

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4484612号
(P4484612)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 33/16	(2006.01)	CO8L 33/16
CO8K 7/26	(2006.01)	CO8K 7/26
CO8F 20/22	(2006.01)	CO8F 20/22
CO8F 20/28	(2006.01)	CO8F 20/28
GO2B 1/11	(2006.01)	GO2B 1/10

A
請求項の数 11 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-211657 (P2004-211657)
 (22) 出願日 平成16年7月20日(2004.7.20)
 (65) 公開番号 特開2006-28409 (P2006-28409A)
 (43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)
 審査請求日 平成19年5月7日(2007.5.7)

(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 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 芳沢 昌孝
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 富田 秀敏
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

審査官 藤本 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物、コーティング組成物、反射防止フィルム、偏光板、画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

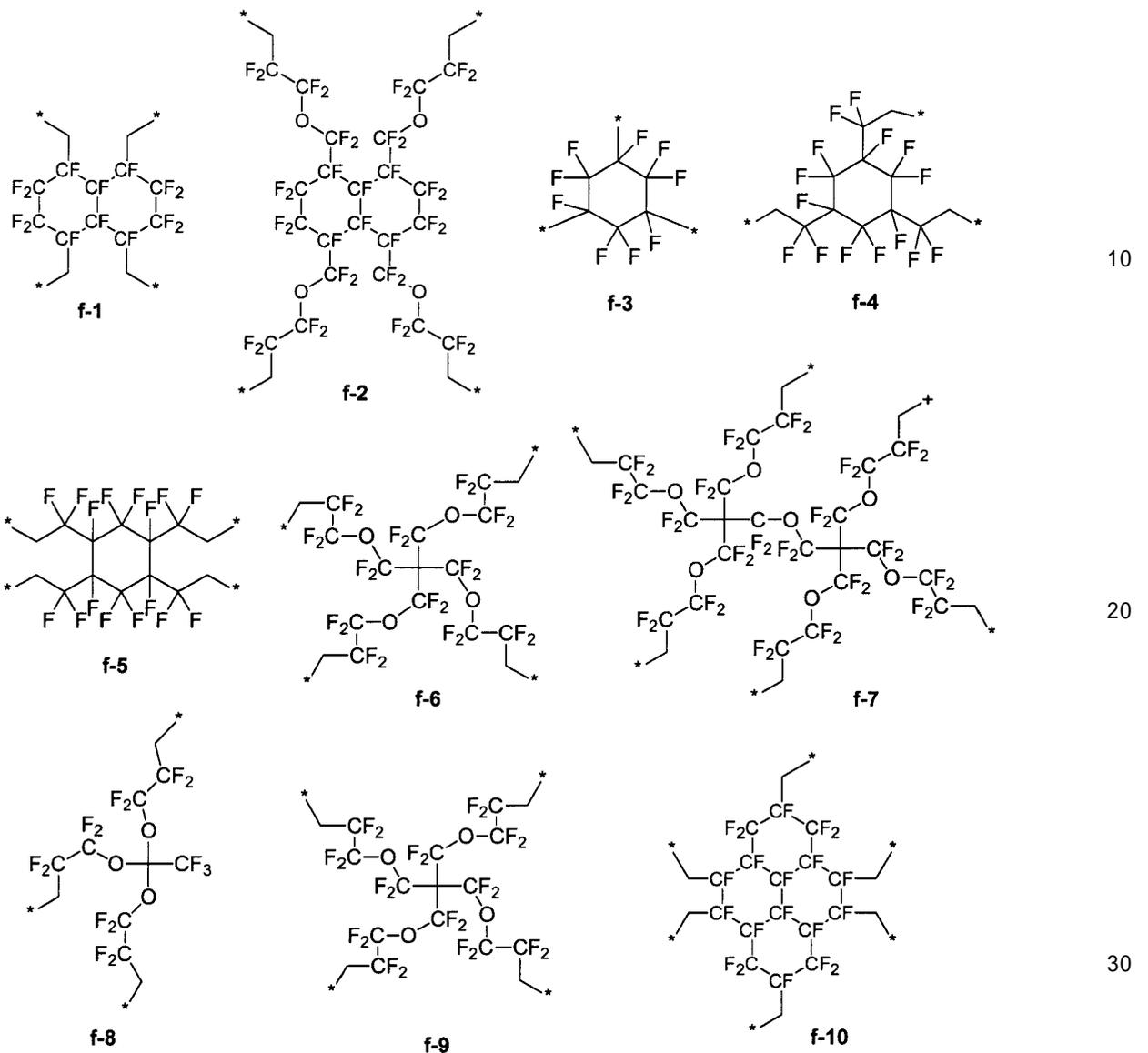
【請求項1】

重合性基を3つ以上有する含フッ素多官能モノマーと中空シリカ微粒子を含有する組成物であって、該含フッ素多官能モノマーのフッ素含有率が分子量の35.0質量%以上であり、該含フッ素多官能モノマーの重合性基を重合させたとき、すべての架橋間分子量の計算値が300以下であり、該組成物で形成した層の屈折率が1.20以上1.46以下であり、且つ該含フッ素多官能モノマーが下記式(1)で表されることを特徴とする組成物。

式(1) : $Rf\{- (L)m - Y\}n$

(式中、Rfは下記f-1~f-10から選ばれるn個の基を表し、nは3以上の整数を表す。Lは二価の連結基を表し、mは0又は1を表す。Yはアクリロイル基、メタクリロイル基、及び-C(O)OCH=CH₂から選ばれるいずれかの基を表す。)

【化 1】



(式中、*は $-(L)_m-Y$ の結合する位置を表す。)

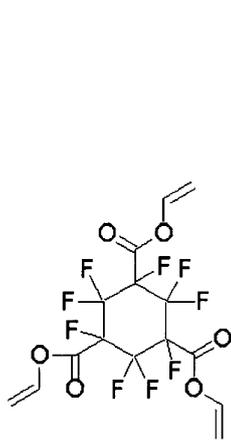
【請求項 2】

前記 L が、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ 、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基と $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(\text{R})-$ を組み合わせて得られる基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基と $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(\text{R})-$ を組み合わせて得られる基のいずれかを表すことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。ただし、前記 R は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。

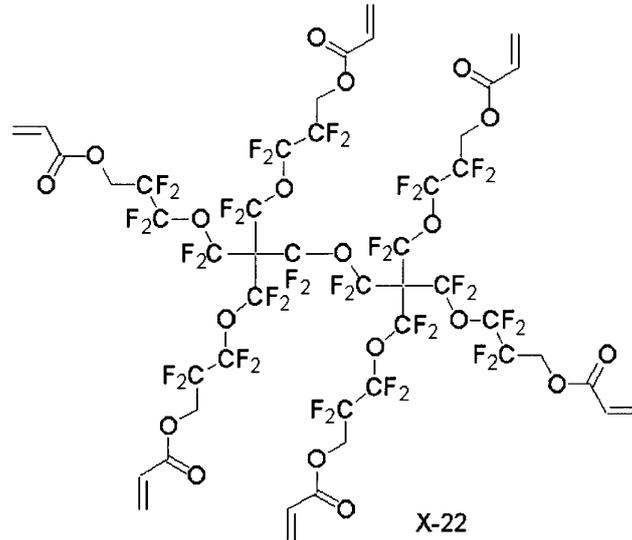
【請求項 3】

含フッ素多官能モノマーが下記 X - 21、X - 22、X - 27、X - 28、X - 30、 または X - 31 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

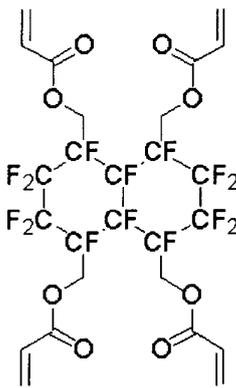
【化 2】



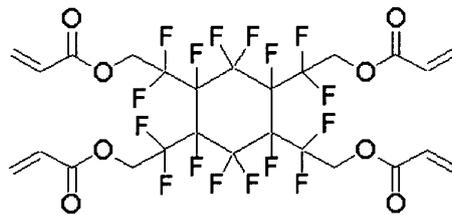
X-21



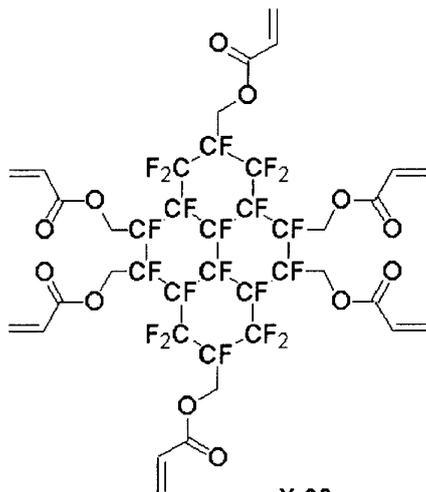
X-22



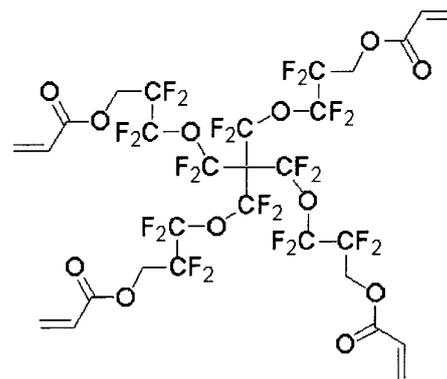
X-27



X-28



X-30



X-31

【請求項 4】

前記含フッ素多官能モノマーが、液相フッ素化の手法を用いて製造されたことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物からなることを特徴とするコーティング組成物。

【請求項 6】

透明支持体上に、請求項 5 に記載のコーティング組成物から形成された硬化皮膜層を有

10

20

30

40

50

することを特徴とする光学フィルム。

【請求項 7】

前記硬化皮膜層の屈折率が 1.20 以上 1.46 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の光学フィルム。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の光学フィルムの硬化皮膜層が低屈折率層であり、さらに前記硬化皮膜層以外に少なくとも一層の機能層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 9】

前記中空のシリカ微粒子の平均粒径が、低屈折率層の厚みの 30% 以上 150% 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の反射防止フィルム。

10

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の反射防止フィルムが、偏光板における偏光子の保護フィルムの少なくとも一方に用いられていることを特徴とする偏光板。

【請求項 11】

請求項 8 もしくは 9 に記載の反射防止フィルム、または請求項 10 に記載の偏光板が、ディスプレイの最表面に用いられていることを特徴とする画面表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物、コーティング組成物、及び該コーティング組成物から形成された光学フィルム、反射防止フィルム、並びに該反射防止フィルムを用いた偏光板および画像表示装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置 (CRT)、プラズマディスプレイ (PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や液晶表示装置 (LCD) のようなディスプレイ装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する様ディスプレイの最表面に配置される。

【0003】

30

このような反射防止フィルムは、一般的には、支持体上に適切な膜厚の、支持体より低屈折率の低屈折率層を形成することにより作製できる。低い反射率を実現するために低屈折率層にはできるだけ屈折率の低い材料が望まれる。また反射防止フィルムはディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。厚さ 100 nm 前後の薄膜において、高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、および下層への密着性が必要である。

【0004】

材料の屈折率を下げるには、(1) フッ素原子を導入する、(2) 密度を下げる (空隙を導入する) という手段があるがいずれも皮膜強度や界面の密着性が低下し、耐擦傷性が低下する方向であり、低い屈折率と高い耐擦傷性の両立は困難な課題であった。

40

【0005】

ある程度の皮膜強度を高める方法として、特許文献 1、2 に記載されているようにフッ素含有ゾルゲル膜を用いる方法があるが、(1) 硬化に長時間加熱を要し、製造の負荷が大きい、(2) 鹼化液 (アルカリ処理液) 耐性が無く、反射防止フィルム製膜後に支持体面を鹼化処理することができない、などの大きな制約が発生してしまう。

【0006】

一方、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の混合物 (DPHA) 等の多官能アクリレートを導入することによって耐擦傷性改良に有効であることが知られている。特許文献 3 には、含フッ素多官能 (メタ) アクリレートを導入することにより屈折率を下げる手段が記載されているが、DPHA をこれ

50

らの含フッ素多官能(メタ)アクリレートに置き換えてもフッ素原子の質量数の大きさから架橋性基の数が減少し、十分な耐擦傷性が得られない。

このように、特に反射防止フィルムのような光学的用途に適用可能な、低屈折率かつ優れた耐擦傷性を有する皮膜を形成し得る組成物が望まれていた。

【特許文献1】特開2002-265866号公報

【特許文献2】特開2002-317152号公報

【特許文献3】特開平11-60637号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、低屈折率かつ耐擦傷性の強い硬化皮膜を形成し得る組成物、及び該組成物からなるコーティング組成物を提供すること、また該コーティング組成物を用いて十分な反射防止性を有しながら耐傷性の向上した反射防止フィルムを提供することにある。更には、そのような反射防止フィルムを用いた偏光板や画像表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、鋭意検討の結果、重合性基を2つ以上有する含フッ素多官能モノマーと中空のシリカ微粒子を含有する組成物から形成される低屈折率層を用いることにより、層自体の屈折率の上昇を抑えながら、しかも長時間の熱硬化や鹼化処理の制約を受けることなく、耐擦傷性を飛躍的に向上できることを見出した。

本発明によれば、下記構成の組成物、及び該組成物からなるコーティング組成物、さらには該コーティング組成物から形成された反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置が提供され、上記目的が達成される。

< 1 >

重合性基を3つ以上有する含フッ素多官能モノマーと中空シリカ微粒子を含有する組成物であって、該含フッ素多官能モノマーのフッ素含有率が分子量の35.0質量%以上であり、該含フッ素多官能モノマーの重合性基を重合させたとき、すべての架橋間分子量の計算値が300以下であり、該組成物で形成した層の屈折率が1.20以上1.46以下であり、且つ該含フッ素多官能モノマーが下記式(1)で表されることを特徴とする組成物。

