

(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
2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/018087 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)
B32B 23/08 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067882
- (22) 国際出願日: 2011年8月4日(04.08.2011)
- (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 2010-177149 2010年8月6日(06.08.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 林 祐輔(HAYASHI, Yusuke) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 堀尾 智之(HORIO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Tokyo (JP). 篠原 誠司(SHINOHARA, Seiji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

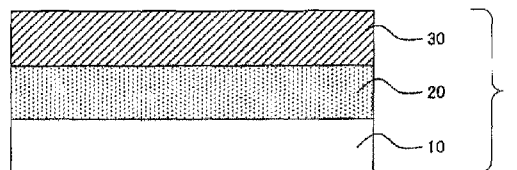
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION FOR HARDCOAT LAYER, PROCESS FOR PRODUCTION OF HARDCOAT FILM, HARDCOAT FILM, POLARIZING PLATE, AND DISPLAY PANEL

(54) 発明の名称: ハードコート層用硬化性樹脂組成物、ハードコートフィルムの製造方法、ハードコートフィルム、偏光板及びディスプレイパネル

[図3]



(57) Abstract: Provided is a HC film having high hardness, satisfactory blocking resistance, low haze and high total light transmittance. A curable resin composition for a hardcoat layer, characterized by comprising (A) reactive silica microparticles each of which has a photocurable group on the surface thereof and which have an average primary particle diameter of 10-100 nm, (B) a smoothing agent which has an average primary particle diameter of 100-300 nm, (C) secondary particles each of which contains the smoothing agent (B) and which have an average secondary particle diameter of 500-2000 nm, (D) a polyfunctional monomer which has at least two reactive functional groups having crosslinking reactivity with the photocurable group in the reactive silica microparticles (A) per molecule and which has a molecular weight of 1000 or less, and (E) a solvent, and also characterized in that any secondary particle having an average secondary particle diameter of more than 2000 nm is not contained and the smoothing agent (B) is contained in an amount of 0.2-8 mass% relative to the total mass of the reactive silica microparticle (A) and the polyfunctional monomer (D).

(57) 要約: 硬度が高く、十分な耐ブロッキング性を有し、ヘイズが低く、全光線透過率も高いHCフィルムを提供すること。(A) 粒子表面に光硬化性を有し、平均1次粒径が10~100nmの反応性シリカ微粒子、(B) 平均1次粒径が100~300nmの易滑剤、(C) 当該易滑剤(B)を含有し、平均2次粒径が500nm~2000nmの2次粒子、(D) 1分子中に前記反応性シリカ微粒子(A)の光硬化性基との架橋反応性を有する反応性官能基を2個以上有し、分子量が1000以下である多官能モノマー及び(E) 溶剤、を含み、平均2次粒径が2000nmよりも大きい2次粒子を含まず、かつ、当該反応性シリカ微粒子(A)及び多官能モノマー(D)の合計質量に対して当該易滑剤(B)を0.2~8質量%含むことを特徴とする、ハードコート層用硬化性樹脂組成物。



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ハードコート層用硬化性樹脂組成物、ハードコートフィルムの製造方法、ハードコートフィルム、偏光板及びディスプレイパネル

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ディスプレイ（LCD）、陰極管表示装置（CRT）、又はプラズマディスプレイ（PDP）、電子ペーパー、LED、タッチパネル、タブレットPC等のディスプレイ（画像表示装置）の前面に設置され、これらのディスプレイの表示面を保護するハードコートフィルム、当該ハードコートフィルムのハードコート層の形成に好適な硬化性樹脂組成物、当該ハードコートフィルムの製造方法、当該ハードコートフィルムを備える偏光板及びディスプレイパネルに関する。

背景技術

[0002] 上記のようなディスプレイにおける画像表示面は、取り扱い時に傷がつかないように、耐擦傷性及び硬度を付与することが要求される。これに対して、トリアセチルセルロース基材にハードコート層を設けたHCフィルムや、さらに反射防止性や防眩性等の光学機能を付与した光学フィルムを利用することにより、ディスプレイの画像表示面の耐擦傷性及び硬度を向上させることが一般になされている。尚、以下、トリアセチルセルロースを「TAC」、ハードコートを「HC」ということがある。

[0003] 従来から、ハードコート性フィルムの硬度を向上させるためには、樹脂そのものの硬度を上げる材料を使用するとカール（フィルムが反る）が悪化する傾向があるため、樹脂以外の微粒子を入れることが知られている。この時用いる微粒子としては、ヘイズや透過率を考慮し、シリカを使用するとよく、さらに、シリカ粒子の周りに反応性基を付与した反応性シリカを用いることでさらに硬度が向上する。

[0004] 最表面が平坦なクリアHCフィルムにおいて、HC層の表面になんらかの

凹凸状の欠点が存在すると、HC層に何か硬いものが接触したときにその凸部に引っ掛かり、過大な力が加わり、微細な損傷を起こす場合がある。したがって、HC層表面の耐擦傷性を向上させるためには、当該HC層表面を平滑にすることが有効である。

[0005] しかしながら、表面の平滑性が高いHCフィルムを連続帯状の状態で連続して巻き取り、長尺ロールとしたり、重ね合わせたりすると、鏡面同士を密着する場合のように、HCフィルムのHC層側の表面と、HCフィルムの基材フィルム側の表面とが貼り付く、いわゆるブロッキングという現象が起きてしまうことがある。ブロッキングしてしまうと、製品の製造時にHCフィルムを繰り出す際にHCフィルムが切れる等の問題がある。

[0006] このような問題に対して、HC層に平均1次粒径が300nm以下の粒子（易滑剤）を含有させ、貼りつく面の一方又は両方に、表面の平滑性を損わない程度の微小突起を形成し、HCフィルムに耐ブロッキング性（以下、「易滑性」ともいうことがある）を付与する方法が提案されている（例えば、特許文献1及び2）。

[0007] この場合、HC層に平均1次粒径の大きな易滑剤を含有させると、HC層表面において微細な小突起形状が得られ、耐ブロッキング性を発現し易いが、HCフィルムのヘイズの上昇や全光線透過率の低下というような光学特性の低下を招いてしまう。

しかし、ヘイズの上昇等を防ぐために、HC層に含有させる易滑剤の平均1次粒径を小さくすると、十分な凹凸形状が形成されず、耐ブロッキング性が不十分となる。

このように、高硬度で、十分な耐ブロッキング性、低いヘイズ及び高い全光線透過率をすべて満足するHCフィルムが要求されていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-035614号公報

特許文献2：特開2009-132880号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らは、そのためには、上述したような易滑剤及び反応性シリカを混合すると良いと推測した。しかしながら、単純に易滑剤と反応性シリカなどの微粒子をマトリックス樹脂中に添加しただけでは、目的とする物性（物理特性及び光学特性を両立しながら易滑性）を発現させることができなかった。

例えば、反応性シリカ入りのインキと相溶性のよい易滑剤を混ぜても、製膜時に、微粒子が均一分散するため、十分な表面の小突起が形成されなかった。適度に調整された易滑剤入り分散剤であっても、反応性シリカより小さい易滑剤は、反応性シリカに埋没し十分な表面の小突起を形成できなかった。また、易滑剤が反応性シリカより大きすぎると、ヘイズが大きくなり、透過率が低くなった。

そこで本発明者らは、易滑剤の適度な量及び大きさが存在することと、その適度な大きさの易滑剤となる粒子を製造する方法を見出した。

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、高硬度で、十分な耐ブロッキング性を有しながら、ヘイズが低く、全光線透過率も高いHCフィルムを提供することを第一の目的とする。

本発明の第二の目的は、上記HCフィルムが備えるHC層を形成するのに好適なHC層用硬化性樹脂組成物を提供することである。

本発明の第三の目的は、上記HCフィルムの製造方法を提供することである。

本発明の第四の目的は、上記HCフィルムを備える偏光板を提供することである。

本発明の第五の目的は、上記HCフィルムを備えるディスプレイパネルを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定の平均1次粒径を有する易滑剤のみ

によって表面の小突起形状を形成するのではなく、少なくとも当該易滑剤を含有する特定粒径の2次粒子を含む硬化性樹脂組成物を用いてHC層を形成することによって、形成されるHC層は十分な耐ブロッキング性を有しながら、HCフィルムのヘイズの上昇や全光線透過率の低下が抑えられ、かつ、高硬度のハードコートフィルムが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物は、

(A) 粒子表面に光硬化性基を有し、平均1次粒径が10～100nmの反応性シリカ微粒子、

(B) 平均1次粒径が100～300nmの易滑剤、

(C) 少なくとも当該易滑剤(B)を含有し、平均2次粒径が500nm～2000nmの2次粒子、

(D) 1分子中に前記反応性シリカ微粒子(A)の光硬化性基との架橋反応性を有する反応性官能基を2個以上有し、分子量が1000以下である多官能モノマー及び

(E) 溶剤、を含み、

平均2次粒径が2000nmよりも大きい2次粒子を含まず、かつ、

当該反応性シリカ微粒子(A)及び多官能モノマー(D)の合計質量に対して当該易滑剤(B)を0.2～8質量%含むことを特徴とする。

[0012] 易滑剤(B)を上記特定の割合で含み、かつ、2次粒子(C)が少なくとも易滑剤(B)を含有し、当該2次粒子(C)の平均2次粒径が500nm～2000nmであることによって、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物が硬化する際に、表面に耐ブロッキング性を発現する微細な小突起形状を形成する。尚、1次粒子もブロッキング性にわずかであるが寄与する(耐ブロッキング性を向上させる)と推測される。また、基本的には表面平滑なクリアなHCフィルムであり、平滑面に目には見えないnmオーダーの小突起形状が6000nm以下の間隔で存在するものである。

[0013] 前記2次粒子(C)は、少なくとも(A)反応性シリカ、(B)易滑剤、

及び（Ｄ）多官能モノマーを凝集させて形成した３種凝集２次粒子を含むことが、更にＨＣフィルムのヘイズの上昇や全光線透過率の低下が抑えられ、かつ、高硬度のハードコートフィルムが得られることから好ましい。

[0014] 本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物においては、前記溶剤（Ｅ）が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも１種であることが、硬化時にＨＣ層表面において微細な小突起形状が形成されやすいため好ましい。これらの溶剤は、基材に浸透しやすいため、基材上のインキの固形分濃度が上昇し、微細な小突起形状が形成されやすい。これにより、添加する微粒子量は少なくすむので、ヘイズの上昇や透過率の減少もないＨＣ層が得られる。

[0015] 本発明に係るハードコートフィルムの製造方法は、

（ｉ）トリアセチルセルロース基材上に、上記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜とする工程、及び

（ｉｉ）当該塗膜に光照射を行い硬化させてハードコート層を形成する工程、を含むことを特徴とする。

[0016] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物は、以下の工程により調製することが、適切な２次粒径を有する２次粒子形成の観点から好ましい。

（イ）反応性シリカ（Ａ）、多官能モノマー（Ｄ）、溶剤（Ｅ）を少なくとも含む組成物を混合し、インキ１を調製する工程、

（ロ）易滑剤（Ｂ）、溶剤（Ｅ）を少なくとも含む組成物を混合し、インキ２を調製する工程、及び

（ハ）前記インキ１を攪拌しながら、前記インキ２を少しずつ混合して２次粒子（Ｃ）を形成し、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製する工程。

[0017] 本発明に係るハードコートフィルムの製造方法において、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製完了後２４時間以内に前記基材に塗布することが、好ましい２次平均粒径範囲を保持できる観点から、好ましい。

[0018] 本発明に係るハードコートフィルムは、上記製造方法により得られることを特徴とする。

[0019] 本発明に係る偏光板は、上記ハードコートフィルムのトリアセチルセルロース基材側に偏光子が設けられていることを特徴とする。

[0020] 本発明に係るディスプレイパネルは、上記ハードコートフィルムのトリアセチルセルロース基材側にディスプレイが配置されていることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明に係るハードコートフィルムは、硬度が高く、十分な耐ブロッキング性を有し、かつ、ヘイズが低く、全光線透過率が高い。

