

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-122323

(P2010-122323A)

(43) 公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G02B 1/10 (2006.01)</b>	G02B 1/10	Z 2K009
<b>B32B 27/18 (2006.01)</b>	B32B 27/18	Z 4F100

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2008-293923 (P2008-293923)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年11月17日 (2008.11.17)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	堀尾 智之 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
		(72) 発明者	本田 誠 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

最終頁に続く

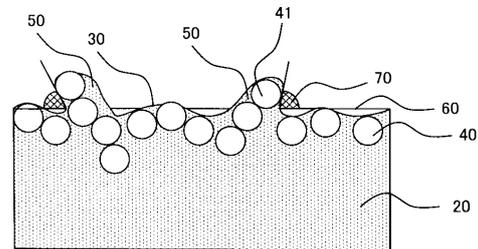
(54) 【発明の名称】 光学シート及び光学シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた耐擦傷性及び硬度を有する光学シート及び当該光学シートの製造方法を提供する。

【解決手段】基材の一面側にハードコート層を設けた光学シートであって、前記ハードコート層は、反応性無機微粒子及びバインダー成分を含むハードコート層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、ハードコート層の基材とは反対側の界面には、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が存在することを特徴とする、光学シート。基材の一面側に反応性異形シリカ微粒子及びバインダー成分を含むハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜において、反応性異形シリカ微粒子の長軸が仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に塗膜を硬化させ、ハードコート層及び微細突起を形成する工程を含むことを特徴とする、光学シートの製造方法。

【選択図】 図3



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基材の一面側に少なくともハードコート層を設けた光学シートであって、

前記ハードコート層は、平均 1 次粒径 1 ~ 1 0 0 n m の無機微粒子表面に反応性官能基 a を有する反応性無機微粒子、及び反応性官能基 b を有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基 a 及び b は、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、

前記ハードコート層には前記反応性無機微粒子の少なくとも一部が前記バインダー成分と架橋反応した無機微粒子が含まれ、且つ、当該架橋反応した無機微粒子により、前記ハードコート層の基材とは反対側の界面には、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が存在することを特徴とする、光学シート。

10

**【請求項 2】**

前記微細突起が、前記ハードコート層の基材とは反対側の界面において、前記仮想平面の平面方向の長さ 5 0 0 n m あたり、3 個以上存在することを特徴とする、請求項 1 に記載の光学シート。

**【請求項 3】**

前記基材が光透過性樹脂基材であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の光学シート。

**【請求項 4】**

前記反応性無機微粒子が反応性シリカ微粒子であり、当該反応性シリカ微粒子として、平均 1 次粒径 1 ~ 1 0 0 n m の略球状のシリカ微粒子 3 ~ 2 0 個が無機の化学結合により結合し表面に反応性官能基 a を有する反応性異形シリカ微粒子が含まれることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光学シート。

20

**【請求項 5】**

前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物の全固形分に対する前記反応性無機微粒子の含有量の割合は、15 ~ 70 重量%であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光学シート。

**【請求項 6】**

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 ) の硬度が、5 H 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光学シート。

30

**【請求項 7】**

平均 1 次粒径 1 ~ 1 0 0 n m の略球状のシリカ微粒子 3 ~ 2 0 個が無機の化学結合により結合し表面に反応性官能基 a を有する反応性異形シリカ微粒子、及び反応性官能基 b を有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基 a 及び b は、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物を用意する工程、

前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を基材の一面側に塗布し、塗膜とする工程、及び、

前記塗膜において、前記反応性異形シリカ微粒子の長軸が前記ハードコート層と平行な仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に前記塗膜を光照射により硬化させ、ハードコート層を形成し、且つ、当該ハードコート層の基材とは反対側の界面に、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起を形成する工程を含むことを特徴とする、光学シートの製造方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ディスプレイ等の表面を保護する目的等で使用される、基材上に少なくともハードコート層を設けてなる光学シート及び光学シートの製造方法に関する。

**【背景技術】**

50

## 【0002】

液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プロジェクションディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、反射スクリーン等の画像表示装置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、耐擦傷性を付与することが要求される。これに対して、基材にハードコート（HC）層を設けたハードコートシートや、更に反射防止性や防眩性等光学機能を付与した光学シートを利用することにより、画像表示装置の画像表示面の耐擦傷性を向上させることが一般になされている。

## 【0003】

バインダー成分のみが硬化したハードコート層は耐擦傷性や硬度が不十分となることが多く、特許文献1のようにシリカ微粒子等の無機微粒子をハードコート層に含有させて耐擦傷性や硬度を向上させることが一般になされている。

10

## 【0004】

しかし、近年、さらに耐擦傷性や硬度に優れた光学シートが要求されている。

## 【0005】

【特許文献1】特開2008-165040号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は上記問題点を解消するためになされたものであり、優れた耐擦傷性及び硬度を有する光学シート及び当該光学シートの製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明に係る光学シートは、基材の一面側に少なくともハードコート層を設けた光学シートであって、前記ハードコート層は、平均1次粒径1～100nmの無機微粒子表面に反応性官能基aを有する反応性無機微粒子、及び反応性官能基bを有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基a及びbは、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、

前記ハードコート層には前記反応性無機微粒子の少なくとも一部が前記バインダー成分と架橋反応した無機微粒子が含まれ、且つ、当該架橋反応した無機微粒子により、前記ハードコート層の基材とは反対側の界面には、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が存在することを特徴とする。

30

## 【0008】

反応性無機微粒子は、平均1次粒径1～100nmの無機微粒子の表面にバインダー成分の反応性官能基bとの架橋反応性を有する反応性官能基aを有することにより、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を硬化させハードコート層とした際に、バインダー成分と架橋反応し、光学シートの耐擦傷性及び硬度向上に寄与する。

## 【0009】

前記ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が、ハードコート層表面における引っ掻きの力に強いため、本発明に係る光学シートに優れた耐擦傷性及び硬度を付与する。

40

## 【0010】

本発明に係る光学シートでは、前記微細突起が、前記ハードコート層の基材とは反対側の界面において、前記仮想平面の平面方向の長さ500nmあたり、3個以上存在することが、耐擦傷性及び硬度向上の点から好ましい。

## 【0011】

本発明に係る光学シートでは、前記基材を光透過性樹脂基材とすることが、薄さ、軽さ、割れにくさ、フレキシブル性等の点から好ましい。

## 【0012】

本発明に係る光学シートでは、前記反応性無機微粒子が反応性シリカ微粒子であり、当該反応性シリカ微粒子として、平均1次粒径1～100nmの略球状のシリカ微粒子3～

50

20個が無機の化学結合により結合し表面に反応性官能基aを有する反応性異形シリカ微粒子が含まれることが、耐擦傷性及び硬度向上の点から好ましい。

【0013】

本発明に係る光学シートでは、前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物の全固形分に対する前記反応性無機微粒子の含有量の割合は、15～70重量%であることが、耐擦傷性及び硬度向上の点から好ましい。

【0014】

本発明に係る光学シートの好適な実施形態では、光学シートのJIS K5600-5-4(1999)に規定する鉛筆硬度試験(4.9N荷重)の硬度を、5H以上とすることも可能である。

【0015】

本発明に係る光学シートの製造方法は、平均1次粒径1～100nmの略球状のシリカ微粒子3～20個が無機の化学結合により結合し表面に反応性官能基aを有する反応性異形シリカ微粒子、及び反応性官能基bを有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基a及びbは、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物を用意する工程、

前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を基材の一面側に塗布し、塗膜とする工程、及び、

前記塗膜において、前記反応性異形シリカ微粒子の長軸が前記仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に前記塗膜を照射により硬化させ、ハードコート層を形成し、且つ、当該ハードコート層の基材とは反対側の界面に、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0016】

本発明において、ハードコート層と平行な仮想平面とは、ハードコート層を微細凹凸が全く無い均一な厚さの層と仮定したとき、その表面と平行な位置関係にある面を意味する。

【0017】

本発明において、微粒子の平均粒径とは、溶液中の当該微粒子を動的光散乱方法で測定し、粒径分布を累積分布で表したときの50%粒子径(d50メジアン径)を意味する。当該平均粒径は、日機装(株)製のMicrotrac粒度分析計又はNanotracs粒度分析計を用いて測定することができる。

【0018】

本発明において、「ハードコート層」とは、JIS K5600-5-4(1999)に規定する鉛筆硬度試験(4.9N荷重)で、「H」以上の硬度を示すものをいう。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る光学シートは、平均1次粒径1～100nmの反応性無機微粒子がバインダー成分と架橋反応した無機微粒子がハードコート層に含まれ、且つ、当該架橋反応した無機微粒子により、ハードコート層の基材とは反対側の界面に、前記仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が存在し、当該微細突起がハードコート層表面に対する引っ掻きの力に強いため、優れた耐擦傷性及び硬度を得ることができる。また、本発明に係る光学シートの製造方法では、ハードコート層用硬化性樹脂組成物に大きなアスペクト比を有する反応性異形シリカ微粒子を含み、且つ、塗膜において、そのような大きなアスペクト比を有する反応性異形シリカ微粒子の長軸が仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に、塗膜を硬化させることにより、前記微細突起をハードコート層の基材とは反対側の界面に形成しやすくなり、耐擦傷性及び硬度に優れた光学シートを容易に製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

10

20

30

40

50

以下、まず本発明に係る光学シートについて説明し、次いで当該光学シートの製造方法について説明する。

【0021】

本発明において、ハードコート層と平行な仮想平面とは、ハードコート層を微細凹凸が全く無い均一な厚さの層と仮定したとき、その表面と平行な位置関係にある面を意味する。

【0022】

なお、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。

本発明において、「ハードコート層」とは、一般にJIS K5600-5-4(1999)で規定される鉛筆硬度試験(4.9N荷重)で「H」以上の硬度を示すものである。

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、膜厚とは乾燥時の膜厚(乾燥膜厚)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、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。

本発明において、微粒子の平均粒径とは、溶液中の当該粒子を動的光散乱方法で測定し、粒径分布を累積分布で表したときの50%粒子径(d50メジアン径)を意味する。当該平均粒径は、日機装(株)製のMicrotrac粒度分析計又はNanotracs粒度分析計を用いて測定することができる。

【0023】

I. 光学シート

本発明に係る光学シートは、基材の一面側に少なくともハードコート層を設けた光学シートであって、

前記ハードコート層は、平均1次粒径1~100nmの無機微粒子表面に反応性官能基aを有する反応性無機微粒子、及び反応性官能基bを有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基a及びbは、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、

前記ハードコート層には前記反応性無機微粒子の少なくとも一部が前記バインダー成分と架橋反応した無機微粒子が含まれ、且つ、当該架橋反応した無機微粒子により、前記ハードコート層の基材とは反対側の界面には、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が存在することを特徴とする。

【0024】

反応性無機微粒子は、平均1次粒径1~100nmの無機微粒子の表面にバインダー成分の反応性官能基bとの架橋反応性を有する反応性官能基aを有することにより、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を硬化させハードコート層とした際に、バインダー成分と架橋反応し、光学シートの耐擦傷性及び硬度向上に寄与する。

【0025】

前記ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が、ハードコート層表面における引っ掻きの力に強いいため、本発明に係る光学シートに優れた耐擦傷性及び硬度を付与する。

【0026】

本発明に係る光学シートの好適な実施形態では、前記ハードコート層のJIS K5600-5-4(1999)に規定する鉛筆硬度試験(4.9N荷重)の硬度が、5H以上とすることも可能である。

【0027】

図1は、本発明に係る光学シートの層構成の一例を模式的に示した図である。

光学シート1は、基材10の一面側に、ハードコート層20が設けられている。

10

20

30

40

50

## 【0028】

以下、本発明の光学シートの必須の構成要素である基材、及びハードコート層、並びに必要なに応じて適宜設けることができる帯電防止層、低屈折率層、防汚層、及び前記ハードコート層と同一又は異なる第2のハードコート層よりなる群から選択される1種又は2種以上のその他の層について順に説明する。

## 【0029】

## 1. 基材

本発明に用いられる基材は、光学シートの用途によって適宜選択され、光透過性を有しない基材であっても、光透過性を有する基材であっても良い。例えば、反射スクリーン等に用いられる光学シートとしては、光透過性を有しない基材を用いることができる。液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ及び有機ELディスプレイ等の画像表示面の保護に用いられる光学シートとしては、光透過性を有する基材であることが好ましい。

10

## 【0030】

光透過性を有しない基材としては、例えば、反射スクリーンや電子黒板のホワイトボード用には、例えば塩ビフィルム等の一方の面に白色顔料のコーティング層を持つ反射拡散性を有する基材が、透過型スクリーン用には、アクリル等の透明基材の一方の面にレンチキュラーレンズ形状を設け他方の面の当該レンチキュラーレンズの非集後部に光吸収性のインキでブラックストライプをパターンニングした基材が、ルーバー用には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル等の透明樹脂と光吸収性顔料を練りこんだ薄層とポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル等の透明樹脂の薄層とを交互に積層して当該透明及び光吸収薄層面に垂直な方向にスライスして得られる光透過部と光吸収部とが交互に設けられた基材や、タッチパネル用には、例えばポリエステルフィルムの画像表示部の周辺に光吸収性の遮光枠が印刷されている基材やアイコン枠や図柄がパターンニングされた基材等が例挙できる。

20

## 【0031】

光透過性基材は、光を透過するものであれば、透明、半透明、無色又は有色を問わないが、可視光域380~780nmにおける平均光透過率が50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは85%以上である場合が好ましい。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。

30

## 【0032】

本発明においては、基材の厚さは用途に応じて適宜選択して用いることができる。基材の概念には、フィルム乃至シートが含まれ、基材の材質としては、樹脂の他、ガラスであっても良い。

光透過性樹脂基材は、薄さ、軽さ、割れにくさ、フレキシブル性等の点で優れている。

## 【0033】

中でも、画像表示面の保護に用いられる光学シートとしては、光学シートの表面を割れにくく、且つ、硬度を付与する点から、20~120 $\mu$ mの光透過性樹脂基材を用いることが好ましく、20~80 $\mu$ mであることがより好ましい。

## 【0034】

光透過性樹脂基材の材料として好ましいものとしては、セルロースアシレート、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、アクリレート系ポリマー、又はポリエステルを主体とするものが挙げられる。ここで、「主体とする」とは、基材構成成分の中で最も含有割合が高い成分を示すものである。

40

## 【0035】

セルロースアシレートの具体例としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート等が挙げられる。

シクロオレフィンポリマーとしては、例えば、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素系重合体樹脂等が挙げられ、より具体的には、日本ゼオン(株)製のゼオネックスやゼオノア(ノルボルネン系

50

樹脂)、住友ベークライト(株)製 スミライトFS-1700、JSR(株)製 アートン(変性ノルボルネン系樹脂)、三井化学(株)製 アペル(環状オレフィン共重合体)、Ticona社製の Topas(環状オレフィン共重合体)、日立化成(株)製 オプトレッツOZ-1000シリーズ(脂環式アクリル樹脂)等が挙げられる。

ポリカーボネートの具体例としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA等)をベースとする芳香族ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等の脂肪族ポリカーボネート等が挙げられる。

アクリレート系ポリマーの具体例としては、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸ブチル共重合体等が挙げられる。

