等の酸性ゾル状フィラー；を挙げることができる。これらの酸は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0046】

また、前記酸の代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、アミン類の水溶液等の塩基を用いてもよい。

30

【0047】

化合物(b)及び化合物(c)の分子量は特に制限されないが、通常、その重量平均分子量が200~5000の範囲である。

【0048】

本発明に用いる中空微粒子は、無機化合物、有機化合物の中空微粒子を特に制限なく使用することができるが、外殻の内部に空洞が形成された無機中空微粒子であることが好ましく、シリカ系中空微粒子を特に好適に用いることができる。無機中空微粒子としては、(A)無機酸化物単一層、(B)数種類の無機酸化物からなる複合酸化物の単一層、及び(C)上記(A)と(B)との二重層を包含するものを用いることができる。

40

外殻は細孔を有する多孔質なものであってもよく、あるいは細孔が閉塞されて空孔が外殻の外側に対して密封されているものであってもよい。外殻は、内側の第1無機酸化物被覆層、及び外側の第2無機酸化物被覆層からなる複数の無機酸化物被覆層であることが好ましい。外側に第2無機酸化物被覆層を設けることにより、外殻の細孔を閉塞させて外殻を緻密化させたり、さらには、内部の空孔を密封した無機中空微粒子を得ることができる。特に第2無機酸化物被覆層の形成に含フッ素有機ケイ素化合物を用いる場合は、屈折率が低くなるとともに、有機溶媒への分散性もよくなり、さらに防汚性が付与されるので好ましい。このような含フッ素有機珪素化合物としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタ

50

デカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン等を挙げることが出来る。

【0049】

中空微粒子の平均粒子径に特に制限はないが、5～1,000nmであることが好ましく、10～500nmであることがより好ましく、20～100nmであることが最も好ましい。平均粒子径が5nm未満であると、中空によって低屈折率になる効果が小さくなるおそれがある。平均粒子径が、1,000nmを超えると、透明性が極端に悪くなり、拡散反射による寄与が大きくなるおそれがある。平均粒子径は、透過型電子顕微鏡観察により、数平均粒子径として求めることができる。中空微粒子とケイ素化合物の重量比は、好ましくは、85/15～30/70、より好ましくは、80/20～50/50である。中空微粒子が少ないと、屈折率が低くならない。また、中空微粒子が多すぎると、中空微粒子同士が上手くくっつかず、耐擦傷性が悪化する。

10

【0050】

また、前記塗工液は、公知のシランカップリング剤を更に含んでいてもよい。シランカップリング剤を含む塗工液を用いて支持体上に低屈折率層を形成する場合、支持体と低屈折率層あるいは/又は他の層との間の密着性を向上させることができる。

【0051】

塗工液にはバインダー樹脂が含まれていても良い。バインダー樹脂は、中空微粒子の分散性、多孔質体の透明性、多孔質体の強度などの条件に適合するように、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂、これらの樹脂の混合物、さらにはこれら樹脂の変性体などの塗料用樹脂、などを挙げることができる。これらの中で、フッ素樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、は、微粒子の分散性が良好であり、好適に用いることができる。

20

【0052】

本発明で使用するゾル-ゲル反応性ケイ素化合物と中空微粒子を含有する塗工液には、他に溶剤を含有する。

前記溶剤としては、水または水と他の有機溶剤との混合物を含むのが好ましい。

30

用いる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール(IPA)、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；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等のエチレングリコール誘導體；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導體；ジアセトンアルコール；及びこれらの2種以上からなる組み合わせ；等の親水性有機溶剤が挙げられる。

【0053】

また、前記親水性有機溶剤と併用して、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；メチルエチルケトオキシム等のオキシム類；エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ類；及びこれらの2種以上からなる組み合わせ；等を使用することができる。

40

前記塗工液中の溶剤の含有量は、通常80～99重量%、好ましくは90～99重量%である。

【0054】

透明樹脂を含有してなる支持体上に前記塗工液を塗布する方法は特に制限されず、公知の塗布法を採用することができる。塗布法としては、ワイヤバーコート法、ディップ法、スプレー法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