本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物は、上記特性を有するハードコート層を形成するのに好適に用いることができる。

本発明に係るハードコートフィルムの製造方法によれば、上記ハードコートフィルムを容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本発明に係るハードコートフィルムの製造方法の一例を示した模式図である。

[図2]図2は、本発明に係るハードコートフィルムの層構成の一例を示した模式図である。

[図3]図3は、本発明に係るハードコートフィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

[図4]図4は、本発明に係る偏光板の層構成の一例を示した模式図である。

[図5]図5は、実施例1のハードコート層用硬化性樹脂組成物の粒径値と散乱強度分布の関係を示したグラフである。

[図6]図6は、比較例2のハードコート層用硬化性樹脂組成物の粒径値と散乱強度分布の関係を示したグラフである。

[図7]図7は、比較例7のハードコート層用硬化性樹脂組成物の粒径値と散乱強度分布の関係を示したグラフである。

[図8]図8は、本発明に係るハードコート層の断面の5万倍のS T E M (Scanning Transmission Electron Microscope) 写真である。写真中の包埋層とは、ミクロトームでハードコートフィルム断面を切削するとき、フィルムを安定に保持するために樹脂包埋した時の包埋樹脂層である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物、ハードコートフィルム、ハードコートフィルムの製造方法、偏光板及びディスプレイパネルについて説明する。

[0024] 本発明において、(メタ)アクリレートは、アクリレート及び／又はメタクリレートを表す。

また、本発明の光には、可視及び非可視領域の波長の電磁波だけでなく、電子線のような粒子線及び電磁波と粒子線を総称する放射線又は電離放射線が含まれる。

本発明において、「ハードコート層」とは、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 (1 9 9 9) に規定する鉛筆硬度試験(4. 9 N 荷重)で、「H」以上の硬度を示すものをいう。

高硬度とは「3 H」以上のものをいう。

また、固形分とは、溶剤を除く成分をいう。

[0025] なお、フィルムとシートのJ I S - K 6 9 0 0 での定義では、シートとは薄く一般にその厚さが長さ及び幅のわりには小さい平らな製品をいい、フィルムとは長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通例、ロールの形で供給されるものをいう。従って、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえるが、シートとフィルムの境界は定かではなく、明確に区別しにくいので、本発明では、厚みの厚いもの、および薄いものの両方の意味を含めて、「フィルム」と定義する。

[0026] 本発明において樹脂とは、モノマーやオリゴマーの他、ポリマーを含む概念であり、硬化後にH C 層やその他の機能層のマトリクスとなる成分を意味

する。

本発明において、分子量とは、分子量分布を有する場合には、THF溶剤におけるゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算値である重量平均分子量を意味し、分子量分布を有しない場合には、化合物そのものの分子量を意味する。

[0027] 本発明において、微粒子の平均粒径とは、組成物における微粒子の場合は、大塚電子（株）製の商品名FPAR-1000を用いて動的光散乱法により測定したモード径（散乱強度分布が極大となる粒径値）を意味し、硬化膜中の微粒子の場合は、硬化膜の断面の走査透過電子顕微鏡（STEM）写真により観察される対象とするシリカ微粒子又は易滑剤の10個の平均値を意味する。

[0028] 本発明の反応性シリカ（A）及び易滑剤（B）の1次平均粒子径は、インキ1およびインキ2を希釈することなく上記装置で測定したモード径（nm）で、2次粒子（C）の2次平均粒子径は、ハードコート層用硬化性樹脂組成物（溶剤＋樹脂＋反応性シリカ＋易滑剤）を希釈することなく上記装置で測定したモード径（nm、 μm ）である。

[0029] 1次粒子とは、単位粒子を上記測定方法で測定した1次平均粒子径を有する粒子である。

2次粒子とは、単純に1次粒子同士が密着及び凝集し密度が高くなっている粒子だけでなく、粒子と粒子の間に樹脂が存在し、その状態で凝集している粒子も意味する。本発明では後者が、より耐スクラッチ性（耐擦傷性）に効果を有すると推測される。上記測定方法にてハードコート層用硬化性樹脂組成物を希釈することなく測定して得られた2次平均粒径を有する、凝集した粒子を2次粒子とする。

[0030] （ハードコート層用硬化性樹脂組成物）

本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物（以下、単に「HC層用組成物」ということがある）は、

（A）粒子表面に光硬化性基を有し、平均1次粒径が10～100nmの

反応性シリカ微粒子、

(B) 平均1次粒径が100～300nmの易滑剤、

(C) 少なくとも当該易滑剤(B)を含有し、平均2次粒径が500nm～2000nmの2次粒子、

(D) 1分子中に前記反応性シリカ微粒子(A)の光硬化性基との架橋反応性を有する反応性官能基を2個以上有し、分子量が1000以下である多官能モノマー及び

(E) 溶剤、を含み、

平均2次粒径が2000nmよりも大きい2次粒子を含まず、かつ、

当該反応性シリカ微粒子(A)及び多官能モノマー(D)の合計質量に対して当該易滑剤(B)を0.2～8質量%含むことを特徴とする。

[0031] ハードコート性フィルムの硬度を向上させるには、樹脂そのものの硬度を上げる材料を使用するとカール(フィルムが反る)が悪化する傾向があるため、樹脂以外の微粒子を入れることが知られている。この微粒子として反応性シリカ(A)を用いる。シリカは、ヘイズや透過率を良好に保持でき、また、反応性基を有しているため、ハードコート層のマトリックス樹脂と反応架橋することで、更に硬度を向上できる。

[0032] 易滑剤(B)を上記特定の割合で含み、かつ、2次粒子(C)を含有し、当該2次粒子(C)の平均2次粒径が500nm～2000nmであることによって、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物が硬化する際に、表面に耐ブロッキング性を発現する微細な小突起形状を形成する。

そして、HC層用硬化性樹脂組成物は、平均2次粒径が2000nmよりも大きい2次粒子を含まないため、当該HC層用硬化性樹脂組成物を硬化させたHC層のヘイズが低く、全光線透過率も高い。

[0033] 以下、本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物の必須成分である、(A)反応性シリカ微粒子、(B)易滑剤、(C)2次粒子、(D)多官能モノマー及び(E)溶剤並びに必要なに応じて適宜含まれていても良いその他の成分を順に説明する。

[0034] (A：反応性シリカ微粒子)

反応性シリカ微粒子(A)は、HC層に硬度を付与する成分であり、HC層用硬化性樹脂組成物が紫外線等の光によって硬化する際に、その粒子表面の光硬化性基が後述する多官能モノマー(D)の反応性官能基と重合乃至架橋反応し得る。

[0035] 反応性シリカ微粒子(A)の有する光硬化性基は、光によって多官能モノマーの反応性官能基と反応し得る基であれば良い。光硬化性基は、重合性不飽和基であることが好ましく、より好ましくは電離放射線硬化性不飽和基である。その具体例としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合及びエポキシ基等が挙げられる。光硬化性基は、メタクリロイル基又はメタクリロイルオキシ基が好ましい。

[0036] 反応性シリカ微粒子(A)としては、従来公知のものを用いて良く、例えば、特開2008-165040号公報記載の反応性シリカ微粒子を用いることができる。具体的には、例えば、日産化学工業(株)製のMIBK-SD(1次平均粒径12nm)、MIBK-SDMS(1次平均粒径20nm)、MIBK-SDUP(1次平均粒径9-15nm、鎖状)、日揮触媒化成(株)製のELCOM DP1116SIV(1次平均粒径12nm)、ELCOM DP1129SIV(1次平均粒径7nm)、ELCOM DP1061SIV(1次平均粒径12nm)、ELCOM DP1050SIV(1次平均粒径12nm、フッ素コート)、ELCOM DP1037SIV(1次平均粒径12nm)、ELCOM DP1026SIV(1次平均粒径12nm、アルミナコート)、荒川化学工業(株)製のビームセットLB1(1次平均粒径20nm)、ビームセット904(1次平均粒径20nm)、ビームセット907(1次平均粒径20nm)、商品名MIBK-SDL、日産化学工業(株)製、平均1次粒径44nm等が挙げられる。これらの中でも、好ましい光硬化性基を有している日産化学工業(株)製のMIBK-SD(1次平均粒径12nm)やMIBK-SDL(平均1次粒径

44 nm)、日揮触媒化成(株)製のELCOM DP1129SIV(1次平均粒径7 nm)、ELCOM DP1050SIV(1次平均粒径12 nm、フッ素コート)、ELCOM DP1026SIV(1次平均粒径12 nm、アルミナコート)、ELCOM DP1116SIV(1次平均粒径10 nm)、ELCOM DP-1119SIV平均1次粒径が100 nmが好適に用いられる。

シリカ微粒子の形状は、例えば、真球、略球状、楕円形状又は不定形等が挙げられる。

[0037] 反応性シリカ微粒子(A)の平均1次粒径は、10~100 nmである。10 nm未満ではHC層に十分な硬度を付与できないおそれがあり、100 nmを超えるとHC層のヘイズが上昇し、透明性が低下する。

[0038] 反応性シリカ微粒子(A)は、平均1次粒径が10~100 nmであれば、単一の平均1次粒径のものを単独で用いても良いし、異なる平均1次粒径のものを2種以上を組み合わせ用いても良い。また、反応性シリカ微粒子(A)の光硬化性基、形状等は同じであっても良いし、異なっても良い。

[0039] 反応性シリカ微粒子(A)の含有割合は、後述する多官能モノマー(D)との合計質量に対して、30~70質量%であることが好ましく、40~60質量%がさらに好ましい。反応性シリカ微粒子(A)の含有割合が少ない場合は高い硬度のハードコートフィルムが得られず、多い場合はハードコートフィルムがもろくなる。

また、反応性シリカ(A)は後述するように、2次粒子(C)に含まれて、易滑剤(B)よりも粒径が大きくなり、高い耐ブロッキング性を発現する3種凝集2次粒子の形成に寄与する。

[0040] (B: 易滑剤)

易滑剤(B)は、耐ブロッキング性を発現するためのHC層表面の微細な凹凸形状の形成に寄与する平均1次粒径100~300 nmの粒子である。

また、易滑剤(B)は後述するように、2次粒子(C)に含まれて、当該

易滑剤（B）よりも粒径が大きくなり、高い耐ブロッキング性を発現する3種凝集2次粒子の形成に寄与する。

易滑剤（B）の平均1次粒径が、100nm未満では、易滑剤（B）が反応性シリカ（A）の粒子群内に埋没し、凝集しにくいため、十分な耐ブロッキング性が発現せず、300nmより大きくなるとHC層の透明性が低下し、ヘイズが上昇する。

[0041] 易滑剤（B）としては、例えば、特許文献1に記載の平均1次粒径が300nm以下の有機シリコーン微粒子や、特許文献2に記載の平均1次粒径が100～300nmの親水性微粒子（シリカ微粒子）を用いることができる。有機シリコーン微粒子とは、シロキサン結合を骨格とし有機基を有する高分子化合物（ポリマー微粒子）などを表す。有機基としては、異種原子を含む又は含まない炭化水素基のほかポリエーテル基、ポリエステル基、アクリル基、ウレタン基、及びエポキシ基等を例示できる。有機シリコーン微粒子の形状は、略球状、例えば真球状、回転楕円体状等であってもよく、真球状であることがより好ましい。親水性微粒子（シリカ微粒子）の形状は、特に限定はないが、楕円形などの略球状や新球状であると、反射光などが拡散するきっかけとなる角ばった部分がないのでヘイズになりにくく、好ましい。