式(1) : $Rf\{- (L)m - Y\}n$

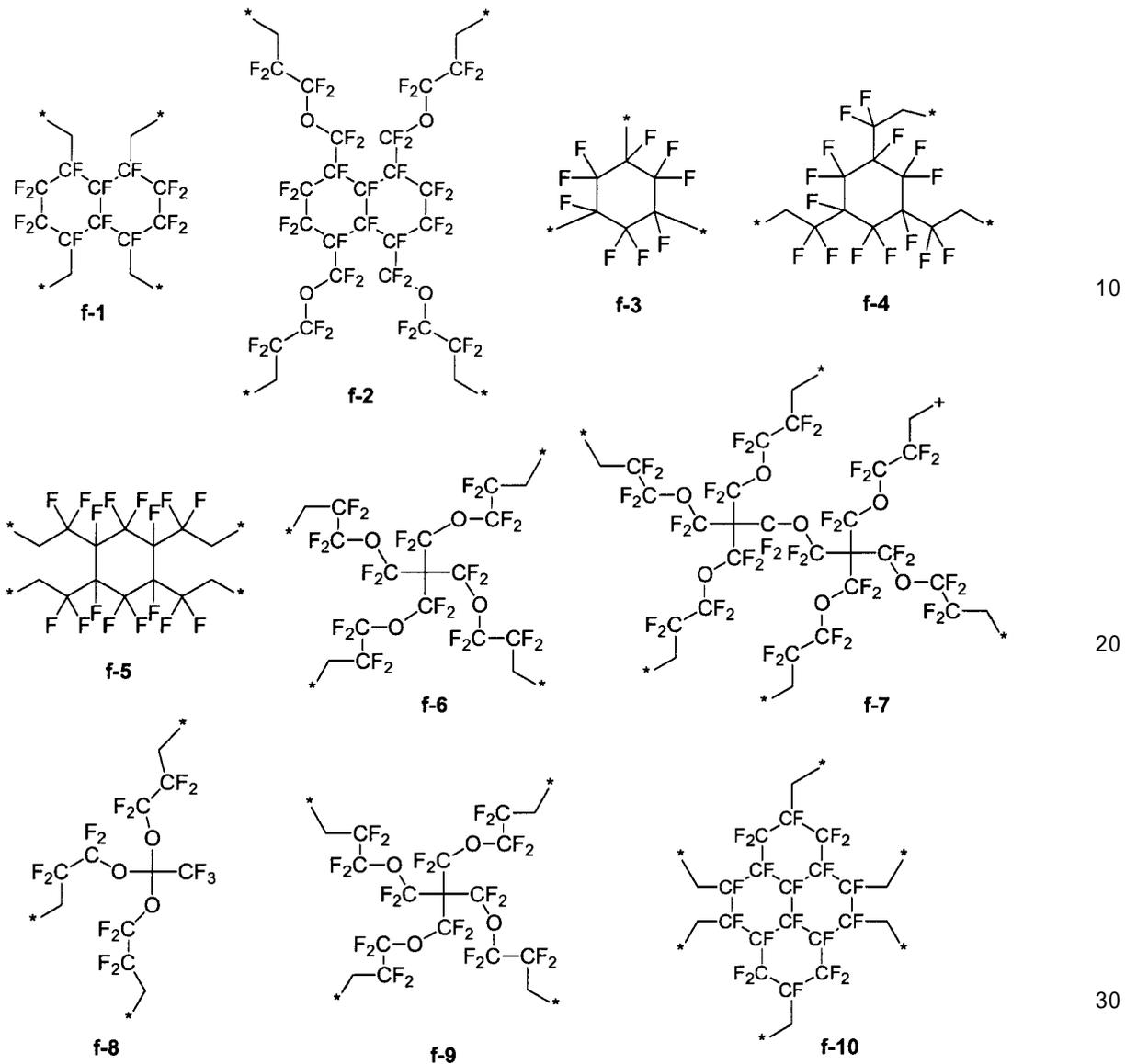
(式中、Rfは下記f-1~f-10から選ばれるn個の基を表し、nは3以上の整数を表す。Lは二価の連結基を表し、mは0又は1を表す。Yはアクリロイル基、メタクリロイル基、及び-C(O)OCH=CH₂から選ばれるいずれかの基を表す。)

10

20

30

【化 3 1】



(式中、*は $-(L)_m-Y$ の結合する位置を表す。)

< 2 >

前記Lが、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ 、炭素数1～10のアルキレン基と $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R)-$ を組み合わせて得られる基、炭素数6～10のアリーレン基と $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R)-$ を組み合わせて得られる基のいずれかを表すことを特徴とする< 1 >に記載の組成物。ただし、前記Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。

< 3 >

含フッ素多官能モノマーが下記X-21、X-22、X-27、X-28、X-30、またはX-31であることを特徴とする< 1 >または< 2 >に記載の組成物。

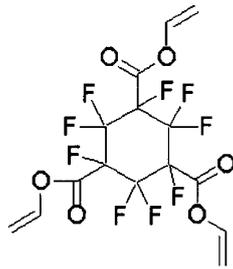
10

20

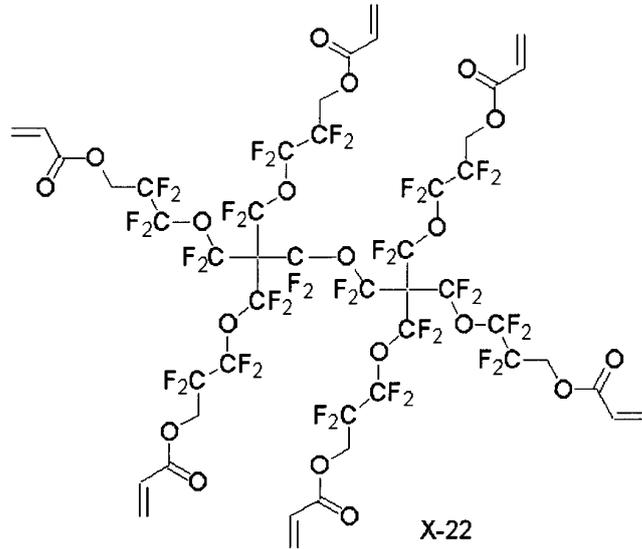
30

40

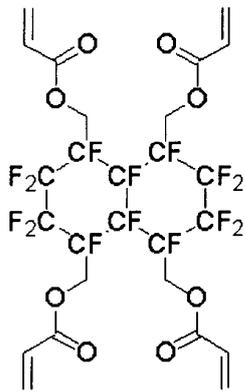
【化 3 2】



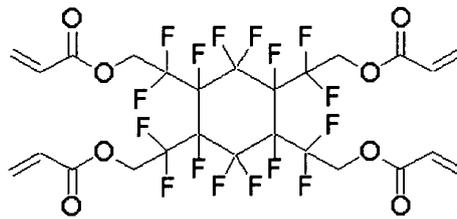
X-21



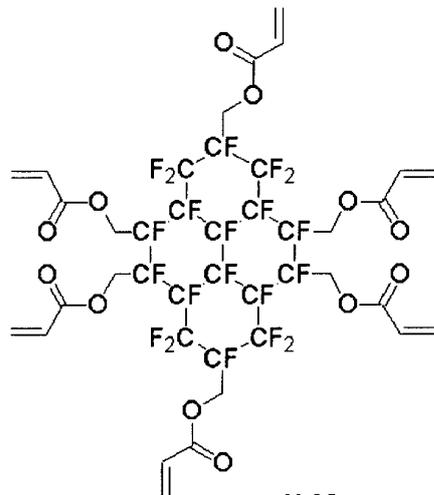
X-22



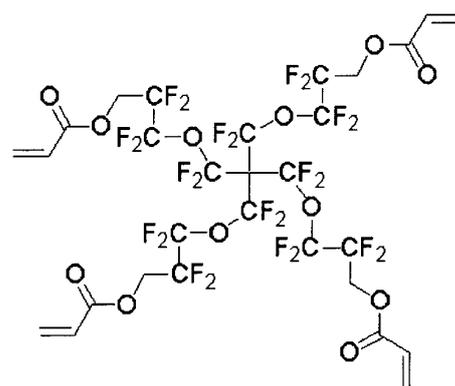
X-27



X-28



X-30



X-31

< 4 >

前記含フッ素多官能モノマーが、液相フッ素化の手法を用いて製造されたことを特徴とする、< 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の組成物。

< 5 >

< 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の組成物からなることを特徴とするコーティング組成物。

< 6 >

10

20

30

40

50

透明支持体上に、< 5 >に記載のコーティング組成物から形成された硬化皮膜層を有することを特徴とする光学フィルム。

< 7 >

前記硬化皮膜層の屈折率が1.20以上1.46以下であることを特徴とする< 6 >に記載の光学フィルム。

< 8 >

< 6 >又は< 7 >に記載の光学フィルムの硬化皮膜層が低屈折率層であり、さらに前記硬化皮膜層以外に少なくとも一層の機能層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

< 9 >

前記中空のシリカ微粒子の平均粒径が、低屈折率層の厚みの30%以上150%以下であることを特徴とする< 8 >に記載の反射防止フィルム。

10

< 10 >

< 8 >または< 9 >に記載の反射防止フィルムが、偏光板における偏光子の保護フィルムの少なくとも一方に用いられていることを特徴とする偏光板。

< 11 >

< 8 >もしくは< 9 >に記載の反射防止フィルム、または< 10 >に記載の偏光板が、ディスプレイの最表面に用いられていることを特徴とする画面表示装置。

なお、本発明は上記< 1 > ~ < 11 >に関するものであるが、参考のためその他の事項、例えば下記(1) ~ (17)などについても記載した。

(1) 重合性基を2つ以上有する含フッ素多官能モノマーと、中空のシリカ微粒子を含有することを特徴とする組成物。

20

(2) 前記含フッ素多官能モノマーが重合性基を3つ以上有し、かつ該含フッ素化合物のフッ素含有率が分子量の35.0質量%以上であることを特徴とする、上記(1)に記載の組成物。

(3) 前記含フッ素多官能モノマーが下記式(1)で表されることを特徴とする、上記(1)又は(2)に記載の組成物。



(式中、 R_f は少なくとも炭素原子及びフッ素原子を含み、酸素原子及び/又は水素原子を含んでもよい、鎖状又は環状の、 n 個のフッ化炭化水素基を表し、 n は3以上の整数を表す。 L は二価の連結基を表し、 m は0又は1を表す。 Y は重合性基を表す。)

30

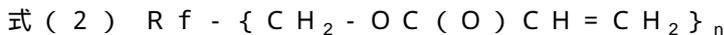
(4) 前記含フッ素多官能モノマーの重合性基を重合させたとき、すべての架橋間分子量の計算値が300以下であることを特徴とする、上記(1) ~ (3)のいずれかに記載の組成物。

(5) 前記含フッ素多官能モノマーが、液相フッ素化の手法を用いて製造されたことを特徴とする、上記(1) ~ (4)のいずれかに記載の組成物。

(6) 前記含フッ素多官能モノマーの重合性基が、アクリロイル基、メタアクリロイル基、及び $-C(O)OCH=CH_2$ から選ばれるいずれかの基あることを特徴とする、上記(1) ~ (5)のいずれかに記載の組成物。

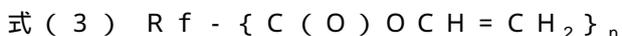
(7) 前記含フッ素多官能モノマーが下記式(2)で表されることを特徴とする、上記(1) ~ (6)のいずれかに記載の組成物。

40



(式中、 R_f 、 n は、式(1)と同じ意味を表す。)

(8) 前記含フッ素多官能モノマーが下記式(3)で表されることを特徴とする、上記(1) ~ (6)のいずれかに記載の組成物。



(式中、 R_f 、 n は、式(1)と同じ意味を表す。)

(9) 上記(1) ~ (8)のいずれかに記載の組成物からなることを特徴とするコーティング組成物。

(10) 透明支持体上に、上記(9)に記載のコーティング組成物から形成された硬化皮膜層を有することを特徴とする光学フィルム。

50

(11) 上記(10)に記載の光学フィルムの硬化皮膜層が低屈折率層であり、さらに前記硬化皮膜層以外に少なくとも一層の機能層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

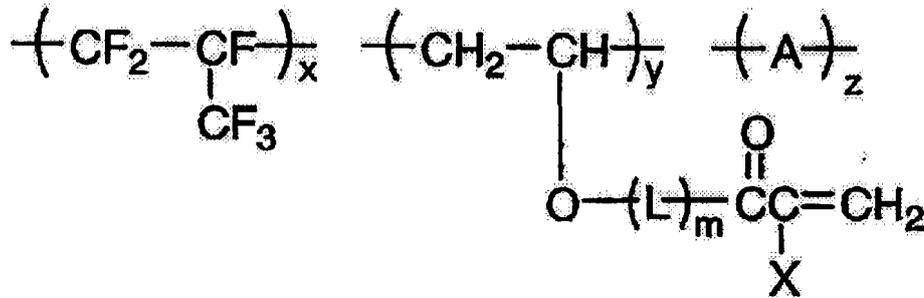
(12) 前記中空のシリカ微粒子の平均粒径が、低屈折率層の厚みの30%以上150%以下であることを特徴とする、上記(11)に記載の反射防止フィルム。

(13) 前記低屈折率層が下記式(4)で表される含フッ素ポリマーの架橋生成物を含有することを特徴とする、上記(11)又は(12)に記載の反射防止フィルム。

式(4)

【0009】

【化1】



【0010】

(式中、Lは炭素数1~10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーの重合単位を表し、単一成分であっても複数の成分で構成されていてもよい。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。)

(14) 上記(11)~(13)のいずれかに記載の反射防止フィルムを、偏光板における偏光子の2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

(15) 偏光子の2枚の保護フィルムのうち、反射防止フィルム以外のフィルムが、光学異方層を含んでなる光学補償層を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物から形成された層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該透明支持体面に対して傾いており、かつ該ディスコティック構造単位の円盤面と該透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方法において変化していることを特徴とする、上記(14)に記載の偏光板。

(16) 上記(11)~(13)のいずれかに記載の反射防止フィルム、又は上記(14)もしくは(15)に記載の偏光板を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とする画像表示装置。

(17) 前記画像表示装置がTN、STN、VA、IPS、またはOCBのモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする、上記(16)に記載の画像表示装置。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低屈折率かつ耐擦傷性に強い硬化皮膜を形成し得る組成物、及び該組成物からなるコーティング組成物を提供できる。また、該コーティング組成物を用いた反射防止フィルムは、十分な反射防止性能を有しながら耐擦傷性にも優れる。更に、本発明の反射防止フィルムを備えた画像表示装置及び本発明の反射防止フィルムを用いた偏光板を備えた画像表示装置は、外光の映り込みや背景の映りこみが少なく、極めて視認性が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

10

20

30

40

50

以下、本発明の組成物、コーティング組成物、反射防止フィルム、反射防止フィルムを用いた偏光板及び画像表示装置について詳細に説明する。

なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値1)~(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。また、本明細書において、例えば、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリル酸」等の記載は、それぞれ「アクリロイル及び/又はメタクリロイル」、「アクリレート及び/又はメタクリレート」、「アクリル酸及び/又はメタクリル酸」の意味を表す。

【0013】

[組成物、コーティング組成物]

本発明の組成物は、重合性基を2つ以上有する含フッ素多官能モノマーと、中空のシリカ微粒子を含有する。該組成物は、低屈折率かつ優れた耐擦傷性を有する皮膜の形成が可能であり、すなわちコーティングを用途とするコーティング組成物(コーティング剤)として好ましく用いることができる。

【0014】

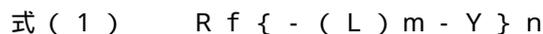
(含フッ素多官能モノマー)

以下、本発明で好ましく使用される含フッ素多官能モノマーについて、詳細に説明する。

本発明で用いられる含フッ素多官能モノマーとは、主に複数のフッ素原子と炭素原子から成る(但し、一部に酸素原子及び/又は水素原子を含んでもよい)、実質的に重合に関与しない原子団(以下、「含フッ素コア部」ともいう)と、エステル結合やエーテル結合などの連結基を介してラジカル重合性、イオン重合性、または縮合重合性などの重合性を有する、2つ以上の重合性基を有する化合物である。