【0055】

50

透明樹脂を含有してなる支持体上に前記塗工液を塗布するときの温度は、通常10～40、好ましくは20～30であり、相対湿度は、通常10～80%、好ましくは40～70%である。

【0056】

透明樹脂を含有してなる支持体上に前記塗工液を塗布することにより塗膜を得、その後、該塗膜を乾燥することにより被膜を形成したフィルムを得ることができる。乾燥温度は、20～130、相対湿度0～80%の条件で乾燥することが好ましく、該塗膜中に残留する溶剂量が5%になるまで20～80、相対湿度0～80%の条件で乾燥し、次いで塗膜中に残留する溶剂量が5%未満になったら80～130、相対湿度0～20%の条件で乾燥することが好ましい。

10

【0057】

以上の方法で得られた支持体上の被膜（以下、低屈折率層という。）は、その屈折率が、好ましくは1.38以下のものである。より好ましくは1.37～1.25、特に好ましくは1.36～1.32のものである。本発明で得られた低屈折率層によって視認性と耐擦傷性、強度のバランスに優れた液晶表示装置が得られる。低屈折率層の厚さは、10～1,000nmであることが好ましく、30～500nmであることがより好ましい。

【0058】

本発明の製法では、該被膜を形成したフィルムに電磁波を照射する。電磁波とは、電波・赤外線・可視光線・紫外線・X線・（ガンマ）線が、挙げられる。中でも紫外線が特に好ましい。電磁波を照射することにより、被膜の表面硬度が高くなり、耐擦傷性がより向上する。

20

電磁波の積算照射量は、好ましくは50～500mJ/cm<sup>2</sup>、より好ましくは100～450mJ/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは200～400mJ/cm<sup>2</sup>である。

50mJ/cm<sup>2</sup>未満だと、耐擦傷性、鉛筆硬度が高くない。また、500mJ/cm<sup>2</sup>を超えると、積層フィルム及び低屈折率層が劣化し脆くなる。

【0059】

本発明においては、透明樹脂を含有してなる支持体と低屈折率層との間に、プライマー層や高屈折率層などの他の層を設けることが好ましい。特に、透明樹脂を含有してなる支持体と低屈折率層との間に、高屈折率層を設けることにより、反射防止性に優れた積層フィルムを得ることができる。

30

プライマー層は、透明樹脂を含有してなる支持体と他の層との密着性の付与及び向上を目的として形成される。プライマー層を構成する材料としては、例えば、ポリエステルウレタン系樹脂、ポリエーテルウレタン系樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、主鎖に炭化水素骨格を有する樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、環化ゴム、及びこれらの重合体に極性基を導入した変性物等が挙げられる。これらの中で、主鎖に炭化水素骨格を有する樹脂の変性物及び環化ゴムの変性物を好適に用いることができる。

【0060】

主鎖に炭化水素骨格を有する樹脂としては、ポリブタジエン骨格又は少なくともその一部に水素添加したポリブタジエン骨格を有する樹脂が挙げられ、具体的には、ポリブタジエン樹脂、水添ポリブタジエン樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（SBS共重合体）、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物（SEBS共重合体）等が挙げられる。なかでも、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物の変性物を好適に用いることができる。

40

【0061】

重合体の変性物を得るために用いる極性基を導入するための化合物としては、カルボン酸又はその誘導体が好ましい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸；塩化マレイル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸のハロゲン化物、アミド、イミド、無水物、エステル等の誘導体；等が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸無水物に

50

よる変性物は、密着性の向上に優れるので、好適に用いることができる。不飽和カルボン酸又はその無水物の中では、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましく、マレイン酸、無水マレイン酸が特に好ましい。これらの不飽和カルボン酸等は、2種以上を混合して用い、変性することもできる。

【0062】

プライマー層の形成方法は特に制限されず、プライマー層形成用塗工液を公知の塗布方法により、支持体上に塗布して形成する方法等が挙げられる。プライマー層の厚みは特に制限されないが、通常0.01~5 $\mu$ m、好ましくは0.1~2 $\mu$ mである。