[0042] 易滑剤（B）は親水性であるものか、表面処理剤で親水性が付与されているものを用いることが好ましい。親水性の易滑剤（B）が、疎水性であるハードコート樹脂中に存在すると、水分が存在する空気界面、つまりハードコート層表面に浮きやすくなり、また、2次粒子を効率的に作ることができる。しかし、親水性の易滑剤（B）が偏在すると、疎水性のハードコート樹脂や疎水処理された反応性シリカと共に後述する3種凝集2次粒子は形成されず、易滑剤（B）単独の2次粒子ばかりが形成され、好ましい耐ブロッキング性は得られない。そこで、親水性の易滑剤（B）を、疎水性のハードコート樹脂中に分散させ、かつ、3種凝集2次粒子をつくるために、分散剤を添加する。

好ましい分散剤としては、溶剤系、電離放射線硬化型バインダーに用いら

れるものであれば特に限定されない。

[0043] 例えば、アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、N－アシル－N－アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アニオン性スルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。これらアニオン性分散剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0044] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミンおよびポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリンおよびこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0045] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分を共に分子内に有する分散剤である。

[0046] ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、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ールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらの中でも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0047] 分散剤は、バインダーとしては働かないので添加しすぎると硬化を妨害してしまうことがある。また、あまり高分子であるとバインダーとの相溶性が得にくい。よって好ましい分散剤としては、数平均分子量が2,000から20,000の化合物であり、少量の添加で効果のあるものが好適に用いら

れる。その具体例としては、アニオン性分散剤のビックケミー・ジャパン株式会社製DISPERBYK-163、DISPERBYK-170、DISPERBYK-183などが挙げられる。

[0048] 上記親水性処理された有機シリコン微粒子の市販品としては、例えば、竹本油脂（株）製の商品名パイオニンシリーズ等が挙げられる。

上記親水性微粒子の市販品としては、例えば、CIKナノテック（株）製の商品名SIRMEK-E03、日産化学工業（株）製の商品名IPAST-ZL等が挙げられる。

[0049] 易滑剤（B）は、平均1次粒径が100～300nmであれば、単一の平均1次粒径のものを単独で用いても良いし、異なる平均1次粒径のものを2種以上を組み合わせ用いても良い。また、易滑剤（B）を2種以上組み合わせて用いる場合、その材質、形状等は同じであっても良いし、異なっても良い。

[0050] 易滑剤（B）の含有割合は、上記反応性シリカ微粒子（A）及び多官能モノマー（D）の合計質量に対して、0.2～8質量%であるが、1～5質量%であることがより好ましい。

[0051] （C：2次粒子）

2次粒子（C）は、HC層用硬化性樹脂組成物が硬化する際に、HC層表面における微細な小突起形状の形成、すなわちHC層への耐ブロッキング性の付与に寄与する成分である。

2次粒子（C）は、少なくとも上記易滑剤（B）を含有し、平均2次粒径が500nm～2000nmである。2次粒子（C）の平均2次粒径が、500nm未満ではHC層に十分な耐ブロッキング性を付与することができないおそれがあり、2000nmを超えると凝集が不安定になり、HC層の透明性が損なわれる。

[0052] 2次粒子（C）は、当該易滑剤（B）同士が凝集した2次粒子であっても良いし、当該易滑剤（B）と上記反応性シリカ（A）と多官能モノマー（D）が凝集した3種凝集2次粒子であっても良い。そのため、2次粒子の粒子

径は単一の粒径である場合もあれば、異なる複数の粒径である場合もある。

[0053] 2次粒子を形成しなければならない理由は、例えば、反応性シリカ（A）のみでは、分散性が良いため製膜時に反応性シリカ（A）が均一に分散し、易滑性が発現されるほどの小突起が形成されないが、易滑剤（B）を入れて2次粒子を作ることで、易滑性が発現可能な小突起をHC層の表面に作り出せるようになるからである。

[0054] 反応性シリカ（A）と易滑剤（B）が存在する場合、反応性シリカ（A）と易滑剤（B）からなる2次粒子は当然出来上がることが推測され、実際にそれらを混合するとそのような2次粒子が確認される。しかし、そのような2次粒子だけでは低ヘイズ、高透明でかつ耐ブロッキング性のあるHCフィルムは得られない。反応性シリカ（A）と易滑剤（B）と多官能モノマー（D）が凝集した3種凝集2次粒子（図8の写真のような粒子）が、適当な量でHC層の表面に存在することが重要である。

[0055] また、2次粒子の平均2次粒径が重要である。反応性シリカ（A）と易滑剤（B）がそれぞれの平均1次粒径の範囲内でないと、できあがる3種凝集2次粒子が最適な粒径とならないだけでなく、最適な形状とならない。例えば、反応性シリカ（A）及び／又は易滑剤（B）の平均1次粒径が過剰に大きい場合は、3種凝集2次粒子が一見好ましい大きさであっても、凝集体の形状が角度成分が多い状態になりやすく、ヘイズの上昇、及び透過率低下の原因になる。尚、ここで角度成分とは、2個の大粒子が隣り合わせで密着して凝集体を形成した場合に、凝集体の表面に出来上がる凸凹のうち、凸となる鋭角部分などを意味する。

[0056] 小さな粒子が凝集体をつくると、空間を埋めるように凝集体の全体に小粒子が埋まり、その結果、凝集体自身が丸い形状になるので角度成分は少ないが、大きな粒子が前記小さな粒子による凝集体と同じ粒径の凝集体になると、空間を埋めるように凝集体の全体に大粒子は埋まらず、うまく丸い形状にまとまることができず、どこかしら粒子がはみ出したような形状（凝集体の表面が凸凹状態）になる。凝集体の輪郭がほぼ丸いと、光が拡散するきっか

けは少ないが、凹凸形状であると、鋭角部が多いため、反射光や入射光が拡散する角度が大きくなり、ヘイズ上昇、透過率低下の原因となる。

[0057] また、例えば、上記２次粒子や３種凝集２次粒子と同じ大きさかつ、バインダーと同じ屈折率の大粒子を入れても、本発明と同じ効果は得られず、耐ブロッキング性は得られるが、光学特性は悪化する。したがって、ＨＣ層の表面の小突起の形状が同じ高さであっても、小突起の形が急峻であるため、光拡散性が大きくなって白化してしまう。

[0058] ２次粒子の形成の際には、易滑剤（Ｂ）の粒径や添加量で平均２次粒径を制御する。易滑剤（Ｂ）の量を多くするほど２次粒子の粒径が大きくなる。

[0059] 粒子が凝集するメカニズムは、以下のとおりに推測される。一般的に、親水処理をした粒子である易滑剤（Ｂ）は、疎水性のバインダーマトリックス中では凝集しやすく、かつ、空気中の水分が存在するＨＣ層の表面方向に浮きやすい。親水処理をした易滑剤（Ｂ）は、分散剤によって疎水性樹脂（ＨＣマトリックス成分）にも適切に分散できるようになる。反応性シリカ（Ａ）は、反応性基が疎水性であるため、ＨＣマトリックス成分と混合しやすく、結合しやすい。また、シリカ自身は親水性であるため、親水処理された易滑剤の周りにも集合しやすい。この時、反応性シリカは既にマトリックス樹脂と一緒にあった状態で、易滑剤と凝集することになる。更に、易滑剤の周りに存在する分散剤が疎水性であることにより、層内に多量に存在している反応性シリカ（Ａ）や疎水性バインダー成分ともうまくなじむので、反応性シリカ、易滑剤、マトリックス樹脂とが凝集すると同時に、層内でゲル化することなく、ハードコート表面付近で分散することになる。これらの反応が総合した結果、本発明において耐ブロッキング性を効果的に発揮することができる３種凝集２次粒子が形成されと考えられる。

[0060] ＨＣ層用硬化性樹脂組成物における２次粒子（Ｃ）の形成は、例えば、大塚電子（株）製の商品名ＦＰＡＲ－１０００を用いて、動的光散乱法により、ＨＣ層用硬化性樹脂組成物（後述するインキ１及びインキ２を含む）中の粒子の粒径分布を測定することにより確認することができる。すなわち、Ｈ

C層用硬化性樹脂組成物に含まれる微粒子は、平均1次粒径が10～100 nmの反応性シリカ微粒子（A）と平均1次粒径が100～300 nmの易滑剤（B）であることから、上記動的光散乱法により得られる粒径値と散乱強度分布のグラフにおいて平均粒径が300 nmより大きい微粒子が観測されることにより、2次粒子（C）の形成が確認できる。

[0061] 2次粒子（C）は、好ましくは反応性シリカ（A）、易滑剤（B）、多官能モノマー（D）を含有する凝集体である、すなわち、粒子と粒子の間にバインダー樹脂が存在しているような凝集粒子であるため、凝集体自身に柔軟性がある。この凝集体によって形成される小突起の形状は、当該2次粒子（C）と同じ粒径の易滑剤（B）の1次粒子に比べて、HC層表面が滑らかになり、突出部起因の傷がつきにくく、硬度が良好に保たれ、かつ、形状が滑らかであるのでヘイズの原因にもなりにくく、HC層のヘイズの上昇を抑え、全光線透過率を高めることができる。また、粒径が100 nmを超える無機物質のみからなる粒子を含むとヘイズの原因になりやすいが、2次粒子が樹脂を含んだ凝集体であるためヘイズになりにくいという利点もある。

[0062] （D：多官能モノマー）

多官能モノマーは、反応性官能基を2個以上有し、HC層用硬化性樹脂組成物の硬化時にその反応性官能基により上記反応性シリカ微粒子（A）の光硬化性基と重合乃至架橋反応し、網目構造を形成してHC層のマトリクスとなる成分である。

[0063] 多官能モノマー（D）の反応性官能基は、上記反応性シリカ微粒子（A）の光硬化性基と反応可能なものであれば良く、例えば、重合性不飽和基であることが好ましく、より好ましくは電離放射線硬化性不飽和基である。その具体例としては、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合及びエポキシ基等が挙げられる。反応性官能基は、アクリロイル基又はアクリロイルオキシ基であることが好ましい。

[0064] 多官能モノマー（D）の反応性官能基の数は、2個以上であるが、架橋密

度を高めてHC層の硬度を高める観点から、3～12個が好ましい。

[0065] 多官能モノマー（D）の分子量は1000以下であり、好ましくは、100～800である。分子量が1000以下であることで、HC層用硬化性樹脂組成物の硬化時に微細な凹凸形状を形成しやすい。又、基材がトリアセチルセルロースの場合、浸透性溶剤とともに、多官能モノマーも基材内部へ浸透し干涉縞防止効果が得られる。

[0066] 多官能モノマー（D）としては、上記反応性官能基や分子量の条件を満たすものであれば、従来公知のHC層の形成に用いられている多官能モノマーを用いても良く、例えば、エチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、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ヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0067] 多官能モノマー（D）としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）及びジペンタエリスリトールテトラアクリレート（DPHA）が好ましい。

[0068] 多官能モノマー（D）の含有割合は、上記反応性シリカ微粒子（A）及び多官能モノマー（D）の合計質量に対して、30～70質量%であることが好ましい。

多官能モノマー（D）は、上述したものを1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

また、より高硬度にするためには、カチオン重合性よりもラジカル重合性の化合物が理由は不明だが、架橋密度が高くなりやすく好ましい。

[0069] （E：溶剤）

溶剤は、HC層用硬化性樹脂組成物の粘度を調整し、HC層用硬化性樹脂

組成物に塗工性を付与する成分である。

溶剤としては、従来公知のHC層用硬化性樹脂組成物に用いられている溶剤を用いて良く、例えば、特許文献1に記載のメタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、N，N－ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素及びジメチルスルホキシド等のその他の溶剤並びにこれらの混合物等が挙げられる。

[0070] 溶剤は、TAC基材に対する浸透性を有する浸透性溶剤であることが好ましく、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

浸透性溶剤を用いることで、TAC基材に本発明に係るHC層用硬化性樹脂組成物を用いてHC層を形成する場合に表面に耐ブロッキング性を発現するための微細な凹凸形状を形成しやすいからである。