【0015】

該含フッ素多官能モノマーは、3つ以上の重合性基を有していることが好ましい。該含フッ素多官能モノマーは、好ましくは下記式(1)で表される。



式中、Rfは少なくとも炭素原子及びフッ素原子を含み、酸素原子及び/又は水素原子を含んでもよい、鎖状又は環状の、n個のフッ化炭化水素基を表し、nは3以上の整数を表す。Lは二個の連結基を表し、mは0又は1を表す。Yは重合性基を表す。なお、本発明においては、該含フッ素多官能モノマーは、重合性基を架橋性基とする架橋剤であってもよい。

【0016】

式(1)で表される化合物について、以下にさらに詳しく説明する。

Rfは「含フッ素コア部」を表し、少なくとも炭素原子及びフッ素原子を含み、酸素原子及び/又は水素原子を含んでもよい、鎖状又は環状の、n個のフッ化炭化水素基を表す。

Rfにおける水素原子数/フッ素原子数が1/4以下、好ましくは、1/9以下であるものが好ましい。Rfにおける水素原子数/フッ素原子数が1/4以下であると、防汚性が良好になり好ましい。一方、Rfにおける水素原子数/フッ素原子数が1/4を超えると、重合体の屈折率が上がってしまい、塗膜にしたときの平均反射率が上がって好ましくない。

nは3以上の整数を表し、nは4以上であることが好ましく、5以上であることがさらに好ましい。Rfは、重合性基がすべて重合(又は架橋)した場合の架橋間分子量がすべて300以下になるような基が好ましく、架橋間分子量については後述する。

【0017】

Rfで表される「含フッ素コア部」の特に代表的なものとして、下記の具体例が挙げられる。

【0018】

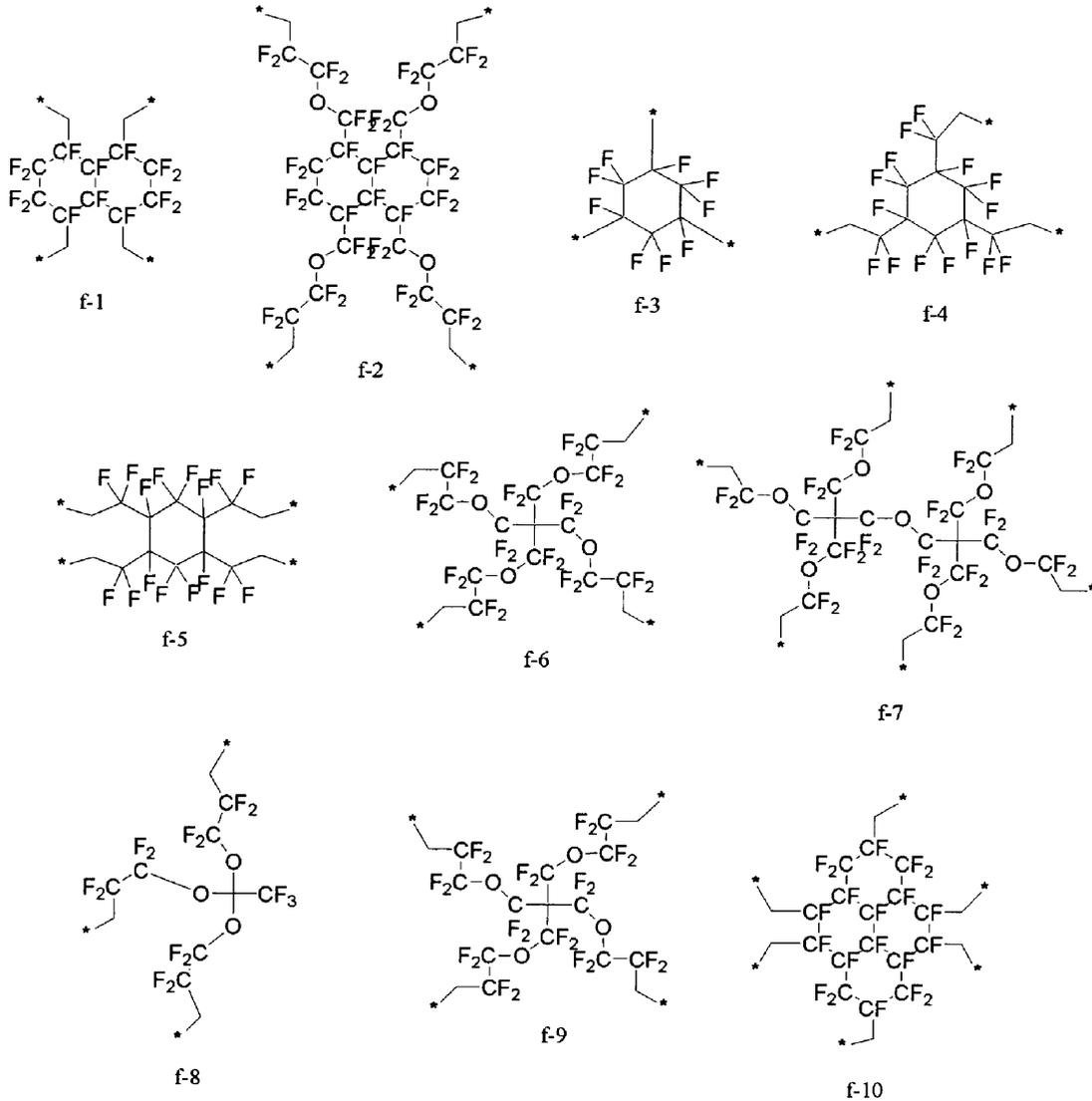
10

20

30

40

【化2】



10

20

30

(式中、*は $-(L)_m-Y$ の結合する位置を表す。)

【0019】

Yは、(メタ)アクリロイル基、アリル基、アルコキシシリル基、 $-\text{F}$ -フルオロアクリロイル基、エポキシ基、及び $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ から選ばれる重合性基を表す。これらの中でも、重合性の観点から、ラジカルまたはカチオン重合性を有する(メタ)アクリロイル基、アリル基、 $-\text{F}$ -フルオロアクリロイル基、エポキシ基、および $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ が好ましく、より好ましいのは、ラジカル重合性を有する(メタ)アクリロイル基、アリル基、 $-\text{F}$ -フルオロアクリロイル基、および $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ であり、更に好ましくは、(メタ)アクリロイル基、又は $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ である。

40

【0020】

Lは二価の連結基を表し、詳しくは、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ 、炭素数1~10のアルキレン基と $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(\text{R})-$ を組み合わせ得られる基、炭素数6~10のアリーレン基と $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(\text{R})-$ を組み合わせ得られる基を表す。Rは水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。Lがアルキレン基又はアリーレン基を表す場合、Lで表されるアルキレン基及びアリーレン基はハロゲン原子で置換されていることが好ましく、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

【0021】

50

含フッ素多官能モノマーとしてより好ましいのは、屈折率および重合性の観点から、式(2)又は(3)で表されるものである。



上記式中、Rf、nは、式(1)と同じ意味を表す。

【0022】

以下に含フッ素モノマーの好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらによって限定されない。

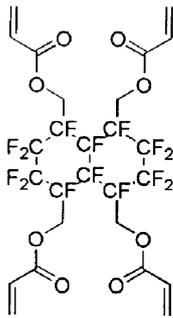
【0023】

【化3】

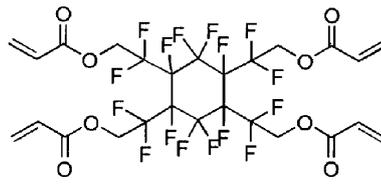
$CH_2=CHCOO-CH_2(CF_2)_6CH_2-OCOCH=CH_2$	X-1	
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2(CF_2)_2CH_2CHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-2	
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2(CF_2)_4CH_2CHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-3	
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2(CF_2)_6CH_2CHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-4	20
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2(CF_2)_4CH_2CHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} HO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} OH \\ \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-5	
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2(CF_2)_4CH_2CH-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2OH \end{array}$	X-6	
$CH_2=CHCOO-CH_2CF_2O(C_2F_4O)_2CF_2CH_2-OCOCH=CH_2$	X-7	
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2OCH_2(CF_2O)_2CF_2CH_2OCHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-8	30
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2OCH_2(CF_2O)_4CF_2CH_2OCHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-9	
$CH_2=CHCOO-CH_2CHCH_2OCH_2CF_2O(C_2F_4O)_2(CF_2O)_2CF_2CH_2OCH_2CHCH_2-OCOCH=CH_2$ $\begin{array}{c} CH_2=CHCOO \\ \\ CH_2=CHCOO \end{array}$ $\begin{array}{c} \\ OCOCH=CH_2 \end{array}$	X-10	

【0024】

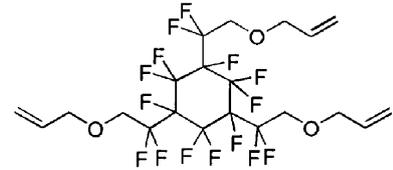
【化6】



X-27

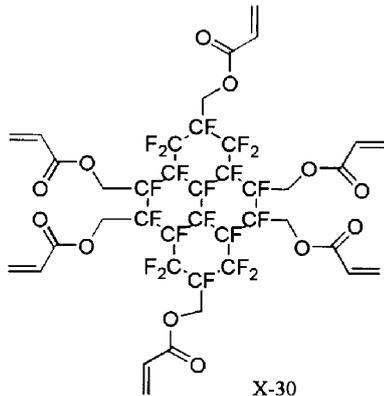


X-28

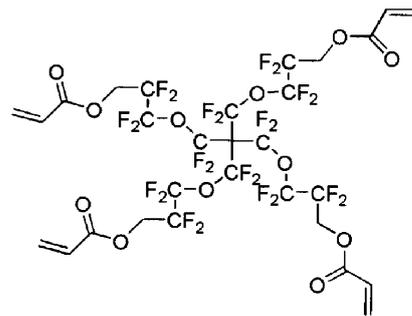


X-29

10

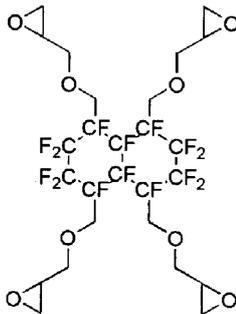


X-30



X-31

20



X-32

30

【0028】

含フッ素多官能モノマーは、フッ素含有率が、該フッ素化合物の分子量の35質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましい。フッ素含有率が、該フッ素化合物の分子量の35質量%未満であると、重合体の屈折率が上がってしまい、塗膜にしたときの平均反射率が上がって好ましくない。

40

【0029】

上記含フッ素多官能モノマーX-1~X-32のフッ素含有率はそれぞれ、48.5, 16.3, 26.8, 34.2, 27.2, 24.8, 44.0, 19.2, 26.2, 34.1, 26.3, 31.4, 35.6, 30.6, 45.9, 48.2, 54.9, 34.8, 41.4, 45.0, 37.5, 46.2, 48.6, 47.7, 49.8, 45.8, 36.6, 39.8, 44.0, 35.1, 44.9, 36.2質量%である。

【0030】

また、含フッ素多官能モノマーは、架橋密度の観点から、含フッ素多官能モノマーの重

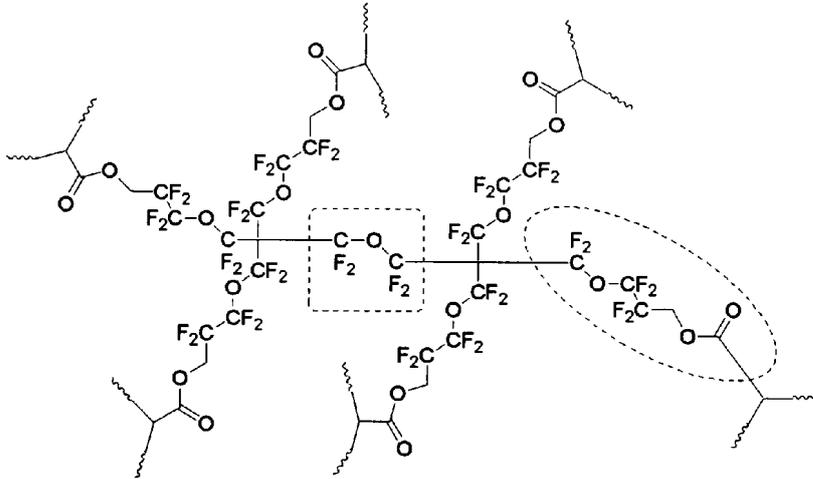
50

合性基を全て重合させたとき、架橋間分子量の計算値が全て300以下である含フッ素多官能モノマーが好ましい。架橋間分子量の計算値とは、重合性基がすべて反応した重合体（又は架橋体）において、合わせて3個以上炭素原子又はケイ素原子が置換した炭素原子を（a）、合わせて3個以上炭素原子又は酸素原子が置換したケイ素原子を（b）とするときに、（a）と（a）、（b）と（b）、又は（a）と（b）で挟まれた原子団の分子量を指す。例えば、前記含フッ素多官能モノマーの内、X-22を例に挙げて説明する。X-22の重合性基がすべて重合したと仮定すると、式（5）のように表される。

【0031】

式（5）

【化7】



【0032】

この場合、上記で定義した架橋間分子量の計算の対象となる部分構造は、式（5）の破線で囲まれた部分であり、架橋間分子量の計算値は、それぞれ $C_2F_4O = 116.0$ と $C_5H_2F_6O_3 = 224.1$ であり、何れも300以下である。

【0033】

架橋間分子量の計算値は、より好ましくは250以下、さらに好ましくは200以下である。含フッ素多官能モノマーの重合性基をすべて重合させたときの架橋間分子量が300を超えると、塗膜にしたときの硬度が下がってしまい、さらには、防汚性や耐傷性が悪化する。

【0034】

これらの含フッ素多官能モノマーの製造方法としては、エステル結合、ジアルコキシ基、および/またはハロゲン原子を有する化合物を、液相フッ素化することにより、80mol%以上、好ましくは90mol%以上の水素原子をフッ素原子に置換した後、2つ以上の重合性基、好ましくは3つ以上の重合性基、より好ましくは5つ以上の重合性基を導入する方法が好適である。液相フッ素化については、例えば、米国特許第5093432号明細書に記載されている。

【0035】

液相フッ素化に供される化合物としては、液相フッ素化する際に用いるフッ素系の溶媒に溶解するか、または、液体であることが要求されるが、それ以外は特に制限は無い。こうした溶解性や反応性の観点から、予めフッ素を含有する化合物を用いても良い。また、エステル結合、ジアルコキシ基、および/またはハロゲン原子を有する化合物は、液相フッ素化後に重合性基を導入する際の反応点とすることができるため、好適である。

液相フッ素化によってフッ素原子の導入を行うことにより、後から導入する重合性基以外の部分のフッ素含有率を極めて高くすることが可能であり、屈折率が極めて低いポリマーを与える含フッ素多官能モノマーを得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