【0063】

高屈折率層は、透明樹脂を含有してなる支持体及び低屈折率層の屈折率に比して大きな屈折率を有する層である。 10

高屈折率層を構成する材料としては、好適には、透明性及び機械的強度に優れる観点から、熱硬化型樹脂又は活性エネルギー線硬化型樹脂を含有することが好ましく、活性エネルギー線硬化型樹脂を含有することがより好ましい。

【0064】

前記熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、シリコーン樹脂、ポリシロキサン樹脂等が挙げられ、なかでも、表面硬度、耐繰り返し疲労性及び耐擦傷性に優れる観点から、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリシロキサン樹脂が好ましい。 20

また、これらの樹脂に必要な応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用することができる。

【0065】

活性エネルギー線硬化型樹脂は、分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマーが、エネルギー線の照射により硬化してなる樹脂である。活性エネルギー線は、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合又は架橋し得るエネルギー量子を有するものを指し、通常は紫外線又は電子線を用いる。

【0066】

前記分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類； 30  
 ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のアクリレート類、もしくはカチオン重合型エポキシ化合物が挙げられる。

【0067】

前記分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有するモノマーの例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等のア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、メタクリル酸プロピル等のメタクリル酸エステル類；アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル等の不飽和置換の置換アミノアルコールエステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド類；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、ネオペンチル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、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等の多官能性アクリレート類；トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート等の、分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール類；エポキシグリシジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。本発明においては、これら分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有する、プレポリマー、オリゴ 40 50

マー及び/又はモノマーを一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0068】

本発明においては、高屈折率層は前記活性エネルギー線硬化型樹脂又は熱硬化型樹脂に加えて、導電性微粒子を含有してなるのが好ましい。活性エネルギー線硬化型樹脂又は熱硬化型樹脂に導電性微粒子を含有させることにより、帯電防止膜としての機能を有すると同時に、機械的強度に優れた高屈折率層を形成することができる。

【0069】

導電性微粒子は、導電性を有する微粒子であれば特に制約はないが、透明性に優れることから、金属酸化物の微粒子が好ましい。

10

【0070】

導電性の金属酸化物としては、例えば、五酸化アンチモン、リンがドーブされた酸化スズ(PTO)、酸化スズ、スズがドーブされた酸化インジウム(ITO)、アンチモンがドーブされた酸化スズ(ATO)、亜鉛がドーブされた酸化インジウム(IZO)、アルミニウムがドーブされた酸化亜鉛(AZO)、フッ素がドーブされた酸化スズ(FTO)、酸化亜鉛/酸化アルミニウム、アンチモン酸亜鉛等が挙げられる。これらの金属酸化物微粒子は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、透明性に優れること等から、五酸化アンチモン及び/又はリンがドーブされた酸化スズが好ましい。

【0071】

また本発明においては、導電性の金属酸化物微粒子として、導電性を持たない金属酸化物微粒子に導電性金属酸化物を被覆することによって、得られた微粒子を使用することもできる。例えば、屈折率が高いが導電性を有しない酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム等の微粒子の表面に、前記導電性金属酸化物を被覆して導電性を付与したものが挙げられる。

20

【0072】

導電性微粒子の平均粒子径は、高屈折率層の透明性を低下させないために、通常200nm以下、好ましくは50nm以下である。200nmより大きいとヘイズ(濁り度)が大きくなりやすい。粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)等により得られる二次電子放出のイメージ写真からの目視により、又は動的光散乱法、静的光散乱法等を利用する粒度分布計等により計測することができる。

30

【0073】

導電性微粒子と、活性エネルギー線硬化型樹脂又は熱硬化型樹脂からなる高屈折率層は、例えば、前記導電性微粒子、前記プレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマー、並びに適当な溶媒を含有する高屈折率層を形成するための塗工液を、透明樹脂を含有してなる支持体又は該支持体の表面に形成されたその他の層上に塗布し、得られた塗膜に、活性エネルギー線硬化型樹脂を含有する場合は活性エネルギー線を照射することにより、熱硬化型樹脂を含有する場合は加熱することにより、形成することができる。

【0074】

前記高屈折率層を形成するための塗工液は、前記導電性微粒子、並びに前記分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有する、プレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマーを、適当な有機溶剤に溶解又は分散させることにより調製することができる。

