

(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2007-254650

(P2007-254650A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
<b>C08J 7/04 (2006.01)</b>	C08J	7/04	L	2H049
<b>G02B 1/10 (2006.01)</b>	G02B	1/10	Z	2H091
<b>G02B 5/30 (2006.01)</b>	G02B	5/30		2K009
<b>G02B 1/11 (2006.01)</b>	G02B	1/10	A	4F006
<b>B32B 27/16 (2006.01)</b>	B32B	27/16		4F100
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L				(全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-82865 (P2006-82865)

(22) 出願日 平成18年3月24日 (2006.3.24)

(71) 出願人 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 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化膜、反射防止フィルム、それらを用いた偏光板及び画像表示装置

## (57) 【要約】

【課題】十分な膜硬度を有するとともにフィルムのカールが抑制され、かつフィルムの脆性が良好な硬化膜、該硬化膜を用いた反射防止フィルムを提供すること、また、適切な手段により反射防止処理がされている、物理的強度に優れ、安価で、生産性に優れた、硬化膜、反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置を提供すること、を目的とする。

【解決手段】以下の(A)、(B)を含有する塗布組成物を透明支持体上に塗布・硬化して、ハードコート層を形成することを特徴とする硬化膜。

(A) 多分岐ポリマー(HB)の分岐枝末端に存在する反応性基(a)の10モル%~90モル%に光硬化性反応基及び/または熱硬化性反応基が結合された硬化性多分岐ポリマー(RHB)

(B) 硬化剤及び硬化促進剤のうち少なくとも一種

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の(A)、(B)を含有する塗布組成物を透明支持体上に塗布・硬化して、ハードコート層を形成することを特徴とする硬化膜。

(A) 多分岐ポリマー(HB)の分岐枝末端に存在する反応性基(a)の10モル%~90モル%に光硬化性反応基及び/または熱硬化性反応基が結合された硬化性多分岐ポリマー(RHB)

(B) 硬化剤及び硬化促進剤のうち少なくとも一種

## 【請求項 2】

多分岐ポリマー(HB)が、2つ以上の分岐鎖延長単位に結合している多価の基核を中心としてなり、その基核は、連結基を形成するための反応性基(a)を少なくとも2つ以上有する化合物であり、且つ該分岐鎖延長単位が、該反応性基(a)と化学結合して連結基を形成する反応性基(b)を1つと、反応性基(a)を少なくとも2つ以上有する分岐鎖延長化合物と、該基核との化学結合によって形成されたものである請求項1に記載の硬化膜。

10

## 【請求項 3】

分岐鎖延長単位が、脂環式環、アリール環から選ばれる少なくとも1つの環構造及びアルキレン鎖構造を含有する請求項2に記載の硬化膜。

## 【請求項 4】

硬化性多分岐ポリマー(RHB)の硬化性反応基が、ラジカル重合性基及びカチオン重合性基、並びに加水分解性基置換のシリル基から選ばれる少なくとも1種の重合性基を含有する請求項1~3のいずれか一項に記載の硬化膜。

20

## 【請求項 5】

硬化膜が、硬化性多分岐ポリマー(RHB)の硬化性反応基と共重合可能な重合性化合物を含む硬化性組成物を塗布し硬化して形成された硬化膜であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の硬化膜。

## 【請求項 6】

硬化膜が、硬化性多分岐ポリマー(RHB)の残存している反応性基(a)と共重合可能な重合性化合物、及び重合開始剤を含有する硬化性組成物を塗布し硬化して形成された硬化膜である請求項1~5のいずれかに記載の硬化膜。

30

## 【請求項 7】

反応性基(a)がヒドロキシル基であることを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の硬化膜。

## 【請求項 8】

前記ハードコート層中に少なくとも1種の平均粒子径0.5~10 $\mu$ mの透光性樹脂微粒子が含有されていることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の硬化膜。

## 【請求項 9】

前記ハードコート層を形成した後、更に該ハードコート層と屈折率の異なる1層以上の光学機能層を積層することを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載の硬化膜。

## 【請求項 10】

光学機能層の最上層が、他の光学機能層よりも屈折率の低い低屈折率層であることを特徴とする、請求項1~9のいずれか一項に記載の硬化膜。

40

## 【請求項 11】

上記低屈折率層が、上記低屈折率層の膜厚の30~100%の大きさの平均粒径を有し、屈折率が1.17~1.37である中空構造の無機微粒子を少なくとも1種含有する請求項10に記載の硬化膜。

## 【請求項 12】

請求項1~11のいずれか一項に記載の硬化膜が反射防止機能を持つことを特徴とする反射防止フィルム。

## 【請求項 13】

50

請求項 1 ~ 1 1 に記載の硬化膜、又は請求項 1 2 に記載の反射防止フィルムを、偏光膜の保護フィルムの少なくとも一方に設けたことを特徴とする偏光板。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 1 に記載の硬化膜、又は請求項 1 2 に記載の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルム的一方に設け、光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムの他方に設けたことを特徴とする偏光板。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 1 に記載の硬化膜、又は請求項 1 2 に記載の反射防止フィルム、又は、請求項 1 3 もしくは請求項 1 4 に記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

10

【請求項 1 6】

画像表示装置が、TN、STN、IPS、VA及びOCBの何れかのモードの透過型、反射型又は半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化膜、反射防止膜、及び反射防止膜が偏光膜の保護フィルム上に設けられた偏光板、並びにこれら反射防止膜又は偏光板が画像表示面に配置された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、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設けられている。画像表示装置においては、表示装置表面の、外光の反射によるコントラストの低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する反射防止膜(反射防止フィルム)が表示装置の最表面に配置されることが一般的になっている。また眼鏡やカメラのレンズにも反射防止フィルムが設けられている。

【0003】

30

反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、可視域でなるべく広い波長領域での光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法やスパッタ法により形成されている。然しながら、金属酸化物の透明薄膜は、蒸着法やスパッタ法による製膜方法は、生産性が低く大量生産に適していない。

【0004】

そこで、蒸着法に代えて塗布法により反射防止フィルムを形成する方法が提案されている。塗布法で連続的に反射防止フィルムを作成することにより、生産性高く反射防止フィルムが生産されている。

40

【0005】

反射防止フィルムは表示装置の最表面に配置されるため、反射防止フィルムを構成する硬化膜に高い膜硬度及び耐擦傷性を付与することが求められている。膜硬度を向上させるためには硬化膜の膜厚を厚くすることが有用だが、膜厚の増加に伴い硬化膜のカールが増大し、形成したフィルムのハンドリングが悪化する問題がある。更に、膜硬度の増加に伴いフィルムの脆性が悪化し、ハンドリング等でフィルムが折り曲げられた際にクラック発生等の問題が発生する。

一方、カールの発生が抑えられ、かつ良好な膜硬度を付与可能な硬化膜として、ビニル基含有 dendrimer を含有する硬化性樹脂組成物を用いた硬化膜が開示されている(特許文献 1 及び特許文献 2 等)。しかしながら、特許文献 1 及び 2 によっても、カールと脆性

50

を両立させ、生産性に優れた反射防止フィルムは得られていない。

【特許文献1】特開2005-76005号公報

【特許文献2】特開2006-10829号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、十分な膜硬度を有するとともにフィルムのカールが抑制され、かつフィルムの脆性が良好な硬化膜、該硬化膜を用いた反射防止フィルムを提供することである。

また、他の本発明の目的は、適切な手段により反射防止処理がされている、物理的強度に優れ、安価で、生産性に優れた、硬化膜、反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の通りである。

(1) 以下の(A)、(B)を含有する塗布組成物を透明支持体上に塗布・硬化して、ハードコート層を形成することを特徴とする硬化膜。

(A) 多分岐ポリマー(HB)の分岐枝末端に存在する反応性基(a)の10モル%~90モル%に光硬化性反応基及び/または熱硬化性反応基が結合された硬化性多分岐ポリマー(RHB)