ポリエステル具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

#### 【0036】

本発明に用いられる光透過性樹脂基材として、最も光透過性に優れた材料は、セルロースアシレートであり、中でもトリアセチルセルロースを用いることが好ましい。

トリアセチルセルロースフィルム(TACフィルム)は、可視光域380~780nmにおいて、平均光透過率を50%以上とすることが可能な光透過性基材である。TACフィルムの平均光透過率は70%以上、更に85%以上であることが好ましい。

TACフィルムは、光学的等方性を有するため、液晶ディスプレイ用途の場合においても好ましく用いることができる。

#### 【0037】

尚、本発明におけるトリアセチルセルロースとしては、純粋なトリアセチルセルロース以外に、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートの如くセルロースとエステルを形成する脂肪酸として酢酸以外の成分も併用した物であっても良い。又、これらトリアセチルセルロースには、必要に応じて、ジアセチルセルロース等の他のセルロース低級脂肪酸エステル、或いは可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤が添加されていても良い。

#### 【0038】

また、本発明においては、基材に表面処理(例、けん化処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線(UV)処理、火炎処理)を実施してもよく、プライマー層(接着剤層)を形成してもよい。本発明における光透過性樹脂基材は、これらの表面処理及びプライマー層も含めたものをいう。

#### 【0039】

##### 2. ハードコート層

本発明のハードコート層は、平均1次粒径1~100nmの無機微粒子表面に反応性官能基aを有する反応性無機微粒子、及び反応性官能基bを有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基a及びbは、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、ハードコート層には前記反応性無機微粒子の少なくとも一部が前記バインダー成分と架橋反応した無機微粒子が含まれ、且つ、当該架橋反応した無機微粒子により、前記ハードコート層の光透過性樹脂基材とは反対側の界面には、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が存在する。

#### 【0040】

反応性無機微粒子は、平均1次粒径1~100nmの無機微粒子の表面にバインダー成分の反応性官能基bとの架橋反応性を有する反応性官能基aを有することにより、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を硬化させハードコート層とした際に、バインダー成分と架橋反応し、光学シートの耐擦傷性及び硬度向上に寄与する。

#### 【0041】

前記ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が、ハードコート層表面における引っ掻きの力に強いため、本発明に係る光学シートに優れた耐擦傷性及

10

20

30

40

50

び硬度を付与する。

【0042】

なお、前記微細突起の仮想平面とのなす角や数は、例えば、光学シートの垂直断面の、ハードコート層の基材とは反対側の界面のSEM等の電子顕微鏡写真を用いて測定することができる。

【0043】

図2は、本発明のハードコート層の基材とは反対側の界面及びその近傍とシリカ微粒子の分布の一例を模式的に示した断面図である。

図2において、ハードコート層20の基材とは反対側の界面30には、架橋反応したシリカ微粒子40や架橋反応した異形シリカ微粒子41により形成された微細突起50が存在する。

10

図3は、図2における仮想平面と微細突起のなす角を模式的に示した断面図である。

図3に示すように、ハードコート層と平行な仮想平面60を想定し、微細突起50は、微細突起50と仮想平面60のなす角70が鋭角となるものである。

【0044】

前記微細突起が、前記ハードコート層の基材とは反対側の界面において、前記仮想平面の平面方向の長さ500nmあたり、3個以上存在することが、耐擦傷性及び硬度向上の点から好ましい。なお、平均1次粒径が小さいものほど微細突起の外部からの負荷に抗する強度が低いので、個々の微細突起にかかる外部からの負荷の荷重を分散するために、微細突起の個数を多くすることが、より優れた耐擦傷性及び硬度を得るために好ましい。また、前記微細突起の個数の上限は特に制限がなく、無機微粒子の種類、平均1次粒径、アスペクト比(長軸の長さを短軸の長さで除した値)に応じて適宜、調節すればよい。例えば、平均1次粒径12~50nm、アスペクト比3~20の無機微粒子においては、20個未満、より好ましくは10個未満である。20個以上とするために当該無機微粒子の添加量を増やすとバインダー不足による粒子の欠落が生じやすくなる恐れがあり、また、配向を抑制するために急激な乾燥を行うと乾燥斑による欠陥が生じてしまう恐れがある。

20

【0045】

微細突起の大きさは、山谷間が5~200nmであることが好ましく、10~100nmであることがより好ましい。5nm以上であれば微細突起による光学シート表面の保護機能が十分に発揮される。また、200nmを超えると微細突起自体が破壊されやすくなる恐れがある。なお、ここで山とは、個々の微細突起のハードコート層界面からの最も突出高さが高い部分を意味し、谷とは、ハードコート層界面の最低面を意味する。

30

【0046】

ハードコート層の膜厚は、光学シートの要求される性能に応じて適宜調節すればよく、好ましくは3~25 $\mu$ m、より好ましくは5~20 $\mu$ mである。3 $\mu$ m以上であれば、十分な強度が得られやすい。接着性や干渉縞を防止しつつ、且つ、硬度を保つにはハードコート層の厚みは10 $\mu$ m以上が好ましく、15 $\mu$ m以上の厚さにすることがより好ましい。25 $\mu$ mを超える場合、コスト高となってしまう。また、基材が薄いフィルム、例えば100 $\mu$ m以下のトリアセチルセルロースではハードコート層の膜厚が25 $\mu$ mを超える場合、カール、クラックが生じやすい。また、例えば、ハードコート層の膜厚が25 $\mu$ mを超えると、本発明の光学シートと偏光板とを張り合わせる際、両者の接着剤に使用している溶剤(有機溶剤や水)が抜けにくくなり、乾燥効率が著しく悪化してしまう恐れがある。また、接着剤に使用している溶剤が残存してしまうと、偏光度の変化などが起こり、偏光板自体の性能低下が起こってしまう。

40

【0047】

以下、硬化して本発明のハードコート層となるハードコート層用硬化性樹脂組成物について説明する。

【0048】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物)

本発明のハードコート層用硬化性樹脂組成物は、平均1次粒径1~100nmの無機微

50

粒子表面に反応性官能基 a を有する反応性無機微粒子、及び反応性官能基 b を有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基 a 及び b は、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有する。

その他、機能性付与を目的として防眩剤や防汚剤及び帯電防止剤、コーティング適性の制御としてレベリング剤や溶剤、ブロッキング防止を目的として易滑剤等を含含有していても良い。

#### 【0049】

(反応性無機微粒子)

反応性無機微粒子は、無機微粒子表面に反応性官能基 a を有し、硬化してハードコート層の硬度向上に寄与する成分である。

ハードコート層用硬化性樹脂組成物には、平均1次粒径1～100nmの反応性無機微粒子を含有させることにより、当該反応性無機微粒子同士が架橋可能となり、また当該反応性無機微粒子と後述するバインダー成分が架橋反応するため、ハードコート層の硬度及び耐擦傷性を高めることができる。

さらに、ハードコート層において、バインダー成分と架橋反応した無機微粒子により、当該ハードコート層の基材とは反対側の界面に、前記仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起が形成される。

#### 【0050】

反応性無機微粒子の平均1次粒径は1～100nmであるが、10～80nmであることが好ましく、12～50nmであることがさらに好ましい。反応性無機微粒子の平均1次粒径が1nm未満ではハードコート層の硬度向上には寄与できない。平均1次粒径が100nmを超えると、ヘイズの上昇を招く。

#### 【0051】

また、反応性無機微粒子は、光透過性を損なうことなく、後述するバインダー成分のみを用いた場合の還元率を維持しつつ、硬度を向上させる点から、粒径分布が狭く、単分散であることがより好ましい。

#### 【0052】

無機微粒子としては、例えば、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化アンチモン、酸化セリウム等の金属酸化物微粒子、フッ化マグネシウム、フッ化ナトリウム等の金属フッ化物微粒子などが挙げられる。金属微粒子、金属硫化物微粒子、金属窒化物微粒子等を用いても良い。

#### 【0053】

硬度が高い点からは、シリカ、酸化アルミニウムが好ましい。また、後述するその他の層をハードコート層の基材とは反対側に設ける場合、当該その他の層に対してハードコート層を相対的に高屈折率層とするためには、ジルコニア、チタニア、酸化アンチモン等の膜形成時に屈折率が高くなる微粒子を適宜選択して用いることができる。同様に、相対的に低屈折率層とするためには、フッ化マグネシウム、フッ化ナトリウム等のフッ化物微粒子などの膜形成時に屈折率が低くなる微粒子を適宜選択して用いることができる。更に、帯電防止性、導電性を付与したい場合には、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化スズ等を適宜選択して用いることができる。これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

無機微粒子の表面には通常、無機微粒子内ではこの形態で存在できない基を有する。これら表面の基は通常、相対的に反応しやすい官能基である。例えば、金属酸化物の場合には、例えば、水酸基及びオキシ基、例えば、金属硫化物の場合には、チオール基及びチオ基、又は例えば、窒化物の場合には、アミノ基、アミド基及びイミド基を有する。

#### 【0054】

ハードコート層用硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、反応性無機微粒子の含有量の割合は、光学シートの要求される物性に応じて適宜調節すればよいが、15～70重量%含まれることが好ましく、35～65重量%がより好ましく、50～65重量%がさらに

10

20

30

40

50

好ましい。15重量%未満ではハードコート層に十分な硬度を付与できない恐れがある。微粒子が最密充填した場合の微粒子のハードコート層用硬化性樹脂組成物に対する含有量が70重量%であるため70重量%を超えると、充填率が上がり過ぎ、無機微粒子とバインダー成分との密着性が悪化し、かえってハードコート層の硬度を低下させてしまう恐れがある。また、微粒子の含有量が50重量%以上の場合、塗膜中での微粒子の比率が高く、塗膜の基材側に密に微粒子が存在すると共に、塗膜の基材とは反対側の界面に存在する主にバインダー成分のみからなり、微粒子を含まない領域(樹脂薄層)もより少なくなり、塗膜の基材とは反対側の界面及びその近傍の微粒子の回転がより確実に制限されることが推測され、ハードコート層の基材とは反対側の界面に前記微細突起を形成しやすくなる。

10

**【0055】**

反応性無機微粒子は単一の平均1次粒径のものだけでなく、平均1次粒径の異なるものを2種類以上組み合わせ用いても良い。2種類以上組み合わせ用いる場合は、各粒子の平均1次粒径が1~100nm以内となれば良い。

**【0056】**

本発明の反応性無機微粒子は、中空粒子のような粒子内部に空孔や多孔質組織を有する粒子の使用を排除するものではないが、粒子内部に空孔や多孔質組織を有しない中実粒子を用いることが硬度向上の点からより好ましい。

**【0057】**

反応性無機微粒子は、ハードコート層に更に機能を付与するものであっても良く、目的に合わせて適宜選択して用いる。

20

**【0058】**

反応性無機微粒子が後述するバインダー成分と反応できるように表面に有する反応性官能基aは、当該バインダー成分に応じて、適宜選択される。当該反応性官能基aとしては、重合性不飽和基が好適に用いられ、好ましくは光硬化性不飽和基であり、特に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、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。

反応無機微粒子の反応性官能基aとバインダー成分の反応性官能基bは同じであっても異なっても良い。

**【0059】**

反応性無機微粒子は、少なくとも表面の一部に有機成分が被覆され、当該有機成分により導入された反応性官能基aを表面に有する。ここで、有機成分とは、炭素を含有する成分である。また、少なくとも表面の一部に有機成分が被覆されている態様としては、例えば、無機微粒子の表面に存在する水酸基にシランカップリング剤等の有機成分を含む化合物が反応して、表面の一部に有機成分が結合した態様、または、無機微粒子の表面に存在する水酸基にイソシアネート基を有する有機成分を含む化合物が反応して、表面の一部に有機成分が結合した態様、のほか、例えば、無機微粒子の表面に存在する水酸基に水素結合等の相互作用により有機成分を付着させた態様や、ポリマー粒子中に1個又は2個以上の無機微粒子を含有する態様、などが含まれる。

30

**【0060】**

少なくとも表面の一部に有機成分が被覆され、当該有機成分により導入された反応性官能基aを表面に有する反応性無機微粒子を調製する方法としては、当該無機微粒子に導入したい反応性官能基aにより、従来公知の方法を適宜選択して用いることができる。

40

中でも、本発明においては、シリカ微粒子同士の凝集を抑制し、膜の硬度を向上させる点から、以下の(i)(ii)のシリカ微粒子のいずれかを適宜選択して用いることが好ましい。

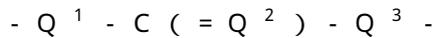
(i)飽和又は不飽和カルボン酸、当該カルボン酸に対応する酸無水物、酸塩化物、エステル及び酸アミド、アミノ酸、イミン、ニトリル、イソニトリル、エポキシ化合物、アミン、ジカルボニル化合物、シラン、及び官能基を有する金属化合物よりなる群から選択される1種以上の分子量500以下の表面修飾化合物の存在下、分散媒としての水及

50

び / 又は有機溶剤の中にシリカ微粒子を分散させることにより得られる、表面に反応性官能基 a を有するシリカ微粒子。

( i i ) 被覆前のシリカ微粒子に導入する反応性官能基 a、下記化学式 ( 1 ) に示す基、及びシラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を含む化合物と、金属酸化物微粒子とを結合することにより得られる、表面に反応性官能基 a を有するシリカ微粒子。

化学式 ( 1 )



化学式 ( 1 ) 中、 $Q^1$  は、NH、O ( 酸素原子 )、又は S ( 硫黄原子 ) を示し、 $Q^2$  は O 又は S を示し、 $Q^3$  は、NH 又は 2 価以上の有機基を示す。

10

#### 【 0 0 6 1 】

以下、好適に用いられる反応性シリカ微粒子を順に説明する。

( i ) 飽和又は不飽和カルボン酸、当該カルボン酸に対応する酸無水物、酸塩化物、エステル及び酸アミド、アミノ酸、イミン、ニトリル、イソニトリル、エポキシ化合物、アミン、ジカルボニル化合物、シラン、及び官能基を有する金属化合物よりなる群から選択される 1 種以上の分子量 5 0 0 以下の表面修飾化合物の存在下、分散媒としての水及び / 又は有機溶剤の中にシリカ微粒子を分散させることにより得られる、表面に反応性官能基 a を有するシリカ微粒子。

上記 ( i ) の反応性シリカ微粒子を用いる場合には、有機成分含量が少なくても膜強度を向上できるというメリットがある。

20

#### 【 0 0 6 2 】

上記 ( i ) の反応性シリカ微粒子に用いられる上記表面修飾化合物は、カルボキシル基、酸無水物基、酸塩化物基、酸アミド基、エステル基、イミノ基、ニトリル基、イソニトリル基、水酸基、チオール基、エポキシ基、第一級、第二級及び第三級アミノ基、Si-OH 基、シランの加水分解性残基、又は - ジカルボニル化合物のような C-H 酸基等の、分散条件下において上記シリカ微粒子の表面に存在する基と化学結合可能な官能基を有する。ここでの化学結合は、好ましくは、共有結合、イオン結合又は配位結合が含まれるが、水素結合も含まれる。配位結合は錯体形成であると考えられる。例えば、プレンステッド又はルイスに従う酸性 / 塩基反応、錯体形成又はエステル化が、上記表面修飾化合物の官能基とシリカ微粒子表面の基の間で生じる。上記 ( i ) の反応性シリカ微粒子に用いられる上記表面修飾化合物は、1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。

30

#### 【 0 0 6 3 】

上記表面修飾化合物は通常、シリカ微粒子の表面の基との化学結合に関与できる少なくとも 1 つの官能基 ( 以下、第 1 の官能基という ) に加えて、当該官能基を介して上記表面修飾化合物に結びついた後に、シリカ微粒子に新たな特性を付与する分子残基を有する。分子残基又はその一部は疎水性又は親水性であり、例えば、シリカ微粒子を安定化、融和化、又は活性化させる。