40

【0075】

用いる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、等のアルコール類；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等のグリコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；メチルエチルケトオキシム等のオキシム類；エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ類；及びこれらの2種以上からなる組み合わせ；等が挙げられる。

50

## 【0076】

高屈折率層を形成するための塗工液における前記プレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマーの含有量は、特に制限されないが、優れた塗布適性が得られることから、前記プレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマーを5重量%～95重量%含有するものが好ましい。

## 【0077】

高屈折率層を形成するための塗工液における導電性微粒子の含有量は、特に制限されないが、好ましくは高屈折率層の全固形分中の30体積%以上、より好ましくは40体積%～70体積%である。導電性微粒子の配合量が30体積%未満であると、得られる積層フィルム帯電防止性が不良となる。

10

## 【0078】

また、高屈折率層を形成するための塗工液の硬化が紫外線照射により行われるときは、該組成物に紫外線重合開始剤を添加する。紫外線重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のラジカル重合性開始剤；芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタセロン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等のカチオン重合性開始剤；等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。紫外線重合開始剤の添加量は、高屈折率層を形成するための分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー及び/又はモノマー100重量部に対し、通常、0.1～10重量部である。また、この組成物中に光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

20

## 【0079】

高屈折率層を形成するための塗工液には、塗膜の均一性や密着性向上等を目的として、レベリング剤や分散剤を適宜添加することができる。用いるレベリング剤としては、シリコーンオイル、フッ素化ポリオレフィン、ポリアクリル酸エステル等の表面張力を低下させる化合物が挙げられ、分散剤としては、界面活性剤、シランカップリング剤等が挙げられる。

## 【0080】

高屈折率層を形成するための塗工液には、防眩性を付与する目的で、防眩性を付与する粒子を添加してもよい。防眩性を付与する粒子としては、高屈折率層の表面に凸凹が形成されるものなら特に限定されない。また、該粒子の平均粒径は、高屈折率層の表面に有効に凸凹を形成するために、0.5～10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～7 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

30

## 【0081】

防眩性を付与する粒子を構成する材料としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の樹脂粒子、又は $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ITO、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、アルミノシリケート等の無機粒子が挙げられる。

40

## 【0082】

高屈折率層を形成するための塗工液を、透明樹脂を含有してなる支持体上に直接又は他の層を介して塗布する方法は、特に制限されず、公知の塗布法が採用できる。塗布法としては、ワイヤバーコート法、ディップ法、スプレー法、スピコート法、ロールコート法、グラビアコート法やダイコート法等が挙げられる。

## 【0083】

高屈折率層を形成するための塗工液を、透明樹脂を含有してなる支持体上に塗布した後は、乾燥し、被膜を得る。被膜に熱硬化型樹脂を含有する場合には加熱することにより、また活性エネルギー線硬化型樹脂を含有する場合には、活性エネルギー線を照射すること

50

により、それぞれ硬化させて高屈折率層を形成することができる。

【0084】

加熱温度及び加熱時間、活性エネルギー線の照射強度及び照射時間は、特に限定されず、用いる高屈折率層を構成する材料の組成に応じて適宜設定することができる。

【0085】

高屈折率層の厚みは、通常0.5～30μm、好ましくは1～10μmである。高屈折率層の厚みが0.5μmより薄いと層の硬度、機械的強度が低くなる恐れがあり、一方30μmより厚いと塗布する際に厚みムラが生じる恐れがある。

高屈折率層の屈折率は、好ましくは1.55以上、より好ましくは1.60以上である。屈折率は、例えば、公知の分光エリプソメーターを用いて測定して求めることができる。 10

【0086】

本発明において、高屈折率層は、JIS K5600-5-4で示す鉛筆硬度試験（試験板はガラス板）で「HB」以上の硬度を示すことが好ましい。高屈折率層の鉛筆硬度が前記範囲であることにより、高屈折率層がハードコート層を兼ねることができ、部材を薄くすることができる。