(含フッ素多官能モノマーと併用できる重合性モノマー)

本発明の組成物及びコーティング組成物には、含フッ素多官能モノマーと共重合可能な他のモノマーを含有してもよい。

【 0 0 3 7 】

共重合させる他のモノマーとしては、公知慣用のモノマー類を使用することができるが、特に代表的なモノマーを例示すると、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1H,1H,9H-ヘキサデカフルオロノニル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、エチルアリルエーテル、フルオロアクリル酸メチルエステル、酢酸ビニル、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトンなどのラジカル重合性のモノマー類、テトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、または、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、1,1,1-トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、フルオログリシノールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのカチオン重合性のモノマー類などが挙げられる。これらの中でも、重合性の観点から、ラジカルまたはカチオン重合性のモノマー類が好ましく、より好ましくは、ラジカル重合性のモノマー類である。

【 0 0 3 8 】

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法、酸を加える方法、光酸発生剤を添加した後に光を照射する方法、加熱により脱水縮合させる方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二著、「高分子合成方法」改訂版(日刊工業新聞社刊、1971年)や大津隆行・木下雅悦共著、「高分子合成の実験法」、化学同人、昭和47年、124~154頁に記載されている。

【 0 0 3 9 】

前記重合方法のうち、特に薄膜を得るためには、溶媒で希釈して組成物およびコーティング組成物を調製して基板上に塗布し、乾燥して溶媒を除去した後に(光照射により)ラジカル重合するのが好適である。

【 0 0 4 0 】

組成物およびコーティング組成物の調製に用いられる溶媒としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、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、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどが挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上混合しても良い。

【 0 0 4 1 】

ラジカル重合の開始剤としては、熱の作用によりラジカルを発生するもの、あるいは光の作用によりラジカルを発生するもののいずれの形態も可能である。

【 0 0 4 2 】

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、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

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

10

20

30

40

50

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 - ビス - イソブチロニトリル、2 - アゾ - ビス - プロピオニトリル、2 - アゾ - ビス - 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などを挙げるができる。

【0043】

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。

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などがある。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および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およ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および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用いることができる。

【0044】

前記ラジカル重合開始剤の添加量は、前記ラジカル反応基が重合反応を開始できる量であれば特に制限されないが、一般的には組成物およびコーティング組成物中の全固形分に対して0.1 ~ 1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.5 ~ 1.0質量%であり、特に好ましくは2 ~ 5質量%である。

【0045】

重合温度は特に制限は無いが、開始剤の種類によって適宜、調節すればよい。また、光ラジカル重合開始剤を用いる場合には、特に加熱の必要は無いが、加熱してもよい。

【0046】

(中空のシリカ微粒子)

次に、本発明の組成物およびコーティング組成物中に含有される中空のシリカ微粒子について説明する。

【0047】

本発明で使用する中空シリカ微粒子は屈折率が1.17 ~ 1.40、より好ましくは1.17 ~ 1.35、さらに好ましくは1.17 ~ 1.30である。ここでの屈折率は粒子全体としての屈折率を表し、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、空隙率xは下記数式(A)で算出される。

$$\text{数式(A)} \quad x = (4a^3 / 3) / (4b^3 / 3) \times 100$$

空隙率xは、好ましくは10 ~ 60%、さらに好ましくは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、外殻の厚みが薄くなり、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。

なお、これら中空シリカ粒子の屈折率はアップ屈折率計(アタゴ(株)製)にて測定をおこなった。

【0048】

組成物及びコーティング組成物中に該中空粒子を含有させることで、形成される硬化皮

膜層の屈折率を低下させることができる。例えば、中空粒子を含んだコーティング組成物を用いて低屈折率層を形成した場合、好ましい該層の屈折率は1.20以上1.46以下であり、更に好ましくは1.25以上1.41以下であり、最も好ましくは1.30以上1.39以下である。中空シリカの調製方法は例えば、特開2001-233611、特開2002-79616等に記載されている。

【0049】

また、中空のシリカ微粒子の塗設量は、 $1\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5\text{ mg/m}^2 \sim 80\text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは $10\text{ mg/m}^2 \sim 60\text{ mg/m}^2$ である。少なすぎると、耐擦傷性の改良効果が減り、多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化する。該中空シリカ微粒子は、低屈折率層に含有させる場合には、低屈折率であることが望ましい。

10

中空のシリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層の厚みの30%以上150%以下が好ましく、より好ましくは35%以上80%以下、更に好ましくは40%以上60%以下である。即ち、低屈折率層の厚みが100nmであれば、中空シリカ微粒子の粒径は30nm以上150nm以下が好ましく、より好ましくは35nm以上80nm以下、更に好ましくは、40nm以上60nm以下である。

中空シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、耐擦傷性の改良効果が少なくなり、大きすぎると低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりといった外観、積分反射率が悪化する。中空のシリカ微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。ここで、中空のシリカ微粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

20

【0050】

また、平均粒径が低屈折率層の厚みの25%未満である中空シリカ微粒子（「小サイズ粒径の中空シリカ微粒子」と称す）の少なくとも1種を前述の粒径の中空シリカ微粒子（「大サイズ粒径の中空シリカ微粒子」と称す）と併用することが好ましい。

小サイズ粒径の中空シリカ微粒子は、大サイズ粒径の中空シリカ微粒子同士の隙間に存在することができるため、大サイズ粒径の中空シリカ微粒子の保持剤として寄与することができる。

小サイズ粒径の中空シリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層が100nmの場合、1nm以上20nm以下が好ましく、5nm以上15nm以下が更に好ましく、10nm以上15nm以下が特に好ましい。このような中空シリカ微粒子を用いると、原料コストおよび保持剤効果の面で好ましい。

30

【0051】

（中空シリカ微粒子の表面処理）

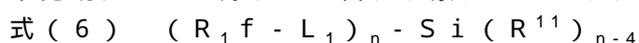
本発明の組成物及びコーティング組成物に含有される中空シリカ微粒子は、含フッ素アルキル基または含フッ素芳香族基を有する化合物で修飾されていることが好ましい。上記無機酸化物微粒子に含フッ素アルキル基または含フッ素芳香族基を有する化合物が相互作用していることがより好ましく、フッ素系の界面活性剤やカップリング剤等によって化学的 surface 処理がなされていることが更に好ましく、フッ素系カップリング剤による surface 処理がなされていることが最も好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、シランカップリング剤による処理が有効であり、式（6）で表される含フッ素シランカップリング剤が特に有効である。シランカップリング剤による surface 処理においては、シランカップリング剤由来の成分と中空シリカ微粒子との部分縮合物が形成されていることが好ましい。

40

【0052】

（含フッ素シランカップリング剤）

本発明において好ましい含フッ素シランカップリング剤は下記式（6）で表される。



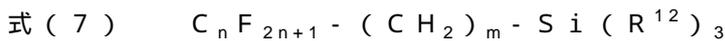
50

上記式中、 R_1f は炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐、環状の含フッ素アルキル基、または炭素数 6 ~ 14 の含フッ素芳香族基を表す。 R_1f は、炭素数 3 ~ 10 の直鎖、分岐、環状のフルオロアルキル基が好ましく、炭素数 4 ~ 8 の直鎖のフルオロアルキル基が更に好ましい。 L_1 は炭素数 10 以下の 2 価の連結基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、更に好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を表す。アルキレン基は、直鎖もしくは分岐の、置換もしくは無置換の、内部に連結基（例えば、エーテル、エステル、アミド）を有していてもよいアルキレン基である。アルキレン基は置換基を有していてもよく、その場合の好ましい置換基は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。 R^{11} は水酸基または加水分解可能な基を表し、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、及び塩素原子が更に好ましい。 n は 1 ~ 3 の整数を表す。

10

【 0 0 5 3 】

式 (6) で表される含フッ素シランカップリング剤の中でも、下記式 (7) で表される含フッ素シランカップリング剤が特に好ましい。



上記式中、 n は 1 ~ 10 の整数、 m は 1 ~ 5 の整数を表す。 R^{12} は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 n は 4 ~ 8 が好ましく、 m は 1 ~ 3 が好ましく、 R^{12} はメトキシ基、エトキシ基、及び塩素原子が好ましい。

【 0 0 5 4 】

以下に、式 (6) または (7) で表される含フッ素シランカップリング剤の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

20

【 0 0 5 5 】

【 化 8 】

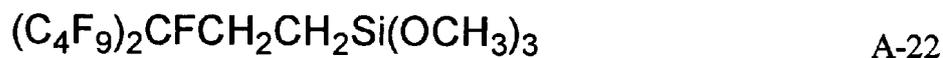
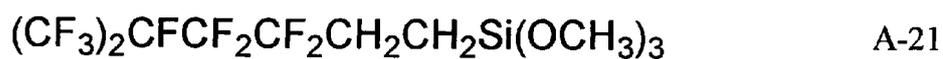
$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-1	$C_6F_{13}CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-11
$C_4F_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-2	$C_4F_9CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-12
$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-3	$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-13
$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	A-4	$C_6F_{13}CH_2Si(OC_2H_5)_3$	A-14
$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	A-5	$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_4H_9)_3$	A-15
$C_4F_9CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	A-6	$C_4F_9CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	A-16
$C_6F_{13}CH_2CH_2SiCl_3$	A-7	$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_2Br$	A-17
$C_8F_{17}CH_2CH_2SiCl_3$	A-8	$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2Cl$	A-18
$C_4F_9CH_2CH_2SiCl_3$	A-9	$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$	A-19
$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_2CH_3$	A-10	$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)Cl_2$	A-20

30

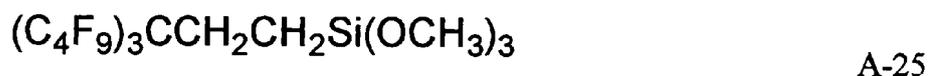
40

【 0 0 5 6 】

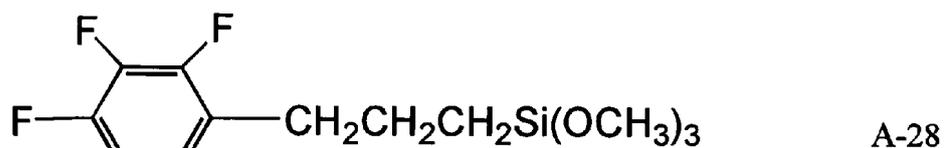
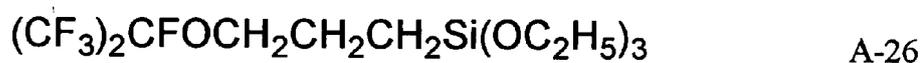
【化9】



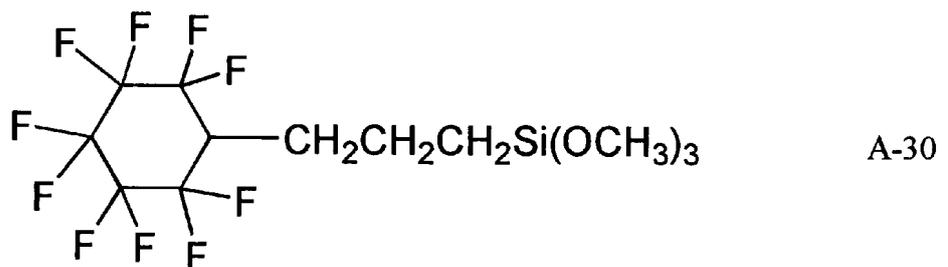
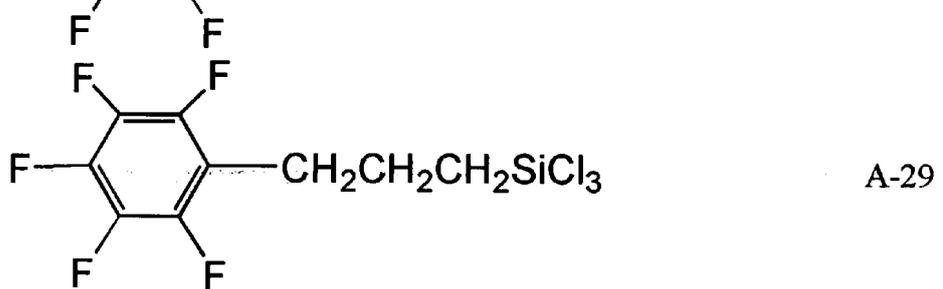
10



20



30



40

【0057】

【化10】

$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-31	
$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-32	
$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-33	10
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-34	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-35	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-36	20
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	A-37	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-38	
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	A-39	30
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$	A-40	

【0058】

これらの化合物は例えば特開平11-189599に記載の方法によって合成することができる。

【0059】

上記式(6)または(7)で表される含フッ素シランカップリング剤は、中空シリカ微粒子に対して1質量%~100質量%使用することが好ましく、より好ましくは2質量%~80質量%であり、更に好ましくは5質量%~50質量%である。

また2種類以上の含フッ素シランカップリング剤を併用してもよく、添加量の合計が中空シリカ微粒子に対して質量1%~100質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%~80質量%であり、更に好ましくは5質量%~50質量%である。

【0060】

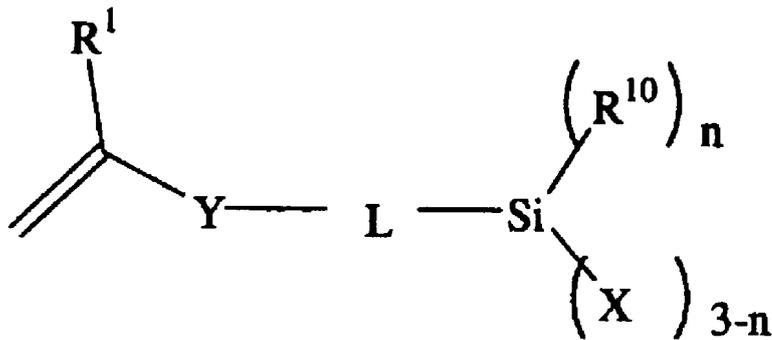
(架橋性シランカップリング剤)

本発明においては、中空シリカ微粒子が、上記式(6)または(7)で表される含フッ素シランカップリング剤の少なくとも一種と、下記式(8)で表される架橋性シランカップリング剤の少なくとも一種で修飾されていることが好ましい。以下に、式(8)で表される架橋性シランカップリング剤について詳細に説明する。

式(8)

【0061】

【化11】



10

【0062】

上記式中、 R^1 は水素原子、メチル基、メトキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、または塩素原子を表す。 Y は単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^{101})$ - 又は $-\text{O}-$ を表し、 R^{101} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 L は2価の連結基を表す。 n は0または1を表す。 R^{10} は置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリール基を表し、 X は水酸基または加水分解可能な基を表す。 R^{10} の置換基としては、ハロゲン原子、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、アリール基等が挙げられる。

20

【0063】

式(8)において R^1 は、水素原子、メチル基、メトキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子または塩素原子を表す。上記アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。 R^1 としては、水素原子、メチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子および塩素原子が好ましく、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、フッ素原子および塩素原子が更に好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