例えば、疎水性分子残基としては、不活性化又は反発作用をもたらす、アルキル、アリール、アルカリル、アラルキル又はフッ素含有アルキル基等が挙げられる。親水性基としてはヒドロキシ基、アルコキシ基又はポリエステル基等が挙げられる。

40

#### 【 0 0 6 4 】

上記表面修飾化合物の上記分子残基中に、後述するバインダー成分と反応できる反応性官能基 a が含まれる場合には、上記表面修飾化合物中に含まれる第 1 の官能基をシリカ微粒子表面に反応させることによって、上記 ( i ) の反応性シリカ微粒子の表面にバインダー成分と反応できる反応性官能基 a を導入することが可能である。例えば、第 1 の官能基のほかに、更に重合性不飽和基を有する表面修飾化合物が、好適なものとして挙げられる。

#### 【 0 0 6 5 】

一方で、上記表面修飾化合物の上記分子残基中に、第 2 の反応性官能基を含有させ、当該第 2 の反応性官能基を足掛かりにして、上記 ( i ) の反応性シリカ微粒子の表面にバイ

50

ンダー成分と反応できる反応性官能基 a が導入されても良い。例えば、第 2 の反応性官能基として水酸基及びオキシ基のような水素結合が可能な基（水素結合形成基）を導入し、当該微粒子表面上に導入された水素結合形成基に、更に別の表面修飾化合物の水素結合形成基が反応することにより、バインダー成分と反応できる反応性官能基 a を導入することが好ましい。すなわち、表面修飾化合物として、水素結合形成基を有する化合物と、重合性不飽和基などのバインダー成分と反応できる反応性官能基 a と水素結合形成基を有する化合物とを併用して用いることが好適な例として挙げられる。水素結合形成基の具体例としては、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、アミド基、といった官能基、もしくはアミド結合を示すものである。ここで、アミド結合とは、 $-NHCO$  や  $>NC(O)-$  を結合単位に含むものを示す旨である。本発明の表面修飾化合物に用いられる水素結合形成基としては、中でもカルボキシル基、水酸基、アミド基が好ましい。

10

## 【0066】

上記(i)の反応性シリカ微粒子に用いられる上記表面修飾化合物は500以下、より好ましくは400、特に200を超えない分子量を有する。このような低分子量を有するため、シリカ微粒子表面を急速に占有し、シリカ微粒子同士の凝集を妨げることが可能であると推定される。

## 【0067】

上記(i)の反応性シリカ微粒子に用いられる上記表面修飾化合物は、表面修飾のための反応条件下で好ましくは液体であり、分散媒中で溶解性又は少なくとも乳化可能であるのが好ましい。中でも分散媒中で溶解し、分散媒中で離散した分子又は分子イオンとして一様に分布して存在することが好ましい。

20

## 【0068】

飽和又は不飽和カルボン酸としては、1~24の炭素原子を有しており、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クエン酸、アジピン酸、琥珀酸、グルタル酸、シュウ酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びステアリン酸、並びに対応する酸無水物、塩化物、エステル及びアミド、例えばカプロラクタム等が挙げられる。また、不飽和カルボン酸を用いると、重合性不飽和基を導入することができる。

## 【0069】

好ましいアミンの例は、化学式  $Q_3 - nNH_n$  ( $n = 0, 1$  又は  $2$ ) を有するものであり、残基 Q は独立して、1~12、特に1~6、特別好ましくは1~4の炭素原子を有するアルキル（例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル及びブチル）、並びに6~24の炭素原子を有するアリール、アルカリル又はアラルキル（例えば、フェニル、ナフチル、トリル及びベンジル）を表す。また、好ましいアミンの例としては、ポリアルキレンアミンが挙げられ、具体例は、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、アニリン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンである。

30

## 【0070】

好ましい  $\alpha$ -ジカルボニル化合物は4~12、特に5~8の炭素原子を有するものであり、例えば、ジケトン（アセチルアセトンなど）、2,3-ヘキサジオン、3,5-ヘプタンジオン、アセト酢酸、アセト酢酸- $C_1$ - $C_4$ -アルキルエステル（アセト酢酸エチルエステルなど）、ジアセチル及びアセトニルアセトンが挙げられる。

40

アミノ酸の例としては、 $\alpha$ -アラニン、グリシン、バリン、アミノカブロン酸、ロイシン及びイソロイシンが挙げられる。

## 【0071】

好ましいシランは、少なくとも1つの加水分解性基又はヒドロキシ基と、少なくとも1つの非加水分解性残基を有する加水分解性オルガノシランである。ここで加水分解性基としては、例えば、ハロゲン、アルコキシ基及びアシルオキシ基が挙げられる。非加水分解性残基としては、反応性官能基 a を有する及び/又は反応性官能基 a を有しない非加水分解性残基が用いられる。また、フッ素で置換されている有機残基を少なくとも部分的に有

50

するシランを使用しても良い。

【0072】

用いられるシランとしては特に限定されないが、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHSiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTS)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[N'-(2'-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、2-[メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、ビス-(ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン及び3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

10

【0073】

上記シランカップリング剤としては、特に限定されず、公知のものを挙げることができる。例えば、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103(商品名、いずれも、信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0074】

官能基を有する金属化合物としては、元素周期表の第1群II~V及び/又は第2群II~IVからの金属Mの金属化合物が挙げられる。ジルコニウム及びチタニウムのアルコキシド、 $\text{M}(\text{OR})_4$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ )、(式中、OR基の一部は $\gamma$ -ジカルボニル化合物又はモノカルボン酸などの錯生成剤により置換される。)が挙げられる。重合性不飽和基を有する化合物(メタクリル酸など)が錯生成剤として使用される場合には、重合性不飽和基を導入することができる。

20

【0075】

分散媒として、水及び/又は有機溶剤が好適に使用される。特に好ましい分散媒は、蒸留された(純粋な)水である。有機溶剤として、極性及び非極性及び非プロトン性溶剤が好ましい。それらの例として、炭素数1~6の脂肪族アルコール(特にメタノール、エタノール、n(ノルマル)-及びi(イソ)-プロパノール及びブタノール)等のアルコール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン及びブタノン等のケトン類、酢酸エチルなどのエステル類;ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びテトラヒドロピランなどのエーテル類;ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類;スルホラン及びジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類及びスルホン類;及びペンタン、ヘキサン及びシクロヘキサン等の脂肪族(任意にハロゲン化された)炭化水素類が挙げられる。これらの分散媒は混合物として使用することができる。

30

分散媒は、蒸留(任意に減圧下)により容易に除去できる沸点を有することが好ましく、沸点が200以下、特に150以下の溶剤が好ましい。

【0076】

(i)の反応性シリカ微粒子の調製に際し、分散媒の濃度は、通常40~90、好ましくは50~80、特に55~75重量%である。分散液の残りは、未処理のシリカ微粒子及び上記表面修飾化合物から構成される。ここで、シリカ微粒子/表面修飾化合物の重量比は、100:1~4:1とすることが好ましく、更に50:1~8:1、より更に25:1~10:1とすることが好ましい。

40

【0077】

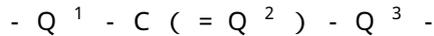
(i)の反応性シリカ微粒子の調製は、好ましくは室温(約20) $^{\circ}\text{C}$ ~分散媒の沸点で行われる。特に好ましくは、分散温度は50~100 $^{\circ}\text{C}$ である。分散時間は、特に使用される材料のタイプに依存するが、一般に数分から数時間、例えば、1~24時間である。

【0078】

50

( i i ) 被覆前のシリカ微粒子に導入する反応性官能基 a、下記化学式(1)に示す基、及びシラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を含む化合物と、コアとなるシリカ微粒子としての金属酸化物微粒子とを結合することにより得られる、表面に反応性官能基 a を有するシリカ微粒子。

化学式(1)



化学式(1)中、 $Q^1$  は、NH、O(酸素原子)、又はS(硫黄原子)を示し、 $Q^2$  はO又はSを示し、 $Q^3$  は、NH又は2価以上の有機基を示す。

上記(i i)の反応性シリカ微粒子を用いる場合には、有機成分量が高まり、分散性、及び膜強度がより高まるという利点がある。

10

【0079】

まず、被覆前のシリカ微粒子に導入したい反応性官能基 a、上記化学式(1)に示す基、及びシラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を含む化合物(以下、反応性官能基修飾加水分解性シランという場合がある。)について説明する。

上記反応性官能基修飾加水分解性シランにおいて、当該シリカ微粒子に導入したい反応性官能基 a は、後述するバインダー成分と反応可能なように適宜選択すれば特に限定されない。上述したような重合性不飽和基を導入するのに適している。

【0080】

上記反応性官能基修飾加水分解性シランにおいて、上記化学式(1)に示す基の $[-Q^1-C(=Q^2)-]$ 部分は、具体的には、 $[-O-C(=O)-]$ 、 $[-O-C(=S)-]$ 、 $[-S-C(=O)-]$ 、 $[-NH-C(=O)-]$ 、 $[-NH-C(=S)-]$ 、及び $[-S-C(=S)-]$ の6種である。これらの基は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-]$ 基及び $[-S-C(=O)-]$ 基の少なくとも1種を併用することが好ましい。前記化学式(1)に示す基 $[-Q^1-C(=Q^2)-Q^3-]$ は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材との密着性及び耐熱性等の特性を付与することが可能になると考えられる。

20

【0081】

また、加水分解によってシラノール基を生成する基としては、ケイ素原子上にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等を有する基を挙げることができ、アルコキシシリル基又はアリールオキシシリル基が好ましい。シラノール基又は、加水分解によってシラノール基を生成する基は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、金属酸化物微粒子と結合することができる。

30

【0082】

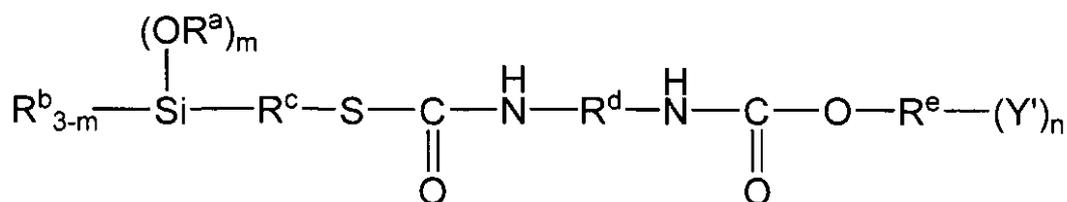
上記反応性官能基修飾加水分解性シランの好ましい具体例としては、例えば、下記化学式(2)及び(3)に示す化合物を挙げることができ、化学式(3)に示す化合物が硬度の点からより好ましく用いられる。

【0083】

【化1】

40

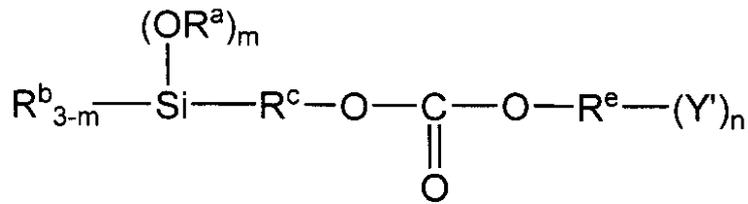
化学式(2)



【0084】

## 【化 2】

化学式(3)



## 【0085】

10

化学式(2)及び(3)中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は同一でも異なってもよいが、水素原子又は $\text{C}_1$ から $\text{C}_8$ のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げることができる。ここで $m$ は1、2又は3である。

$[(\text{R}^a\text{O})_m\text{R}^b_{3-m}\text{Si}-]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

## 【0086】

20

化学式(2)及び(3)中、 $\text{R}^c$ は $\text{C}_1$ から $\text{C}_{12}$ の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。そのような有機基としては例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。これらのうち好ましい例は、メチレン、プロピレン、シクロヘキシレン、フェニレン等である。

## 【0087】

30

化学式(2)中、 $\text{R}^d$ は2価の有機基であり、通常、分子量14から10,000、好ましくは、分子量76から500の2価の有機基の中から選ばれる。例えば、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の2価の有機基；フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、ポリフェニレン等の2価の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。また、これら2価の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、ポリアミド結合、ポリカーボネート結合、さらには前記化学式(1)に示す基を含むこともできる。

## 【0088】

化学式(2)及び(3)中、 $\text{R}^e$ は $(n+1)$ 価の有機基であり、好ましくは鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

## 【0089】

40

化学式(2)及び(3)中、 $\text{Y}'$ は反応性官能基 $a$ を有する1価の有機基を示す。上述のような反応性官能基 $a$ そのものであっても良い。例えば、反応性官能基 $a$ を重合性不飽和基から選択する場合、(メタ)アクリロイル(オキシ)基、ビニル(オキシ)基、プロペニル(オキシ)基、ブタジエニル(オキシ)基、スチリル(オキシ)基、エチニル(オキシ)基、シンナモイル(オキシ)基、マレエート基、(メタ)アクリルアミド基等を挙げることができる。また、 $n$ は好ましくは1~20の正の整数であり、さらに好ましくは1~10、特に好ましくは1~5である。

## 【0090】

50

本発明で用いられる反応性官能基修飾加水分解性シランの合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。すなわち、例えば、重合性不飽和基を導入したい場合、(イ)メルカプトアルコキシシランと、ポリイソシアネート化合物と、イソシアネート基と反応可能な活性水素基含有重合性不飽和化合物との付加反応により行うことができる。また、(ロ)分子中にアルコキシシリル基及びイソシアネー

ト基を有する化合物と、活性水素基含有重合性不飽和化合物との直接的反応により行うことができる。さらに、(八)分子中に重合性不飽和基及びイソシアネート基を有する化合物と、メルカプトアルコキシシラン又はアミノシランとの付加反応により直接合成することもできる。

【0091】

(ii)の反応性シリカ微粒子の製造においては、反応性官能基修飾加水分解性シランを別途加水分解操作を行った後、これとシリカ微粒子を混合し、加熱、攪拌操作を行う方法、もしくは反応性官能基修飾加水分解性シランの加水分解をシリカ微粒子の存在下に行う方法、また、他の成分、例えば、多価不飽和有機化合物、単価不飽和有機化合物、放射線重合開始剤等の存在下、シリカ微粒子の表面処理を行う方法を選ぶことができるが、反応性官能基修飾加水分解性シランの加水分解をシリカ微粒子の存在下行う方法が好ましい。(ii)の反応性シリカ微粒子を製造する際、その温度は、通常20以上150以下であり、また処理時間は5分～24時間の範囲である。

10

【0092】

加水分解反応を促進するため、触媒として酸、塩もしくは塩基を添加してもよい。酸としては有機酸及び不飽和有機酸；塩基としては3級アミン又は4級アンモニウムヒドロキッドが好適な物として挙げられる。これら酸もしくは塩基触媒の添加量は反応性官能基修飾加水分解性シランに対して0.001～1.0重量%、好ましくは0.01～0.1重量%である。

20

【0093】

反応性シリカ微粒子としては、分散媒を含有しない粉末状の微粒子を用いてもよいが、分散工程を省略でき、生産性が高い点から微粒子を溶剤分散ゾルとしたものを用いることが好ましい。