【0087】

本発明において、高屈折率層が導電性微粒子を含有する場合には、帯電防止性能を有する。帯電防止性能を有する高屈折率層の表面抵抗値は、好ましくは $1.0 \times 10^{10} /$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^9 /$ 以下である。 20

なお、表面抵抗値は、抵抗率計を用いて測定することができる。

【0088】

本発明においては、低屈折率層の上に他の層を設けてもよい。他の層としては、防汚層が挙げられる。防汚層は、低屈折率層を保護し、かつ、防汚性能を高めるために設けるものである。

防汚層の形成材料としては、低屈折率層の機能が阻害されず、防汚層としての要求性能が満たされる限り特に制限はない。通常、疎水基を有する化合物を好ましく使用できる。

具体的な例としてはパーフルオロアルキルシラン化合物、パーフルオロポリエーテルシラン化合物、フッ素含有シリコン化合物を使用することができる。防汚層の形成方法は、形成する材料に応じて、例えば、蒸着、スパッタリング等の物理的気相成長法；化学的気相成長法；湿式コーティング法；等を用いることができる。防汚層の厚みは、20nm以下が好ましく、1～10nmであるのがより好ましい。 30

【0089】

本発明により得られる積層フィルムは、反射防止性に優れる。具体的には、入射角5°における反射率が、波長430～700nmにおいて1.4%以下でかつ上記波長範囲の最小反射率が0.9%以下である。反射率が上記範囲であることにより、反射光による表面のギラツキがないので、表示内容の視認性に優れる。さらに反射率が広帯域にわたり小さいので、反射光が着色することなく、表示内容の色調を正確に再現することができる。

また、本発明により得られる積層フィルムは耐擦傷性に優れる。具体的には、スチールウール試験後の透過率の変動が20%以内、好ましくは10%以内である。スチールウール試験後の透過率の変動とは、スチールウールに0.025MPaの荷重をかけた状態で積層フィルムの表面を20往復擦る試験を行う前と後で測定した透過率の変化の割合（T）をいい、スチールウール試験前の透過率を $T^a$ 、スチールウール試験後の透過率を $T^b$ とすると、次式により求めることができる。 40

$$T = (T^a - T^b) / T^a \times 100$$

前記 T が小さいほど、耐擦傷性に優れる。

透過率は、例えば、公知の濁度計を用いて、全光線透過率を測定し、これを透過率として求めることができる。

【0090】

本発明により得られる積層フィルムは、上記反射防止性の他に、密着性、面状及び耐擦 50

傷性に優れるので、様々な光学素子として用いることができる。中でも反射防止性保護フィルムとして用いることが好ましい。

#### 【0091】

反射防止性保護フィルムは、一般に液晶表示装置、プラズマディスプレイパネル、EL素子、陰極管表示装置などの画像表示装置やタッチパネル等の光学装置において、外光の反射によるコントラストの低下や像の映り込みを防止するために用いられている。これらの反射防止性保護フィルムは、通常各光学装置における視認側最上層に形成されている光学部材の反射防止性保護フィルムとして設けられることが多い。この中でも、特に液晶表示装置における偏光板の保護フィルムに適用することが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0092】

本発明を、実施例を示しながら、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

本実施例における評価は、以下の方法によって行った。

#### (1) 屈折率(低屈折率層、高屈折率層)

高速分光エリプソメーター(J. A. Wooliam社製、M-2000U)を用いて、測定波長245~1000nm、入射角55°、60°及び65°で測定し、その測定値を元に算出した値を屈折率とした。

#### (2) 反射率

支持体の低屈折率層などが設けられていない方の面に、黒色ビニールテープ(No. 21:日東電工社製)を貼り、分光光度計(日本分光社製:「紫外可視近赤外分光光度計V-570」)を用い、入射角5°で反射スペクトルを測定し、波長550nmにおける反射率を求めた。

#### (3) 全光線透過率、ヘイズ

JIS K7361-1997に準拠して、日本電色工業社製「濁度計NDH-300A」を用いて測定した。

#### (4) 耐擦傷性

積層フィルムの表面(低屈折率層が設けられている方の面)に、スチールウール0000に荷重0.025MPaをかけた状態でその表面を20往復させる。そして、10往復後のフィルムの表面を目視で観察し、以下の基準で評価を行った。