20

(B) 硬化剤及び硬化促進剤のうち少なくとも一種

(2) 多分岐ポリマー(HB)が、2つ以上の分岐鎖延長単位に結合している多価の基核を中心としてなり、その基核は、連結基を形成するための反応性基(a)を少なくとも2つ以上有する化合物であり、且つ該分岐鎖延長単位が、該反応性基(a)と化学結合して連結基を形成する反応性基(b)を1つと、反応性基(a)を少なくとも2つ以上有する分岐鎖延長化合物と、該基核との化学結合によって形成されたものである項1に記載の硬化膜。

(3) 分岐鎖延長単位が、脂環式環、アリール環から選ばれる少なくとも1つの環構造及びアルキレン鎖構造を含有する項2に記載の硬化膜。

(4) 硬化性多分岐ポリマー(RHB)の硬化性反応基が、ラジカル重合性基及びカチオン重合性基、並びに加水分解性基置換のシリル基から選ばれる少なくとも1種の重合性基を含有する項1~3のいずれか一項に記載の硬化膜。

30

(5) 硬化膜が、硬化性多分岐ポリマー(RHB)の硬化性反応基と共重合可能な重合性化合物を含む硬化性組成物を塗布し硬化して形成された硬化膜であることを特徴とする項1~4のいずれかに記載の硬化膜。

(6) 硬化膜が、硬化性多分岐ポリマー(RHB)の残存している反応性基(a)と共重合可能な重合性化合物、及び重合開始剤を含有する硬化性組成物を塗布し硬化して形成された硬化膜である項1~5のいずれかに記載の硬化膜。

(7) 反応性基(a)がヒドロキシル基であることを特徴とする項1~6のいずれか一項に記載の硬化膜。

40

(8) 前記ハードコート層中に少なくとも1種の平均粒子径0.5~10 $\mu$ mの透光性樹脂微粒子が含有されていることを特徴とする項1~7のいずれか一項に記載の硬化膜。

(9) 前記ハードコート層を形成した後、更に該ハードコート層と屈折率の異なる1層以上の光学機能層を積層することを特徴とする項1~8のいずれか一項に記載の硬化膜。

(10) 光学機能層の最上層が、他の光学機能層よりも屈折率の低い低屈折率層であることを特長とする、項1~9のいずれか一項に記載の硬化膜。

(11) 上記低屈折率層が、上記低屈折率層の膜厚の30~100%の大きさの平均粒径を有し、屈折率が1.17~1.37である中空構造の無機微粒子を少なくとも1種含有する項10に記載の硬化膜。

(12) 項1~11のいずれか一項に記載の硬化膜が反射防止機能を持つことを特徴とす

50

る反射防止フィルム。

(13) 項1～11に記載の硬化膜、又は項12に記載の反射防止フィルムを、偏光膜の保護フィルムの少なくとも一方に設けたことを特徴とする偏光板。

(14) 項1～11に記載の硬化膜、又は項12に記載の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルムの一方向に設け、光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムの他方に設けたことを特徴とする偏光板。

(15) 項1～11に記載の硬化膜、又は項12に記載の反射防止フィルム、又は、項13もしくは項14に記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

(16) 画像表示装置が、TN、STN、IPS、VA及びOCBの何れかのモードの透過型、反射型又は半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする項15に記載の画像表示装置。 10

#### 【発明の効果】

##### 【0008】

本発明によれば、光学的に透明であり、十分な膜強度を有するとともにフィルムのカールが抑制され、かつフィルムの脆性が良好な硬化膜を得ることができ、またこのような硬化膜を有する反射防止フィルムを得ることができる。本発明によれば更に、十分な膜強度を有するとともにフィルムのカールが抑制され、かつフィルムの脆性が良好な硬化膜やこのような硬化膜を備えた反射防止フィルムの、安価で生産性に優れた製造方法を提供できる。更に該硬化膜や反射防止フィルムを用いることで、膜強度(弾性率)、高耐久性、高 20  
硬度の偏光板を得ることができ、このような偏光板を用いた耐久性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

##### 【0009】

本発明の硬化膜やこのような硬化膜を用いた反射防止フィルムは、用途は特に限定されないが、液晶表示装置等に用いられる偏光板用保護フィルムに用いることができ、他の機能性フィルム、例えば位相差フィルム、視野拡大フィルムなどと組み合わせて用いることができる。また、本発明の硬化膜やこのような硬化膜を用いた反射防止フィルムは、液晶表示装置以外の画像表示装置、例えばプラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ等に用いられる反射防止フィルムとしても好適に用いることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止フィルムは、光透過性を有し、且つ互いに屈折率の異なる層(光透過層)少なくとも2層の硬化層を積層してなる、多層構造の反射防止膜である。具体的には、(1)屈折率の異なる少なくとも2層以上、好ましくは3層以上(中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層)から構成される反射防止フィルム、(2)少なくとも透光性粒子を含有する光散乱層と、低屈折率層とを順次積層してなる光散乱性反射防止フィルム、(3)少なくとも表面凹凸を形成する防眩層と、低屈折率層とを順次積層してなる防眩性反射防止フィルムなどの態様が好ましいものとして挙げられる。以下では反射防止フィルムと反射防止膜とは同義として扱う。 40

##### 【0011】

本発明の反射防止膜の実施態様は、これらに限定されるものではない。また、これらの反射防止膜の視認側とは反対側の面(以下背面ということがある)上に、少なくとも1層のハードコート層を設けることが、本発明の目的を達成するために好ましい。

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。 50

## 【0012】

< 反射防止膜 >

〔 反射防止膜の層構成 〕

本発明に係る反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層（光透過層）が少なくとも2層以上積層された多層型反射防止膜により形成される。通常、反射防止膜は透明基体フィルム上に設けられる。2層積層からなる反射防止膜は、基体フィルム上に、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明基体フィルム、高屈折率層及び低屈折率層は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 > 透明基体フィルムの屈折率 > 低屈折率層の屈折率

## 【0013】

また、透明基体フィルムと高屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、高屈折率ハードコート層、光散乱層又は防眩性高屈折率層と、低屈折率層からなってもよい。

## 【0014】

少なくとも3層積層からなる反射防止膜は、透明基体フィルム上に、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成を有する。透明基体フィルム、中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 透明基体フィルムの屈折率 > 低屈折率層の屈折率

## 【0015】

また、透明基体フィルムと中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、防眩性高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

## 【0016】

このような3層構造の反射防止フィルムは、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層のそれぞれの層の光学膜厚、すなわち屈折率と膜厚の積が設計波長 に対して / 4 前後、又はその倍数であることが好ましいことが特開昭59-50401号公報に記載されている。

## 【0017】

更には、設計波長（400～680nm）に対して、中屈折率層が下数式（1）を、高屈折率層が下数式（2）を、低屈折率層が下数式（3）をそれぞれ充足することが、より優れた反射防止性能を有する反射防止膜を作製できる点で好ましい。

## 【0018】

数式（1）： $(m_1 / 4) \times 0.60 < n_1 d_1 < (m_1 / 4) \times 0.80$

数式（2）： $(m_2 / 4) \times 1.00 < n_2 d_2 < (m_2 / 4) \times 1.50$

数式（3）： $(m_3 / 4) \times 0.85 < n_3 d_3 < (m_3 / 4) \times 1.05$

〔 式中、 $m_1$ は1であり、 $n_1$ は中屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は中屈折率層の層厚（nm）であり； $m_2$ は2であり、 $n_2$ は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_2$ は高屈折率層の層厚（nm）であり； $m_3$ は1であり、 $n_3$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_3$ は低屈折率層の層厚（nm）である 〕

## 【0019】

また設定屈折率よりも高い屈折率を有する層と、低い屈折率を有する層を複数層組み合わせた等価膜の原理を用いて、実質的に設定屈折率の中屈折率層又は高屈折率層と光学的に等価な層を形成できることは公知であり、本発明の反射率特性を実現するためにも応用することができる。本発明の「実質的に3層」とは、このような等価膜を用いた4層、5層の反射防止層も含むことを意味する。