[0071] なお、本発明において、浸透とは、TAC基材を溶解、膨潤又は湿潤させる性質をいう。

溶剤は、上述したものを1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

溶剤は、所望の塗工性等に応じて適宜用いれば良いが、HC層用硬化性樹脂組成物の固形分が20～60質量%になるように用いるのが好ましく、30～50質量%となるように用いることがより好ましい。

[0072] (その他の成分)

本発明に係るHC層用硬化性樹脂組成物には、上記必須成分の他、必要に応じて適宜、その他のバインダー成分、重合開始剤、レベリング剤又は帯電防止剤等のその他の成分が含まれていても良い。

[0073] その他のバインダー成分は、上記多官能モノマー(D)と同様に、硬化してHC層のマトリクスとなる成分である。

その他のバインダー成分としては、従来公知のHC層のバインダー成分を用いても良く、例えば、特許文献1に記載のスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー、ビスフェノール型エポキシ化合物、芳香族ビニルエーテル等のオリゴマー又はポリマー等のカチオン重合性官能基を有する化合物等が挙げられる。

[0074] その他のバインダー成分を用いる場合、その他のバインダー成分と上記多官能モノマー(D)の合計質量に対して、その他のバインダー成分の含有割合が、10～60質量%とすることがHC層の十分な架橋密度を得る観点から好ましい。

[0075] 重合開始剤は、上述した多官能モノマー(D)やその他のバインダー成分の硬化反応を促進する成分である。

重合開始剤としては、従来公知のHC層用硬化性樹脂組成物に用いられているものを用いて良く、例えば、特許文献1に記載のアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントン類、プロピオフェノン類、ベンジル類、アシルホスフィンオキシド類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチュウラムモノサルファイド、ベンゾインメチルエーテル、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

[0076] 1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトンは、例えば商品名イルガキュア184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)として入手可能である。また、 α -アミノアルキルフェノン類としては、例えば商品名イルガキュア907、369として入手可能である。

[0077] カチオン重合性官能基を有する多官能モノマーやバインダーの場合は、光重合開始剤として、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を用いれば良い。

重合開始剤は、上述したものを1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

重合開始剤を用いる場合、その含有量は、HC層用硬化性樹脂組成物の全固形分100質量部に対して、0.1～10質量部とすれば良い。

[0078] レベリング剤は、HC層用硬化性樹脂組成物の塗工又は乾燥時に塗膜表面に対して塗工安定性、滑り性、防汚性又は耐擦傷性を付与する成分である。

レベリング剤としては、従来公知のHC層に用いられているレベリング剤を用いれば良く、フッ素系又はシリコン系のレベリング剤を用いることが好ましい。レベリング剤の具体例としては、例えば、特開2010-122325号公報に記載のDIC（株）製のメガファックシリーズ、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製のTSFシリーズ及び（株）ネオス製のフタージェントシリーズ等が挙げられる。

レベリング剤を用いる場合、HC層用硬化性樹脂組成物の全固形分100質量部に対して、0.01～5質量部とすれば良い。

[0079] 帯電防止剤は、HC層に帯電防止性を付与する成分である。

帯電防止剤は、従来公知の帯電防止層やHC層に用いられているものを用いて良く、例えば、特許文献1に記載の第4級アンモニウム塩等のカチオン性化合物、スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基等のアニオン性化合物、アミノ酸系、アミノ硫酸エステル系等の両性化合物、アミノアルコール系、ポリエチレングリコール系等のノニオン性化合物、スズ及びチタンのアルコキシドのような有機金属化合物及びそれらのアセチルアセトナート塩のような金属キレート化合物並びに金属酸化物等の導電性微粒子が挙げられる。

帯電防止剤を用いる場合、その含有量は、上記多官能モノマー（D）を含めたバインダー成分100質量部に対して、1～30質量部とすれば良い。

[0080] （ハードコート層用硬化性樹脂組成物の調製）

本発明に係るハードコート層用硬化性樹脂組成物は、以下の工程（イ）～（ハ）を含む調製法に従って、上記必須成分を混合し分散処理することにより調製される。

（イ）反応性シリカ（A）、多官能モノマー（D）、溶剤（E）を少なくとも含む組成物を混合し、インキ1を調製する工程、

(ロ) 易滑剤 (B)、溶剤 (E) を少なくとも含む組成物を混合し、インキ 2 を調製する工程、及び

(ハ) 前記インキ 1 を攪拌しながら、前記インキ 2 を少しずつ混合して 2 次粒子 (C) を形成し、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製する工程。

ここで、2 次粒子 (C) を形成するために、前記インキ 1 に前記インキ 2 を全て添加し終わったら、よく分散し、かつ確実に 2 次粒子を形成するために 30 分から 1 時間ペイントシェーカーやビーズミルなどの一般的な分散方法によって混合した。

[0081] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物は、調製完了後 24 時間以内に前記基材に塗布することが好ましい。インキ 1 及び 2 は、一度調製すると、長期間の保存が可能であり、必要なときに必要な分だけ混ぜて使用することができるのに対して、インキ 1 と 2 を混合して得たハードコート層用硬化性樹脂組成物は、一度調製すると、本発明に必須の 2 次粒子 (C) が形成され、24 時間以内であれば好ましい 2 次平均粒径範囲を保持できるが、24 時間を超えると凝集が進行し、2 次平均粒径が大きくなりすぎ、ハードコート層用硬化性樹脂組成物中に 2 次粒子が沈降したり、ハードコート層用硬化性樹脂組成物の組成が変化してしまう恐れがある。このような 24 時間を超えて保存したハードコート層用硬化性樹脂組成物を用いて HC 層を形成した場合は、ヘイズが上昇し、透過率が低下するだけでなく、ハードコート層の硬度も低下し、更に製造時に巨大粒子が析出してしまう。したがって、本発明のハードコート層用硬化性樹脂組成物は、調製完了後 24 時間以内に使い切るか、常にフレッシュな状態で供給されるような設備で用いられることが好ましい。

[0082] 混合分散には、ペイントシェーカー又はビーズミル等を用いることができる。

[0083] (ハードコートフィルムの製造方法)

本発明に係るハードコートフィルムの製造方法は、(i) トリアセチルセ

ルロース基材上に、上記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜とする工程、(i i) 当該塗膜に光照射を行い硬化させてハードコート層を形成する工程、を含むことを特徴とする。

[0084] 上記HC層用硬化性樹脂組成物に、易滑剤(B)を上記特定の割合で含み、かつ、易滑剤(B)を含有する平均2次粒径が500nm~2000nmの2次粒子(C)が含まれていることにより、HC層の表面に耐ブロッキング性を発現する微細な小突起形状が形成されやすい。

[0085] (i) 工程におけるHC層用硬化性樹脂組成物の塗布方法は、TAC基材表面にHC層用硬化性樹脂組成物を均一に塗布できる方法であれば特に限定されず、従来公知のHC層用硬化性樹脂組成物の塗布方法を用いることができる。例えば、特許文献1に記載のスライドコート法、バーコート法又はロールコーター法等を用いることができる。

[0086] TAC基材上へのHC層用組成物の塗工量としては、得られるハードコートフィルムが要求される性能により異なるものであるが、乾燥後の塗工量が1~30g/m²、特に5~25g/m²であることが好ましい。

[0087] 本発明に係るHCフィルムの製造方法では、HC層用硬化性樹脂組成物を塗布して塗膜とした後、光照射等により硬化させる前に乾燥を行うことが好ましい。

乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥又は加熱乾燥、さらにはこれらの乾燥を組み合わせる方法等が挙げられる。例えば、溶剤としてケトン系溶剤を用いる場合は、通常室温~80℃、好ましくは40~60℃の温度で、20秒~3分、好ましくは30秒~1分程度の時間で乾燥工程が行われる。

[0088] 次に、(i i) 工程では、塗膜に対し、HC層用硬化性樹脂組成物に含まれる光硬化性基及び反応性官能基に応じて、光照射、又は光照射に加えて加熱して塗膜を硬化させ、HC層用硬化性樹脂組成物に含まれる、前記反応性シリカ微粒子(A)の光硬化性基と前記多官能モノマー(D)の反応性官能基が架橋結合し、多官能モノマー(D)がマトリクスとなり、当該HC層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなるハードコート層が形成される。

[0089] 光照射には、主に、紫外線、可視光、電子線又は電離放射線等が使用される。紫外線硬化の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク又はメタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等を使用する。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として、50～5000mJ/cm²である。

光照射に加えて加熱する場合は、通常40℃～120℃の温度にて処理する。また、室温（25℃）で24時間以上放置することにより反応を行っても良い。

[0090] 本発明に係るHCフィルムの製造方法では、HC層用硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤（E）が浸透性溶剤であることが、HC層表面に微細な小突起形状を形成しやすく、耐ブロッキング性を高められるため好ましい。

浸透性溶剤は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0091] 図1は、本発明に係るハードコートフィルムの製造方法のフローの一例を示した模式図である。

トリアセチルセルロース基材10上に上記HC層用硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜とした後、光照射を行い、硬化させてハードコート層20を形成する。このとき、ハードコート層20表面に微細な小突起形状が形成される。

なお、図1以下の模式図では、簡略化のため、HC層中のシリカ微粒子や易滑剤は示していない。

[0092] 本発明に係るHCフィルムの製造方法では、HC層のTAC基材とは反対側の面に、後述する低屈折率層や防汚層等のその他の層を設ける工程が含まれていても良い。これらのその他の層は、上記HC層の形成方法と同じく、組成物を準備し、塗布し、光照射や熱により硬化させて形成すれば良い。

[0093] （ハードコートフィルム）

本発明に係るHCフィルムは、上記製造方法により得られるものである。

上記HC層用硬化性樹脂組成物を用いた製造方法により得られるHCフィルムは、HC層表面に微細な小突起形状を有し、耐ブロッキング性に優れながら、ヘイズが小さく、全光線透過率も高い。

[0094] 本発明に係るHCフィルムのヘイズは、1.2以下であることが好ましく、1.0以下であることがより好ましく、0.5%以下であることが更に好ましい。

本発明に係るHCフィルムの全光線透過率は、90%以上であることが好ましく、92.0%以上であることがより好ましい。

[0095] HC層表面の微細な小突起形状は、特許文献2と同様にHC層表面に3nmより大きく50nm以下の高さの凸部を有し、かつ、凸部同士の間隔が100～6000nmであることが、優れた耐ブロッキング性が得られる観点から好ましい。更に好ましくは100～5000nmである。6000nm以内の間隔にこのような微小な凸部が適度に存在することが重要である。

[0096] 図2は、本発明に係るハードコートフィルムの層構成の一例を示した模式図である。

トリアセチルセルロース基材10の一面側にハードコート層20が設けられている。

図3は、本発明に係るハードコートフィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

トリアセチルセルロース基材10の一面側に、トリアセチルセルロース基材側からハードコート層20及び低屈折率層30が設けられている。

なお、図2、図3及び後述する図4のHC層は、説明の簡略化のため、HC層表面の微細凹凸を省略して模式的に示している。

[0097] 以下、本発明に係るHCフィルムの必須構成要素であるTAC基材、HC層及び必要に応じて適宜設けることができる低屈折率層、高屈折率層、中屈折率層及び防汚層等のその他の層を説明する。

[0098] (トリアセチルセルロース基材)

本発明に用いられるトリアセチルセルロース基材は、光透過性の高いトリ

アセチルセルロースフィルムであり、ハードコートフィルムの光透過性基材として用い得る物性を満たすものであれば特に限定されることはなく、従来公知のハードコートフィルムや光学フィルムのTAC基材を適宜選択して用いることができる。

[0099] 可視光域380～780nmにおけるTAC基材の平均光透過率は80%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。なお、光透過率の測定は、紫外可視分光光度計（例えば、（株）島津製作所製 UV-3100PC）を用い、室温、大気中で測定した値を用いる。