○: 傷はまったく認められない。

△: 注意深く観察するとわずかに傷が認められる。

□: 離して見て、傷が認められる。

×: 深い傷がはっきりと認められる。

#### (5) スチールウール試験後の全光線透過率の変動

スチールウール試験前の全光線透過率を $T^a$ 、スチールウール試験後の全光線透過率を $T^b$ とすると、次式により求めることができる。

$$T = (T^a - T^b) / T^a \times 100$$

前記 T が小さいほど、耐擦傷性に優れる。

#### (6) 密着性

JIS D0202-1998に準拠して、碁盤目テープ剥離試験を行う。粘着テープ(ニチバン社製、商品名:CT24)を用い、これを指の腹で押し、積層フィルムの表面(低屈折率層が設けられている方の面)に密着させた後、粘着テープを90°の方向に引いて剥がした。判定は、100マスの内、剥離しないマス目の数で表し、剥離しない場合を100/100、完全に剥離する場合を0/100として表した。剥離しないマス目の数が大きいほど密着性に優れる。

#### (7) 鉛筆硬度

JIS-K5700に従い500g荷重で測定した。

#### (8) 引き裂き性

フィルムの端部を手で保持し、フィルムの端部から手で引き裂く。

10

20

30

40

50

：引き裂くのに力がある。丈夫である。

：力を入れなくても引き裂くことができる。

×：簡単に引き裂ける。フィルムが脆くなっている。クラックが発生している。

【0093】

1) 透明樹脂を含有してなる支持体

支持体1：ノルボルネン系重合体からなるフィルム（ゼオノアフィルムZF1440、日本ゼオン社製、厚み40 $\mu$ m）。

【0094】

支持体2：ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（ルミラーT60#38、東レ社製、厚み38 $\mu$ m）。

【0095】

支持体3：トリアセチルセルロース（TAC）フィルム（KC4UX2M、コニカ・ミノルタ社製、厚み40 $\mu$ m）。

【0096】

2) 高屈折率層を形成するための塗工液（高屈折率層形成用塗工液）の調製

6官能ウレタンアクリレートオリゴマー（商品名：NKオリゴU-6HA、新中村化学社製）30部、ブチルアクリレート40部、イソボロニルメタクリレート（商品名：NKエステルIB、新中村化学社製）30部、及び2,2-ジフェニルエタン-1-オン10部をホモジナイザーで混合して、紫外線硬化性組成物からなる塗工液を調製した。

上記塗工液に、五酸化アンチモン微粒子の40%MI BK（メチルイソブチルケトン）溶液（平均粒子径20nm：水酸基がパイロクロア構造の表面に現われているアンチモン原子に1つの割合で結合している。）を、五酸化アンチモン微粒子の重量が高屈折率層形成用塗工液全固形分の50重量%占める割合で混合して、高屈折率層形成用塗工液を調製した。

【0097】

3) 低屈折率層を形成するための塗工液（低屈折率層形成用塗工液）の調製

(1) 低屈折率層形成用塗工液-1の調製

テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水18部及び0.01Nの塩酸水溶液18部（「H<sub>2</sub>O」/「OR」=0.5）を加え、これを、ディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を25 $^{\circ}$ C恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整することによりシリコーンレジンを得た。次に、中空シリカIPA（イソプロパノール）分散ゾル（固形分20重量%、平均一次粒子径約35nm、外殻厚み約8nm、触媒化成工業製）を、上記シリコーンレジン溶液に中空シリカ微粒子/シリコーンレジン（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が70/30となるように添加し、さらに全固形分が1%になるようにメタノールで希釈して、低屈折率層形成用塗工液-1を調製した。

【0098】

(2) 低屈折率層形成用塗工液-2の調製

テトラメトキシシラン152部にメタノール412部を加え、さらに水18部及び0.01Nの塩酸18部（「H<sub>2</sub>O」/「OR」=0.5）を混合し、これを、ディスパーを用いてよく混合した。この混合液を25 $^{\circ}$ C恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整することにより、シリコーンレジンを得た。次に、このシリコーンレジン溶液に、シリカメタノールゾル（日産化学工業社製、PMA-ST、平均粒子径10~20nm）/シリコーンレジン（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈し、低屈折率層形成用塗工液-2を調製した。