Y は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 又は $-\text{O}-$ を表す。 $-\text{COO}-$ および $-\text{CONH}-$ は左側の結合手で炭素-炭素二重結合を有する炭素原子に結合することが好ましい。 Y は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、および $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合および $-\text{COO}-$ が更に好ましく、 $-\text{COO}-$ が特に好ましい。

30

【0064】

L は、2価の連結基を表し、具体的には、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基(例えば、エーテル、エステル、アミド)を有する置換もしくは無置換のアルキレン基、または内部に連結基を有する置換もしくは無置換のアリーレン基であり、なかでも、置換もしくは無置換の炭素数2～10のアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、内部に連結基を有する炭素数3～10のアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、内部にエーテルあるいはエステル結合を有するアルキレン基が更に好ましく、無置換のアルキレン基、内部にエーテルあるいはエステル結合を有するアルキレン基が特に好ましい。置換基は、ハロゲン原子、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、アリール基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

40

【0065】

n は0または1を表す。 X が複数存在するとき、複数の X はそれぞれ同じであっても異なっても良い。 n として好ましくは0である。

R^{10} は、置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリール基が好ましく、無置換のアルキル基、無置換のアリール基が更に好ましい。

X は、水酸基または加水分解可能な基を表し、ハロゲン原子、水酸基、および無置換のアルコキシ基が好ましく、塩素原子、水酸基、無置換の炭素数1～6のアルコキシ基が更に好ましく、水酸基、炭素数1～3のアルコキシ基が更に好ましく、メトキシ基が特に好

50

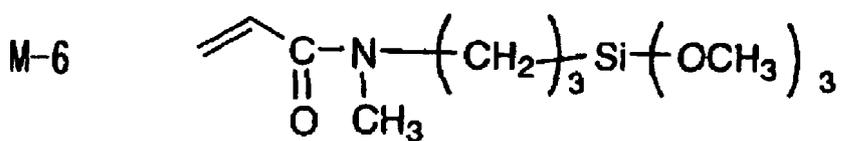
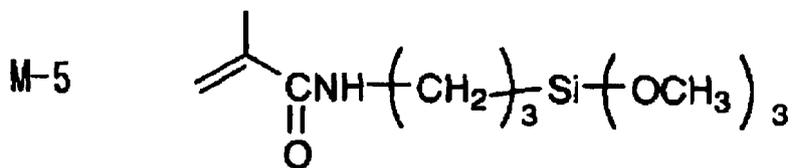
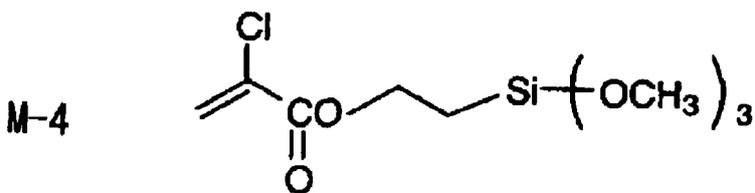
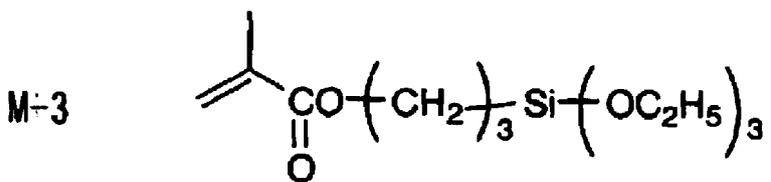
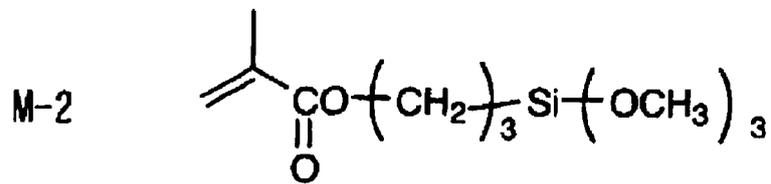
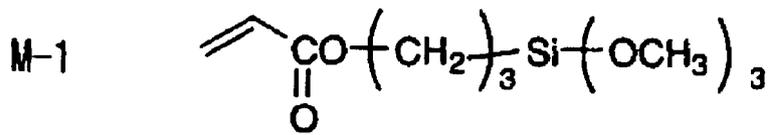
ましい。

【 0 0 6 6 】

式(8)で表される化合物は2種類以上を併用しても良い。以下に式(8)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

【化 1 2】



【 0 0 6 8 】

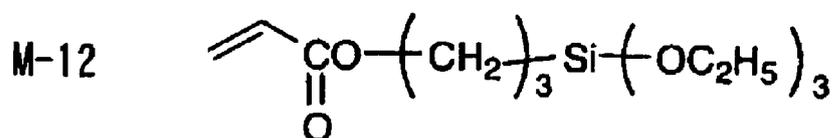
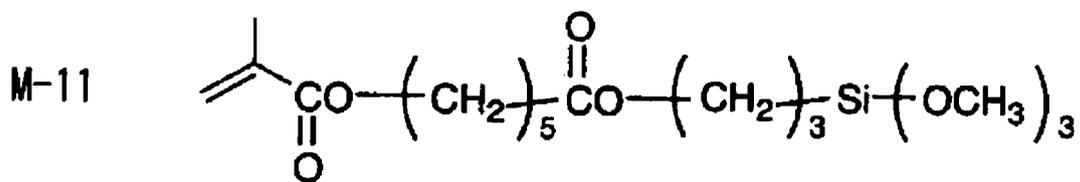
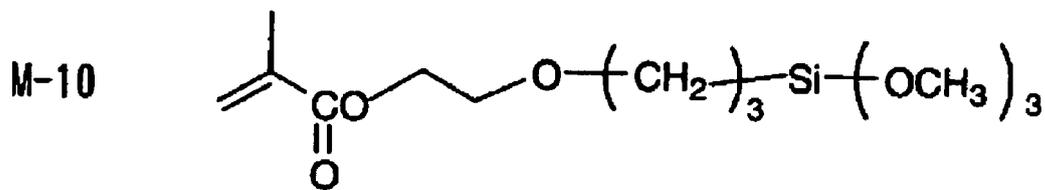
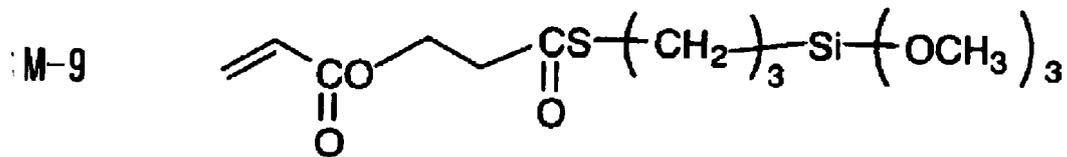
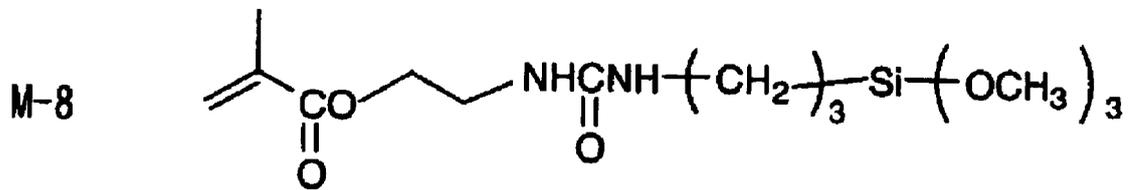
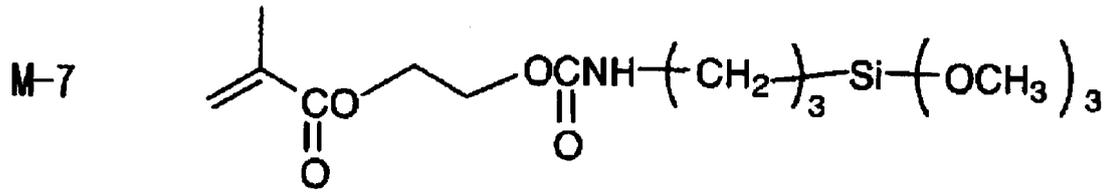
10

20

30

40

【化 1 3】



【 0 0 6 9 】

10

20

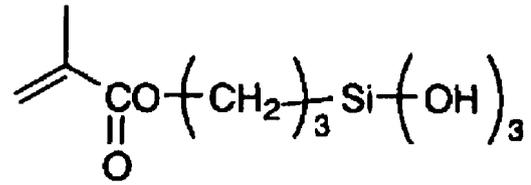
30

40

50

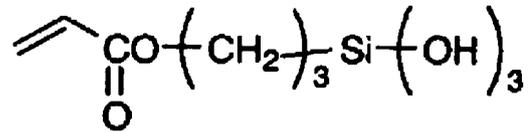
【化 1 4】

M-13

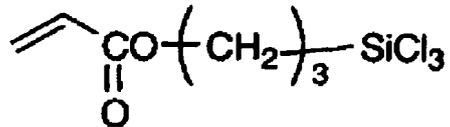


10

M-14

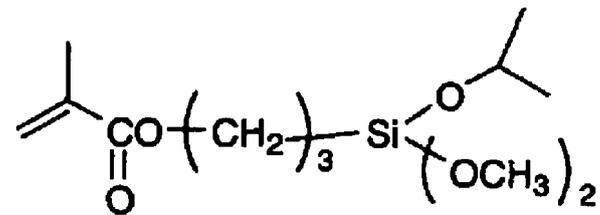


M-15



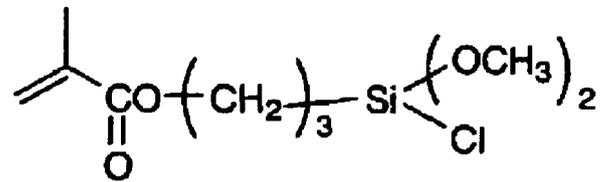
20

M-16



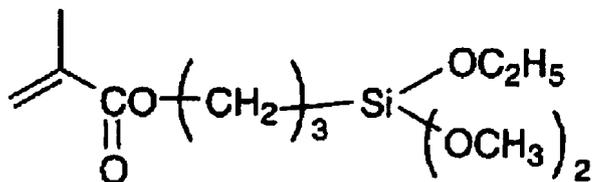
30

M-17



40

M-18



【 0 0 7 0 】

50

これらの具体例の中で、(M-1)、(M-2)、(M-3)等が特に好ましい。

本発明においては、式(8)で表される架橋性シランカップリング剤の使用量は、特に制限はないが、中空シリカ微粒子当たり1質量%~300質量%が好ましく、更に好ましくは3質量%~100質量%、最も好ましくは5質量%~50質量%である。中空シリカ微粒子の表面の水酸基あたりでは1~300モル%が好ましく、更に好ましくは5~300モル%、最も好ましくは10~200モル%である。オルガノシラン化合物の使用量が上記範囲であると、分散液の安定化効果が充分得られ、塗膜形成時に膜強度も大である。

【0071】

本発明において、式(6)または(7)で表される含フッ素シランカップリング剤と、式(8)で表される架橋性シランカップリング剤を併用する場合の比率は、99:1~1:99が好ましく、75:25~5:95がより好ましく、50:50~25:75が最も好ましい。

10

【0072】

また、本発明において複数種のシランカップリング剤を用いる場合には、すべてのシランカップリング剤を同時に添加してもよいし、一種又は複数種を添加して反応を進行させた後に、残りの一種又は複数種を添加しても良い。またあらかじめシランカップリング剤だけで部分縮合物を調製してから中空シリカ微粒子に加えることも好ましい。

【0073】

本発明においては、上記シランカップリング剤を中空シリカ微粒子表面と作用させて中空シリカ微粒子の分散性を改善することが好ましい。具体的には、シランカップリング剤の加水分解/縮合反応により中空シリカ微粒子の表面にシランカップリング剤に由来する成分が結合する。シランカップリング剤の加水分解/縮合反応は加水分解性基(X)1モルに対して0.3~2.0モル、好ましくは0.5~1.0モルの水を添加し、本発明に用いることのできる酸触媒または金属キレート化合物の存在下、15~100で、攪拌することにより行われる。

20

【0074】

(分散性改良処理の溶媒)

シランカップリング剤の加水分解物および/または縮合反応物による分散性の改良処理は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができる。溶媒を用いる場合はシランカップリング剤の加水分解物および/またはその部分縮合物の濃度を適宜に定めることができる。溶媒としては成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

30

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

【0075】

このうち、アルコール類としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができる。このうち1価アルコールとしては炭素数1~8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

40

【0076】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

50

これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を併用して使用することもできる。該処理における溶媒に対するシランカップリング剤の濃度は特に限定されるものではないが通常0.1質量%～70質量%の範囲であり、好ましくは1質量%～50質量%の範囲である。

本発明においては、アルコール系溶媒で中空シリカ微粒子を分散した後に、分散性改良処理を行い、それに引き続いて分散溶媒を芳香族炭化水素溶媒やケトン系溶媒に置換することが好ましい。塗設時に併用するバインダーとの親和性や分散物自身の安定性の向上の点から、ケトン系溶媒への置換が好ましい。

【0077】

(分散性の改良処理の触媒)

シランカップリング剤の加水分解物および/または縮合反応物による分散性の改良処理は、触媒の存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンズルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；ジルコニウム、チタン、アルミニウムを中心金属とする金属キレート化合物；トリエチルプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類等が挙げられるが、中空シリカ微粒子液の製造安定性や保存安定性の点から、本発明においては、酸触媒（無機酸類、有機酸類）及び/又は金属キレート化合物が好ましく用いられる。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数(pKa値(25))が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

【0078】

シランカップリング剤の加水分解性基がアルコキシ基で酸触媒が有機酸の場合には、有機酸のカルボキシル基やスルホ基がプロトンを供給するために、水の添加量を減らすことができ、オルガノシランのアルコキシド基1モルに対する水の添加量は、0～2モル、好ましくは0～1.5モル、より好ましくは、0～1モル、特に好ましくは、0～0.5モルである。アルコールを溶媒に用いた場合には、実質的に水を添加しない場合も好適である。

【0079】

酸触媒の使用量は、酸触媒が無機酸の場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、酸触媒が有機酸の場合には、水の添加量によって最適な使用量が異なるが、水を添加する場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、実質的に水を添加しない場合には、加水分解性基に対して1～500モル%、好ましくは10～200モル%であり、より好ましくは20～200モル%であり、更に好ましくは50～150モル%であり、特に好ましくは50～120モル%である。

処理は15～100で攪拌することにより行われるがシランカップリング剤の反応性により調節されることが好ましい。

【0080】

(金属キレート化合物)

金属キレート化合物は、一般式 R^3OH (式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)で表されるアルコール及び/又は一般式 $R^4COCH_2COR^5$ (式中、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基を、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基を示す。)で表される化合物とを配位子とした、Zr、TiまたはAlから選ばれる金属を中心金属とするものであれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用しても良い。本発明に用いられる金属キレート化合物は、下記一般式