TAC基材にけん化処理やプライマー層を設ける等の表面処理が施されていても良い。また、帯電防止剤等の添加剤が含まれていても良い。

TAC基材の厚さは特に限定されず、通常20～200 μ mであり、好ましくは40～70 μ mである。

[0100] 本発明に係るHCフィルムにおいては、製造方法において上述したように、溶剤（E）として浸透性溶剤を用いると、多官能モノマー（D）がTAC基材のHC層との界面からTAC基材の内部方向の界面近傍に浸透して硬化している。これにより、TAC基材とHC層との密着性が向上する効果も得られる。

なお、界面近傍とは、TAC基材の厚み方向においてHC層側の界面からTAC基材の内部方向10 μ mまでの領域を意味する。

[0101] （ハードコート層）

本発明のHC層は、上記HC層用組成物の硬化物からなり、そのTAC基材とは反対側の表面に微細な小突起形状を有する。

HC層の膜厚は、要求される性能に応じて適宜調整すれば良く、例えば、1～20 μ mとすることができる。HC層の膜厚は好ましくは、5～15 μ mである。

[0102] （その他の層）

本発明に係るハードコートフィルムにおいては、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、HC層のTAC基材とは反対側の面に低屈折率層、高屈折率層、

中屈折率層及び防汚層等のその他の層が１層以上設けられていても良い。

これらのその他の層を有する場合のＨＣフィルムの層構成としては、例えば、以下の（１）～（５）が挙げられる。

（１）低屈折率層／ＨＣ層／ＴＡＣ基材

（２）防汚層／低屈折率層／ＨＣ層／ＴＡＣ基材

（３）低屈折率層／高屈折率層／ＨＣ層／ＴＡＣ基材

（４）低屈折率層／高屈折率層／中屈折率層／ＨＣ層／ＴＡＣ基材

（５）防汚層／低屈折率層／高屈折率層／中屈折率層／ＨＣ層／ＴＡＣ基材

以下、その他の層について説明する。

[0103] （低屈折率層）

低屈折率層は、ＨＣフィルムの反射率を調整し、表面の視認性を高める働きを有する層である。

低屈折率層は、シリカやフッ化マグネシウム等の屈折率の低い成分とバインダー成分を含む組成物又はフッ化ビニリデン共重合体等のフッ素含有樹脂を含む組成物の硬化物からなり、従来公知の低屈折率層とすることができる。

[0104] 低屈折率層を形成するための組成物には、低屈折率層の屈折率を低減させるために中空粒子を含有させても良い。

中空粒子は、外殻層を有し外殻層に囲まれた内部が多孔質組織又は空洞である粒子をいう。当該多孔質組織や空洞には空気（屈折率：１）が含まれており、屈折率１．２０～１．４５の中空粒子を低屈折率層に含有させることで低屈折率層の屈折率を低減することができる。

中空粒子の平均粒径は１～１００ｎｍであることが好ましい。

中空粒子は従来公知の低屈折率層に用いられているものを用いることができ、例えば、特開２００８－１６５０４０号公報に記載の空隙を有する微粒子が挙げられる。

[0105] (高屈折率層及び中屈折率層)

高屈折率層及び中屈折率層は、HCフィルムの反射率を調整するために設けられる層である。

高屈折率層を設ける場合は、図示しないが、通常、低屈折率層のTAC基材側に隣接して設ける。また、中屈折率層を設ける場合は、図示しないが、通常、TAC基材側から中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層の順に設ける。

高屈折率層及び中屈折率層は、バインダー成分と屈折率調整用の粒子とを主に含有する組成物の硬化物からなる。バインダー成分としては、HC層用組成物で挙げた多官能モノマー(D)等の樹脂を用いることができる。

屈折率調整用の粒子としては、例えば、粒子径が100nm以下の微粒子を挙げることができる。このような微粒子としては、酸化亜鉛(屈折率: 1.90)、チタニア(屈折率: 2.3~2.7)、セリア(屈折率: 1.95)、スズドープ酸化インジウム(屈折率: 1.95)、アンチモンドープ酸化スズ(屈折率: 1.80)、イットリア(屈折率: 1.87)、ジルコニア(屈折率: 2.0)からなる群から選ばれた1種以上を挙げることができる。

高屈折率層は具体的には、1.50~2.80の屈折率であることが好ましい。

中屈折率層は高屈折率層用理も屈折率が低く、1.50~2.00の屈折率であることが好ましい。

[0106] (防汚層)

本発明の好ましい態様によれば、HCフィルム最表面の汚れ防止を目的として、HCフィルムのTAC基材とは反対側の最表面に防汚層を設けることができる。防汚層により、HCフィルムに対して優れた防汚性と耐擦傷性を付与することが可能となる。防汚層は、防汚剤とバインダー成分を含む防汚層用組成物の硬化物からなる。

防汚層用組成物のバインダー成分は、従来公知のものを用いて良く、例え

ば、上記HC層用組成物で挙げた多官能モノマー（D）を用いることができる。

防汚層用組成物に含まれる防汚剤は、公知のレベリング剤等の防汚剤から適宜選択して1種又は2種以上を用いることができ、上記HC層用組成物で挙げた防汚剤を用いることができる。

防汚剤の含有量は、防汚層用組成物の全固形分100質量部に対して、0.01～0.5質量部とすれば良い。

[0107] なお、上記その他の層を形成するための組成物の調製は、上記HC層用組成物の調製と同様に行うことができる。

[0108] （偏光板）

本発明に係る偏光板は、上記HCフィルムのトリアセチルセルロース基材側に偏光子が設けられていることを特徴とする。

図4は、本発明に係る偏光板の層構成の一例を示す模式図である。図4に示す偏光板70は、HCフィルム1並びに保護フィルム40及び偏光層50が積層された偏光子60とを有しており、HCフィルム1のトリアセチルセルロース基材10側に偏光子60が設けられている。

[0109] なお、HCフィルムのトリアセチルセルロース基材側に偏光子が配置されているとは、HCフィルムと偏光子とが別に形成されている場合だけでなく、HCフィルムを構成する部材が偏光子を構成する部材を兼ねている場合をも含むものである。

[0110] また、本発明に係る偏光板をディスプレイパネルに用いる場合、通常、偏光子側にディスプレイが配置される。

[0111] なお、HCフィルムについては、上述したHCフィルムを用いればよいので、ここでの説明は省略する。以下、本発明に係る偏光板における他の構成について説明する。

[0112] （偏光子）

本発明に用いられる偏光子60としては、所定の偏光特性を備えるものであれば特に限定されるものではなく、一般的に液晶表示装置に用いられる偏

光子を用いることができる。

偏光子 60 は、所定の偏光特性を長期間保持できる形態であれば特に限定されるものではなく、例えば、偏光層 50 のみから構成されていてもよく、保護フィルム 40 と偏光層 50 とが貼り合わされたものであってもよい。保護フィルム 40 と偏光層 50 とが貼り合わされている場合、偏光層 50 の片面のみに保護フィルム 40 が形成されていてもよく、偏光層 50 の両面に保護フィルム 40 が形成されていてもよい。

[0113] 偏光層としては、通常、ポリビニルアルコールからなるフィルムにヨウ素を含浸させ、これを一軸延伸することによってポリビニルアルコールとヨウ素との錯体を形成させたものが用いられる。

[0114] また、保護フィルムとしては、上記偏光層を保護することができ、かつ、所望の光透過性を有するものであれば特に限定されるものではない。

保護フィルムの光透過性としては、可視光領域における透過率が 80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることがより好ましい。

なお、上記保護フィルムの透過率は、JIS K7361-1（プラスチック透明材料の全光透過率の試験方法）により測定することができる。

[0115] 保護フィルムを構成する樹脂としては、例えば、セルロース誘導体、シクロオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアリレート及びポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。中でも、セルロース誘導体又はシクロオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。

[0116] 保護フィルムは、単一の層からなるものであっても良く、複数の層が積層されたものであっても良い。また、保護フィルムが複数の層が積層されたものである場合は、同一組成の複数の層が積層されても良く、また、異なる組成を有する複数の層が積層されても良い。

[0117] また、保護フィルムの厚さは、本発明の偏光板の可撓性を所望の範囲内にすることができ、かつ、偏光層と貼り合わせることにより、偏光子の寸法変化を所定の範囲内にできる範囲であれば特に限定されるものではないが、5

～200 μm であることが好ましく、特に15～150 μm であることが好ましく、さらに30～100 μm 、さらに65 μm 以下であることが好ましい。上記厚さが5 μm よりも薄いと、本発明の偏光板の寸法変化が大きくなってしまうおそれがある。また、上記厚みが200 μm よりも厚いと、例えば、本発明の偏光板を裁断加工する際に、加工屑が増加したり、裁断刃の磨耗が早くなってしまうおそれがある。

[0118] 保護フィルムは、位相差性を有するものであってもよい。位相差性を有する保護フィルムを用いることにより、本発明の偏光板をディスプレイパネルの視野角補償機能を有するものにできるという利点がある。

[0119] 保護フィルムが位相差性を有する態様としては、所望の位相差性を発現できる態様であれば特に限定されるものではない。このような態様としては、例えば、保護フィルムが単一の層からなる構成を有し、位相差性を発現する光学特性発現剤を含有することにより位相差性を有する態様と、上述した樹脂からなる保護フィルム上に、屈折率異方性を有する化合物を含有する位相差層が積層された構成を有することにより、位相差性を有する態様とを挙げることができる。本発明においては、これらのいずれの態様であっても好適に用いることができる。

[0120] (ディスプレイパネル)

本発明に係るディスプレイパネルは、上記HCフィルムのトリアセチルセルロース基材側にディスプレイが配置されていることを特徴とする。

ディスプレイとしては、LCD、PDP、ELD（有機EL、無機EL）、CRTタッチパネル、電子ペーパー、タブレットPC等が挙げられる。

[0121] 上記ディスプレイの代表的な例であるLCDは、透過性表示体と、それを背面から照射する光源装置とを備えてなるものである。上記ディスプレイがLCDの場合、この透過性表示体の表面に、本発明のHCフィルムや当該HCフィルムを備える上記偏光板が配置されてなるものである。

[0122] 上記ディスプレイの他の一例であるPDPは、表面ガラス基板と当該表面ガラス基板に対向して間に放電ガスが封入されて配置された背面ガラス基板

とを備えてなるものである。上記ディスプレイがPDPの場合、表面ガラス基板の表面又はその前面板（ガラス基板又はフィルム基板）に上記HCフィルムを備えるものでもある。

[0123] 上記ディスプレイは、電圧をかけると発光する硫化亜鉛、ジアミン類物質等の発光体をガラス基板に蒸着し、基板にかける電圧を制御して表示を行うELD装置又は電気信号を光に変換し、人間の目に見える像を発生させるCRTなどのディスプレイであっても良い。この場合、ELD装置又はCRTの最表面又はその前面板の表面に上記HCフィルムを備えるものである。

実施例

[0124] 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。

[0125] （実施例1）

（1）ハードコート層用硬化性樹脂組成物の調製

まず、以下の（イ）工程で各成分を混合してインキ1を調製し、（ロ）工程で各成分を混合してインキ2を調製した。

次いで（ハ）工程として、インキ1を攪拌棒で攪拌しながら、インキ2を少しずつ添加し全て添加し終わったら、ペイントシェーカーで更に30分混合分散して2次粒子（C）を形成し、最終的に固形分45質量%に調整したハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製した。尚、本発明の2次粒子径は、この（ハ）工程を経たインキをそのまま用いて測定している。

[0126] （イ）工程

- ・反応性シリカ微粒子（A）（商品名MIBK-SDL、日産化学工業（株）製、平均1次粒径44nm、固形分30%液（MIBK分散液）、光硬化性基はメタクリロイル基）：42.3質量部（固形分量換算値）
- ・多官能モノマー（D）：PETA（反応性官能基はアクリロイルオキシ基、3官能）：51.7質量部
- ・レベリング剤：商品名MCF350（DIC（株）製）：0.3質量部
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャル

ティー・ケミカルズ（株）製の商品名イルガキュア１８４）：３．８質量部
・溶剤（Ｅ）：メチルエチルケトン

[0127] （ロ）工程

・易滑剤（Ｂ）（商品名ＳＩＲＭＥＫ－Ｅ０３、ＣＩＫナノテック（株）製、平均１次粒径：１４７ｎｍ、材質ＳｉＯ₂）：１．９質量部
・溶剤（Ｅ）：メチルエチルケトン

[0128] （２）ハードコートフィルムの作製

ＴＡＣ基材として厚さ４０μｍのセルローストリアセテートフィルム（コニカミノルタオプト（株）製の商品名ＫＣ４ＵＹＷ）を用い、当該ＴＡＣ基材上に、（１）で調製されたハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製後１時間以内にコート法（ミヤバー＃１４）により塗布した。７０℃にて１分間乾燥し、窒素パージ後、紫外線２４０ｍＪ／ｃｍ²を照射して、乾燥膜厚１０μｍの実施例１のハードコートフィルムを作製した。

[0129] （実施例２）

実施例１において、反応性シリカ微粒子（Ａ）と多官能モノマー（Ｄ）の合計質量に対する易滑剤（Ｂ）の含有割合を０．２質量％に代えた以外は実施例１と同様にＨＣ層用組成物を調製し、調製後１時間以内に塗布し、ＨＣフィルムを作製した。

[0130] （実施例３）

実施例１において、反応性シリカ微粒子（Ａ）と多官能モノマー（Ｄ）の合計質量に対する易滑剤（Ｂ）の含有割合を８．０質量％に代えた以外は実施例１と同様にＨＣ層用組成物を調製し、調製後１時間以内に塗布し、ＨＣフィルムを作製した。

[0131] （実施例４）

実施例１において、易滑剤（Ｂ）を平均１次粒径が１００ｎｍのもの（日産化学工業（株）製の商品名ＩＰＡ－ＳＴ－ＺＬ）に代えた以外は実施例１と同様にＨＣ層用組成物を調製し、調製後１時間以内に塗布し、ＨＣフィルムを作製した。

[0132] (実施例 5)

実施例 1 において、易滑剤 (B) を日本ペイント (株) 製の商品名 MG-164 (平均 1 次粒径 300 nm、材質スチレン・アクリル) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0133] (実施例 6)

実施例 1 において、易滑剤 (B) を竹本油脂 (株) 製の商品名 TDNP-026 (平均 1 次粒径 240 nm、材質シリコーン) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0134] (実施例 7)

実施例 1 において、反応性シリカ微粒子 (A) を平均 1 次粒径が 10 nm のもの (日揮触媒化成 (株) 製の商品名 ELCOM DP-1116SIV) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0135] (実施例 8)

実施例 1 において、反応性シリカ微粒子 (A) を平均 1 次粒径が 100 nm のもの (日揮触媒化成 (株) 製の商品名 ELCOM DP-1119SIV) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0136] (実施例 9)

実施例 1 において、反応性シリカ微粒子 (A) を平均 1 次粒径が 100 nm のもの (日揮触媒化成 (株) 製の商品名 ELCOM DP-1119SIV) に代え、また、反応性シリカ微粒子 (A) と多官能モノマー (D) の合計質量に対する易滑剤 (B) の含有割合を 3.0 質量% に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0137] (比較例 1)

実施例 1 において、反応性シリカ微粒子 (A) と多官能モノマー (D) の合計質量に対する易滑剤 (B) の含有割合を 0.1 質量%に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0138] (比較例 2)

実施例 1 において、反応性シリカ微粒子 (A) と多官能モノマー (D) の合計質量に対する易滑剤 (B) の含有割合を 10.0 質量%に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0139] (比較例 3)

実施例 1 において、易滑剤 (B) を平均 1 次粒径が 15 nm のもの (日産化学工業 (株) 製の商品名 IPA-ST) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0140] (比較例 4)

実施例 1 において、易滑剤 (B) を平均 1 次粒径が 50 nm のもの (日産化学工業 (株) 製の商品名 IPA-ST) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0141] (比較例 5)

実施例 1 において、易滑剤 (B) を竹本油脂 (株) 製の商品名 TDNP-027 (平均 1 次粒径 360 nm ; 材質 : シリコン) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0142] (比較例 6)

実施例 1 において、易滑剤 (B) を綜研化学 (株) 製の商品名 MX-150 (平均 1 次粒径 1500 nm ; 材質 : アクリル) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィル

ムを作製した。

[0143] (比較例 7)

実施例 1 において、2 次粒子 (C) の平均 2 次粒径を 285 nm に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0144] (比較例 8)

実施例 1 において、反応性シリカ微粒子 (A) を平均 1 次粒径が 120 nm のもの (日揮触媒化成 (株) 製の商品名 ELCOM DP-1120S1V) に代えた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0145] (比較例 9)

実施例 1 において、多官能モノマー (D) に代えて官能基 (アクリロイルオキシ基) 数が 1 個のモノマー (大阪有機化学工業 (株) 製の商品名ビスコート #158) を用いた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0146] (比較例 10)

実施例 1 において、多官能モノマー (D) に代えて官能基 (アクリロイルオキシ基) 数が 6 個、分子量が 1500 のもの (日本化薬 (株) 製の商品名 UX-5000) を用いた以外は実施例 1 と同様に HC 層用組成物を調製し、調製後 1 時間以内に塗布し、HC フィルムを作製した。

[0147] (比較例 11)

実施例 1 において、TAC 基材を PET 基材 (厚さ 125 μ m、東洋紡績 (株) 製の商品名 A4300) に代えた以外は実施例 1 と同様にして、HC フィルムを作製した。

[0148] (比較例 12)

実施例 1 において、反応性シリカ (A) 及び易滑剤 (B) を加えなかった以外は実施例 1 と同様にして、HC フィルムを作製した。

[0149] (比較例 13)

実施例 1 において、反応性シリカ（A）の含有割合を 20 質量％に代えた以外は実施例 1 と同様にして、HC フィルムを作製した。

[0150] （比較例 14）

実施例 1 において、反応性シリカ（A）の含有割合を 80 質量％に代えた以外は実施例 1 と同様にして、HC フィルムを作製した。

[0151] （比較例 15）

実施例 1 において、易滑剤（B）の含有割合を 0.1 質量％に代えた以外は実施例 1 と同様にして、HC フィルムを作製した。

[0152] （比較例 16）

実施例 1 において、易滑剤（B）の含有割合を 9.0 質量％に代えた以外は実施例 1 と同様にして、HC フィルムを作製した。

[0153] 上記各実施例 1～9 及び比較例 1～16 の HC 層用組成物の組成、2 次粒子（C）の平均 2 次粒径及び基材をまとめたものを表 1 に示す。

[0154]

[表1]

表1

	基材	反応性シリカ(A)			易滑剤(B)			2次粒子(C)		多官能モノマー(D)	
		材質	含有割合(%)	平均1次粒径(nm)	材質	平均1次粒径(nm)	含有割合(%)*	平均2次粒径(nm)	反応性官能基数(個)	分子量	
実施例1	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	2.0	1000	3	298	
実施例2	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	0.2	500	3	298	
実施例3	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	8.0	1000	3	298	
実施例4	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	100	2.0	1000	3	298	
実施例5	TAC	SiO ₂	45	44	スチレン・アクリル	300	2.0	1100	3	298	
実施例6	TAC	SiO ₂	45	44	シリコーン	240	2.0	1200	3	298	
実施例7	TAC	SiO ₂	45	10	SiO ₂	147	2.0	1100	3	298	
実施例8	TAC	SiO ₂	45	100	SiO ₂	147	2.0	1650	3	298	
実施例9	TAC	SiO ₂	45	100	SiO ₂	147	3.0	2000	3	298	
比較例1	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	0.1	110	3	298	
比較例2	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	10.0	534	3	298	
比較例3	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	15	2.0	70	3	298	
比較例4	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	50	2.0	90	3	298	
比較例5	TAC	SiO ₂	45	44	シリコーン	360	2.0	1800	3	298	
比較例6	TAC	SiO ₂	45	44	アクリル	1500	2.0	2500	3	298	
比較例7	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	2.0	285	3	298	
比較例8	TAC	SiO ₂	45	120	SiO ₂	147	2.0	3200	3	298	
比較例9	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	2.0	1000	1	158	
比較例10	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	2.0	1000	6	1500	
比較例11	PET	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	2.0	1000	3	298	
比較例12	TAC	-	0	-	0	-	-	-	3	298	
比較例13	TAC	SiO ₂	20	44	SiO ₂	147	2.0	1000	3	298	
比較例14	TAC	SiO ₂	80	44	SiO ₂	147	2.0	1000	3	298	
比較例15	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	0.1	500	3	298	
比較例16	TAC	SiO ₂	45	44	SiO ₂	147	9.0	1000	3	298	

*易滑剤(B)の含有割合は、反応性シリカ(A)と多官能モノマー(D)の合計質量に対する割合。

[0155] 図5～7に、実施例1、比較例2及び比較例7のHC層用組成物を大塚電

子（株）製の商品名F P A R - 1 0 0 0を用いて動的光散乱法により測定し、それにより得られた粒径値と散乱強度分布の関係を示したグラフを示す。

実施例1のHC層用組成物に含まれている反応性シリカ微粒子（A）と易滑剤（B）の平均1次粒径が、それぞれ、44nm、147nmであること及び図5より、実施例1のHC層用組成物に含まれる2次粒子（C）の平均2次粒径は1000nmであることが分かる。本発明においては、2種類の微粒子が組成物中に含まれるため、図5のように2つの粒度分布のピークが得られる場合がある。この場合、本願の2次粒子（C）として試している粒径は、大きい方の粒径である。例えば、比較例3や比較例4の2次粒子径は100nm未満であり、これであると耐ブロッキング性は得られなかった。図5の小さい粒径は100nm程度であり、このレベルの2次粒子径であると効果は得られないことがわかっているからである。

同様に、比較例2及び7のHC層用組成物に含まれる2次粒子（C）の平均2次粒径は、それぞれ、図6、7より、534nm、285nmである。

[0156] また、図示しないが、実施例1のHCフィルムの断面のHC層とTAC基材の境界付近のTEM写真より、TAC基材のHC層側の界面から厚さ100nm程度の領域にHC層用組成物に含まれる多官能モノマー（D）であるPETAが浸透して硬化している領域が存在することが観察された。

[0157] （評価）

上記各実施例1～9及び比較例1～16で得られたハードコートフィルムに対して、以下のように鉛筆硬度、ヘイズ、貼り付き防止性（耐ブロッキング性）を評価した。その結果を表2に記載する。

[0158] （1）鉛筆硬度

鉛筆硬度は、作製したハードコートフィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K5600-5-4（1999）に規定する鉛筆硬度試験（4.9N荷重）を行い、傷がつかなかった最も高い硬度を測定した。

[0159] （2）ヘイズ

ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製、製品番号HM-150）を用い、JIS-K-7136に従って透過法で測定した。

[0160] (3) 全光線透過率

作製したハードコートフィルムの全光線透過率（%）を、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製、製品番号HM-150）を用いてJIS K-7361に従って測定した。

[0161] (4) 耐ブロッキング性

HCフィルムのハードコート層形成面とフィルム面を重ね、3922.6 kPaの圧力をかけ、20分間放置した後、評価を行った。

（評価基準）

評価○：貼り付かない

評価×：一部貼りつく又は完全に貼り付く

[0162]

[表2]