【0094】

上記反応性シリカ微粒子の市販品としては、日産化学工業(株)製のMIBK-SD、MIBK-SDMS、MIBK-SDL、MIBK-SDZL、日揮触媒化成(株)製のDP1021、DP1022、DP1032、DP1037、DP1041、DP1042、DP1044等を挙げるができる。

【0095】

本発明においては、反応性無機微粒子が反応性シリカ微粒子であり、当該反応性シリカ微粒子として、平均1次粒径1～100nmの略球状のシリカ微粒子3～20個が無機の化学結合により結合し表面に反応性官能基aを有する反応性異形シリカ微粒子が含まれることが、前記微細突起がハードコート層の基材とは反対側の界面に形成されやすく、また、ハードコート層の屈折率を低下させることができるため好ましい。

30

【0096】

屈折率が低い基材、例えばトリアセチルセルロース等の樹脂基材の場合、反応性シリカ微粒子は、屈折率が1.46程度であり、バインダー成分の屈折率1.50程度に比べて低いため、ハードコート層の屈折率を低下させることにより、ハードコート層と当該樹脂基材の屈折率差を低減し、干渉縞の発生を抑える効果もある。また、表面の微細突起の個数を制御することは同時に、前記反応性異形シリカ微粒子が、ハードコート層の基材との界面において、層法線方向に長軸を配向させることとなり、基材がハードコート層用硬化性樹脂組成物中の溶剤やモノマーに浸透性を有する場合には、ハードコート層の重合収縮による力は、長軸が前記仮想平面の平面方向に配向した場合よりも、少ない基材の面積に対して大きな荷重がかかることになり、基材のハードコート層側の界面に微小な凹凸を生じさせる。これにより、基材とハードコート層の屈折率の境界が不明確となり、屈折率差が低減され、干渉縞の発生を抑える効果がより高くなる。

40

【0097】

以下、反応性異形シリカ微粒子について説明する。

反応性異形シリカ微粒子は、平均1次粒径1～100nmの略球状のシリカ微粒子の3～20個が無機の化学結合により結合して異形シリカ微粒子を形成し、その異形シリカ微

50

粒子表面に反応性官能基 a を有する。当該反応性官能基 a により、反応性異形シリカ微粒子とバインダー成分が架橋し、ハードコート層の耐擦傷性及び硬度が向上する。

【0098】

反応性異形シリカ微粒子を凝集粒子としてみた場合は、当該反応性異形シリカ微粒子と同程度の粒径の通常の凝集した反応性シリカ微粒子と比べると、その凝集粒子としての強度が高く、ハードコート層においても硬度に優れる。

また、反応性異形シリカ微粒子は、ハードコート層の基材とは反対側の界面において、長軸をハードコート層の層法線方向に対して斜め方向に配向させることにより、前記微細突起を形成しやすい効果も有する。

【0099】

平均1次粒径1～100nmの略球状のシリカ微粒子の3～20個が無機の化学結合により結合している反応性異形シリカ微粒子の大きさ、すなわち長軸の長さは、適宜調節すればよく、20～300nmであることが好ましい。この範囲であればハードコート層に耐擦傷性及び硬度を付与しやすく且つハードコート層の光透過性を維持しやすい。

【0100】

なお、略球状とは、回転楕円体や、多面体等をも含めた球体に近似できる形状を意味し、真球状も包含する概念である。

【0101】

なお、反応性異形シリカ微粒子の大きさは、ハードコート層用硬化性樹脂組成物においては、上記反応性シリカ微粒子と同様の方法で測定可能であり、ハードコート層においては当該ハードコート層の断面をSEM写真又はTEM写真を用いて観察し、観察された硬化した異形シリカ微粒子を100数え、アスペクト比1.3未満として観察される粒子の平均値を1次粒径とし、アスペクト比が最大値近傍の5点の平均を長軸長さとして求める。

【0102】

本発明の異形シリカ微粒子は、前記シリカ微粒子の3～20個、好ましくは3～10個が無機の化学結合によって結合してなる。

前記シリカ微粒子が無機の化学結合によって結合した当該微粒子数が3個以上であれば、耐擦傷性及び硬度向上の効果が得られる。シリカ微粒子が無機の化学結合によって結合した当該微粒子数が20個超過では、アスペクト比の小さい微粒子の存在が増加し、鋭角である前記微細突起の形成に寄与しない粒子の割合が増加して高価な異形シリカ微粒子が無駄となってしまうからである。

【0103】

前記シリカ微粒子の3～20個が無機の化学結合によって結合してなる異形シリカ微粒子は、アスペクト比、すなわち長軸と短軸の比が、前述と同様な理由から3～20となるのが、前記微細突起が形成され、光学シートの耐擦傷性及び硬度が向上する点から好ましい。

【0104】

上記無機の化学結合としては、例えば、イオン結合、金属結合、配位結合、及び共有結合が挙げられる。中でも、上記異形シリカ微粒子を極性溶剤中に添加しても、結合した微粒子が分散しない結合、具体的には、金属結合、配位結合、及び共有結合が好ましく、更に、共有結合が好ましい。共有結合のない従来の凝集体では、物理的な外力（例えば、インキの段階では攪拌におけるシェアー、ドクターナイフ等の塗布時に受けるシェアー）によって、凝集体が分離する恐れがある。化学的にも、凝集を崩す溶剤、バインダー成分、界面活性剤等の添加剤によって凝集体が分離する恐れがある。また、光学シートとなった場合にも、物理的な外力（尖ったもの等による接触）によって、凝集体が分離し、光学シートの傷となる恐れがあり、好ましくない。これに対して、共有結合であれば、物理的、化学的な力による分解が起こりにくく、安定している。

なお、極性溶剤としては、例えば、水、並びにメタノール、及びエタノール、イソプロパノール等の低級アルコール等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0105】

本発明の異形シリカ微粒子は、上記反応性シリカ微粒子が反応性官能基 a によりバインダー成分を介して結合したものよりも硬度に優れ、当該異形シリカ粒子を表面処理し、反応性官能基 a を有する反応性異形シリカ微粒子を用いることにより本発明に係る光学シートは優れた耐擦傷性及び硬度を発揮する。

異形シリカ微粒子が反応性シリカ微粒子の反応性官能基 a により 3 ~ 20 個結合したものよりも硬度に優れる理由は定かではないが、異形シリカ微粒子の無機の化学結合は、有機成分である反応性官能基同士による結合よりも剛性が高いためと推測される。

## 【0106】

異形シリカ微粒子の製造方法は、前記シリカ微粒子が無機の化学結合により結合したものが得られれば特に限定されず、従来公知の方法を適宜選択して用いることができる。例えば、単分散のシリカ微粒子分散液の濃度、あるいは pH を調節し、100 以上の高温で水熱処理することによって得ることができる。このとき、必要に応じてバインダー成分を添加してシリカ微粒子の結合を促進することもできる。また、使用されるシリカ微粒子分散液をイオン交換樹脂に通液することで、イオンを除去してもよい。このようなイオン交換処理によってシリカ微粒子の結合を促進することができる。水熱処理後、再度イオン交換処理を行ってもよい。

10

## 【0107】

異形シリカ微粒子の表面に反応性官能基 a を導入し、反応性異形シリカ微粒子とする方法は、上記反応性シリカ微粒子のシリカ微粒子に反応性官能基 a を導入する方法を用いることができる。

20

球状の反応シリカ微粒子の反応性官能基 a と反応性異形シリカ微粒子の反応性官能基 a は同じであっても異なっても良い。

## 【0108】

反応性シリカ微粒子として、上記反応性異形シリカ微粒子が含まれる場合、当該反応性異形シリカ微粒子の他に、平均 1 次粒径 1 ~ 100 nm の球状の反応性シリカ微粒子が含まれていても良い。反応性異形シリカ微粒子及び上記球状の反応性シリカ微粒子が含まれる場合は、当該 2 種の反応性シリカ微粒子の合計量に対して、反応性異形シリカ微粒子が 50 重量% 以上含まれることが好ましく、80 重量% 以上含まれることが耐擦傷性及び硬度向上の点からより好ましい。

30

## 【0109】

上記反応性異形シリカ微粒子の市販品としては、日揮触媒化成(株)製の DP1039、DP1040、DP1071、DP1072、DP1073 等を挙げることができる。

## 【0110】

(バインダー成分)

ハードコート層用硬化性樹脂組成物に用いられるバインダー成分は、反応性官能基 b を有し、硬化した際に当該バインダー成分同士で架橋し、ハードコート層のマトリクスとなる成分である。また、反応性官能基 b は、前記反応性無機微粒子の反応性官能基 a と架橋反応性を有するため、バインダー成分は前記反応性無機微粒子と架橋し、網目構造が形成され、ハードコート層の耐擦傷性及び硬度を更に高める。

40

## 【0111】

反応性官能基 b としては、重合性不飽和基が好適に用いられ、好ましくは光硬化性不飽和基であり、特に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、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。

## 【0112】

反応性官能基 b は、前記反応性官能基 a と同じであっても異なっても良い。

## 【0113】

バインダー成分としては、硬化性有機樹脂が好ましく、塗膜とした時に光が透過する透光性のものが好ましく、紫外線又は電子線で代表される電離放射線により硬化する樹脂で

50

ある電離放射線硬化性樹脂、その他公知の硬化性樹脂などを要求性能などに応じて適宜採用すればよい。電離放射線硬化性樹脂としては、アクリレート系、オキセタン系、シリコン系などが挙げられる。

## 【0114】

バインダー成分として、1種又は2種以上のバインダー成分を用いることができる。

## 【0115】

バインダー成分は、反応性官能基bを3つ以上有することが、架橋密度を高められる点から好ましい。

## 【0116】

反応性官能基bを3つ以上有する(3官能以上)バインダー成分としては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)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、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレート、及びこれらの変性体が挙げられる。

10

尚、変性体としては、EO(エチレンオキサイド)変性体、PO(プロピレンオキサイド)変性体、CL(カプロラクトン)変性体、及びイソシアヌル酸変性体等が挙げられる。

## 【0117】

また、後述する2つ以上の反応性官能基bを有する分子量が10,000未満の化合物(B)と類似の骨格で分子量が10,000以上且つ3つ以上の官能基を有する化合物も用いることができる。この様な化合物としては、例えば、荒川化学工業(株)製、商品名ビームセット371が挙げられる。

20

## 【0118】

バインダー成分としては、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(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートが好ましく用いられ、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートが特に好ましく用いられる。

30

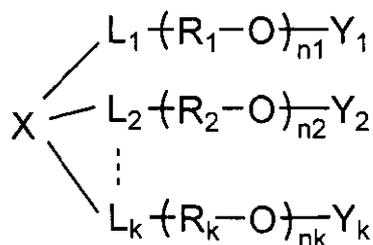
## 【0119】

このほか、ハードコート層において、当該ハードコート層の硬度を向上させる点から、バインダー成分として、下記化学式(4)で表されるポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー(A)と2つ以上の反応性官能基bを有する分子量が10,000未満の化合物(B)とを組み合わせ用いることが好ましい。

## 【0120】

## 【化3】

化学式(4)



40

化学式(4)において、Xは直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖が単独又は組み合わせられてなり、当該炭化水素鎖は置換基を有していても良く、また当該炭化水素鎖間には異なる原子が含まれていても良い、前記置換基を除いた炭素数が3~10の3個以上の有機基である。kは3~10の整数を表す。L<sub>1</sub>~L<sub>k</sub>はそれぞれ独立に、エーテル結合、エステ

50

ル結合、及びウレタン結合よりなる群から選択される1種以上を含む2価の基、又は、直接結合である。R<sub>1</sub> ~ R<sub>k</sub>はそれぞれ独立に、炭素数1 ~ 4の直鎖又は分岐の炭化水素基である。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> . . . n<sub>k</sub>はそれぞれ独立の数である。Y<sub>1</sub> ~ Y<sub>k</sub>はそれぞれ独立に、1つ以上の反応性官能基bを有する化合物残基を示す。

## 【0121】

前記ポリマー(A)、化合物(B)、及び反応性無機微粒子が互いに反応可能であり、当該ポリマー(A)が、化合物(B)、及び反応性無機微粒子と架橋結合を形成するため、光学シートに耐擦傷性及び硬度を付与することができるものと推定される。

## 【0122】

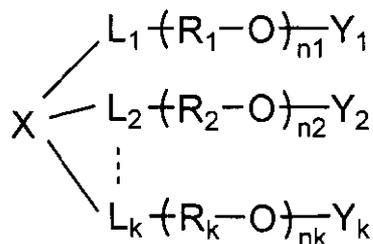
(化学式(4)で表されるポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー(A))

前記ポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー(A)は、下記化学式(4)で表され、末端に3つ以上の反応性官能基bを有する分子量が1000以上のポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマーである。

## 【0123】

## 【化4】

化学式(4)



化学式(4)において、Xは直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖が単独又は組み合わせられてなり、当該炭化水素鎖は置換基を有していても良く、また当該炭化水素鎖間には異種原子が含まれていても良い、前記置換基を除いた炭素数が3 ~ 10の3価以上の有機基である。kは3 ~ 10の整数を表す。L<sub>1</sub> ~ L<sub>k</sub>はそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、及びウレタン結合よりなる群から選択される1種以上を含む2価の基、又は、直接結合である。R<sub>1</sub> ~ R<sub>k</sub>はそれぞれ独立に、炭素数1 ~ 4の直鎖又は分岐の炭化水素基である。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> . . . n<sub>k</sub>はそれぞれ独立の数である。Y<sub>1</sub> ~ Y<sub>k</sub>はそれぞれ独立に、1つ以上の反応性官能基bを有する化合物残基を示す。

## 【0124】

化学式(4)において、Xは直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖が単独又は組み合わせられてなり、当該炭化水素鎖は置換基を有していても良く、また当該炭化水素鎖間には異種原子が含まれていても良く、前記置換基を除いた炭素数が3 ~ 10の3価以上の有機基である。化学式(4)で表されるポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー(A)において、Xは、線状側鎖であるポリアルキレンオキシド鎖(O - R<sub>k</sub>)<sub>n<sub>k</sub></sub>部分が出ている分岐点をk個有する短い主鎖に該当する。

## 【0125】

上記炭化水素鎖は、-CH<sub>2</sub>-のような飽和炭化水素又は-CH=CH-のような不飽和炭化水素を含むものである。環状の炭化水素鎖は、脂環式化合物からなるものであっても良いし、芳香族化合物からなるものであっても良い。また、炭化水素鎖間にはO、S等の異種原子が含まれていても良く、炭化水素鎖間にエーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合等を含んでいても良い。なお、直鎖や環状の炭化水素鎖に対して異種原子を介して分岐している炭化水素鎖は、後述する置換基の炭素数として数えられる。

## 【0126】

上記炭化水素鎖に有していても良い置換基としては、具体的にはハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、メルカプト基、シアノ基

10

20

30

40

50

、シリル基、シラノール基、ニトロ基、アセチル基、アセトキシ基、スルホン基等が挙げられるが特に限定されない。上記炭化水素鎖に有していても良い置換基には、上述のように直鎖や環状の炭化水素鎖に対して異種原子を介して分岐している炭化水素鎖も含まれ、例えば、アルコキシ基（RO-、ここでRは飽和又は不飽和の直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖である。）、アルキルチオエーテル基（RS-、ここでRは飽和又は不飽和の直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖である。）、アルキルエステル基（RCOO-、ここでRは飽和又は不飽和の直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖である。）等が挙げられる。