## 【0020】

上記数式（1）～（3）をそれぞれ充足することにより、反射防止膜の反射光の色味がニュートラル近似となり、表示装置の表示画像の視認性が優れたものとなる。

## 【0021】

本発明の多層構造の反射防止層は、その反射防止膜の厚さが「実質的に均一」に塗設し

10

20

30

40

50

て形成されるものであり、その反射防止膜の厚さが「実質的に均一」とは、反射防止層の総厚のバラツキの範囲が $\pm 6\%$ であることが好ましい。さらに好ましくは $\pm 5\%$ 、特に好ましくは $\pm 3\%$ である。例えば、低屈折率層、高屈折率層、中屈折率層が空気界面側より、この順序に各層とも $n/4$ の厚みで積層された3層型設計の場合( $n$ は自然数)、各層の膜厚の均一性は $\pm 3\%$ の範囲であることが好ましく、この範囲内であれば著しく反射防止性能が低下するなどの不具合が生じにくいので好ましい。特に $\pm 2\%$ 以内とすることが最も好ましい。

#### 【0022】

反射防止膜の厚みは、望まれる場合には、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)及びX線光電子分光計(ESCA)の様な、  
10  
当分野では周知の各種表面分析手段により分析することができる。

#### 【0023】

以上の層構成を有する本発明の反射防止膜において、少なくとも、本発明に従い改良された硬化性組成物を用いて形成された硬化膜を用いる。

#### 【0024】

<硬化膜>

本発明の硬化膜は、上記反射防止膜を構成する少なくとも1つの層に用いられる。本発明の硬化組成物をハードコート層に用いることが好ましく、ハードコート層と、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の少なくとも1層に用いることが更に好ましい。

#### 【0025】

20

[硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、多分岐ポリマー(HB)を核とし、且つ分岐枝末端に光硬化性及び/又は熱硬化性反応基を結合した硬化性多分岐ポリマー(RHB)、並びに硬化剤及び硬化促進剤のうち少なくとも1種を含有することを特徴とする。更には、該硬化性多分岐ポリマー(RHB)に含有される光硬化性及び/又は熱硬化性反応基が、ラジカル重合性基、カチオン重合性基、加水分解性基置換のシリル基から選ばれる硬化性反応基(以下、単に硬化性基ということがある)であることが好ましい。これらの重合性基と共重合可能な重合性化合物及び重合開始剤を更に含有することが好ましい。また、必要に応じて、硬化膜の屈折率を調整するために所定の屈折率を有する無機化合物微粒子を含有することも好ましい。

30

#### 【0026】

[硬化性多分岐ポリマー(RHB)]

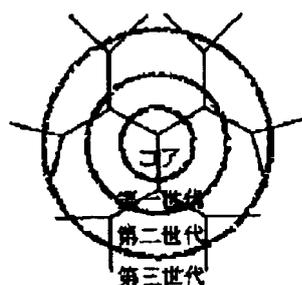
[核となる多分岐ポリマー(HB)]

本発明の光硬化性及び/又は熱硬化性多分岐ポリマー(RHB)は、多分岐ポリマー(HB)を核(コア)とし、且つ分岐枝末端に存在するヒドロキシル基の10モル%~90モル%に光硬化性及び/又は熱硬化性反応基を結合させた、高度に『枝分れした(樹枝状)』巨大分子である。

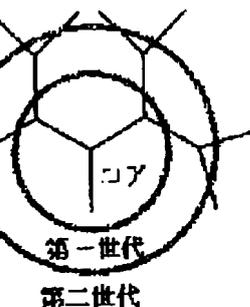
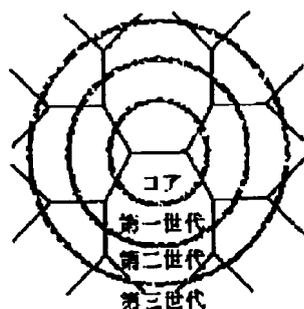
例示すれば、下記のような模式図(1)又は模式図(2)で示される化合物である。

#### 【0027】

## 【化1】



模式図(1)



模式図(2)

10

## 【0028】

模式図(1)に示したように、中心部より三次元放射状に分枝が広がり、更にその末端から分枝を有する部位を含む化合物である。また、模式図(2)に示すように、全ての方向に均一に成長していなくても、分枝部が放射状に広がっている場合であれば、本発明で用いることができる樹枝状化合物である。

## 【0029】

また、核となる多分岐ポリマー(HB)は、多価の基核を中心として2つ以上の規則性樹枝状分岐である分岐鎖延長単位に結合している化合物である。その多価の基核は、連結基を形成する反応性基(a)を少なくとも2つ以上有する化合物であり、この基核となる化合物の該反応性基(a)と化学結合して連結基を形成する反応性基(b)を1つと、反応性基(a)を少なくとも2つ以上有する化合物(分岐鎖延長化合物)との化学反応を繰り返すことによって延長された構造を有する高分岐ポリマーであることが好ましい。

20

## 【0030】

多分岐ポリマー(HB)として具体的には、多分岐ポリ尿素、多分岐ポリウレタン、多分岐ポリアミドアミン、多分岐ポリアミド、多分岐ポリエステル、多分岐ポリカーボネート、多分岐ポリカルボシラン、多分岐ポリカルボシロキサン、多分岐ポリカルボシラゼン、多分岐ポリエーテル、多分岐ポリ(エーテルケトン)、多分岐ポリ(プロピレンイミン)、多分岐ポリアルキルアミン、これらのコポリマー等が挙げられる。

30

## 【0031】

このような多分岐ポリマーは、例えば、岡田鈺彦編集、「デンドリマーの科学と機能」pp29~31、((株)アイピーシ、2000年刊)、同書、第2章、石津浩二編集、「分岐ポリマーのナノテクノロジー」第6章、((株)アイピーシ、2000年刊)、COMPREHENSIVE SUPERMOLECULAR、10、Chapter 26 (Peramon Press、New York、1995年刊)等に記載のポリマーを挙げることができる。

## 【0032】

好ましくは、多分岐ポリアミドアミン、多分岐ポリアミド、多分岐ポリエステル、多分岐ポリカルボシラン、多分岐ポリカルボシロキサン、多分岐ポリエーテル、多分岐ポリ(エーテルケトン)、多分岐ポリアルキルアミンが挙げられる。

40

## 【0033】

また、核となる多分岐ポリマー(HB)としては、D. A. Tomalia、et al.、"Angew. Chem. Int. Ed. Engl.," 29巻138頁(1990年); Roovers, J., "Advances in Polymer Science," 143巻1頁(Springer, New York刊)(1999年); J. C. Salamone, Ed., "Polymeric Materials Encyclopedia," 5巻3049頁(CRC Press, New York刊)(1996年); 柿本雅明、「高分子」、47巻804頁(1998年)、及び前記の成書記載の引用文献等に記載の内容が挙げられる。

50

## 【0034】

核となる多分岐ポリマー(HB)の具体例として、例えばポリアミノ系多分岐ポリマーとしては、例えばブチレンジアミンとアクリロニトリルを反応させ、末端のニトリル基をアミンに還元する反応を1ステップとし、この反応を繰り返すことにより得られるプロピレンイミン系多分岐ポリマー(WO093/14147号公報、US5,530,092号明細書、特公平7-330631号公報)；アミンを求核成分にし、パラジウム触媒を用いた開環重合反応によるアミン系多分岐ポリマー{M. Suzuki, et al., "Macromolecules", 31巻1716頁(1998年)}；アンモニアやエチレンジアミンにメチルアクリレートをマイケル付加し、更にエステルアミド交換反応により末端に2級アミノ基を導入する反応を1ステップとし、必要に応じて、繰り返し反応させることにより得られるアミドアミン系多分岐ポリマー(WO084/02705号公報、特公平6-70132号公報)；ポリアミド系多分岐ポリマー{S. C. E. Backson, et al., "Macromol. Symp.", 77巻1頁(1994年)、特開2000-86758号公報、特開2000-256459号公報等}；ポリフェニレンエステル系多分岐ポリマー{K. L. Wooley, et al., "Polymer Journal", 26巻187頁(1994年)}；ポリエーテルケトン系多分岐ポリマー{C. J. Hawker, "Macromolecules", 29巻4370頁(1996年)}；ポリウレタン又はポリウレア系多分岐ポリマー{R. Spindler, "Macromolecules", 26巻4809頁(1993年)、A. Kumar, "Chem. Commun.", 1629頁(1998年)等}；ポリエーテル系多分岐ポリマー{V. Percec et al. "Macromolecules", 27巻4441頁(1994年)、C. J. Hawker, et al. "J. Am. Chem. Soc.", 112巻7638頁(1990年)、特開2001-206886号公報、特開2002-37823号公報等}；ヒドロキシル基で終結するポリエステル系多分岐ポリマー(US5,418,301号明細書、WO096/12754号公報、特開03-522266号公報等)；カルボキシル基で終結するポリエステル系多分岐ポリマー(S. R. Turner, et al. "Macromolecules", 27巻1611頁(1994年)、特開平11-60540号公報等)；エポキシ基を含む基で終結するポリエステル系多分岐ポリマー(US5,663,247号明細書、WO096/13558号公報等)などを例示できる。本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0035】