表2

	評価					
	ヘイズ (%)		全光線 透過率 (%)		耐ブロッキング性	鉛筆 硬度
実施例1	0.4	◎	92.1	○	○	3H
実施例2	0.3	◎	92.2	○	○	3H
実施例3	1.2	○	91.8	○	○	2H
実施例4	0.3	◎	92.8	○	○	3H
実施例5	0.4	◎	92.0	○	○	3H
実施例6	0.4	◎	90.2	○	○	3H
実施例7	0.3	◎	92.2	○	○	3H
実施例8	0.3	◎	91.7	○	○	3H
実施例9	0.5	◎	92.1	○	○	3H
比較例1	0.3	◎	92.1	○	×	3H
比較例2	1.8	×	91.5	○	○	2H
比較例3	0.3	◎	92.1	○	×	3H
比較例4	0.4	◎	92.1	○	×	3H
比較例5	11.0	×	90.8	○	○	2H
比較例6	18.3	×	85.3	×	○	H
比較例7	0.3	◎	92.1	○	×	3H
比較例8	1.3	×	89.0	×	×	2H
比較例9	0.4	◎	91.6	○	○	HB
比較例10	0.4	◎	91.0	○	×	H
比較例11	3.0	×	91.5	○	×	2H
比較例12	0.2	◎	93.0	○	○	H
比較例13	0.2	◎	93.0	○	○	H
比較例14	0.2	◎	93.0	○	○	H
比較例15	0.2	◎	92.4	○	×	2H
比較例16	1.3	×	91.5	○	○	2H

[0163] (結果のまとめ)

表1及び2より、実施例1～9では、十分な耐ブロッキング性と良好なヘイズ、全光線透過率を有するHCフィルムが得られた。

しかし、易滑剤(B)の含有割合が少ない比較例1では、ヘイズと全光線透過率は良好だったが、耐ブロッキング性が不足した。

易滑剤(B)の含有割合が多い比較例2では、耐ブロッキング性は十分だったが、ヘイズが高くなり、鉛筆硬度も低かった。

易滑剤(B)の平均1次粒径が小さい比較例3及び4では、ヘイズと全光線透過率は良好だったが、耐ブロッキング性が不足した。

易滑剤（Ｂ）の平均１次粒径が大きい比較例５では、耐ブロッキング性は十分だったが、ヘイズが高くなり、鉛筆硬度も低かった。

易滑剤（Ｂ）の平均１次粒径が大きい比較例６では、耐ブロッキング性は十分だったが、ヘイズ、全光線透過率及び鉛筆硬度の評価が悪かった。

２次粒子（Ｃ）の平均２次粒径が小さい比較例７では、ヘイズと全光線透過率は良好だったが、耐ブロッキング性が不十分となった。

[0164] 反応性シリカ微粒子（Ａ）の平均１次粒径が大きい比較例８では、ヘイズが高くなり、全光線透過率も低かった。

多官能モノマー（Ｄ）に代えて、単官能モノマーを用いた比較例９では、鉛筆硬度が低かった。

多官能モノマー（Ｄ）に代えて、分子量が大きいバインダーを用いた比較例１０では、耐ブロッキング性が不十分となり、鉛筆硬度が低かった。

基材をＰＥＴ基材とした比較例１１では、耐ブロッキング性が不十分となり、ヘイズも高く、鉛筆硬度が低かった。

反応性シリカ（Ａ）及び易滑剤（Ｂ）を加えなかった比較例１２では、鉛筆硬度が低かった。

反応性シリカ（Ａ）の含有割合が本発明の範囲外であった比較例１３及び１４では、鉛筆硬度が低かった。

易滑剤（Ｂ）の含有割合が本発明の範囲より少なかった比較例１５では、耐ブロッキング性が不十分で、鉛筆硬度が低かった。

易滑剤（Ｂ）の含有割合が本発明の範囲より多かった比較例１６では、ヘイズが高くなり、鉛筆硬度が低かった。

[0165] 尚、実施例１で調製したハードコート層用硬化性樹脂組成物を、調製後３６時間放置したインキ（２次粒子径は４０００ｎｍを超えていた）で実施例１と同様にハードコートフィルムを作製したところ、ヘイズは２０になり、鉛筆硬度がＨと良好なハードコートフィルムが得られなかった。

また、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を、実施例１で記載したように（イ）、（ロ）、（ハ）の工程をとらず、全ての同じ材料を同じ質量だけ同

時に混合した場合には、2次粒子径は200nm未満にしかならず、3種凝集2次粒子ができていなかった。このインキでハードコートフィルムを作製したところ、耐ブロッキング性は全く得られなかった。

符号の説明

- [0166] 1 ハードコートフィルム
- 10 トリアセチルセルロース基材
- 20 ハードコート層
- 30 低屈折率層
- 40 保護フィルム
- 50 偏光層
- 60 偏光子
- 70 偏光板

請求の範囲

- [請求項1] (A) 粒子表面に光硬化性基を有し、平均1次粒径が10～100 nmの反応性シリカ微粒子、
- (B) 平均1次粒径が100～300 nmの易滑剤、
- (C) 少なくとも当該易滑剤(B)を含有し、平均2次粒径が500 nm～2000 nmの2次粒子、
- (D) 1分子中に前記反応性シリカ微粒子(A)の光硬化性基との架橋反応性を有する反応性官能基を2個以上有し、分子量が1000以下である多官能モノマー及び
- (E) 溶剤、を含み、
- 平均2次粒径が2000 nmよりも大きい2次粒子を含まず、かつ、
- 当該反応性シリカ微粒子(A)及び多官能モノマー(D)の合計質量に対して当該易滑剤(B)を0.2～8質量%含むことを特徴とする、ハードコート層用硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記2次粒子(C)が、少なくとも(A)反応性シリカ、(B)易滑剤、及び(D)多官能モノマーを凝集させて形成した3種凝集2次粒子を含むことを特徴とする、請求項1に記載のハードコート層用硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記溶剤(E)が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のハードコート層用硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] (i) トリアセチルセルロース基材上に、前記請求項1乃至3のいずれか1項に記載のハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜とする工程、及び
- (ii) 当該塗膜に光照射を行い硬化させてハードコート層を形成する工程、を含むことを特徴とする、ハードコートフィルムの製造方

法。

[請求項5] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を、以下の工程により調製することを特徴とする、請求項4に記載のハードコートフィルムの製造方法。

(イ) 反応性シリカ(A)、多官能モノマー(D)、溶剤(E)を少なくとも含む組成物を混合し、インキ1を調製する工程、

(ロ) 易滑剤(B)、溶剤(E)を少なくとも含む組成物を混合し、インキ2を調製する工程、及び

(ハ) 前記インキ1を攪拌しながら、前記インキ2を少しずつ混合して2次粒子(C)を形成し、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製する工程。

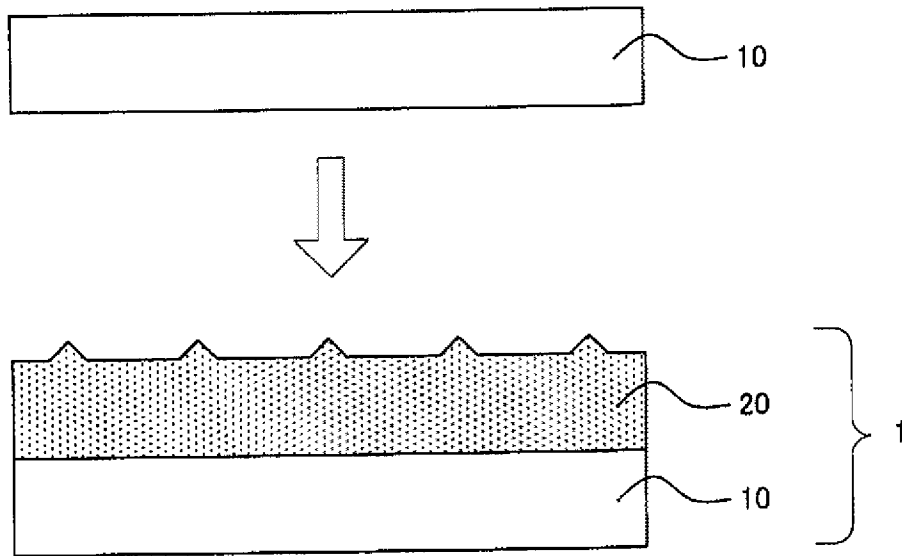
[請求項6] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製完了後24時間以内に前記基材に塗布することを特徴とする、請求項4又は5に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[請求項7] 前記請求項4乃至6のいずれか1項に記載の製造方法により得られることを特徴とする、ハードコートフィルム。

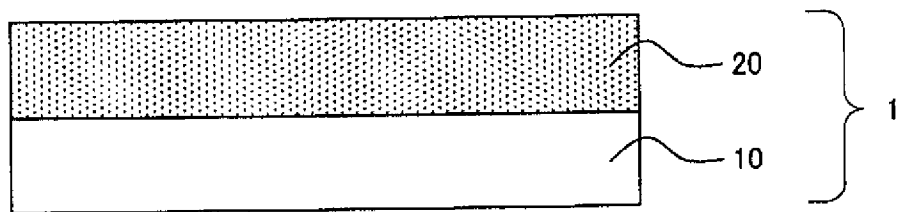
[請求項8] 前記請求項7に記載のハードコートフィルムのトリアセチルセルロース基材側に偏光子が設けられていることを特徴とする、偏光板。

[請求項9] 前記請求項7に記載のハードコートフィルムのトリアセチルセルロース基材側にディスプレイが配置されていることを特徴とする、ディスプレイパネル。

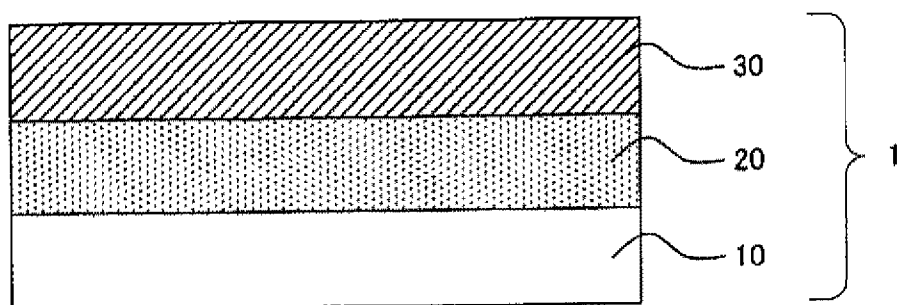
[図1]



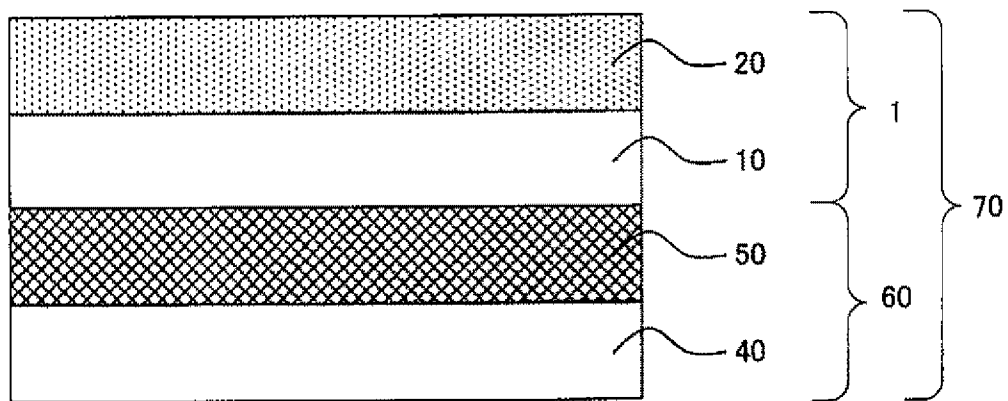
[図2]