## 【0127】

Xは、前記置換基を除いた炭素数が3～10の3価以上の有機基である。Xの前記置換基を除いた炭素数が3未満であると、線状側鎖であるポリアルキレンオキシド鎖（O-R<sub>k</sub>）<sub>n</sub><sub>k</sub>部分を3個以上有することが困難となる。一方、Xの前記置換基を除いた炭素数が10を超えると、柔軟な部分が増え硬化膜の硬度が低下し、好ましくない。上記置換基を除いた炭素数の炭素数は、好ましくは3～7であり、更に好ましくは3～5である。

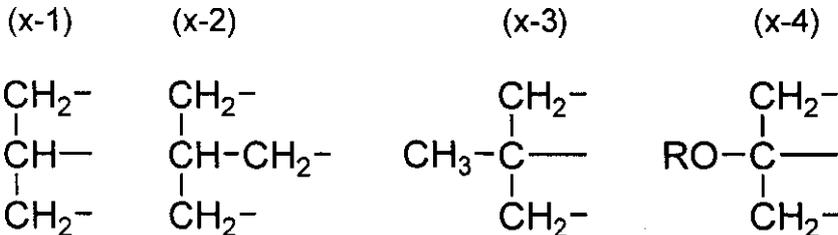
10

## 【0128】

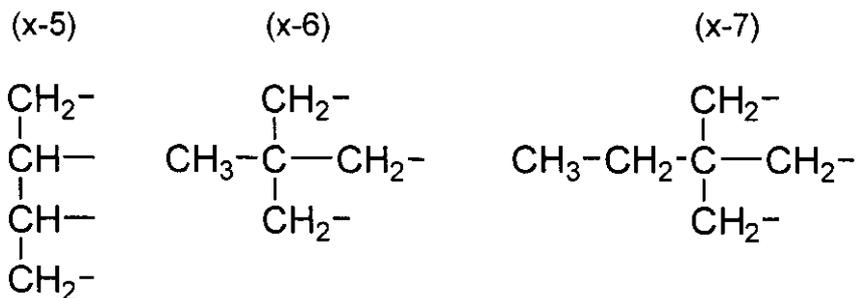
Xとしては、上記条件を満たせば特に限定されない。例えば、下記構造を有するものが挙げられる。

## 【0129】

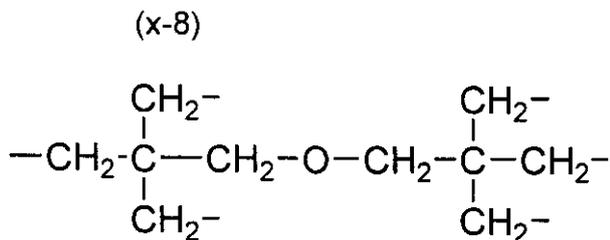
## 【化5】



20



30



40

## 【0130】

中でも、好適な構造としては、上記構造（x-1）、（x-2）、（x-3）、（x-7）等が挙げられる。

## 【0131】

Xの原料としては、中でも、1,2,3-プロパントリオール（グリセロール）、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等、水酸基を分子中に3個以上有する炭素数が3～10の多価アルコール類や、カルボキシル基を分子中に3個以上有する炭素数が3～10の多価カルボン酸類や、アミノ基を分子中に3個以上有する炭素数が3～10の多価アミン酸類等が好適に用いられる。

50

## 【0132】

化学式(4)において、上記 $k$ は、分子中に有するポリアルキレンオキシド鎖( $O-R_k$ ) $n_k$ の数を表し、3~10の整数を表す。 $k$ が3未満、すなわちポリアルキレンオキシド鎖が2つでは、十分な硬度が得られない。また $k$ が10を超えると、柔軟な部分が増え硬化膜の硬度が低下し好ましくない。上記 $k$ は、好ましくは3~7であり、更に好ましくは3~5である。

## 【0133】

化学式(4)において、上記 $L_1 \sim L_k$ はそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、及びウレタン結合よりなる群から選択される1種以上を含む2価の基、又は、直接結合である。エーテル結合、エステル結合、及びウレタン結合よりなる群から選択される1種以上を含む2価の基とは、エーテル結合( $-O-$ )、エステル結合( $-COO-$ )、ウレタン結合( $-NHCOO-$ )そのものであっても良い。これらの結合は分子鎖が広がりやすく自由度が高いため、他の樹脂成分との相溶性を実現しやすい。

10

## 【0134】

エーテル結合、エステル結合、及びウレタン結合よりなる群から選択される1種以上を含む2価の基としては、例えば、 $-O-R-O-$ 、 $-O(C=O)-R-O-$ 、 $-O(C=O)-R-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)O-R-O-$ 、 $-(C=O)O-R-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)O-R-O(C=O)-$ 、 $-NHCOO-R-O-$ 、 $-NHCOO-R-O(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)NH-R-O-$ 、 $-O(C=O)NH-R-O(C=O)NH-$ 、 $-NHCOO-R-O(C=O)NH-$ 、 $-NHCOO-R-(C=O)O-$ 、 $-O(C=O)NH-R-(C=O)O-$ 、 $-NHCOO-R-O(C=O)-$ 等が挙げられる。ここで $R$ は、飽和又は不飽和の、直鎖、分枝、又は環状の炭化水素鎖を示す。

20

## 【0135】

上記2価の基の具体例としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール等のジオールや、フマル酸、マレイン酸、コハク酸等のジカルボン酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソボロンジイソシアネート等のジイソシアネート等の活性水素を除いた残基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0136】

化学式(4)において、( $O-R_k$ ) $n_k$ は、アルキレンオキシドが繰り返し単位の線状側鎖であるポリアルキレンオキシド鎖である。ここで $R_1 \sim R_k$ はそれぞれ独立に、炭素数1~4の直鎖又は分岐の炭化水素基である。アルキレンオキシドとしては、メチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド等が挙げられるが、炭素数2~3の直鎖又は分岐の炭化水素基であるエチレンオキシド、プロピレンオキシドが好適に用いられる。

30

## 【0137】

アルキレンオキシド $R_k-O$ の繰り返し単位数である $n_1$ 、 $n_2 \cdots n_k$ はそれぞれ独立の数である。 $n_1$ 、 $n_2 \cdots n_k$ は、分子全体として重量平均分子量が1000以上であることを満たせば特に限定されない。 $n_1$ 、 $n_2 \cdots n_k$ は、それぞれ異なっても良いが、鎖長がほぼ同様であることがハードコート層を形成した際の硬度を維持しつつクラックを抑制する点から好ましい。従って、 $n_1$ 、 $n_2 \cdots n_k$ の差はそれぞれ0~100程度、更に0~50程度、特に0~10程度であることが好ましい。

40

ハードコート層を形成した際の硬度を維持しつつクラックを抑制する点から、 $n_1$ 、 $n_2 \cdots n_k$ はそれぞれ2~500の数であることが好ましく、更に2~300の数であることが好ましい。

## 【0138】

$Y_1 \sim Y_k$ はそれぞれ独立に、反応性官能基 $b$ 、又は、1つ以上の反応性官能基 $b$ を有する化合物残基を示す。これにより、当該ポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマーの末端に3つ以上の反応性官能基 $b$ がもたらされる。

50

$Y_1 \sim Y_k$  が反応性官能基  $b$  そのものである場合、 $Y_1 \sim Y_k$  としては例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基 ( $CH_2 = CH -$ ) 等の重合性不飽和基が挙げられる。

【0139】

また、 $Y_1 \sim Y_k$  が1つ以上の反応性官能基  $b$  を有する化合物残基の場合の反応性官能基  $b$  としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、 $CH_2 = CR -$  (ここで  $R$  は炭化水素基) 等の重合性不飽和基が挙げられる。反応性無機微粒子や後述する化合物 ( $B$ ) と反応可能なように、適宜反応性官能基  $b$  を選択すれば、化合物残基としては特に限定されない。 $Y_1 \sim Y_k$  が化合物残基の場合、当該  $Y_1 \sim Y_k$  が有する反応性官能基  $b$  の数は、1つでも良いが、2つ以上であることが更に架橋密度を上げることができ、ハードコート層とした際の耐擦傷性及び硬度の点から好ましい。

10

【0140】

$Y_1 \sim Y_k$  が1つ以上の反応性官能基  $b$  を有する化合物残基である場合、当該化合物残基は、少なくとも1つ以上の反応性官能基  $b$  と当該反応性官能基  $b$  とは別に更に反応性置換基を有する化合物から、当該反応性置換基又は当該反応性置換基の一部(水素等)を除いた残基である。

例えば、エチレン性不飽和基を有する化合物残基としては、具体的には例えば、以下の化合物のエチレン性不飽和基以外の反応性置換基又は反応性置換基の一部(水素等)を除いた残基が挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

20

【0141】

また、本発明に用いられるポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー ( $A$ ) の分子量は、硬化膜に柔軟性を与え、クラックを防止する点から、1000以上であり、更に好ましくは5000以上、特に好ましくは10000以上である。

【0142】

上記化学式(4)で表されるポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー ( $A$ ) を含有する市販品としては、例えば、商品名ダイヤビームUK-4153(三菱レイヨン製; 化学式(4)において、 $X$  が( $x-7$ )、 $k$  は3、 $L_1 \sim L_3$  はそれぞれ直接結合、 $R_1 \sim R_3$  はそれぞれエチレンであり、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  の合計が20、 $Y_1 \sim Y_3$  はそれぞれアクリロイルオキシ基である。)等が挙げられる。

30

【0143】

前記ポリマー ( $A$ ) の含有量は、後述する化合物 ( $B$ ) 100重量部に対して5~100重量部であることが好ましく、10~50重量部であることが更に好ましい。前記ポリマー ( $A$ ) の含有量は、後述する化合物 ( $B$ ) 100重量部に対して5重量部以上であれば、硬化膜に柔軟性と還元性を付与でき、100重量部以下であれば、硬化膜の硬さを維持できる。

【0144】

(2つ以上の反応性官能基  $b$  を有する分子量が10,000未満の化合物 ( $B$ ))

2つ以上の反応性官能基  $b$  を有する分子量が10,000未満の化合物 ( $B$ ) は、前記反応性無機微粒子と相俟って、ハードコート層の硬度を向上させ、十分な耐擦傷性及び硬度を付与するものである。なお、上記ポリマー ( $A$ ) の構造を有するものは、2つ以上の反応性官能基  $b$  を有する分子量が10,000未満の化合物 ( $B$ ) から除かれる。

40

本発明において当該化合物 ( $B$ ) は、前記ポリマー ( $A$ ) 及び反応性無機微粒子との組み合わせにおいて、互いに反応可能な反応性官能基  $b$  を有し、十分な耐擦傷性を有する広範な化合物から適宜選択して用いることができる。当該化合物 ( $B$ ) としては、1種単独で用いても良く、2種以上を適宜混合して用いても良い。

2つ以上の反応性官能基  $b$  を有する分子量が10000未満の化合物 ( $B$ ) は、1分子中に含まれる反応性官能基  $b$  が3個以上であることが、硬化膜の架橋密度をあげて、硬度を付与する点から好ましい。ここで化合物 ( $B$ ) が分子量分布を有するオリゴマーの場合、反応性官能基  $b$  数は、平均の個数で表される。

50

また、化合物(B)の分子量は、硬度向上の点から、5,000未満であることが好ましい。

【0145】

以下に具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物(B)は、これらに限定されるものではない。

重合性不飽和基を有する具体例として、重合性不飽和基を1分子内に2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート系モノマーとしては、例えば、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、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート等の2官能すなわち反応性官能基が2つの(メタ)アクリレート化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品、イソシアヌル酸EO変性トリ(メタ)アクリレート(東亜合成製アロニックスM-315等)、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、フタル酸水素-(2,2,2-トリ-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品等の3官能(メタ)アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート等の4官能(メタ)アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品等の5官能(メタ)アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品等の6官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

10

20

30

40

【0146】

3官能以上のアクリレート樹脂としては、市販品を使用することができ、具体的には、日本化薬(株)製のKAYARAD、KAYAMERシリーズ(例えば、DPHA、PET30、GPO303、TMPTA、THE330、TPA330、D310、D330、PM2、PM21、DPCA20、DPCA30、DPCA60、DPCA120)；東亜合成(株)製のアロニックスシリーズ(例えば、M305、M309、M310、M315、M320、M327、M350、M360、M402、M408、M450、M7100、M7300K、M8030、M8060、M8100、M8530、M8560、M9050)；新中村化学工業(株)製のNKエステルシリーズ(例えば、TMPT、A-TMPT、A-TMM-3、A-TMM3L、A-TMMT、A-TMPT-6EO、A-TMPT-3CL、A-GLY-3E、A-GLY-6E、A-GLY-9E、A-GLY-11E、A-GLY-18E、A-GLY-20E、A-9300、AD-TMP-4CL、AD-TMP)；新中村化学工業(株)製のNKエコノマーシリーズ(例えば、ADP51、ADP33、ADP42、ADP26、ADP15)；第一工業製薬(株)製のニューフロンティアシリーズ(例えば、TMPT、TMP3、TMP15、TMP2P、TMP3P、PET3、TEICA)；ダイセル・ユーシービー(株)製のEbecrylシリーズ、(例えば、TMPTA、TMPTAN、160、TMPEOTA、OTA480、53、PETIA、2047、40、140、1140、PETAK、DPHA)；SARTOMER社製のCD501、CD9021、CD9052、SR351、SR351HP、SR351LV、SR368、SR368D、SR415、SR444、SR454、SR454HP、SR492、SR499、SR502、SR9008、SR9012、SR9020、SR9020HP、SR9035、CD9051、SR350、SR9009、SE9011、SR295、SR355、SR399、SR399LV、SR494、SR9041等が挙げられる。

【0147】

50

(メタ)アクリレート系オリゴマー(乃至プレポリマー)としては、例えば、グリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸若しくはカルボン酸塩基を持つモノマーとの付加反応によって得られるエポキシ(メタ)アクリレート類; ポリオールとポリイソシアネートとの反応物と水酸基を含有する(メタ)アクリレートとの付加反応によって得られるウレタン(メタ)アクリレート類; ポリオールと多塩基酸から成るポリエステルポリオールと、(メタ)アクリル酸とのエステル化によって得られるポリエステルアクリレート類; ポリブタジエン又は水添ポリブタジエン骨格を有する(メタ)アクリル化合物であるポリブタジエン(メタ)アクリレート等が挙げられる。本発明における必須成分が有する反応性官能基bが重合性不飽和基の場合、中でもウレタン(メタ)アクリレートは、硬化膜に硬度と柔軟性を与える点から、好適に用いられる。

10

## 【0148】

上記エポキシ(メタ)アクリレート類に用いられるグリシジルエーテルとしては、例えば、1,6-ヘキサジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン系エポキシ樹脂、カルドエポキシ樹脂、グリセロールトリグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

また、上記ウレタン(メタ)アクリレート類に用いられるポリオールとしては、例えば、1,6-ヘキサジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンポリオール、ポリエステルジオール等が挙げられる。上記ウレタン(メタ)アクリレート類に用いられるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。上記ウレタン(メタ)アクリレート類に用いられる水酸基を含有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

また、上記ポリエステルアクリレート類に用いられるポリエステルポリオールを形成するためのポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられ、多塩基酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