【0099】

(2) 低屈折率層形成用塗工液-3の調製

低屈折率層形成用塗工液-1に、4-((4-(N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノ)フェニル)-2,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン)を、9部添

10

20

30

40

50

加し、低屈折率層形成用塗工液 - 3 を調製した。

【0100】

(実施例1) 積層フィルムAの製造

支持体1の片面に、高周波発信機コロナ放電処理装置(AGI-024 春日電機社製)を用いて表面張力が0.072N/mになるようにコロナ放電処理を行った。この上に高屈折率層形成用塗工液を、ダイコーターを用いて塗布、100 で2分間乾燥し、紫外線積算光量1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、塗膜を硬化させ高屈折率層膜厚が5μmの積層フィルムを得た。

上記積層フィルムの高屈折率層を積層した面に再び、高周波発信機コロナ放電処理装置(AGI-024 春日電機社製)を用い、上記同様にコロナ放電処理を行った。

10

【0101】

次いで、上記積層フィルムの高屈折率層を積層し表面処理した面に、低屈折率層形成用塗工液-1をダイコーターにより塗布して、120 で2分間乾燥し、低屈折率層の膜厚が100nmの積層フィルムを得た。

最後に、上記積層フィルムに紫外線積算光量400mJ/cm<sup>2</sup>になるように紫外線を照射し積層フィルムを得た。

【0102】

(実施例2)

支持体1の代わりに支持体2を用いた他は、実施例1と同様の方法で、積層フィルムを得た。

20

【0103】

(実施例3)

支持体1の代わりに支持体3を用いた他は、実施例1と同様の方法で、積層フィルムを得た。

【0104】

(実施例4)

低屈折率層形成用塗工液-3を用いた他は、実施例1と同様の方法で、積層フィルムを得た。

【0105】

(比較例1)

低屈折率層を積層したフィルムに紫外線照射しなかった他は、実施例1と同様の方法で、積層フィルムを得た。

30

【0106】

(比較例2)

低屈折率層を積層したフィルムに紫外線照射しなかった他は、実施例2と同様の方法で、積層フィルムを得た。

【0107】

(比較例3)

低屈折率層を積層したフィルムに紫外線照射しなかった他は、実施例3と同様の方法で、積層フィルムを得た。

40

【0108】

(比較例4)

低屈折率層形成用塗工液-2を用いた他は、実施例1と同様の方法で、積層フィルムを得た。

【0109】

得られた積層フィルムにつき、上述の評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0110】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
低屈折率層の屈折率		1.36	1.36	1.36	1.37	1.36	1.36	1.36	1.45
支持体の鉛筆硬度		B	F	F	B	B	F	F	B
積層フィルム	積層フィルム鉛筆硬度	H	3H	3H	2H	F	H	H	H
	反射率 [%]	0.60	0.65	0.65	0.70	0.65	0.70	0.70	2.0
	全光線透過率 [%]	94	93	94	94	93	92	93	93
	全光線透過率の変化率 [%]	3.0	2.0	2.0	3.2	4.2	3.8	3.8	3.2
	耐擦傷性	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
	引き裂き性	○	◎	○	○	△	○	△	○
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	95/100	95/100	95/100	95/100

10

## 【0111】

表1の結果から、本発明により得られた積層フィルムは、実施例1～3に示すように、中空微粒子を含有する塗工液を用い、紫外線照射したものは、紫外線照射していない同じ支持体と比較して、反射率が低く、透明性（全光線透過率）に優れ、耐擦傷性、密着性、及び表面硬度が高くなっており、引き裂きにくくフィルムも丈夫であることが判る。又、実施例1と、中空微粒子を含まず紫外線照射のみを行った比較例4とを比べると反射率が大幅に高くなっていて、密着性も低くなっていることが判る。実施例4については、実施例1で実施したものに、光により酸を発生する薬剤を添加したものであるが、鉛筆硬度が高くなっていることが判る。

20