本発明においては、核となる多分岐ポリマー(HB)は、以下に記載の dendrimer、ハイパーブランチポリマー及びスターバーストポリマーからなる群から選択される少なくとも1種以上によって構成されることが好ましい。具体的には、核となる多分岐ポリマー(HB)として、例えば、脂肪族ポリエステル系多分岐ポリマー類の"BOLTORN"(商品名、Perstorp社製)、ポリプロピルアミノ系多分岐ポリマー類(DSM社製)、ポリ(アミドアミン)多分岐ポリマー類の"STARBURST"(PAMAN社製)、"Dendrimer"(商品名、Aldrich社製)等の市販されているものを用いることができる。

## 【0036】

核(コア)となる多分岐ポリマー(HB)の多価の基核は、有機残基、窒素原子、ケイ素原子又はリン原子を核とする多官能性化合物であれば、特に限定はない。有機残基としては、炭素原子、芳香族炭化水素環(ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フェナントレン環、トリフェニレン環等)、酸素、窒素、硫黄から選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含有する単環式もしくは多環式の環構造を有する複素環(例えば、ピラジン環、ヒドロピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ヒドロトリアジン環、フェナジン環、キサントレン環、チオキサントレン環等)、カリックスアレン構造、アザクリプタント構造、クラウンエーテル構造、ポルフィリン構造等が挙げられる。これらもまた特に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

## 【0037】

本発明の核となる多分岐ポリマー（HB）は、重縮合サイクルによって調製された分子であることが好ましい。各サイクルは、基核の反応性官能基の全てと、分岐鎖延長化合物の1当量とを反応させることを含む。サイクルの数（n）により「第n世代」の多分岐分子と称される。本発明では、第1世代～第6世代のものが好ましい。特に好ましくは第2世代～第4世代のものである。

## 【0038】

本発明の核となる多分岐ポリマー（HB）において、分岐鎖延長単位中に環状構造を含有することが好ましい。更には環状構造（環構造ともいう。）とアルキレン鎖構造とを含有することが特に好ましい。

10

## 【0039】

環状構造は、脂環式環構造及び芳香環構造から選ばれるものである。脂環式環構造としては、単環式、多環式、架橋環式の炭素数5～22脂肪族環状炭化水素が挙げられ、その具体例としては、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン、シクロオクタン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロソナン、シクロソネン、シクロデカン、シクロデセン、シクロデカンジエン、シクロデカトリエン、シクロウンデカン、シクロドデカン、ビスシクロヘプタン、ビスシクロヘキサン、ビスシクロヘキセン、トリシクロヘキセン、ノルカラン、ノルピナン、ノルボルナン、ノルボルネン、トリシクロヘプタン、トリシクロヘプテン、デカリン、アダマンタン等の環構造炭化水素等）が挙げられる。

20

## 【0040】

芳香環としては、アリール環（例えば、ベンゼン、ナフタレン、ジヒドロナフタレン、インデン、フルオレン、アセナフチレン、アセナフテン、ピフェニレン等）、酸素原子、硫黄原子、窒素原子の何れかを少なくとも1個含有する単環式もしくは多環式の環構造を有する複素環基（複素環基としては、例えば、フラニル基、テトラヒドロフラニル基、ピラニル基、ピロイル基、クロメニル基、フェノキサチイニル基、インダゾイル基、ピラゾイル基、ピリジイル基、ピラジニル基、ピリミデイニル基、インドイル基、イソインドイル基、キノニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基等）等が挙げられる。アリール環は炭素数6～18のアリール環であることが好ましい。

30

## 【0041】

分岐鎖延長単位が含有するアルキレン鎖は、炭素数1～22のアルキレン基が好ましく、より好ましくは炭素数1～12のアルキレン基である。また、上記の環状構造とアルキレン鎖は直接結合していてもよいし、他の2価の連結基を介して結合していてもよい。2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CON(Q^1)-$ 、 $-SO_2N(Q^1)-$ 等が挙げられる。（ここで、 $Q^1$ は水素原子又は炭素数1～6の置換されていてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、等）を表す。

40

## 【0042】

核となる多分岐ポリマー（HB）の、分岐鎖延長化合物との反応により構成される分岐鎖延長単位は、ポリエステル構造、ポリアミド構造、ポリアミンアミド構造から選ばれる態様であることが好ましい。これらの分岐鎖延長単位を含んでなる硬化性多分岐ポリマーは、形成される硬化膜の膜強度が一層向上するので好ましい。更には、これらの多分岐ポリマー（HB）は、逐次重合反応により容易に合成できることから、安価な材料として供給されることから好ましい。

## 【0043】

50

核となる多分岐ポリマー（HB）の分岐枝は、上記のように分岐延長化合物と反応性を有する反応性基（a）が末端構造となる。分岐枝末端の反応性基（a）としては、カルボキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。本発明では、透光性樹脂微粒子の分散性の観点からヒドロキシル基が好ましい。また、本発明の核となる多分岐ポリマーは、分岐枝の末端の反応性基（a）の基数が6～128個を有するものが好ましく、更には8～64個を有するものが好ましい。

【0044】

多分岐ポリマー（HB）の質量平均分子量は、一般に約1,000～約50,000であり、好ましくは約1500～約20,000を有するものが挙げられる。この範囲において、硬化反応が十分に進行し且つ得られた硬化膜の膜強度が保持できる。

10

【0045】

多分岐ポリマー（HB）の平均の枝分れ度（DB）は、1分子当たりの分岐基の数平均率、すなわち「末端基、分岐基及び線状基の総数」に対する「末端基+分岐基」の割合として文献に定義されている。理想的なデンドロン（dendron）及びデンドリマーについては、枝分れ度は1である。理想的な線状ポリマーについては、枝分れ度は0に近い。枝分れ度は、ハウカー（Hawker）C. J. , ;リー（Lee）, R. ;フレチェット（Fréchet）, J. M. J. , “ J. Am. Chem. Soc. ” , (1991年) 113巻4583頁において定義されているように、数学的に以下の数式（4）のように表される。

【0046】

20

【数1】

$$\text{数式(4): } DB = \frac{Nt + Nb}{Nt + Nb + NI}$$

【0047】

（ここで、Ntは末端基の数を表し、Nbは分岐基の数を表し、NIは線状基の数を表す）

【0048】

本発明で使用される多分岐分子の枝分れ度（DB）は、デンドリマー（理想的な場合、1の枝分れ度を有する）から0.25の範囲である。より典型的には0.25～0.80の枝分れ度（DB）を有するような多分岐ポリマーは容易に製造することができ、デンドリマーと比べて比較的安価である。要するに、多分岐分子が放射状に拡がった形態を形成していることが好ましい。更に好ましい枝分れ度（DB）は、0.3～0.8のものである。

30

【0049】

[硬化性多分岐ポリマー（RHB）]

本発明の硬化性多分岐ポリマー（RHB）は、上記の多分岐ポリマー（HB）の分岐枝末端の少なくとも一部に、光及び/又は熱により架橋反応する硬化性基を含有することを特徴とする。