30

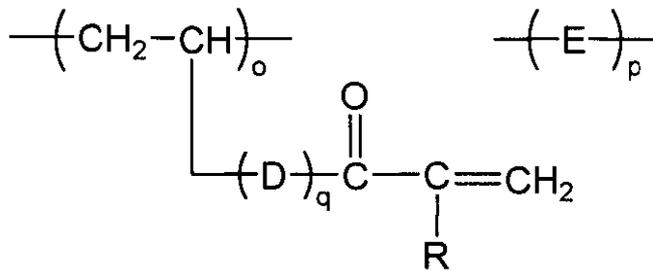
## 【0149】

また、本発明に用いられる化合物(B)としては、分子量が10000未満である下記化学式(5)で表される重合体も用いることができる。

## 【0150】

## 【化6】

## 化学式(5)



10

化学式(5)中、Dは炭素数1~10の連結基を表し、qは0又は1を表す。Rは水素原子又はメチル基を表す。E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。o、pは各重合単位のマール%である。pは0であってもよい。

## 【0151】

化学式(5)中のDは炭素数1~10の連結基を表し、より好ましくは炭素数1~6の連結基であり、特に好ましくは2~4の連結基であり、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよく、O、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していてもよい。

20

## 【0152】

化学式(5)中の連結基Dの好ましい例としては、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-\*\*、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-\*\*、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-\*\*、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-\*\*、\*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-\*\*、\*-CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-\*\*、\*-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-\*\*、\*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-\*\*等が挙げられる。ここで、\*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。

## 【0153】

化学式(5)中、Rは水素原子又はメチル基を表すが、硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

30

## 【0154】

化学式(5)においてoは100マール%、すなわち単独の重合体であってもよい。また、oが100マール%であっても、oマール%で表された(メタ)アクリロイル基を含有する重合単位が2種以上混合して用いられた共重合体であってもよい。oとpの比は、特に制限はなく、硬度や、溶剤への溶解性、光透過性等種々の観点から適宜選択することができる。

## 【0155】

化学式(5)中、Eは任意のビニルモノマーの重合単位を表し、特に制限はなく、硬度や、溶剤への溶解性、光透過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よい。

40

## 【0156】

例えば、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

50

ン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその誘導体等を挙げることができる。

【0157】

また、重量平均分子量が10000未満である、末端や側鎖にエチレン性不飽和結合を有する反応性オリゴマーも用いることができる。当該反応性オリゴマーとしては、骨格成分がポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリ(アクリロニトリル/スチレン)、ポリ((メタ)アクリル酸2-ヒドロキシメチル/(メタ)アクリル酸メチル)、ポリ((メタ)アクリル酸2-ヒドロキシメチル/(メタ)アクリル酸ブチル)、及び、これらの樹脂とシリコーン樹脂との共重合体等が挙げられる。

【0158】

以上の化合物については市販品を用いることができる。重量平均分子量が10000未満であり、且つ、2以上の重合性不飽和基を有するウレタンアクリレートとしては、共栄社化学(株)製 商品名AH-600、AT-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I等が挙げられる。前記ポリマー(A)との組み合わせにおいて好適に用いられるウレタン(メタ)アクリレートとしては、イソホロンジイソシアネートの単量体又は多量体とペンタエリスリトール多官能アクリレートとジペンタエリスリトール多官能アクリレートとを反応して得られるウレタン(メタ)アクリレートが挙げられる。当該ウレタン(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、商品名UV-1700B(日本合成化学工業(株)製)が挙げられる。

【0159】

ウレタン(メタ)アクリレート樹脂は市販品を使用することができ、具体的には、日本合成化学工業(株)製の紫光シリーズ、例えば、UV1700B、UV6300B、UV765B、UV7640B、UV7600B等が挙げられ；根上工業(株)製のアートレジンシリーズ、例えば、アートレジンHDP、アートレジンUN9000H、アートレジンUN3320HA、アートレジンUN3320HB、アートレジンUN3320HC、アートレジンUN3320HS、アートレジンUN901M、アートレジンUN902MS、アートレジンUN903等が挙げられ；新中村化学工業(株)製のUA100H、U4H、U6H、U15HA、UA32P、U6LPA、U324A、U9HAM I等が挙げられ；ダイセル・ユーシービー(株)製のEbecrylシリーズ、例えば、1290、5129、254、264、265、1259、1264、4866、9260、8210、204、205、6602、220、4450等が挙げられ；荒川化学工業(株)製のビームセットシリーズ、例えば、577、577BV、577AK等が挙げられ；三菱レイヨン(株)製のRQシリーズが挙げられ；DIC(株)製のユニディックシリーズ等が挙げられ；DPHA40H(日本化薬(株)製)、CN9006、CN968(SARTOMER社製)等が挙げられる。この中でも、好ましくは、UV1700B(日本合成化学工業(株)製)、DPHA40H(日本化薬(株)製)、アートレジンHDP(根上工業(株)製)、ビームセット577(荒川化学工業(株)製)、U15HA(新中村化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0160】

また、重量平均分子量が10000未満であり、且つ、2以上の重合性不飽和基を有するエポキシアクリレートとしては、昭和高分子(株)製 商品名SPシリーズ(SP-4060、1450等)、VRシリーズ(VR-60、1950；VR-90、1100等)等；日本合成化学工業(株)製 商品名UV-9100B、UV-9170B等；新中村化学工業(株)製 商品名EA-6320/PGMAC、EA-6340/PGMAC等が挙げられる。

【0161】

また、重量平均分子量が10000未満であり、且つ、2以上の重合性不飽和基を有する反応性オリゴマーとしては、東亜合成(株)製 商品名マクロモノマーシリーズAA-6、AS-6、AB-6、AA-714SK等が挙げられる。

【0162】

10

20

30

40

50

ハードコート層のカール性及びクラック性を考慮して、前記化学式(5)と同様の繰り返し単位からなり、分子量が10000以上100000未満のものも、バインダー成分として添加しても良い。

分子量が10000以上100000未満のバインダー成分の例としては、荒川化学工業(株)製のBS371、BS371MLV、DK1、DK2、DK3などが挙げられる。

【0163】

(その他の成分)

ハードコート層硬化性樹脂組成物には、上記成分のほかに、更に溶剤、重合開始剤、帯電防止剤、防眩剤等を適宜添加することもできる。更に、反応性又は非反応性レベリング剤、各種増感剤等の各種添加剤が混合されていても良い。帯電防止剤及び/又は防眩剤を含む場合には、ハードコート層に、更に帯電防止性及び/又は防眩性を付与できる。

10

【0164】

(溶剤)

溶剤は特に限定されず、反応性無機微粒子の分散性や塗布性を考慮して適宜選択して用いることができる。接着性や干渉縞防止の観点からは浸透性溶剤が、また、光学シートの硬度を高める観点から非浸透性溶剤が好ましい。なお、本発明において、浸透とは、基材を溶解又は膨潤させることを意味する。

基材がトリアセチルセルロースフィルム(TACフィルム)の場合には、非浸透性溶剤として、例えば、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、及びtert-ブタノール等が挙げられ、浸透性溶剤としてはメチルエチルケトン等のケトン系や酢酸エチル等のエステル系の溶剤が挙げられる。

20

【0165】

(重合開始剤)

上記ラジカル重合性官能基やカチオン重合性官能基の開始又は促進させるために、必要に応じてラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル及びカチオン重合開始剤等を適宜選択して用いても良い。これらの重合開始剤は、光照射及び/又は加熱により分解されて、ラジカルもしくはカチオンを発生してラジカル重合とカチオン重合を進行させるものである。

30

【0166】

ラジカル重合開始剤は、光照射及び/又は加熱によりラジカル重合を開始させる物質を放出することが可能であれば良い。例えば、光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリアルグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナ錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に具体的には、1,3-ジ(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2,4,5-トリフェニル)イミダゾール、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・ジャパン(株)製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名イルガキュア184、チバ・ジャパン(株)製)、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)-ブタン-1-オン(商品名イルガキュア369、チバ・ジャパン(株)製)、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(商品名イルガキュア784、チバ・ジャパン(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0167】

上記以外にも、市販品が使用でき、具体的には、チバ・ジャパン(株)製のイルガキュア907、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュア127、イルガキュ

50

ア500、イルガキュア754、イルガキュア250、イルガキュア1800、イルガキュア1870、イルガキュアOXE01、DAROCUR TPO、DAROCUR1173、日本シイベルヘグナー(株)製のSpeedcureMBB、SpeedcurePBZ、SpeedcureITX、SpeedcureCTX、SpeedcureEDB、EsacureONE、EsacureKIP150、EsacureKTO46、日本化薬(株)製のKAYACURE DETX-S、KAYACURE CTX、KAYACURE BMS、KAYACURE DMBI等が挙げられる。

【0168】

また、カチオン重合開始剤は、光照射及び/又は加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能であれば良い。カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(6-ベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、さらに具体的には、ベンゾイントシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシフタル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0169】

ラジカル重合開始剤としても、カチオン重合開始剤としても用いられるものとしては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレニウム錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、プロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム等のスルホニウムのクロリド、プロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等の2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0170】

(帯電防止剤)

帯電防止剤の具体例としては、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第1~第3アミノ基等のカチオン性基を有する各種のカチオン性化合物、スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基、ホスホン酸塩基などのアニオン性基を有するアニオン性化合物、アミノ酸系、アミノ硫酸エステル系などの両性化合物、アミノアルコール系、グリセリン系、ポリエチレングリコール系など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等が挙げられ、さらに上記に列記した化合物を高分子量化した化合物が挙げられる。また、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、又は金属キレート部を有し、且つ、電離放射線により重合可能なモノマー又はオリゴマー、或いは電離放射線により重合可能な重合可能な官能基を有する且つ、カップリング剤のような有機金属化合物等の重合性化合物もまた帯電防止剤として使用できる。

40

【0171】

帯電防止剤としては、導電性ポリマーも挙げる事ができる。導電性ポリマーとしては特に限定されず、例えば、芳香族共役系のポリ(パラフェニレン)、複素環式共役系のポリピロール、ポリチオフェン、脂肪族共役系のポリアセチレン、含ヘテロ原子共役系のポリアニリン、混合型共役系のポリ(フェニレンビニレン)、分子中に複数の共役鎖を持つ共役系である複鎖型共役系、前述の共役高分子鎖を飽和高分子にグラフト又はブロック共重した高分子である導電性複合体等を挙げる事ができる。

50

## 【0172】

また、前記帯電防止剤の他の例としては、導電性微粒子が挙げられる。当該導電性微粒子の具体例としては、金属酸化物からなるものを挙げることができる。そのような金属酸化物としては、 $ZnO$ （屈折率1.90、以下、カッコ内の数値は屈折率を表す。）、 $CeO_2$ （1.95）、 $Sb_2O_2$ （1.71）、 $SnO_2$ （1.997）、ITOと略して呼ばれることの多い酸化インジウム錫（1.95）、 $In_2O_3$ （2.00）、 $Al_2O_3$ （1.63）、アンチモンドープ酸化錫（略称；ATO、2.0）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（略称；AZO、2.0）等を挙げることができる。前記導電性微粒子の平均粒径は、 $0.1\text{ nm} \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。かかる範囲内であることにより、前記導電性微粒子をバインダーに分散した際、ヘイズがほとんどなく、全光線透過率が良好な高透明な膜を形成可能な組成物が得られる。

10

## 【0173】

(防眩剤)

防眩剤としては微粒子が挙げられ、微粒子の形状は、真球状、楕円状などのものであってよく、好ましくは真球状のものが挙げられる。また、微粒子は無機系、有機系のものが挙げられるが、好ましくは有機系材料により形成されてなるものが好ましい。微粒子は、防眩性を発揮するものであり、好ましくは光透過性のものがよい。微粒子の具体例としては、プラスチックビーズが挙げられ、より好ましくは、光透過性を有するものが挙げられる。プラスチックビーズの具体例としては、スチレンビーズ（屈折率1.59）、メラミンビーズ（屈折率1.57）、アクリルビーズ（屈折率1.49）、アクリル-スチレンビーズ（屈折率1.54）、ポリカーボネートビーズ、ポリエチレンビーズなどが挙げられる。微粒子の添加量は、樹脂組成物100重量部に対し、2～30重量部、好ましくは10～25重量部程度である。

20

## 【0174】

(レベリング剤)

本発明のハードコート層用硬化性樹脂組成物には、レベリング剤を添加することができ、中でも、フッ素系又はシリコン系等のレベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤を添加したハードコート層用硬化性樹脂組成物は、塗布又は乾燥時に塗膜表面に対して塗工安定性、滑り性、防汚染性、及び耐擦傷性を付与することができる。

レベリング剤の添加量としては、ハードコート層用硬化性樹脂組成物の全固形分に対して0～0.5重量%が好ましく、0～0.2重量%がより好ましく、0.01～0.2重量%がさらに好ましい。

30

## 【0175】

レベリング剤としては、電離放射線硬化基を有しても、有さなくてもよい。

レベリング剤として市販のものを使用することもできる。本発明において使用することができる市販のレベリング剤としては、例えば以下のものが挙げられる。

## 【0176】

電離放射線硬化基を有しない市販のレベリング剤としては、DIC（株）製のメガファックシリーズ（MCF350-5、F472、F476、F445、F444、F443、F178、F470、F475、F479、F477、F482、F486、TF1025、F478、F178K等）；信越化学工業（株）製のX22-3710、X22-162C、X22-3701E、X22160AS、X22170DX、X224015、X22176DX、X22-176F、X224272、KF8001、X22-2000等；チッソ（株）製のFM4421、FM0425、FMDA26、FS1265等；東レ・ダウコーニング（株）製のBY16-750、BY16880、BY16848、SF8427、SF8421、SH3746、SH8400、SF3771、SH3749、SH3748、SH8410等；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（TSF4460、TSF4440、TSF4445、TSF4450、TSF4446、TSF4453、TSF4452、TSF4730、TSF4770等）、FGF502、SILWETシリーズ（SILWETL77、SIL

40

50

WETL2780、SILWETL7608、SILWETL7001、SILWETL7002、SILWETL7087、SILWETL7200、SILWETL7210、SILWETL7220、SILWETL7230、SILWETL7500、SILWETL7510、SILWETL7600、SILWETL7602、SILWETL7604、SILWETL7604、SILWETL7605、SILWETL7607、SILWETL7622、SILWETL7644、SILWETL7650、SILWETL7657、SILWETL8500、SILWETL8600、SILWETL8610、SILWETL8620、SILWETL720)等を挙げることができる。

また(株)ネオス製のフタ ジェントシリーズ(FTX218、250、245M、209F、222F、245F、208G、218G、240G、206D、240D等)やKBシリーズ等、ビックケミー・ジャパン(株)製のBYK333、300等、共栄社化学(株)製のKL600等も挙げられる。