10

20

30

40

50



で表される化合物群から選ばれるものが好ましく、前記シランカップリング剤の縮合反応を促進する作用をなす。

金属キレート化合物中の R^3 および R^4 は、同一または異なってもよく炭素数1~10のアルキル基、具体的にはエチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などである。また、 R^5 は、前記と同様の炭素数1~10のアルキル基のほか、炭素数1~10のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などである。また、金属キレート化合物中の p_1 、 p_2 、 q_1 、 q_2 、 r_1 および r_2 は、4あるいは6座配位となるように決定される整数を表す。

【0081】

これらの金属キレート化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシトリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。

これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1種単独であるいは2種以上混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

【0082】

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

【0083】

(分散液の安定化添加剤)

本発明に用いられる組成物またはコーティング組成物には、上記シランカップリング剤および酸触媒またはキレート化合物に加えて、 $\text{R}^4\text{COCH}_2\text{COR}^5$ で表される β -ジケトン化合物および/または β -ケトエステル化合物を含有することが好ましく、これらは本発明に用いられる分散液または、組成物およびコーティング組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、前記金属キレート化合物(ジルコニウム、チタニウムおよび/またはアルミニウム化合物)中の金属原子に配位することにより、これらの金属キレート化合物によるオルガノシランと金属キレート成分の縮合反応を促進する作用を抑制し、得られる組成物およびコーティング組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。 $\text{R}^4\text{COCH}_2\text{COR}^5$ で表される化合物における R^4 および R^5 は、前記金属キレート化合物を構成する R^4 および R^5 と同様である。

【0084】

$\text{R}^4\text{COCH}_2\text{COR}^5$ で表される β -ジケトン化合物および/または β -ケトエステル化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセ

10

20

30

40

50

ト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2,4-ヘキサン-ジオン、2,4-ヘプタン-ジオン、3,5-ヘプタン-ジオン、2,4-オクタン-ジオン、2,4-ノナン-ジオン、5-メチル-ヘキサン-ジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの-ジケトン化合物および/または-ケトエステル化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することもできる。本発明において、-ジケトン化合物および/または-ケトエステル化合物は、金属キレート化合物1モルに対し好ましくは2モル以上、より好ましくは3~20モル用いられる。2モル未満では得られる組成物およびコーティング組成物の保存安定性に劣るおそれがあり好ましいものではない。

10

【0085】

(中空シリカ微粒子分散方法)

中空シリカ微粒子を粉体から溶媒中に分散して調製するには、分散剤を用いることもできる。本発明においては、アニオン性基を有する分散剤を用いることが好ましい。

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基(スルホ)、リン酸基(ホスホ)、スルホンアミド基等の酸性プロトンを有する基、また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、リン酸基またはその塩が好ましく、カルボキシル基、リン酸基が特に好ましい。分散性をさら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。

20

分散剤は、さらに架橋又は重合性官能基を含有することもできる。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(例えば(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。

本発明においては、中空シリカ微粒子を粉碎するのに分散機を用いることができる。分散機の例には、サンドグラインダーミル(例、ピン付きビーズミル)、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよ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、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

30

【0086】

本発明の組成物およびコーティング組成物における含フッ素多官能モノマーの含有量は、1%~90%が好ましく、10%~50%が更に好ましい。また、組成物およびコーティング組成物中の中空状シリカ微粒子の含有量は10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上が更に好ましい。

【0087】

[光学フィルム]

本発明の光学フィルムは、透明支持体上に、必要に応じて後述のハードコート層を有し、その上に光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して少なくとも一層の機能層が積層されたものである。

40

本発明の光学フィルムは、透明支持体上に、重合性基を2つ以上有する含フッ素モノマー及び中空のシリカ微粒子を含んでなるコーティング組成物から形成される硬化皮膜層を有することが好ましい。より好ましくは該光学フィルムが、透明支持体上に低屈折率層およびそれ以外の少なくとも一層の機能性層を有する反射防止フィルムであることが好ましく、該低屈折率層が本発明のコーティング組成物から形成されていることが好ましい。

反射防止フィルム(低反射積層体とも称する)は、最も単純な構成では、透明支持体上に低屈折率層のみを塗設した構成である。更に反射率を低下させるには、透明支持体上の

50

反射防止層を、透明支持体よりも屈折率の高い高屈折率層と、透明支持体よりも屈折率の低い低屈折率層を組み合わせる構成が好ましい。構成例としては、透明支持体側から高屈折率層／低屈折率層の２層のものや、屈折率の異なる３層を、中屈折率層（透明支持体またはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性等から、ハードコート層を有する透明支持体上に、中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましい。

【 0 0 8 8 】

本発明の低反射積層体の好ましい層構成の例を下記に示す。

- (a) 透明支持体 / 低屈折率層、
- (b) 透明支持体 / 防眩層 / 低屈折率層、
- (c) 透明支持体 / ハードコート層 / 防眩層 / 低屈折率層、
- (d) 透明支持体 / ハードコート層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (e) 透明支持体 / ハードコート層 / 中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (f) 透明支持体 / 防眩層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (g) 透明支持体 / 防眩層 / 中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (h) 透明支持体 / 帯電防止層 / ハードコート層 / 中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (i) 帯電防止層 / 透明支持体 / ハードコート層 / 中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (j) 透明支持体 / 帯電防止層 / 防眩層 / 中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (k) 帯電防止層 / 透明支持体 / 防眩層 / 中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層、
- (l) 帯電防止層 / 透明支持体 / 防眩層 / 高屈折率層 / 低屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層。

光学干渉により反射率を低減できるものであれば、特にこれらの層構成のみに限定されるものではない。高屈折率層は防眩性のない光拡散性層であってもよい。また、帯電防止層は導電性ポリマー粒子または金属酸化物微粒子（例えば、 SnO_2 、ITO）を含む層であることが好ましく、塗布または大気圧プラズマ処理等によって設けることができる。

【 0 0 8 9 】

[反射防止フィルム]

以下、本発明の反射防止フィルムについて、詳細に説明する。

図 1 に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例である。(A) は、上記 (c) の層構成を有する反射防止フィルムであり、(B) は上記 (e) の層構成を有する反射防止フィルムである。

【 0 0 9 0 】

(低屈折率層)

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層は、前記の含フッ素多官能モノマー及び中空のシリカ微粒子を含んでなるコーティング組成物から形成することが好ましい。また、該コーティング組成物には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含有することも好ましい。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数 0.03 ~ 0.15、水に対する接触角 90 ~ 120° の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。

【 0 0 9 1 】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチル

エチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全また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。

【0093】

架橋反応性付与のための構成単位としてはグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート、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、マレイン酸、クロトン酸等)の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって(メタ)アクリロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位(例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる)が挙げられる。

10

【0094】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソプレン、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)、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、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、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)、アクリルアミド類(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、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

20

【0095】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

30

【0096】

本発明で特に有用な含フッ素ポリマーは、パーフルオロオレフィンとビニルエーテル類またはビニルエステル類のランダム共重合体である。特に単独で架橋反応可能な基((メタ)アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基、オキセタン基等の開環重合性基等)を有していることが好ましい。これらの架橋反応性基含有重合単位はポリマーの全重合単位の5~70mol%を占めていることが好ましく、特に好ましくは30~60mol%を占めていることである。

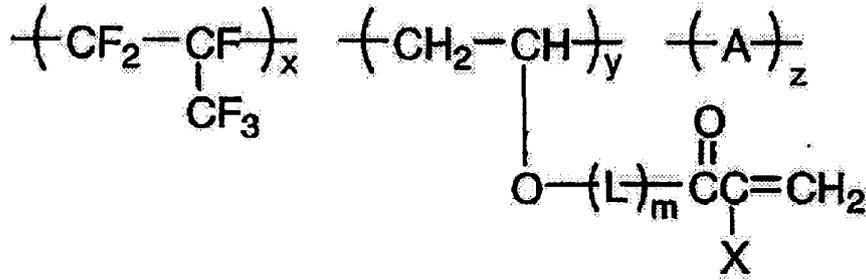
【0097】

本発明に用いられる共重合体の好ましい形態として前記式(4)のものが挙げられる。

40

【0098】

【化15】



10

【0099】

式(4)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良い。

好ましい例としては、*-(CH₂)₂-O-**, *(CH₂)₂-NH-**, *(CH₂)₄-O-**, *(CH₂)₆-O-**, *(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-**, *-CONH-(CH₂)₃-O-**, *-CH₂CH(OH)CH₂-O-**, *-CH₂CH₂OCONH(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または1を表わす。

20

【0100】

式(4)中、Xは水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

【0101】

式(4)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、透明支持体への密着性、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選択することができ、目的に応じて単一あるいは複数のビニルモノマーによって構成されていても良い。

【0102】

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およ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。

30

40

【0103】

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。

【0104】

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式(9)が挙げられる。

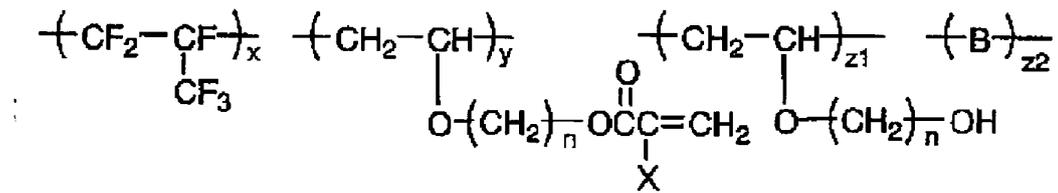
【0105】

式(9)

50

【化16】

一般式2



10

【0106】

式(9)においてX、x、yは式(4)と同じ意味を表し、好ましい範囲も同じである。

nは2 ≤ n ≤ 10の整数を表し、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。

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良い。例としては、前記式(4)におけるAの例として説明したものが当てはまる。

z1およびz2はそれぞれの繰返し単位のmol%を表わし、0 ≤ z1 ≤ 65、0 ≤ z2 ≤ 65を満たす値を表す。それぞれ0 ≤ z1 ≤ 30、0 ≤ z2 ≤ 10であることが好ましく、0 ≤ z1 ≤ 10、0 ≤ z2 ≤ 5であることが特に好ましい。

【0107】

式(4)又は式(9)で表される共重合体は、例えば、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含んでなる共重合体に(メタ)アクリロイル基を導入することにより合成できる。これらの共重合体は特開2004-45462号公報に記載の方法により合成することができる。

【0108】

以下に本発明で有用な共重合体の好ましい例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

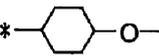
30

【化17】

$$\left(\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} \right)_{50} \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-(\text{L1})_m}{\text{CH}} \right)_x \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-(\text{L1})_m}{\text{CH}} \right)_y$$

$$\text{O}-(\text{L1})_m - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2$$

$$\text{X}$$

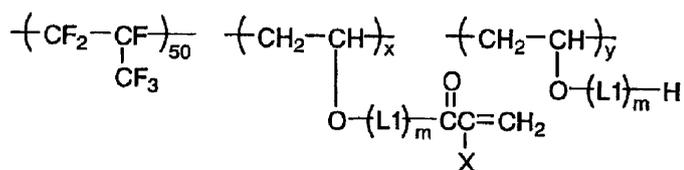
	x	y	m	L1	X	数平均分子量 Mn ($\times 10^4$)
P-1	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	3.1
P-2	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	4.0
P-3	45	5	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	2.8
P-4	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	3.8
P-5	30	20	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	5.0
P-6	20	30	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	4.0
P-7	50	0	0	—	H	11.0
P-8	50	0	1	*-C ₄ H ₈ O-	H	0.8
P-9	50	0	1	*-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -O-	H	1.0
P-10	50	0	1	*-  -O-	H	7.0

* はポリマー主鎖側を表す

【0110】

30

【化 1 8】



	x	y	m	L1	X	数平均分子量 M _n (×10 ⁴)
P-11	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ NH-	H	4.0
P-12	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ O-	H	4.5
P-13	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	4.5
P-14	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	5.0
P-15	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-	H	3.5
P-16	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-	H	3.0
P-17	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-	H	3.0
P-18	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-	CH ₃	3.0
P-19	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-	CH ₃	3.0
P-20	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	0.6

* はポリマー主鎖側を表す

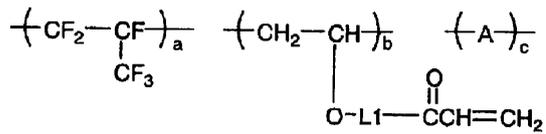
【 0 1 1 1 】

10

20

30

【化 1 9】



	a	b	c	L1	A	数平均分子量 M _n (×10 ⁴)
P-21	55	45	0	*-CH ₂ CH ₂ O-**	—	1.8
P-22	45	55	0	*-CH ₂ CH ₂ O-**	—	0.8
P-23	50	45	5	*-CH ₂ CH ₂ O-C(=O)NHCH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₂ OH	0.7
P-24	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 	4.0
P-25	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 	4.0
P-26	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₃	4.0
P-27	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O- 	4.0
P-28	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH(CH ₃)-CH- COOH	5.0

* はポリマー主鎖側、 ** は アクリロイル基側を表す

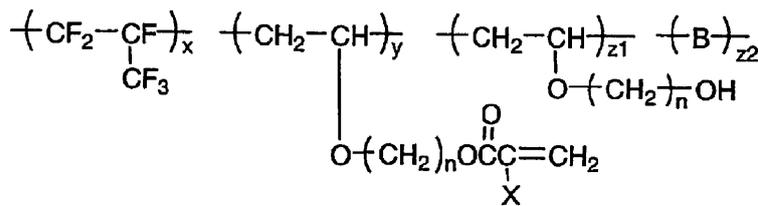
【 0 1 1 2 】

10

20

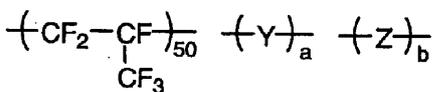
30

【化20】



	x	y	z1	z2	n	X	B	数平均分子量 Mn (×10 ⁴)
P-29	50	40	5	5	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}} -$	5.0
P-30	50	35	5	10	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}} -$	5.0
P-31	40	40	10	10	4	CH ₃	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{CH}} -$	4.0

10



	a	b	Y	Z	数平均分子量 Mn (×10 ⁴)
P-32	45	5	$-\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} - \text{CH} -$ $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \end{array} \text{CH}_2\text{OCC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} = \text{CH}_2$	$-\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} - \text{CH} -$ COOH	4.0
P-33	40	10	$-\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \end{array} - \text{CH} -$ $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	$-\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} - \text{CH} -$ $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	4.0

20

30

【0113】

本発明に用いられる共重合体の合成は、特開2004-45462号公報に詳しく記載されている。

【0114】

(低屈折率層に添加するその他の材料)