【0050】

40

架橋反応に関与しうる硬化性基としては、例えば活性水素原子を有する基（例えば、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アミノ基、カルバモイル基、メルカプト基、-ケトエステル基、ヒドロシリル基、シラノール基等）、ラジカル重合可能な不飽和2重結合を有する基、カチオン重合可能な基、酸無水物含有基、加水分解性シリル基（例えばアルコキシシリル基、アシルオキシシリル基等）、求核剤によって置換され得る基（活性ハロゲン原子、スルホン酸エステル等）、イソシアナート基（保護されており、加熱によりイソシアナート基を発生するブロックイソシアナート基でもよい）等が挙げられる。特に、ラジカル重合性基、カチオン重合性基及び加水分解性シリル基から選ばれることが好ましい。特にラジカル重合性基から選ばれることが最も好ましい。

【0051】

50

核となる多分岐ポリマー（HB）（以下、単に「コア分子」と称することもある）の全分岐枝数中の10モル%～90モル%の分岐枝が、硬化性基を含有することが好ましい。これにより十分な硬化膜の強度が発現され、カールが抑制されるとともに脆性に優れた硬化膜を有するフィルムを得ることができる。更に、硬化膜が透光性樹脂微粒子を有する場合には該微粒子の分散性が向上し、生産性に優れた硬化膜を得ることができる。硬化性基を含有する割合は、より好ましくは50モル%～90モル%、更に好ましくは70モル%～90モル%、特に好ましくは80モル%～90モル%である。

## 【0052】

また、分子中の硬化性基は同一でも異なってもよく、例えば、ラジカル重合性基とカチオン重合性基から選ばれる、少なくともそれぞれ1種の重合性基を含有してもよい。

10

## 【0053】

（ラジカル重合性基）

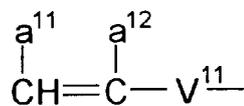
ラジカル重合性基としては、下記の一般式（1）で示される硬化性基が挙げられる。

一般式（1）

## 【0054】

【化2】

一般式(1)



20

## 【0055】

式（1）中、 $V^{11}$ は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CON(Q^{11})-$ 、 $-SO_2N(Q^{11})-$ 又はフェニレン基（以下フェニレン基をPhで表すこともある。

ただしPhは1,2-、1,3-及び1,4-フェニレン基を含む）を表す。ここで、 $Q^{11}$ は、水素原子又は炭素数1～8の置換されていてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、フロロベンジル基、メチルベンジル基、シクロヘキシルメチル基、2-エトキシエチル基、3-メトキシプロピル基等）を表す。 $V^{11}$ の好ましい態様として、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-O-$ 、フェニレン基が挙げられる。 $a^{11}$ 及び $a^{12}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）又は $-CH_2COOR^{11}$ 基（ $R^{11}$ はアルキル基を表す。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等）を表す。

30

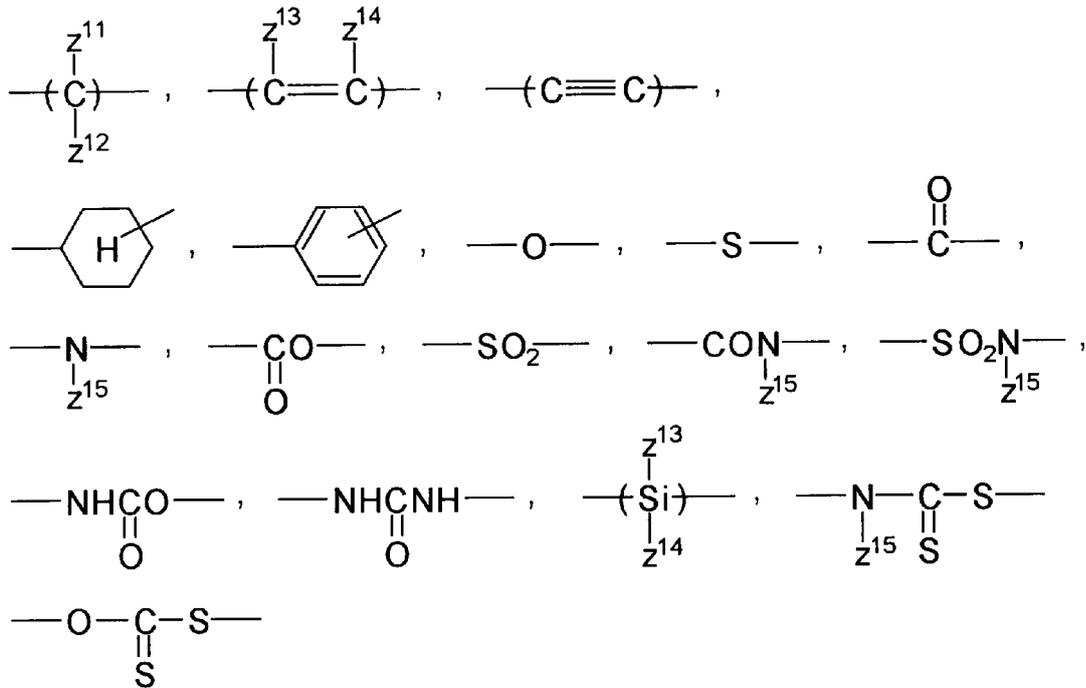
## 【0056】

これらの重合性基は、コア分子の分岐枝の末端の反応性基（a）と化学結合反応（後述する）した有機残基に直接結合してもよいし、連結基を介して結合してもよい。ここで連結基とは、総原子数1～22個の連結基（ここでいう総原子数には、炭素原子、窒素原子又はケイ素原子に結合する水素原子を除く）を表す。連結基としては炭素原子-炭素原子結合（一重結合又は二重結合）、炭素原子-ヘテロ原子結合（ヘテロ原子としては例えば、酸素原子、イオウ原子、窒素原子、ケイ素原子等）、ヘテロ原子-ヘテロ原子結合等から構成される原子団の任意の組合せで構成される。例えば、原子団としては下記のもの

40

## 【0057】

## 【化 3】



10

20

## 【0058】

ここで、 $z^{11}$ 、 $z^{12}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、ヒドロキシル基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）等を示す。 $z^{13}$ 、 $z^{14}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～8の炭化水素基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、トリル基等）などを示す。 $z^{15}$ は、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基（例えば、上記の $z^{13}$ と同様のもの）を表す。

## 【0059】

（カチオン重合性基）

本発明におけるカチオン重合性基は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下、活性エネルギー線を照射したときに重合反応及び/又は架橋反応を生ずる重合性基を含有する官能基が挙げられる。具体的には、エポキシ基、環状エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル化合物、ビニルオキシ基等が挙げられる。より具体的には、後述するカチオン重合性モノマー（ $M_{A2}$ ）の中で例示する化学構造のものを挙げる事ができる。

30

## 【0060】

これらの光カチオン重合性基は、上記したと同様に、コア分子の分岐枝に直接結合しても連結基を介して結合しても何れでもよい。

## 【0061】

（加水分解性シリル基）

硬化性反応基としての性能をもつ、加水分解性基置換のシリル基としては、下記一般式（2）の構造をもつものが挙げられる。このような加水分解性基置換のシリル基は、上記したと同様に、コア分子の分岐枝に直接結合しても連結基を介して結合しても何れでもよい。

40



## 【0062】

上記一般式（2）中、 $(R^{21}O)$ 基は、アルコキシ基（ $R^{21}$ が脂肪族基の場合）又はアシルオキシ基（ $R^{21}$ が $-COR^{20}$ の場合）を表わし、加水分解してシラノール基〔典型的には $(HO)_{3-a} - Si (R^{22})_a -$ 〕となり縮重合反応が進行する。 $R^{21}$ が脂肪族基の場