#### 【0177】

電離放射線硬化基を有するものとして、信越化学工業(株)製のX22-163A、X22-173DX、X22-163C、KF101、X22164A、X24-8201、X22174DX、X22164C、X222426、X222445、X222457、X222459、X22245、X221602、X221603、X22164E、X22164B、X22164C、X22164D、TM0701等；チッソ(株)製のサイラプレーンシリーズ(FM0725、FM0721、FM7725、FM7721、FM7726、FM7727等)；東レ・ダウコーニング(株)製のSF8411、SF8413、BY16-152D、BY16-152、BY16-152C、8388A等；新中村化学工業(株)製のSUA1900L10、SUA1900L6等；ダイセル・サイテック(株)製のEbecryl1360、Ebecryl350、KRM7039、KRM7734等；エポニック デグサ ジャパン(株)製のTEGO Rad2100、2200N、2500、2600、2700等；出光興産(株)製のAF100；三菱化学(株)製のH512X、H513X、H514X等；ダイキン工業(株)製のオプツールDAC；日本合成社製のUT3971、UT4315、UT4313；DIC(株)製のデイフェンサシリーズ(TF3001、TF3000、TF3004、TF3028、TF3027、TF3026、TF3025等)、RSシリーズ(RS71、RS101、RS102、RS103、RS104、RS105等)；ビックケミー・ジャパン(株)製のBYK3500；共栄社化学(株)製のライトプロコートAFC3000；信越シリコン社製のKNS5300；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UVHC1105、UVHC8550；日本ペイント(株)製のACS-1122、リペルコートシリーズ等を挙げることができる。

#### 【0178】

##### 3. その他の層

光学シートは、上記したように基材、及びハードコート層より基本的には構成されてなる。しかしながら、光学シートとしての機能又は用途を加味して、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記ハードコート層の基材側、又は基材とは反対側の面に、更に下記のような一又は二以上の層を設けてもよい。

#### 【0179】

また、前記ハードコート層の基材とは反対側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場合、前記ハードコート層の微細突起が隣接する当該その他の層に対するアンカー効果を生じ、ハードコート層の界面に微細突起がない場合に比べてハードコート層と隣接する層の密着性が向上する。

#### 【0180】

前記ハードコート層の基材とは反対側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場合には、前記微細突起を消失させないように設ける必要がある。厚さは、積層条件により異なるので、適宜調節すればよく、前記他の層の効果を発現するに必要な最小厚さ、例えば、10~200nmに抑えることが好ましい。なお、前述のアンカー効果によ

10

20

30

40

50

る接着性の向上を目的とする場合はこの限りではない。

(帯電防止層)

帯電防止層は、帯電防止剤と硬化性樹脂を含む帯電防止層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、ハードコート層の基材側又は基材とは反対側の面に設けることができる。帯電防止層の厚さは、30nm～3μm程度であることが好ましい。

【0181】

帯電防止剤としては、上記ハードコート層の帯電防止剤で挙げたものと同様のものを用いることができる。

【0182】

帯電防止層用硬化性樹脂組成物に含まれる硬化性樹脂としては、公知のものを適宜選択して、1種又は2種以上用いることができる。

10

【0183】

(防汚層)

本発明の好ましい態様によれば、光学シート最表面の汚れ防止を目的として、光学シートの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。防汚層は、光学シートに対して防汚性と耐擦傷性のさらなる改善を図ることが可能となる。防汚層は、防汚剤と硬化性樹脂組成物を含む防汚層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなる。

【0184】

防汚層用硬化性樹脂組成物に含まれる防汚剤や硬化性樹脂は、公知の防汚剤及び硬化性樹脂から適宜選択して1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0185】

(低屈折率層)

低屈折率層は、当該層の基材側に隣接する層よりも屈折率が低い層であり、低屈折率層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなる。当該低屈折率層用硬化性樹脂組成物には、前記隣接する層よりも屈折率が低くなるように、適宜公知の低屈折率硬化性樹脂や微粒子を用いることができる。

【0186】

(第2のハードコート層)

カールを防止し、光学シートの硬度を更に向上させる点から、前記ハードコート層の基材側に表面が平滑な第2のハードコート層を設けても良い。

30

第2のハードコート層は前記ハードコート層と同様のものを用いることができ、当該二つのハードコート層の組成は同一であっても良く、異なっても良い。なお、この場合にはハードコート層の微細突起は第2のハードコート層の密着性を上げることにより、第2のハードコート層のハードコート性をより強く引き出す効果を奏している。

【0187】

II. 光学シートの製造方法

本発明に係る光学シートの製造方法は、平均1次粒径1～100nmの略球状のシリカ微粒子3～20個が無機の化学結合により結合し表面に反応性官能基aを有する反応性異形シリカ微粒子、及び反応性官能基bを有するバインダー成分を含み、且つ、前記反応性官能基a及びbは、それぞれ、同種及び異種の反応性官能基間で架橋反応性を有するハードコート層用硬化性樹脂組成物を用意する工程、

40

前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を基材の一面側に塗布し、塗膜とする工程、及び、

前記塗膜において、前記反応性異形シリカ微粒子の長軸が前記仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に前記塗膜を光照射により硬化させ、ハードコート層を形成し、且つ、当該ハードコート層の基材とは反対側の界面に、ハードコート層と平行な仮想平面とのなす角が鋭角となる微細突起を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0188】

前記ハードコート層及び微細突起を形成する工程において、前記反応性異形シリカ微粒

50

子の長軸が前記仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に前記塗膜を光照射により硬化させることにより、ハードコート層の基材とは反対側の界面に前記微細突起が形成されやすくなり、耐擦傷性及び硬度に優れた光学シートを容易に製造することが可能となる。

**【0189】**

本発明に係る光学シートの製造方法において、ハードコート層用硬化性樹脂組成物は、上述したハードコート層用硬化性樹脂組成物において、反応性シリカ微粒子として、上述した反応性異形シリカ微粒子を含む組成物を用いればよい。

**【0190】**

ハードコート層用硬化性樹脂組成物は、通常、溶剤に反応性異形シリカ微粒子やバインダー成分の他、重合開始剤等を一般的な調製法に従って、混合し分散処理することにより調製される。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。バインダー成分が流動性を有する場合には、溶剤を用いなくともハードコート層用硬化性樹脂組成物を基材に塗布することができるため、適宜、必要に応じて溶剤を用いればよい。

10

**【0191】**

塗布方法は、基材表面にハードコート層用硬化性樹脂組成物を均一に塗布することができる方法であれば特に限定されるものではなく、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、パーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ピードコーター法等の各種方法を用いることができる。

20

また、基材上へのハードコート層用硬化性樹脂組成物の塗工量としては、得られる光学シートが要求される性能により異なるものであるが、乾燥後の膜厚が3～25 $\mu\text{m}$ になるように適宜調節すればよく、塗工量が3 $\text{g}/\text{m}^2$ ～30 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内、特に5 $\text{g}/\text{m}^2$ ～25 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内であることが好ましい。

**【0192】**

前記ハードコート層を形成する工程において、反応性異形シリカ微粒子の長軸が前記仮想平面の平面方向に配向することを抑制する方法としては、ハードコート層用硬化性樹脂組成物中では均一に分散している反応性異形シリカ微粒子が回転できなくなる塗膜層の固さに達する時間を制御することによって行うことが好ましく、例えば、溶剤選定や乾燥温度設定、溶剤を揮発させるために送風を行うことにより溶剤の揮発性を制御したり、硬化のための光照射の経時強度分布を制御し、異形シリカ微粒子が仮想平面に平行に配向する前に硬化させる方法が挙げられる。この他、ポリマー系のアクリレート等の粘度の高いバインダー成分を用いることにより、異形シリカ微粒子が塗膜内で仮想平面に平行に配向することや、塗膜の基材側に密集することを抑制し、前記微細突起を形成しやすくなる。

30

**【0193】**

乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥又は加熱乾燥、更にはこれらの乾燥を組み合わせる方法等が挙げられる。また、常圧で乾燥させる場合は、30～110 で乾燥させることが好ましい。例えば、ハードコート層用硬化性樹脂組成物の溶剤としてメチルイソブチルケトンを用いる場合は、通常室温～80、好ましくは40～70の範囲内の温度で、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。

40

**【0194】**

次に、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布、必要に応じて乾燥させた塗膜に対し、当該硬化性樹脂組成物に含まれる反応性異形シリカ微粒子、及びバインダー成分の反応性官能基に応じて、光照射して塗膜を硬化させることにより、ハードコート層用硬化性樹脂組成物の硬化物からなり、基材とは反対側の界面に前記微細突起を有するハードコート層が形成される。

**【0195】**

微細突起の大きさは、山谷間が5～200 $\text{nm}$ であることが好ましく、10～100 $\text{nm}$ であることがより好ましい。

**【0196】**

50

光照射には、主に、紫外線、可視光、電子線、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、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/cm<sup>2</sup>程度である。

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。

#### 【0197】

(その他の層の形成)

基材上にその他の層を形成する場合は、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布する前に、その他の層の硬化性樹脂組成物を塗布し、乾燥させ、光照射及び/又は加熱してその他の層を形成し、その後、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布し、反応性異形シリカ微粒子の長軸が仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に、塗膜に光照射して硬化させハードコート層及び微細突起を形成すればよい。

ハードコート層上にその他の層を形成する場合は、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布し、反応性異形シリカ微粒子の長軸が仮想平面の平面方向に配向することを抑制しながら、又は抑制した後に、塗膜を光照射して硬化させハードコート層及び微細突起を形成した後に、その他の層の硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させ、光照射してその他の層を設ければよい。

#### 【実施例】

#### 【0198】

以下、実施例を挙げて、本発明を更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。

#### 【0199】

反応性異形シリカ微粒子(1)として、平均1次粒径20nmのシリカ微粒子が平均3.5個無機の化学結合により結合した長軸の長さ60nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性異形シリカ微粒子を用いた。

反応性異形シリカ微粒子(2)として、平均1次粒径5nmのシリカ微粒子が平均3個無機の化学結合により結合した長軸の長さ15nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性異形シリカ微粒子を用いた。

反応性異形シリカ微粒子(3)として、平均1次粒径20nmのシリカ微粒子が平均5個無機の化学結合により結合した長軸の長さ90nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性異形シリカ微粒子を用いた。

反応性異形シリカ微粒子(4)として、平均1次粒径45nmのシリカ微粒子が平均5個無機の化学結合により結合した長軸の長さ180nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性異形シリカ微粒子を用いた。

#### 【0200】

反応性異形シリカ微粒子(5)として、平均1次粒径200nmのシリカ微粒子が平均5個無機の化学結合により結合した長軸の長さ900nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性異形シリカ微粒子を用いた。

反応性官能基を持たない異形シリカ微粒子(1)として、平均1次粒径20nmのシリカ微粒子が平均3.5個無機の化学結合により結合した長軸の長さ60nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤の異形シリカ微粒子を用いた。

球状反応性シリカ微粒子(1)として、平均1次粒径20nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性シリカ微粒子を用いた。

球状反応性シリカ微粒子(2)として、平均1次粒径80nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤、反応性官能基aはメタクリレート基の反応性シリカ微粒子を用いた。

球状シリカ微粒子(1)として、平均1次粒径200nm、固形分40%、分散媒MIBK溶剤の反応性シリカ微粒子を用いた。

#### 【0201】

バインダー成分(1)として、日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)を用いた。

バインダー成分(2)として、日本化薬(株)製、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)を用いた。

バインダー成分(3)として、荒川化学工業(株)製、ビームセットDK1(反応性官能基bはアクリレート基、30官能以上、重量平均分子量20000、固形分75重量%、MKBK溶剤)を用いた。

【0202】

重合開始剤として、チバ・ジャパン(株)製、イルガキュア184を用いた。

レベリング剤(1)として、DIC(株)製、メガファックMCF350-5を用いた

10

レベリング剤(2)として、DIC(株)製、RS71を用いた。

基材として、TACフィルム(厚み40 $\mu$ m、トリアセチルセルロース樹脂フィルム、商品名:KC4UY、コニカ(株)製)を用いた。

各化合物の略語はそれぞれ、以下の通りである。

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA:ペンタエリスリトールトリアクリレート

MIBK:メチルイソブチルケトン

TAC:トリアセチルセルロース

【0203】

20

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物の調製)

下記に示す組成の成分を配合して硬化性樹脂組成物1~19をそれぞれ、調製した。硬化性樹脂組成物1~19について、反応性異形シリカ微粒子を含むものについては、異形シリカ微粒子を構成しているシリカ微粒子の平均1次粒径、及び平均連結数を、異形シリカ微粒子以外の球状のシリカ微粒子を含むものについては、当該球状のシリカ微粒子の平均1次粒径を表1に示す。また、硬化性樹脂組成物1~19について、各粒子の反応性官能基aの有無、微粒子の硬化性樹脂組成物の全固形分に対する割合、バインダー成分の種類を表1に示す。

【0204】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物1)

30

反応性異形シリカ微粒子(1):150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1):40重量部

イルガキュア184:4重量部

メガファックMCF350-5:0.2重量部(固形分)

MIBK:54重量部

【0205】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物2)

反応性異形シリカ微粒子(1):150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1):40重量部

イルガキュア184:4重量部

メガファックMCF350-5:0.05重量部(固形分)

MIBK:54重量部

40

【0206】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物3)

反応性異形シリカ微粒子(1):150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1):40重量部

イルガキュア184:4重量部

メガファックMCF350-5:0.01重量部(固形分)

MIBK:54重量部

【0207】

50

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物4)

反応性異形シリカ微粒子(1): 150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1): 40重量部

イルガキュア184: 4重量部

メガファックMCF350-5: 0.5重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

【0208】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物5)

反応性異形シリカ微粒子(1): 150重量部(固形分65重量部)

バインダー成分(1): 35重量部

イルガキュア184: 4重量部

メガファックMCF350-5: 0.2重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

10

【0209】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物6)

反応性異形シリカ微粒子(1): 100重量部(固形分40重量部)

バインダー成分(1): 60重量部

イルガキュア184: 4重量部

メガファックMCF350-5: 0.2重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

20

【0210】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物7)

反応性異形シリカ微粒子(2): 150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1): 40重量部

イルガキュア184: 4重量部

メガファックMCF350-5: 0.2重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

【0211】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物8)

反応性異形シリカ微粒子(1): 150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(2): 40重量部

イルガキュア184: 4重量部

メガファックMCF350-5: 0.2重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

30

【0212】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物9)

反応性異形シリカ微粒子(1): 150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1): 20重量部

バインダー成分(3): 20重量部

イルガキュア184: 4重量部

メガファックMCF350-5: 0.2重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

40

【0213】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物10)

反応性異形シリカ微粒子(1): 75重量部(固形分30重量部)

バインダー成分(1): 70重量部

イルガキュア184: 4重量部

RS71: 0.4重量部(固形分)

MIBK: 54重量部

【0214】

50

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 1 )

反応性異形シリカ微粒子 ( 3 ) : 1 5 0 重量部 ( 固形分 6 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 4 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 0 . 2 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

【 0 2 1 5 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 2 )

反応性異形シリカ微粒子 ( 4 ) : 1 5 0 重量部 ( 固形分 6 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 4 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 0 . 2 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

10

【 0 2 1 6 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 3 )

反応性異形シリカ微粒子 ( 1 ) : 2 5 重量部 ( 固形分 1 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 9 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 0 . 2 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

20

【 0 2 1 7 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 4 )

反応性異形シリカ微粒子 ( 1 ) : 2 5 重量部 ( 固形分 1 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 9 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 5 . 0 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

【 0 2 1 8 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 5 )

異形シリカ微粒子 ( 1 ) : 1 5 0 重量部 ( 固形分 6 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 4 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 0 . 2 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

30

【 0 2 1 9 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 6 )

反応性異形シリカ微粒子 ( 5 ) : 1 0 0 重量部 ( 固形分 4 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 4 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 0 . 2 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

40

【 0 2 2 0 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 7 )

球状反応性シリカ微粒子 ( 1 ) : 2 5 重量部 ( 固形分 1 0 重量部 )

バインダー成分 ( 1 ) : 4 0 重量部

イルガキュア 1 8 4 : 4 重量部

メガファック M C F 3 5 0 - 5 : 0 . 2 重量部 ( 固形分 )