本発明においては、防汚性向上の観点から、反射防止膜表面の表面自由エネルギーを下げるのが好ましい。具体的には、含フッ素化合物やポリシロキサン構造を有する化合物を低屈折率層に使用することが好ましい。ポリシロキサン構造を有する添加剤としては、反応性基含有ポリシロキサン(例えばKF-100T, X-22-169AS, KF-102, X-22-3701IE, X-22-164B, X-22-5002, X-22-173B, X-22-174D, X-22-167B, X-22-161AS(以上商品名、信越化学工業社製)、AK-5, AK-30, AK-32(以上商品名、東亜合成(株)製)、サイラプレーンFM0725, サイラプレーンFM0721(以上商品名、チッソ(株)製)等を添加するのも好ましい。また、特開2003-112383の表2、表3に記載のシリコン系化合物も好ましく使用できる。これらのポリシロキサンは低屈折率層全固相分の0.1~10質量%の範囲で添加されることが好ましく、特に好ましくは1~5質量

40

50

%の場合である。

【0115】

以上、含フッ素多官能モノマー、中空のシリカ微粒子及びその他の添加剤を用いて組成物、コーティング組成物となし、このコーティング組成物から光学フィルムの各硬化皮膜層を形成することができる。特に、反射防止フィルムの低屈折率層を形成するのに好適である。

【0116】

低屈折率層は、含フッ素多官能モノマー、中空のシリカ微粒子、その他所望により含有される任意成分を溶解あるいは分散させたコーティング塗布組成物を塗布と同時、または塗布・乾燥後に電離放射線照射（例えば光照射、電子線ビーム照射）や加熱することによる架橋反応、又は、重合反応により硬化して、形成することが好ましい。

特に、低屈折率層が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10体積%以下の雰囲気を実施することが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、物理強度、耐薬品性に優れた最外層を得ることができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下であり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0117】

酸素濃度を10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。

【0118】

（皮膜形成バインダー）

本発明の反射防止フィルムにおいて、各層を形成する皮膜形成組成物の主たる皮膜形成バインダー成分として、エチレン性不飽和基を有する化合物を用いることが、皮膜強度、塗布液の安定性、塗膜の生産性、などの点で好ましい。主たる皮膜形成バインダーとは、無機粒子を除く皮膜形成成分のうち10質量%以上をしめるものをいう。好ましくは、20質量%以上100質量%以下、更に好ましくは30質量%以上95%以下である。

皮膜形成バインダーは、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましく、架橋構造を有していることが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。

さらに高屈折率層にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0119】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジアクリレート、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、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、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ペンタ（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、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサンテトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。尚、本明細書においては、「（メタ）アクリレ

10

20

30

40

50

ート」は「アクリレート又はメタクリレート」を表す。

【0120】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0121】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

【0122】

光ラジカル重合開始剤としては、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挙げられる。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および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およ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および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。

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)にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

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)等が好ましい例として挙げられる。

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。

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、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

【0123】

熱ラジカル開始剤としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

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-ビス-イソブチロニトリル、2-アゾ-ビス-プロピオニトリル、2-アゾ-ビス-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ことができる。

【0124】

本発明においてはポリエーテルを主鎖として有するポリマーを使用することもできる。多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

【0125】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能

10

20

30

40

50

基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導體、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0126】

(ハードコート層用材料)

本発明の反射防止フィルムにはハードコート層を設けることが好ましい。ハードコート層は、上記皮膜形成バインダー、防眩性を付与するためのマット粒子、および高屈折率化、架橋収縮防止、硬強度化のための無機フィラーから形成することができる。

【0127】

ハードコート層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が0.1~5.0 μm、好ましくは1.5~3.5 μmのマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有させることができる。マット粒子とバインダー間の屈折率差は大きすぎるとフィルムが白濁し、小さすぎると十分な光拡散効果をえることができないため、0.02~0.20であることが好ましく、0.04~0.10であることが特に好ましい。マット粒子のバインダーに対する添加量も屈折率同様、大きすぎるとフィルムが白濁し、小さすぎると十分な光拡散効果をえることができないため、3~30質量パーセントであることが好ましく、5~20質量パーセントであることが特に好ましい。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、TiO₂粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、シリカ粒子が好ましい。

マット粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0128】

異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。2種類以上のマット粒子を用いる場合には両者の混合による屈折率制御を効果的に発揮するために屈折率の差が0.02以上、0.10以下であることが好ましく、0.03以上、0.07以下であることが特に好ましい。またより大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。例えば、133ppi以上の高精細ディスプレイに反射防止フィルムを貼り付けた場合に、ギラツキと呼ばれる光学性能上の不具合のないことが要求される。ギラツキは、フィルム表面に存在する凹凸(防眩性に寄与)により、画素が拡大もしくは縮小され、輝度の均一性を失うことに由来するが、防眩性を付与するマット粒子より小さな粒子径で、バインダーの屈折率と異なるマット粒子を併用することにより大きく改善することができる。

【0129】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0130】

10

20

30

40

50

上記マット粒子は、形成されたハードコート層中のマット粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ となるようにハードコート層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0131】

ハードコート層には、層の屈折率を高めるため、および硬化収縮を低減するために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機

10

ファイラーが含有されることが好ましい。
また、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いたハードコート層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機ファイラーと同じである。

ハードコート層に用いられる無機ファイラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITOと SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。屈折率の観点からは、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また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ハードコート層が形成できる。膜中の無機微粒子の平均粒径は、ヘイズ、分散安定性、表面の適度の凹凸による上層との密着性、二酸化チタンを用いた場合の光活性の抑止の観点から考えると、 $20 \sim 120 \text{ nm}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $30 \sim 100 \text{ nm}$ 、 $40 \sim 90 \text{ nm}$ がさらに好ましい。

20

【0132】

上記二酸化チタンの微粒子としては、コバルト、アルミニウム、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二酸化チタンを主成分とする無機微粒子が特に好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分を意味する。

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 $1.90 \sim 2.80$ であることが好ましく、 $2.10 \sim 2.80$ であることがさらに好ましく、 $2.20 \sim 2.80$ であることが最も好ましい。

30

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の一次粒子の質量平均径は $1 \sim 200 \text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 150 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $1 \sim 80 \text{ nm}$ である。

【0133】

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、 $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。

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。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分を意味する。

40

【0134】

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、ハードコート層の耐候性を改良することができる。

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。該無機ファイラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、ファイラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理

50

剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～70%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0135】

本発明におけるハードコート層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0136】

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が3～70%、好ましくは4～60%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が3.0%以下、好ましくは2.5%以下である。

本発明の反射防止フィルムが上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0137】

[透明支持体]

透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースアシレート（例、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロールアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、代表的には富士写真フィルム社製TAC-TD80U、TD80UFなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、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）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトロン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、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、が好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。また、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアシレートフィルムおよびその製造法については発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す）に記載されており、ここに記載されたセルロースアシレートも本発明に好ましく用いることができる。

【0138】

[塗膜形成方法]

本発明の光学フィルム、特に、反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書参照）により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥する。これらの塗布方式のうち、グラビアコート法で塗布すると反射防止膜の各層のような塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができ、好ましい。グラビアコート法の中でもマイクログラビア法は膜厚均一性が高く、より好ましい。

また、ダイコート法を用いても塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができ、さらにダイコート法は前計量方式のため膜厚制御が比較的容易であり、さらに塗布部における溶剤の蒸散が少ないため、好ましい。二層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0139】

本発明の反射防止フィルムの複数の層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、の工程で形成するのが、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回の工程で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。

図2に装置構成の一例を示す。ロールフィルムの送り出し(101)から巻取り(112)までの一工程中に、第一の塗布ステーション(102)、第一の乾燥ゾーン(103)、第一のUV照射機(104)、第二の塗布ステーション(105)、第二の乾燥ゾーン(106)、第二のUV照射機(107)、第三の塗布ステーション(108)、第三の乾燥ゾーン(109)、第三のUV照射機(110)、後加熱ゾーン(111)を含んだ例であり、例えば中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の3層、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層の3層、ハードコート層、防眩層、低屈折率層の3層等、一工程で3層までの機能層を形成することができる。必要に応じて、塗布ステーションの数を2つに減らした装置構成として中屈折率層と高屈折率層の2層だけを一工程で形成し、面状、膜厚等をチェックした結果をフィードバックして得率を向上させたり、防眩層、低屈折率層の2層からなる防眩性反射防止フィルムを低コストで製造したり、4つに増やした装置構成として、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を一工程で形成して塗布コストを大幅に低減する、といった製造方法とすることも、別の好ましい形態として挙げられる。また、UV硬化性樹脂だけで層を構成し、後加熱ゾーンを省略することもコスト、設置場所の観点からは望ましい。

【0140】

[偏光板]

偏光板は、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムで主に構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

【0141】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は以下の方法により作成される。

即ち、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸した偏光膜で、少なくともフィルム幅方向に1.1~20.0倍に延伸し、フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差が3%以内であり、フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、20~70°傾斜するようにフィルム進行方向を、フィルム両端を保持させた状態で屈曲させてなる延伸方法によって製造することができる。特に45°傾斜させたものが生産性の観点から好ましく用いられる。

【0142】

ポリマーフィルムの延伸方法については、特開2002-86554号公報の段落0020~0030に詳しい記載がある。

【0143】

(鹼化処理)

本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用される場合には、十分に接着させるためには透明支持体上に含フッ素ポリマーを主体とする最外層を形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該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。

鹼化処理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。

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偏光膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏光膜と接着させる際に偏光膜と反射防止フィルムの上に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

鹼化処理は、最外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 40° 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは 30° 以下、特に好ましくは 20° 以下である。

【 0 1 4 5 】

アルカリ鹼化処理の具体的手段としては、以下の(1)及び(2)の2つの手段から選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止膜面まで鹼化処理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、鹼化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)が優れる。

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する。

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの低屈折率層を有する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および/または中和することで、該フィルムの裏面だけを鹼化処理する。

【 0 1 4 6 】

[画像表示装置]

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、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テッドベンドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、また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。

【 0 1 4 7 】

VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4)SURVAIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

VAモードの液晶セル用には、2軸延伸したトリアセチルセルロースフィルムを本発明の反射防止フィルムと組み合わせて作成した偏光板が好ましく用いられる。2軸延伸したトリアセチルセルロースフィルムの作製方法については、例えば特開2001-249223号公報、特開2003-170492号公報などに記載の方法を用いることが好ましい。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensatory Bend)液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0149】

ECBモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ」東レリサーチセンター発行(2001)などに記載されている。

10

【0150】

特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043号公報等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の裏表2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。なお、前記光学補償フィルムは光学異方層を含んでなる光学補償層を有する光学機能フィルムであり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物から形成されていることが好ましい。また、ディスコティック構造単位の円盤面が該透明支持体面に対して傾き、かつ円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方法において変化していることが好ましい。

20

【0151】

[組成物およびコーティング組成物のその他の用途]

本発明の組成物およびコーティング組成物は、反射防止フィルムに用いられることが好ましいが、ケースカバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールド、ライトカバーやヘルメットシールドのコーティング剤としても利用できる。

【実施例】

【0152】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

30

【0153】

[実施例1]

(含フッ素多官能モノマー(X-21)の合成)

【0154】

2Lのテフロン製反応容器にトリクロロフルオロメタン(1.2L)を入れ、20に保った。反応容器の出口には、NaFペレット充填層、および-40に保持した冷却器を直列に設置し、冷却器で凝集した液体は返送ラインを通して反応容器に戻せるようにした。30ml/minの速度で窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガス(以下、単にフッ素ガスと呼ぶ)を、60ml/minの速度で45分間吹き込んだ。フッ素ガスを同じ速度で吹き込みながら、シクロヘキサン-1,3,5-トリカルボン酸ヘプタフルオロブチルエステル(20g)のトリクロロフルオロメタン(300ml)溶液を0.28ml/minの速度で添加した。さらにフッ素ガスを同じ速度で吹き込みながら、ベンゼン(1g)のトリクロロフルオロメタン(20ml)溶液を0.15ml/minの速度で添加した。30ml/minの速度でフッ素ガスを30分間吹き込んだ後、同じ速度で窒素ガスを1時間吹き込み、不溶物を濾別した。(この溶液を少量とって濃縮し、NMRで分析した結果、約95%のHがフッ素化されていることがわかった。)

40

【0155】

50

得られた溶液に窒素をゆっくり流しながら、エタノール 19.5 g を滴下し、さらに、攪拌した。得られた溶液の溶媒を除去し、シリカゲルカラムで精製することにより、ペルフルオロシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸エチルエステルを 7.8 g 得た。

【0156】

得られたペルフルオロシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸エチルエステル (7.8 g) を 100 mL の酢酸ビニルに溶解した後、塩化パラジウム (0.01 g)、臭素化リチウム (0.027 g)、酢酸ナトリウム (0.38 g) を加えて、70 °C で 7 時間反応させた。溶媒を除去し、シリカゲルカラムで精製することにより、ペルフルオロシクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸ビニルエステル (X - 21) を 4.5 g 得た。

10

【0157】

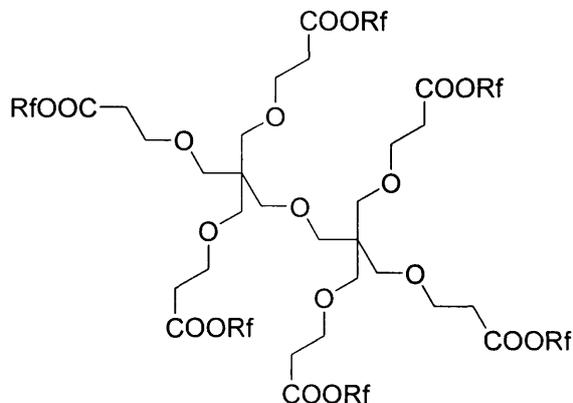
(含フッ素多官能モノマー (X - 22) の合成)

上記含フッ素多官能モノマー (X - 21) の合成で行なった操作と同様の操作により、式 (10) に示す構造を有する化合物のペルフルオロ口体を得た。得られたペルフルオロ口体の溶液を、常法により、水素化アルミニウムリチウムで還元することにより、式 (11) に示す構造を有する化合物を得た。得られた多価アルコール化合物を、常法により、アクリル酸クロライドと反応させることにより、式 (1) で表される構造を有する、フッ素含有率: 46.2 質量%、架橋間分子量の計算値の大きい方の値: 224.1 である、含フッ素多官能モノマー (X - 22) を得た。

【0158】

【化21】

式 (10)



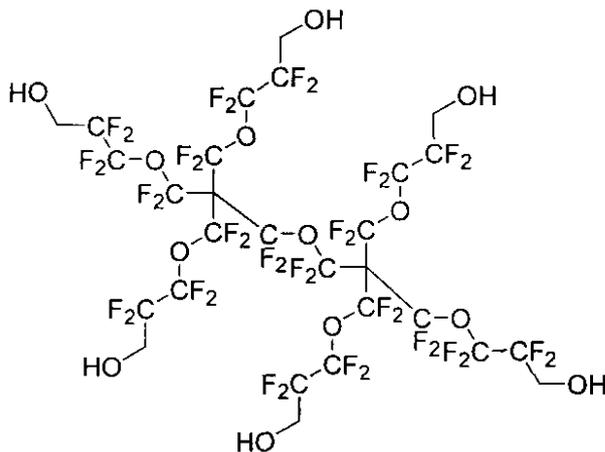
30

但し、Rf は 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基を表す。

【0159】

【化 2 2】

式 (1 1)