50

合、炭素数 1 ~ 8 の置換されていてもよい直鎖又は分岐の脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリフロロエチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等）が挙げられる。R<sup>21</sup>が -COR<sup>20</sup> の場合の R<sup>20</sup> は炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の置換されていてもよい直鎖又は分岐の脂肪族基（具体的には前記 R<sup>21</sup> の脂肪族基と同義であり、具体例も同じものが挙げられる）、置換されていてもよいフェニル基（例えばフェニル基、メトキシフェニル基、フロロフェニル基、トリル基、キシリル基、等）が挙げられる。その中でも、好ましい（R<sup>21</sup>O）基としては、（R<sup>21</sup>O）基の加水分解反応性及び、脱離して副生したアルコール類又はカルボン酸類の、塗膜の乾燥工程での乾燥性の点から、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基又は炭素数 1 ~ 3 のアシルオキシ基が挙げられる。R<sup>22</sup> は炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の脂肪族基又は炭素数 6 ~ 12 のアリアル基を表わす。これらの炭化水素基は置換されていてもよい。具体的には、後記する非重合性の結合基の置換基 R<sup>01</sup> と同様の内容のもが挙げられる。

10

#### 【0063】

本発明の硬化性多分岐ポリマー（RHB）は、全分岐枝中の一部に非重合性の炭化水素基が結合した構造、すなわち、他の非重合性の結合基で化学修飾された構造であってもよい。このような末端結合基としては、-OR<sup>01</sup>、-OCOR<sup>01</sup>、-COOR<sup>01</sup>、-CONHR<sup>01</sup>、-NHCO<sup>01</sup>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sup>01</sup>、-N(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)、-OOCNHR<sup>01</sup>、-NHCONHR<sup>01</sup>等が挙げられる。

#### 【0064】

ここで、R<sup>01</sup>、R<sup>02</sup> は炭素数 1 ~ 32 の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、脂肪族基、アリアル基又は複素環基を表す。脂肪族基としては、炭素数 1 ~ 32 の直鎖状又は分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ナノデシル基、エイコサニル基、ヘネイコサニル基、ドコサニル基等）、炭素数 2 ~ 32 の直鎖状又は分岐状のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、ドコセニル基、ブタジエニル基、ペンタジエニル基、ヘキサジエニル基、オクタジエニル基等）、炭素数 2 ~ 22 の直鎖状又は分岐状のアルキニル基（例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基、オクタニル基、デカニル基、ドデカニル基等）；炭素数 5 ~ 22 の脂環式炭化水素基（脂環式炭化水素基としては、単環式、多環式、架橋環式の脂肪族環状炭化水素基が挙げられ、その具体例としては、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタン、シクロヘプテン、シクロヘプタジエン、シクロオクタン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロソナン、シクロソネン、シクロデカン、シクロデセン、シクロデカンジエン、シクロデカトリエン、シクロウンデカン、シクロドデカン、ビスシクロヘプタン、ビスシクロヘキサン、ビスシクロヘキセン、トリシクロヘキセン、ノルカラン、ノルピナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、トリシクロヘプタン、トリシクロヘプテン、デカリン、アダマンタン等の環構造炭化水素等）が挙げられる。

20

30

40

#### 【0065】

これらの中で、炭素数 1 ~ 18 の直鎖状、炭素原子数 3 ~ 18 の分岐状、及び炭素原子数 5 ~ 16 の環状の脂肪族基がより好ましい。

#### 【0066】

上記の脂肪族基は置換基を有していてもよく、その導入し得る置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。非金属原子団の具体的な例としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、-OH基、-OR<sup>011</sup>、-SR<sup>011</sup>、-COR<sup>011</sup>、-COOR<sup>011</sup>、-OCOR<sup>011</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>011</sup>、

50

-NHCONHR<sup>011</sup>、-N(R<sup>012</sup>)COR<sup>011</sup>、-N(R<sup>012</sup>)SO<sub>2</sub>R<sup>011</sup>、-N(R<sup>013</sup>)(R<sup>014</sup>)、-CON(R<sup>013</sup>)(R<sup>014</sup>)、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>013</sup>)(R<sup>014</sup>)、-P(=O)(R<sup>015</sup>)(R<sup>016</sup>)、-OP(=O)(R<sup>015</sup>)(R<sup>016</sup>)、-Si(R<sup>017</sup>)(R<sup>018</sup>)(R<sup>019</sup>)、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数2~18のアルキニル基、炭素数5~10の脂環式炭化水素基、炭素数6~18のアリール基(アリール環としては、ベンゼン、ナフタレン、ジヒドロナフタレン、インデン、フルオレン、アセナフチレン、アセナフテン、ピフェニレン等)、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを少なくとも1個含有する単環式又は多環式の環構造を有する複素環基(複素環基としては、例えば、フランニル基、テトラヒドロフランニル基、ピラニル基、ピロイル基、クロメニル基、フェノキサチニル基、インダゾイル基、ピラゾイル基、ピリジイル基、ピラジニル基、ピリミデイニル基、インドイル基、イソインドイル基、キノニイル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基等)等が挙げられる。

10

## 【0067】

これらのアルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、アリール基、複素環基は、更に置換基を有していてもよく、その置換基としては、前記の脂肪族基に導入し得る基として例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0068】

ここで、前記R<sup>011</sup>は、炭素数1~22の脂肪族基、炭素数6~18のアリール基、又は複素環基を表す。R<sup>011</sup>における脂肪族基は前記R<sup>01</sup>で表される脂肪族基と同義である。R<sup>011</sup>におけるアリール基としては、前記R<sup>01</sup>で表される、脂肪族基に導入し得る置換基として例示したアリール基と同様のものが挙げられる。かかるアリール基は、更に置換基を有していてもよく、その置換基としては、前記R<sup>01</sup>において、脂肪族基に導入し得る置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。R<sup>012</sup>は、水素原子又はR<sup>011</sup>基と同様のものを表す。

20

## 【0069】

前記R<sup>013</sup>及びR<sup>014</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又はR<sup>011</sup>と同様のものを表し、R<sup>013</sup>とR<sup>014</sup>とは互いに結合して、N原子を含有する5員又は6員の環を形成してもよい。

30

## 【0070】

前記R<sup>015</sup>及びR<sup>016</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~22の脂肪族基、炭素数6~14のアリール基、又は-OR<sup>011</sup>を表す。R<sup>015</sup>及びR<sup>016</sup>における脂肪族基は前記R<sup>01</sup>で表される脂肪族基と同義である。R<sup>015</sup>及びR<sup>016</sup>におけるアリール基としては、前記R<sup>01</sup>において、脂肪族基に導入し得る置換基として例示したアリール基と同様のものが挙げられる。かかるアリール基は更に置換基を有していてもよく、その置換基としては、前記R<sup>01</sup>において脂肪族基に導入し得る置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0071】

前記R<sup>017</sup>、R<sup>018</sup>及びR<sup>019</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~22の炭化水素基又は-OR<sup>020</sup>を表すが、これらの置換基の内少なくとも1つは炭化水素基を表す。炭化水素基は前記R<sup>01</sup>で示される脂肪族基及びアリール基と同様のものを表し、-OR<sup>020</sup>は前記-OR<sup>011</sup>と同様の内容を表す。

40

## 【0072】

前記の極性基におけるR<sup>01</sup>、R<sup>02</sup>のアリール基としては、前記R<sup>01</sup>において脂肪族基に導入し得る置換基として例示したアリール基と、同様のものが挙げられる。また、かかるアリール基は更に置換基を有していてもよく、その導入し得る置換基としては、前記R<sup>01</sup>において脂肪族基に導入し得る置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0073】

前記の極性基においてR<sup>01</sup>、R<sup>02</sup>で表される複素環基としては、前記R<sup>01</sup>において脂肪族基に導入し得る置換基として例示した複素環基と、同様のものが挙げられる。また、か

50

かる複素環基は更に置換基を有していてもよく、その導入し得る置換基としては、前記 R<sup>01</sup> で表される脂肪族基に導入し得る置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0074】

末端結合基が  $[-N(R^{01})(R^{02})]$  における R<sup>02</sup> は、水素原子又は上記の R<sup>01</sup> と同一の内容を表す。