M I B K : 5 4 重量部

【 0 2 2 1 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 8 )

50

球状反応性シリカ微粒子(2) : 25重量部(固形分10重量部)

バインダー成分(1) : 40重量部

イルガキュア184 : 4重量部

メガファックMCF350-5 : 0.2重量部(固形分)

MIBK : 54重量部

【0222】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物19)

球状シリカ微粒子(1) : 150重量部(固形分60重量部)

バインダー成分(1) : 40重量部

イルガキュア184 : 4重量部

メガファックMCF350-5 : 0.2重量部(固形分)

MIBK : 54重量部

【0223】

【表 1】

	硬化性樹脂組成物	微粒子				反応性官能基 <sup>a</sup>	組成物の全固形分に対する微粒子の割合(重量%)	バインダー成分	レタリング剤(重量部)
		種類	平均1次粒径(nm)	平均連結数(個)	平均1次粒径(nm)				
実施例1	樹脂1	異形	20	3.5	有り	57.6	DPHA	MCF350(0.2)	
実施例2	樹脂2	異形	20	3.5	有り	57.7	DPHA	MCF350(0.05)	
実施例3	樹脂3	異形	20	3.5	有り	57.7	DPHA	MCF350(0.01)	
実施例4	樹脂4	異形	20	3.5	有り	57.4	DPHA	MCF350(0.5)	
実施例5	樹脂5	異形	20	3.5	有り	62.4	DPHA	MCF350(0.2)	
実施例6	樹脂6	異形	20	3.5	有り	38.4	DPHA	MCF350(0.2)	
実施例7	樹脂7	異形	5	3	有り	57.6	DPHA	MCF350(0.2)	
実施例8	樹脂8	異形	20	3.5	有り	57.6	PETA	MCF350(0.2)	
実施例9	樹脂9	異形	20	3.5	有り	57.6	DK1/DPHA(1/1)	MCF350(0.2)	
実施例10	樹脂10	異形	20	3.5	有り	28.7	DPHA	RS71(0.4)	
実施例11	樹脂11	異形	20	5	有り	57.6	DPHA	MCF350(0.2)	
実施例12	樹脂12	異形	45	5	有り	57.6	DPHA	MCF350(0.2)	
比較例1	樹脂13	異形	20	3.5	有り	9.6	DPHA	MCF350(0.2)	
比較例2	樹脂14	異形	20	3.5	有り	9.6	DPHA	MCF350(5.0)	
比較例3	樹脂15	異形	20	3.5	無し	57.6	DPHA	MCF350(0.2)	
比較例4	樹脂16	異形	200	5	有り	38.4	DPHA	MCF350(0.2)	
比較例5	樹脂17	球状	20	1	有り	9.6	DPHA	MCF350(0.2)	
比較例6	樹脂18	球状	80	1	有り	9.6	DPHA	MCF350(0.2)	
比較例7	樹脂19	球状	200	1	無し	57.6	DPHA	MCF350(0.2)	

10

20

30

40

## 【0224】

実施例1：光学シートの作製

TACフィルムの片面に、上記ハードコート層用硬化性樹脂組成物1を塗布し、温度70の熱オープン中で60秒間乾燥し、塗膜中の溶剤を蒸発させ、紫外線を積算光量が200mJ/cm<sup>2</sup>になるように照射して塗膜を硬化させることにより、膜厚15μm、突出高さ10nmのハードコート層を形成し、実施例1の光学シートを作製した。

## 【0225】

(実施例2～12)

実施例1において、ハードコート層用硬化性樹脂組成物1を表1に示す組成物に代えた

50

以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 12 の光学シートをそれぞれ作製した。

【0226】

(比較例 1 ~ 2)

実施例 1 において、ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 を表 1 に示す組成物に代え、温度 40 の熱オープン中で 180 秒間乾燥させた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 ~ 2 の光学シートをそれぞれ作製した。

【0227】

(比較例 3 ~ 7)

実施例 1 において、ハードコート層用硬化性樹脂組成物 1 を表 1 に示す組成物に代えた以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 ~ 7 の光学シートをそれぞれ作製した。

10

【0228】

(光学シートの評価)

作製した実施例 1 ~ 12、及び比較例 1 ~ 7 の光学シートについて、以下の様に、微細突起が仮想平面となす角度のうち最も小さい角度、仮想平面の平面方向の長さ 500 nm あたりのなす角度が鋭角である微細突起の数、鉛筆硬度、耐擦傷性、及びヘイズを評価した。その結果を表 2 に示す。なお、微細突起が仮想平面となす角度及び仮想平面の平面方向の長さ 500 nm あたりの微細突起の数は SEM 写真を用いて判定した。実施例 1 の光学シートのハードコート層の TAC フィルムとは反対側の界面側の SEM 写真、及びその一部を拡大した写真をそれぞれ、図 4、図 5 に示す。

【0229】

(評価：鉛筆硬度)

鉛筆硬度試験；鉛筆引っ掻き試験の硬度は、作製した光学シートを温度 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 K 5600 - 5 - 4 (1999) に規定する鉛筆硬度試験 (4.9 N 荷重) を行い、傷がつかない最も高い鉛筆硬度を評価した。

20

【0230】

(評価：耐擦傷性)

作製した光学シートを #0000 のスチールルールを用い、荷重 4.9 N/cm<sup>2</sup> をかけながら、速度 100 mm/sec で 10 往復した時の傷の有無を目視により確認した。評価基準は以下の通りとした。

：全く傷が認められないもの

x：傷が認められるもの

30

【0231】

(評価：ヘイズ)

作製した光学シートのヘイズ値 (%) 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 - 7136 に従って測定した。

：1.0% 以下

x：1.0% より大きい

【0232】

【表 2】

	硬化性樹脂組成物	微細突起の 最小角度 (度)	角度が鋭角である 微細突起の 500nmあたりの数	鉛筆硬度	耐擦傷性	ヘイズ
実施例1	樹脂1	60	5	6H	○	○
実施例2	樹脂2	45	6	6H	○	○
実施例3	樹脂3	40	7	6H	○	○
実施例4	樹脂4	80	3	6H	○	○
実施例5	樹脂5	50	6	6H	○	○
実施例6	樹脂6	70	4	6H	○	○
実施例7	樹脂7	80	3	6H	○	○
実施例8	樹脂8	70	4	6H	○	○
実施例9	樹脂9	60	5	6H	○	○
実施例10	樹脂10	60	5	6H	○	○
実施例11	樹脂11	45	6	6H	○	○
実施例12	樹脂12	40	7	6H	○	○
比較例1	樹脂13	110	0	4H	×	○
比較例2	樹脂14	170	0	4H	×	○
比較例3	樹脂15	60	5	3H	×	○
比較例4	樹脂16	80	1	5H	×	×
比較例5	樹脂17	175	0	4H	×	○
比較例6	樹脂18	170	0	4H	×	○
比較例7	樹脂19	150	0	3H	×	×

10

20

30

## 【0233】

表2より、実施例1～12の光学シートは、鉛筆硬度、耐擦傷性及びヘイズに優れるものであった。

## 【0234】

しかし、突起の仮想平面とのなす最小角度が110°、170°と大きい比較例1, 2では、微細突起による効果が不十分となり鉛筆硬度及び耐擦傷性が低かった。

異形シリカ微粒子を用いても反応性官能基を有しない比較例3では、鉛筆硬度が3Hと低く、また、反応性官能基を有しないため架橋が不十分となり異形シリカ微粒子の欠落が多く、耐擦傷性の評価も悪かった。

40

異形シリカ微粒子を構成しているシリカ微粒子の平均1次粒径が大きい比較例4では、鉛筆硬度は5Hと良い評価が得られたが、平均1次粒径が大きいために光透過性が低下し、ヘイズの評価が悪かった。

球状の反応性シリカ微粒子を用いた比較例5, 6、及び球状の反応性官能基を有しないシリカ微粒子を用いた比較例7では、突起の仮想平面とのなす角度が鋭角を超え、鉛筆硬度及び耐擦傷性の評価が低くなった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0235】

50

【図1】図1は、本発明に係る光学シートの層構成の一例を模式的に示した断面図である。

【図2】図2は、本発明に係る光学シートのハードコート層の基材とは反対側の界面及びその近傍とシリカ微粒子の分布の一例を模式的に示した断面図である

【図3】図3は、図2における仮想平面と微細突起のなす角を模式的に示した断面図である。

【図4】図4は、実施例1の光学シートの断面のハードコート層の基材と反対側界面のSEM写真である。

【図5】図5は、図4の写真の一部を拡大した写真である。

【符号の説明】

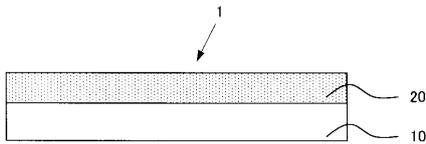
【0236】

- 1 光学シート
- 10 基材
- 20 ハードコート層
- 30 ハードコート層の基材とは反対側の界面
- 40 架橋したシリカ微粒子
- 41 架橋した異形シリカ微粒子
- 50 微細突起
- 60 仮想平面
- 70 微細突起と仮想平面のなす角

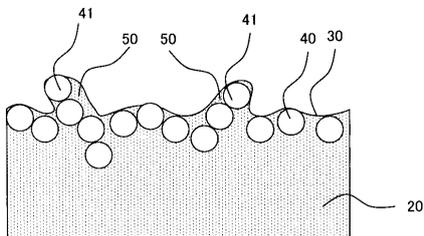
10

20

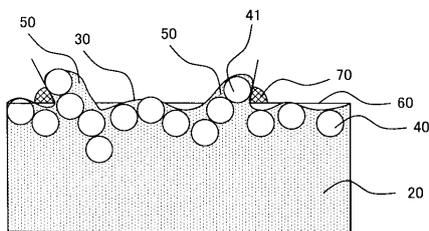
【図1】



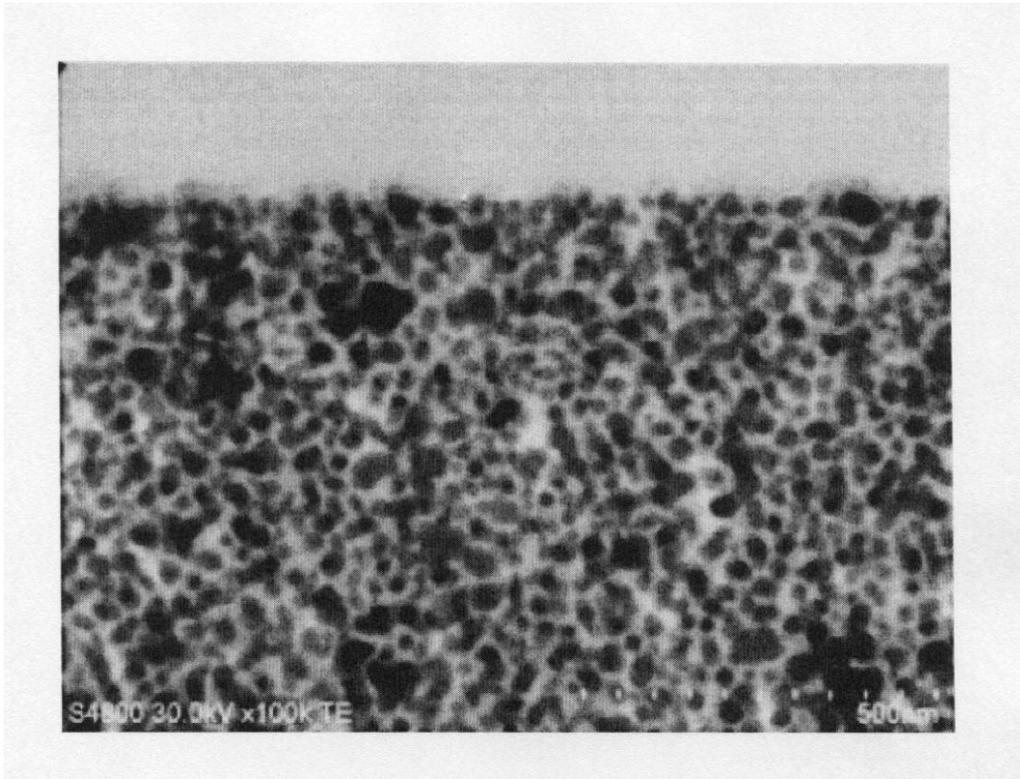
【図2】



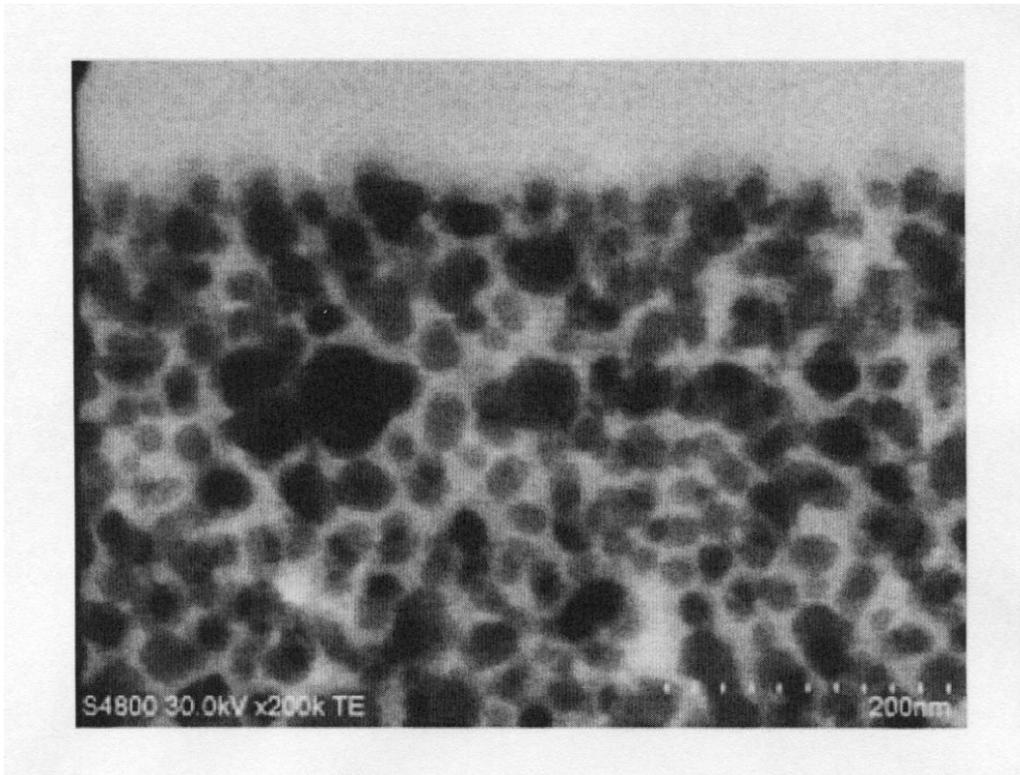
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 田崎 啓子  
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
- (72)発明者 黒田 剛志  
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
- (72)発明者 嶋野 絵美  
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
- (72)発明者 山本 佳奈  
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

Fターム(参考) 2K009 AA15 CC09

4F100 AA01B AA20B AJ06 AK01A AK01B AK25 AL05B AT00A BA02 BA07  
CB00B DD07B DE01B DE04B EH46B GB41 JA20B JB12B JB14B JK09  
JK12 JK12B JK14B JN01A YY00B