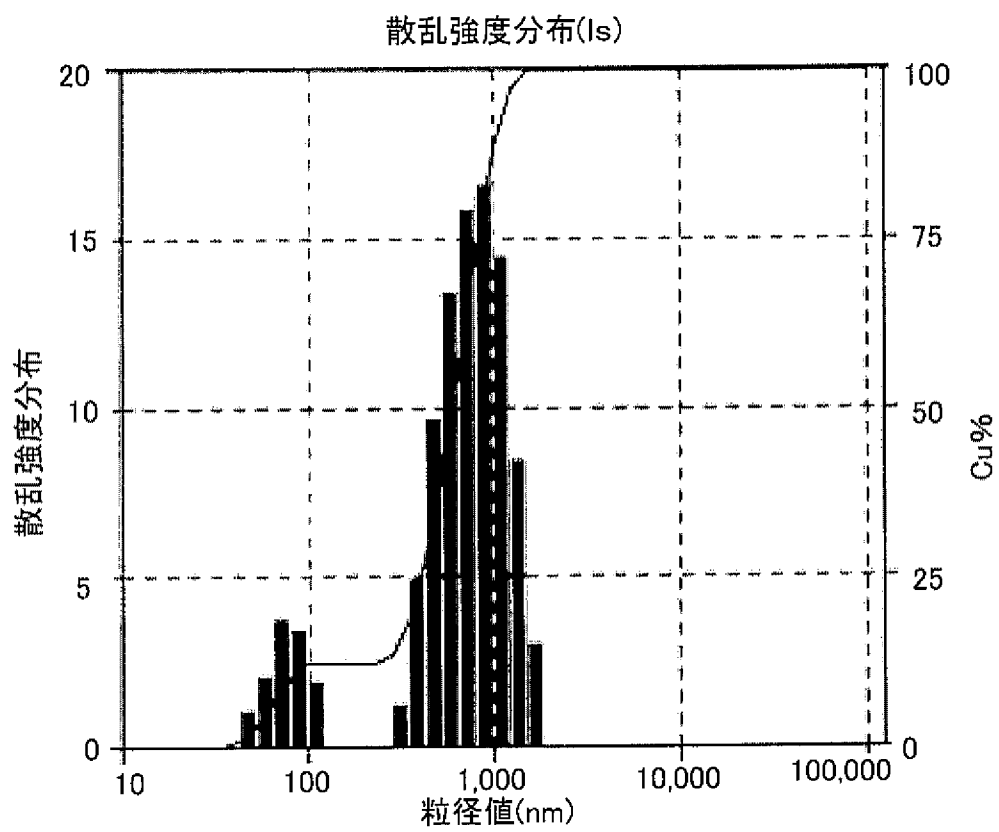
[図3]



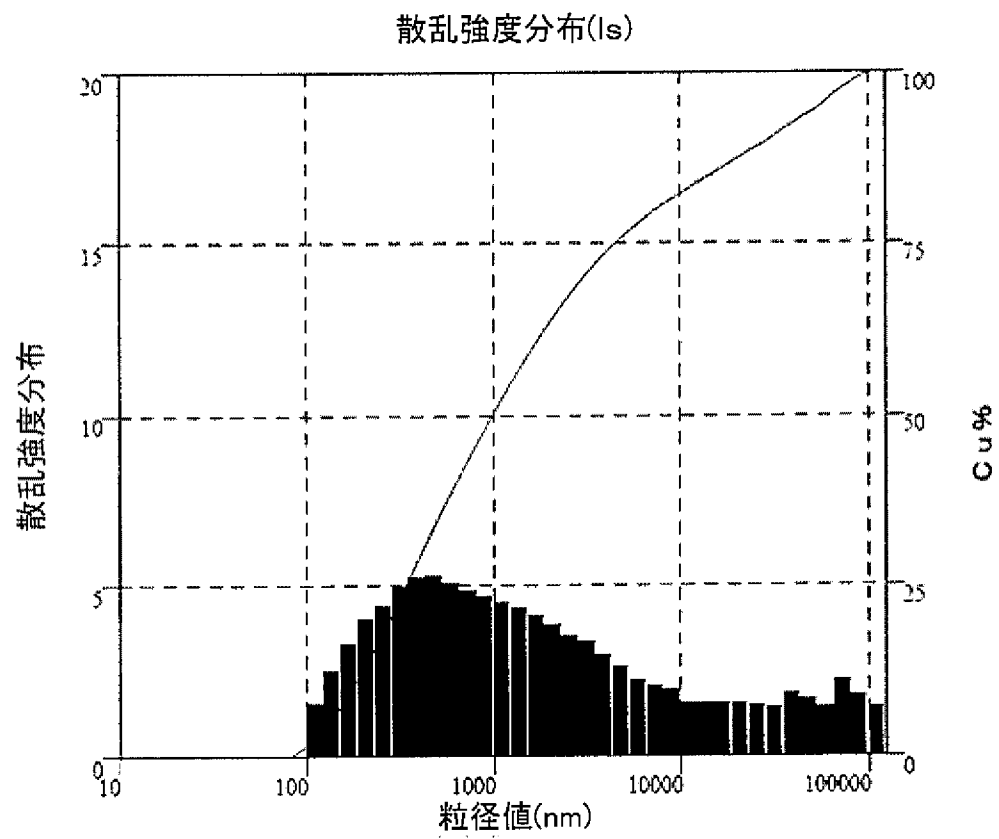
[図4]



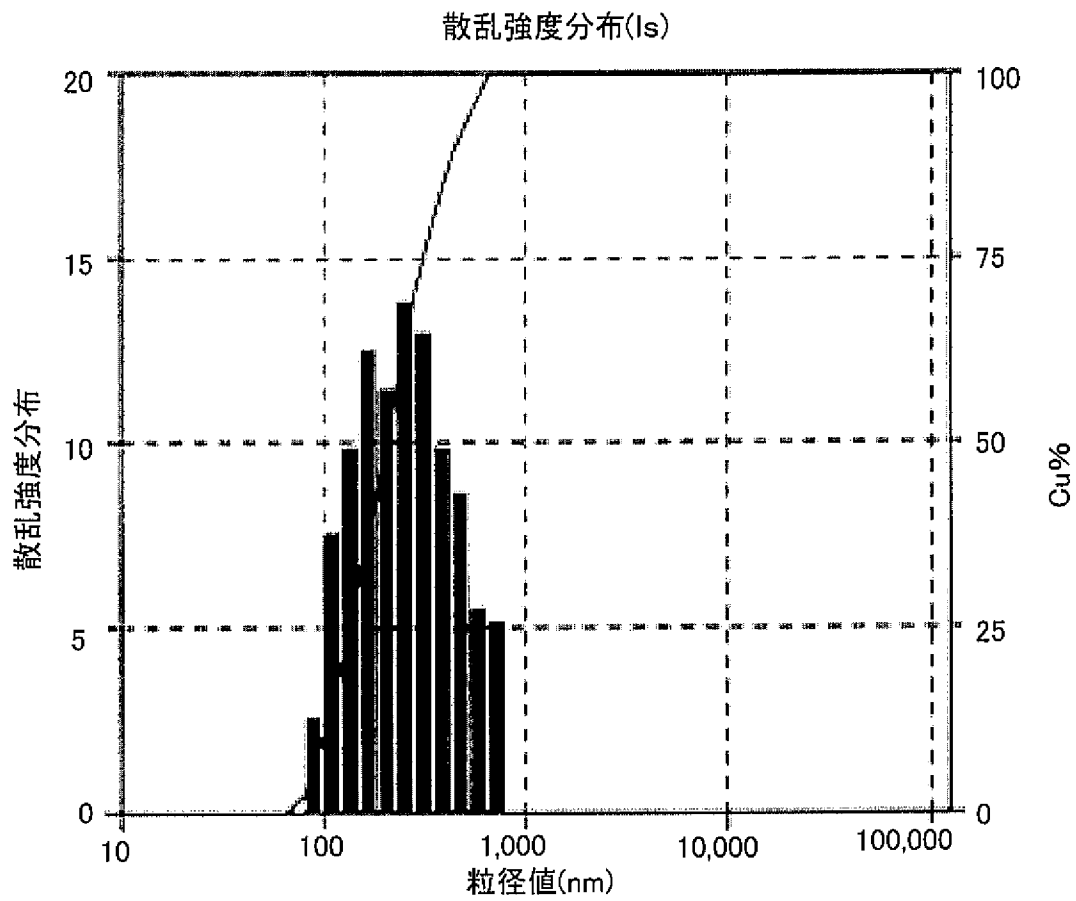
[図5]



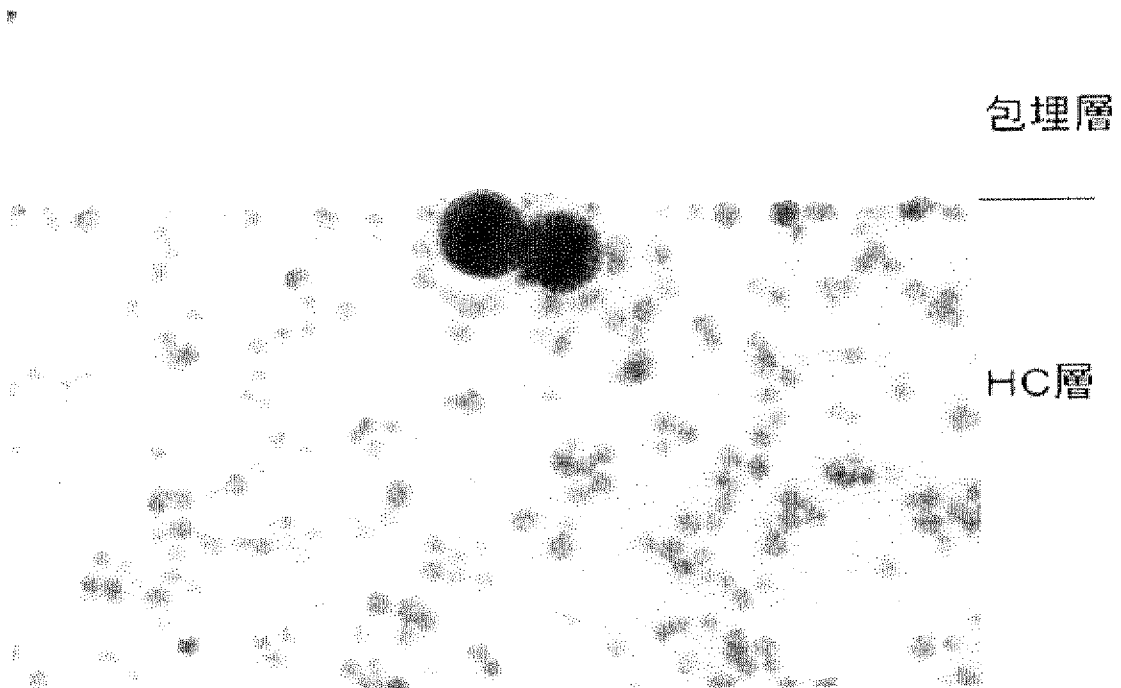
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B23/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B5/30(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)

C09D1/00-201/10, B05D7/24, B32B23/08, C09D7/12, G02B1/10, G02B5/30

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2010-082860 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; paragraphs [0034], [0088] (Family: none)	1-9
A	JP 2010-097173 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0061], [0098] (Family: none)	1-9
A	JP 06-328626 A (Teijin Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), claims; paragraph [0023] (Family: none)	1-9

☒ 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
19 August, 2011 (19.08.11)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-228705 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 29 August 1995 (29.08.1995), claims; paragraph [0012] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D4/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B23/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
G02B1/10(2006.01)i, G02B5/30(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 (I P C))

Int.Cl. C09D1/00-201/10, B05D7/24, B32B23/08, C09D7/12, G02B1/10, G02B5/30

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
A	JP 2010-082860 A (大日本印刷株式会社) 2010.04.15, 特許請求の範囲, 段落[0034], [0088] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-097173 A (大日本印刷株式会社) 2010.04.30, 特許請求の範囲, 段落[0061], [0098] (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

1 9 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 1 6 2

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 06-328626 A (帝人株式会社) 1994. 11. 29, 特許請求の範囲, 段落[0023] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 07-228705 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 08. 29, 特許請求の範囲, 段落[0012] (ファミリーなし)	1-9