【0075】

本発明の硬化性多分岐ポリマー (RHB) は、従来公知の段階的合成法 (Divergent 法)、AB<sub>x</sub> 型化合物の重縮合反応等の合成方法で、核となる多分岐ポリマーを合成し、これの分岐枝末端の極性基を、従来公知の合成方法に従って特定の置換基で修飾することにより得ることができる。また、特許第 2574201 号公報の記載に従った合成方法でも本発明の硬化性多分岐ポリマー (RHB) を得ることができる。

10

【0076】

画像表示用光学フィルムの反射防止膜としては、着色がなく透明性を保持する観点から、上記硬化性多分岐ポリマー (RHB) は、波長 400 nm ~ 650 nm の範囲で吸収のないものであることが好ましい。フィルムとしての、波長 400 nm ~ 650 nm の範囲の光透過率は 85% 以上 100% であることが好ましく、より好ましくは 90% 以上 100% である。

【0077】

〔硬化剤及び硬化促進剤〕

本発明の硬化性組成物には、硬化剤及び硬化促進剤のうちの少なくとも 1 種が併用される。これらは、前記本発明の硬化性多分岐ポリマー (RHB) 中の硬化性反応基 (a) の硬化反応に応じて、従来公知のものを適宜選択して使用することができる。

20

【0078】

このような硬化剤及び硬化促進剤としては、例えば、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊 (1981年) 高分子学会編「高分子データハンドブック 基礎編」培風館 (1986年) 等に記載されている化合物を用いることができる。また、例えば、有機シラン系化合物、ポリイソシアネート系化合物、ポリオール系化合物、ポリアミン系化合物、酸無水化合物類、ポリエポキシ基含有化合物、エポキシ樹脂 {例えば、堀内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂 (1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社 (1969年刊) 等に記載された化合物類}、メラミン樹脂 {例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社 (1969年刊) 等に記載された化合物類} 及びポリ (メタ) アクリレート系化合物 {例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社 (1976年)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム (1985年刊) 等に記載された化合物類} が挙げられる。

30

【0079】

例えば、硬化性多分岐ポリマー (RHB) の硬化性反応基がヒドロキシル基、アミノ基等の活性水素を有する基である場合に用いる硬化剤としては、例えばポリイソシアネート系、アミノプラスト、多塩基酸又はその無水物などを挙げるることができる。

【0080】

ポリイソシアネート系としては、m-キシリレンジイソシアネート、トルエン-2,4-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などのポリイソシアネート化合物、メチルシリルトリイソシアネートなどのシリルイソシアネート化合物、及びこれらイソシアネート化合物の部分縮合物、多量体や、多価アルコール、低分子量ポリエステルなどとの付加物、イソシアネート基をフェノールなどのブロック化剤でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

40

【0081】

アミノプラストとしては、メラミン-ホルムアルデヒド、グアナミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒドなどが採用される。中でもメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールの 1 種又は 2 種以上により、少なくとも部分的

50

にエーテル化されたメチロールメラミン（例えばヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、ブチルエーテル化メチロールメラミン等）、又はこれらの縮合物などが挙げられる。

【0082】

多塩基酸又はその無水物としては、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタル酸、無水フタル酸などの芳香族多価カルボン酸又はその無水物やマレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、無水コハク酸などの脂肪族多価カルボン酸又はその無水物などが例示される。

【0083】

一方、硬化性多分岐高分子（RHB）の硬化性基がエポキシ基、オキセタニル基の場合は、活性水素を有する反応性基（例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基等）又は環状酸無水物含有基との化学反応により硬化させることができる。

【0084】

本発明において、硬化性組成物にオルガノシラン化合物を使用できる。オルガノシランとしては、分子内に少なくとも1つの、加水分解によりシラノール基を与えることのできる官能基を有するオルガノシラン化合物が好ましく、本発明の組成物中では、加水分解、縮合して得られる加水分解物及び/又は部分縮合物となり、該組成物中における結合剤としての働きをするものである。

【0085】

好ましくは下記一般式（3）で表されるオルガノシラン化合物、及び/又はその誘導体化合物である。



【0086】

一般式（3）式中、 $\text{R}^{31}$ は置換又は無置換の、脂肪族基又はアリアル基を表す。 $\text{X}^{31}$ は、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子等）、OH基、 $\text{OR}^{32}$ 基、 $\text{OCOR}^{32}$ 基を表す。但し、 $\text{R}^{32}$ は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。bは1～4の整数を表す。

【0087】

一般式（3）において $\text{R}^{31}$ は置換又は無置換の、炭素数1～30脂肪族基又は炭素数6～14のアリアル基が好ましい。

脂肪族基として好ましくは、炭素数1～22の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数2～22の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～22の直鎖状若しくは分岐状のアルキニル基、炭素数5～22の脂環式炭化水素基（脂環式炭化水素基としては、単環式、多環式、架橋環式の脂肪族環状炭化水素基が挙げられ、その具体例としては、前記の非重合性の結合基の置換基 $\text{R}^{01}$ で例示したと同様のものが挙げられる。脂肪族基は、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは1～8である。また、アリアル基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0088】

上記脂肪族基の置換基としては特に制限はない。具体的には、前記の $\text{R}^{01}$ で表される脂肪族基に導入し得る置換基と同一の内容のものが挙げられる。

【0089】

一般式（3）において、 $b = 4$ のもの（以下4官能オルガノシランと称す）としては、テトラアルコキシシラン（アルコキシ基として、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、テトラアセトキシシラン等を挙げることができる。

【0090】

$b = 3$ のもの（以下3官能オルガノシランと称す）、 $b = 2$ のもの（以下2官能オルガノシランと称す）の具体的化合物としては、例えば特開平9-169951号公報の段落番号[0021]、特開2000-275403号公報の段落番号[0016]～[0021]記載の化合物等が挙げられる。

【0091】

10

20

30

40

50

本発明に用いられるオルガノシラン化合物は、活性エネルギー線反応性基を含有する置換基を有することが好ましい。このような置換基には、好ましくは炭素数 2 ~ 10 の有機基がある。活性エネルギー線反応性基としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基、カチオン重合性基が挙げられる。

【0092】

これら反応性基としてのラジカル重合性基、又はカチオン重合性基の例としては、前記の重合性基と同様のものが挙げられる。

【0093】

上記のオルガノシラン化合物は、より好ましくは下記一般式(3-1)で表されるオルガノシラン化合物、及び/又はその誘導体化合物である。

一般式(3-1)： $(R^{311})_{(4-c-d)}(R^{312})_cSi(X^{311})_d$  一般式(3-1)中、 $R^{311}$ 及び $X^{311}$ は、それぞれ前記一般式(3)中の $R^{31}$ 及び $X^{31}$ と同一の内容を表す。

【0094】

$R^{312}$ は、総原子数 2 ~ 22 の活性エネルギー線反応性基を含有する有機基を表す。但し、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子等に置換される水素原子を除く。c は 1 又は 2、d は 1 ~ 3 の整数である。

【0095】

$R^{312}$ 中の活性エネルギー線反応性基としては、ラジカル重合性基又はカチオン重合性基であることが好ましく、上記の反応性基と同様の内容のものが挙げられる。

【0096】

一般式(3-1)で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、例えば特開 2000-275403号公報の段落番号[0023]~[0025]、段落番号[0041]~[0042]記載の化合物等が挙げられる。

【0097】

これらの硬化剤は、硬化性多分岐高分子(RHB)100質量部当たり、0.5~300質量部程度の添加量が好ましく、特に、硬化性多分岐高分子(RHB)100質量部当たり、5.0~100質量部程度の添加量とすることが好ましい。

【0098】

[硬化促進剤]

硬化を促進する硬化促進剤としては、反応の触媒として公知の酸、塩基触媒又は金属キレート化合物を用いることができる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、又は酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トリフロロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸等のブレンステッド酸、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタネート等のルイス酸が挙げられる。