10

【 0 1 6 0】

(ゾル液aの調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン 120 部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (K B M - 5 1 0 3、信越化学工業 (株) 製) 100 部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート (商品名 : ケローブ E P - 1 2、
 ホープ製薬 (株) 製) 3 部を加え混合したのち、イオン交換水 30 部を加え、60 で 4
 時間反応させたのち、室温まで冷却し、ゾル液 a を得た。質量平均分子量は 1600 であ
 り、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が 1000 ~ 20000 の成分は 100 %
 であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピル
 トリメトキシシランは全く残存していなかった。

20

【 0 1 6 1】

(防眩性ハードコート層用塗布液の調製)

P E T	30	50.0 g
イルガキュア	184	2.0 g
S X - 350	(30 %)	1.7 g
架橋アクリル - スチレン粒子	(30 %)	13.3 g
F P - 132		0.75 g
K B M - 5103		10.0 g
トルエン		38.5 g

30

上記混合液を孔径 30 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【 0 1 6 2】

(中空シリカ分散液の調製)

中空シリカ微粒子ゾル (イソプロピルアルコールシリカゾル、触媒化成工業 (株) 製 C S 6 0 - I P A、平均粒子径 60 nm、シェル厚み 10 nm、シリカ濃度 20 %、シリカ
 粒子の屈折率 1.31) 500 部に、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学 (株) 製、K B M - 5 1 0 3) 30 部、およびジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート (商品名 : ケローブ E P - 1 2、ホープ製薬 (株) 製) 1.5 部を加え混合した後に、イオン交換水を 9 部を加えた。60 で 8 時間反応させた後に室温まで冷却し、アセチルアセトン 1.8 部を添加し、中空シリカ分散液を得た。得られた中空シリカ分散液の固形分濃度は 1.8 質量 %、溶剤乾燥後の屈折率は 1.31 であった。

40

【 0 1 6 3】

(低屈折率層用塗布液 A の調製)

X - 4		3.3 g
中空シリカ分散液		40.0 g

50

RMS - 033	0.7 g	
イルガキュア907	0.2 g	
ゾル液 a	6.2 g	
MEK	290.6 g	
シクロヘキサノン	9.0 g	
【0164】		
(低屈折率層用塗布液 B の調製)		
X - 21	1.4 g	
P - 3	5.6 g	
中空シリカ分散液	20.0 g	10
RMS - 033	0.7 g	
イルガキュア907	0.2 g	
ゾル液 a	6.2 g	
MEK	306.9 g	
シクロヘキサノン	9.0 g	
【0165】		
(低屈折率層用塗布液 C の調製)		
X - 22	1.4 g	
P - 3	5.6 g	
中空シリカ分散液	20.0 g	20
RMS - 033	0.7 g	
イルガキュア907	0.2 g	
ゾル液 a	6.2 g	
MEK	306.9 g	
シクロヘキサノン	9.0 g	
【0166】		
(低屈折率層用塗布液 D の調製)		
JTA113	13.0 g	
MEK - ST - L	1.3 g	
ゾル液 a	0.6 g	30
MEK	5.0 g	
シクロヘキサノン	0.6 g	
【0167】		
(低屈折率層用塗布液 E の調製)		
JN7228A	13.0 g	
MEK - ST - L	1.3 g	
ゾル液 a	0.6 g	
MEK	5.0 g	
シクロヘキサノン	0.6 g	
【0168】		40
(低屈折率層用塗布液 F の調製)		
特開平11-60637の実施例1-1の塗布液を使用した。		
上記溶液を攪拌後、孔径1 μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。		
【0169】		
それぞれ使用した化合物を以下に示す。		
X - 4、X - 21、X - 22 :		
本発明に係る含フッ素多官能モノマー		
PET 30 :		
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		

レート混合物（日本化薬（株）製）

イルガキュア 184 :

重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）

SX - 350 :

平均粒径 3.5 μm 架橋ポリスチレン粒子（屈折率 1.61、綜研化学（株）製、30%トルエン分散液。ポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散後使用）。

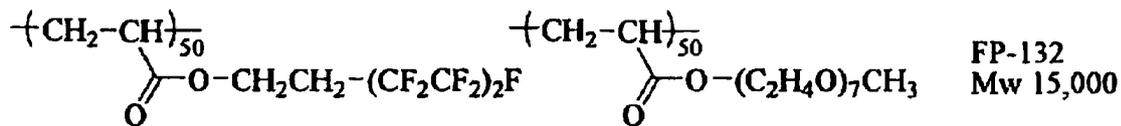
架橋アクリル - スチレン粒子 :

平均粒径 3.5 μm（屈折率 1.55、綜研化学（株）製、30%トルエン分散液）

FP - 132 : フッ素系表面改質剤

【0170】

【化23】



10

【0171】

KBM - 5103 : シランカップリング剤（信越化学工業（株）製）。

JN7228A :

ポリシロキサンおよび水酸基含有熱架橋性含フッ素ポリマー（屈折率 1.42、固形分濃度 6%、JSR（株）製）

JTA113 :

ポリシロキサンおよび水酸基含有熱架橋性含フッ素ポリマー（屈折率 1.44、固形分濃度 6%、JSR（株）製）

P - 3 : 式（4）で表されるパーフルオロオレフィン共重合体 P - 3

MEK - ST - L :

シリカゾル（シリカ、MEK - ST の粒子サイズ違い、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30%、日産化学（株）製）

X22 - 164C :

反応性シリコン（信越化学工業（株）製）

RMS - 033 :

反応性シリコン（Gelest（株）製）

イルガキュア 907 :

光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）

【0172】

[実施例 2]

(1) 帯電防止層の塗設

80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC - TD80U、富士写真フィルム（株）製）をロール形態で巻き出して、日本ペルノックス（株）製のペルトロン C - 4456 - S7（（固形分 45%）ATO 分散ハードコート剤、商品名）を塗布し、60 で 150 秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で 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 / cm²、照射量 250 mJ / cm² の紫外線を照射して、厚み 1 μm の帯電防止層を形成した。

(2) 防眩性ハードコート層の塗設

上記の帯電防止層を塗設したものは帯電防止層上に、しなかったものは 80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC - TD80U、富士写真フィルム（株）製）をロール形態で巻き出して直接、上記のハードコート層用塗布液を線数 180 本 / インチ

20

30

40

50

、深度40 μm のグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度30m/分の条件で塗布し、60 $^\circ\text{C}$ で150秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で160W/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400mW/cm²、照射量250mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6 μm の層を形成し、巻き取った。

【0173】

（3）低屈折率層の塗設

該帯電防止層とハードコート層またはハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μm のグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度15m/分の条件で塗布し、120 $^\circ\text{C}$ で150秒乾燥の後、更に140 $^\circ\text{C}$ で8分乾燥させてから窒素パージ下で240W/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400mW/cm²、照射量900mJ/cm²の紫外線を照射し、厚さ100nmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0174】

（反射防止フィルム試料の作成）

表1に示すように上記方法により反射防止フィルム試料を作成した。

【0175】

【表1】

試料No.	低屈折率層	防眩性ハードコート層	帯電防止層	備考
1	A	あり	なし	参考例
2	B	あり	なし	本発明
3	C	あり	なし	本発明
4	D	あり	なし	比較例
5	E	あり	なし	比較例
6	F	あり	なし	比較例
7	A	あり	あり	参考例
8	B	あり	あり	本発明
9	C	あり	あり	本発明
10	D	あり	あり	比較例
11	E	あり	あり	比較例
12	F	あり	あり	比較例

【0176】

（反射防止フィルムの鹼化処理）

製膜後、前記試料について、以下の処理を行った。

1. 5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55 $^\circ\text{C}$ に保温した。0.01mol/lの希硫酸水溶液を調製し、35 $^\circ\text{C}$ に保温した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120 $^\circ\text{C}$ で十分に乾燥させた。

【0177】

（反射防止フィルムの評価）

前記の鹼化処理後に得られたフィルム試料について、以下の項目の評価を行った。

（1）平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5 $^\circ$ における分光反射率を測定した。結果には450~650nmの平均反射率を

用いた。

(2) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標として J I S K 5 4 0 0 に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止フィルムを温度 2 5 、 6 0 % R H で 2 時間調湿した後、J I S S 6 0 0 6 に規定する 3 H の試験用鉛筆を用いて、1 k g の荷重で行い、下記のように評価した。

: n = 5 の評価において傷が全く認められない

: n = 5 の評価において傷が 1 または 2 つ

x : n = 5 の評価において傷が 3 つ以上

【 0 1 7 8 】

(3) スチールウール耐傷性評価

10

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：2 5 、 6 0 % R H

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部 (1 c m × 1 c m) にスチールウール (日本スチールウール (株) 製、グレード No . 0 0 0 0) を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離 (片道) : 1 3 c m 、こすり速度 : 1 3 c m / 秒、荷重 : 5 0 0 g / c m ²、先端部接触面積 : 1 c m × 1 c m 、こすり回数 : 1 0 往復。

こすり終了した試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

: 非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

20

: 非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

: 弱い傷が見える。

: 中程度の傷が見える。

x ~ x : 一目見ただけで分かる傷がある。

【 0 1 7 9 】

(4) 密着性評価

反射防止フィルムの低屈折率層を有する側の表面にカッターナイフで碁盤目状に縦 1 1 本、横 1 1 本の切り込みを入れて合計 1 0 0 個の正方形の升目を刻み、日東電工 (株) 製のポリエステル粘着テープ (N O . 3 1 B) を圧着して密着試験を同じ場所で繰り返し 3 回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の 4 段階評価を行った。

30

: 1 0 0 個の升目の中に剥がれが全く認められなかったもの

: 1 0 0 個の升目の中に剥がれが認められたものが 2 升以内のもの

: 1 0 0 個の升目の中に剥がれが認められたものが 3 ~ 1 0 升のもの

x : 1 0 0 個の升目の中に剥がれが認められたものが 1 0 升を超えたもの

【 0 1 8 0 】

【表 2】

試料 No.	平均反射率(%)	鉛筆硬度	密着性評価	スチールウール	備考
1	1.4	○	○～◎	○	参考例
2	1.3	○	◎	○	本発明
3	1.4	○	◎	◎	本発明
4	1.9	△	○	○	比較例
5	1.7	△	○	○	比較例
6	1.5	○	○～△	○～△	比較例
7	1.5	○	○～◎	○	参考例
8	1.4	○	◎	○	本発明
9	1.4	○	◎	◎	本発明
10	1.9	○	○	○	比較例
11	1.7	○	○	○	比較例
12	1.6	△	○～△	○～△	比較例

10

【0181】

表 1、表 2 に示される結果より、以下のことが明らかである。

本発明のコーティング組成物より形成される反射防止フィルムは、低い平均反射率でありながら、耐擦傷性にすぐれており、鉛筆硬度、密着性などの特性をバランスよく満たし、反射防止フィルムとしてトータルで性能が向上している。

20

【0182】

[実施例 3]

次に、実施例 2 の本発明試料（鹼化処理済み）フィルムを偏光板と貼り合わせて防眩性反射防止機能付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少なく、好ましいコントラストが得られ、反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0183】

[実施例 4]

1.5 mol/l、55 の NaOH 水溶液中に 2 分間浸漬したあと中和、水洗した、80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）と、実施例 2 の本発明試料の裏面鹼化済みトリアセチルセルロースフィルムに、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光膜の両面を接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型 TN 液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友 3M（株）製の D-BEF をバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映り込みが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

30

【0184】

[実施例 5]

実施例 2 の本発明試料を貼りつけた透過型 TN 液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムとして、視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルム SA 12B、富士写真フィルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

40

【0185】

[実施例 6]

実施例 2 の本発明試料を、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

50

【 0 1 8 6 】

[実施例 7]

実施例 2 の本発明試料を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に / 4 板を張り合わせ、反射防止膜側が最表面になるように、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 8 7 】

【 図 1 】 本発明の反射防止フィルムの構成の一例を示す模式図である。

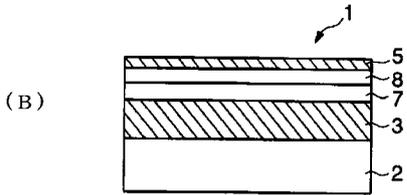
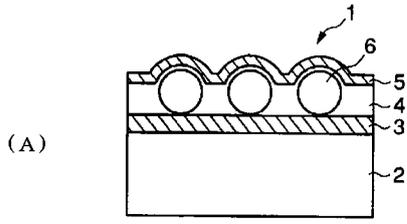
【 図 2 】 本発明の反射防止フィルムを製造するための装置の構成の一例を示す模式図である。 10

【 符号の説明 】

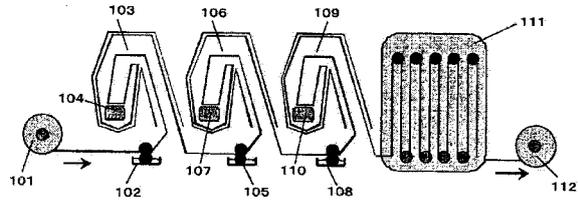
【 0 1 8 8 】

1	反射防止フィルム	
2	透明支持体	
3	ハードコート層	
4	防眩性ハードコート層	
5	低屈折率層	
6	マット粒子	
7	中屈折率層	20
8	高屈折率層	
1 0 1	ロールフィルムの送り出し	
1 0 2	第一の塗布ステーション	
1 0 3	第一の乾燥ゾーン	
1 0 4	第一の UV 照射機	
1 0 5	第二の塗布ステーション	
1 0 6	第二の乾燥ゾーン	
1 0 7	第二の UV 照射機	
1 0 8	第三の塗布ステーション	
1 0 9	第三の乾燥ゾーン	30
1 1 0	第三の UV 照射機	
1 1 1	後乾燥ゾーン	
1 1 2	ロールフィルムの巻取り	

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 2 B	5/30	(2006.01)	G 0 2 B	5/30	
G 0 9 F	9/00	(2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 1 3

(56)参考文献 特開2001-240576(JP,A)
 特開2003-261797(JP,A)
 国際公開第03/022906(WO,A1)
 特開2004-191956(JP,A)
 特開2005-181543(JP,A)
 特開2005-313593(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 0 / 2 2 - 2 0 / 3 2
 C 0 8 F 1 2 0 / 2 2 - 1 2 0 / 3 2
 C 0 8 F 2 2 0 / 2 2 - 2 2 0 / 3 2
 C 0 8 F 1 6 / 2 4
 C 0 8 F 1 1 6 / 1 2
 C 0 8 F 2 1 6 / 1 2
 C 0 8 G 5 9 / 3 2
 C 0 8 L 3 1 / 0 6
 C 0 8 L 3 3 / 1 6
 C 0 8 K 7 / 2 6
 G 0 2 B 1 / 1 1
 G 0 2 B 5 / 3 0
 G 0 9 F 9 / 0 0