【0099】

硬化触媒は、酸と組み合わせる有機塩基の塩基性および沸点によって大きく変化する。以下にそれぞれの観点から本発明で好ましく用いられる硬化触媒について説明する。

【0100】

有機塩基の塩基性が低い方が加熱時の酸発生効率が高く、硬化活性の観点からは好ましいが、塩基性が低すぎると保存安定性が不十分になる。従って、適度な塩基性を有する有機塩基を用いることが好ましい。塩基性の指標として共役酸のpKaを用いて表すと、本発明で用いる有機塩基のpKaは5.0~11.0であることが好ましく、6.0~10.5であることがより好ましく、6.5~10.0であることがさらに好ましい。有機塩基のpKaの値は水溶液中での値が化学便覧 基礎編(改訂5版、日本化学会編、丸善、2004年)第2巻の11-334~340頁に記載があるので、その中から適当なpKaを有する有機塩基を選ぶことができる。また、該文献に記載がなくても構造上適当なpKaを有すると推定できる化合物も好ましく用いることができる。下記表に該文献に記載の適当なpKaを有する化合物を示すが、本発明に好ましく用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

【 表 1 】

		pKa
b-1	N,N-ジメチルアニリン	5.1
b-2	ベンズイミダゾール	5.5
b-3	ピリジン	5.7
b-4	3-メチルピリジン	5.8
b-5	2,9-ジメチル-1,10-フェナントリン	5.9
b-6	4,7-ジメチル-1,10-フェナントリン	5.9
b-7	2-メチルピリジン	6.1
b-8	4-メチルピリジン	6.1
b-9	3-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン	6.5
b-10	2,6-ジメチルピリジン	7.0
b-11	イミダゾール	7.0
b-12	2-メチルイミダゾール	7.6
b-13	N-エチルモルホリン	7.7
b-14	N-メチルモルホリン	7.8
b-15	ビス(2-メトキシエチル)アミン	8.9
b-16	2,2'-イミノジエタノール	9.1
b-17	N,N-ジメチル-2-アミノエタノール	9.5
b-18	トリメチルアミン	9.9
b-19	トリエチルアミン	10.7

10

20

【 0 1 0 2 】

有機塩基の沸点が低い方が加熱時の酸発生効率が高く、硬化活性の観点からは好ましい。従って、適度な沸点を有する有機塩基を用いることが好ましい。塩基の沸点としては、120 以下であることが好ましく、80 以下であることがより好ましく、70 以下であることがさらに好ましい。

【 0 1 0 3 】

本発明で好ましく用いることができる有機塩基としては例えば以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。( )内は沸点を示す。

b - 3 : ピリジン ( 1 1 5 )、b - 1 4 : 4 - メチルモルホリン ( 1 1 5 )、b - 2 0 : ジアリルメチルアミン ( 1 1 1 )、b - 1 9 : トリエチルアミン ( 8 8 . 8 )、b - 2 1 : t - ブチルメチルアミン ( 6 7 ~ 6 9 )、b - 2 2 : ジメチルイソプロピルアミン ( 6 6 )、b - 2 3 : ジエチルメチルアミン ( 6 3 ~ 6 5 )、b - 2 4 : ジメチルエチルアミン ( 3 6 ~ 3 8 )、b - 1 8 : トリメチルアミン ( 3 ~ 5 )。

30

【 0 1 0 4 】

また硬化性多分岐ポリマー ( R H B ) の硬化性基が、加水分解性基で置換されたシリル基を硬化反応に関わる部位として含有する場合には、ゾル/ゲル反応の触媒として公知の酸、塩基触媒又は金属キレート化合物を硬化促進剤として用いることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

また、硬化性組成物の保存安定性の観点から、光及び/又は熱の作用によって酸又は塩基等の硬化促進剤を発生する化合物を使用してもよい。これらの化合物を使用する場合には、活性エネルギー線の照射又は熱照射によって塗膜の硬化が可能になる。

40

【 0 1 0 6 】

塩基を発生する化合物は公知のものを使用することができ、具体的にはニトロベンジルカルバメート類、ジニトロベンジルカルバメート類等を挙げることができる。酸を発生する化合物も公知のものを使用することができ、具体的には後述の重合開始剤に記載のものが挙げられる。

【 0 1 0 7 】

これら硬化促進剤の使用量は化合物の種類、硬化反応性部位の違いによってまちまちであるが、一般的には硬化性組成物全固形分に対して 0 . 1 ~ 1 5 質量%程度が好ましく、

50

より好ましくは0.5～5質量%程度である。

【0108】

[重合性化合物(M<sub>A</sub>)]

本発明の硬化性組成物は、上記の硬化性多分岐ポリマー(RHB)の硬化性基が重合性基を含有する場合には、硬化性多分岐ポリマー(RHB)の硬化性基と共重合可能な重合性化合物(M<sub>A</sub>)及び重合開始剤を併用することが好ましい。重合性化合物(M<sub>A</sub>)は、ラジカル重合性基及びカチオン重合性基から選ばれる少なくとも1種の重合性基を含有する波長400nm以上に吸収を持たない化合物が好ましい。これにより光学フィルムとして着色のない透明性良好な反射防止膜となる。具体的には、ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物であり、モノマー、オリゴマーのいずれでもよい。

10

【0109】

{ラジカル重合性モノマー(M<sub>A1</sub>)}

ラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニルオキシ基、スチリル基、アリル基等のエチレン性不飽和基等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。またラジカル重合性基には、分子内に2個以上のラジカル重合性基を含有する多官能モノマーを含有することが好ましい。

【0110】

ラジカル重合性多官能モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも2個有する化合物から選ばれることが好ましい。好ましくは、分子中に2～6個の末端エチレン性不飽和結合を有する化合物である。このような化合物群はポリマー材料分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体もしくはオリゴマー、又はそれらの混合物もしくはそれらの共重合体などの化学的形態をもつことができる。

20

【0111】

ラジカル重合性モノマー(M<sub>A1</sub>)の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が挙げられる。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類や、アミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の、親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類又はチオール類との反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えられた化合物群を使用することも可能である。

30

【0112】

脂肪族多価アルコール化合物としては、アルカンジオール、アルカントリオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、イノシトール、シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリトリトール、ソルビトール、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、グリセリン、ジグリセリン等が挙げられる。これら脂肪族多価アルコール化合物と、不飽和カルボン酸との重合性エステル化合物(モノエステル又はポリエステル)、例えば、特開2001-139663号公報段落番号[0026]～[0027]記載の化合物が挙げられる。

40

【0113】

その他の重合性エステルの例としては、例えば、ビニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレートや、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報及び特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類、特開平2-226149号公報等に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を有するものなども好適に用いられる。

50

## 【0114】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とから形成される重合性アミドの具体例としては、メチレンビス-(メタ)アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、キシリレンビス(メタ)アクリルアミド、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するものなどを挙げるができる。

## 【0115】

また、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物(特公昭48-41708号公報等)、ウレタンアクリレート類(特公平2-16765号公報等)、エチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物(特公昭62-39418号公報等)、ポリエステルアクリレート類(特公昭52-30490号公報等)、更に、「日本接着協会誌」20巻7号300~308頁(1984年)に記載の光硬化性モノマー及びオリゴマーも使用することができる。

10

これらラジカル重合性の多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

## 【0116】

{カチオン重合性モノマー( $M_{A2}$ )}

次に、カチオン重合性基含有の化合物(カチオン重合性モノマー)( $M_{A2}$ )について説明する。

## 【0117】

本発明に用いられるカチオン重合性モノマー( $M_{A2}$ )は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の存在下に、活性エネルギー線を照射したときに重合反応及び/又は架橋反応を生ずる化合物のいずれであってもよく、代表例としては、エポキシ化合物、環状チオエーテル化合物、環状エーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げるができる。本発明では前記したカチオン重合性有機化合物のうちの1種を用いても2種以上を用いてもよい。

20

## 【0118】

カチオン重合性モノマー( $M_{A2}$ )としては、1分子中のカチオン重合性基の数は2~10個が好ましく、特に好ましくは2~5個である。該化合物の分子量は3000以下であることが好ましく、より好ましくは200~2000の範囲、特に好ましくは400~1500の範囲である。この範囲であれば、皮膜形成過程での揮発が問題となることなく、硬化性組成物との相溶性の点でも問題なく、好ましい。

30

## 【0119】

前記のカチオン重合性モノマー( $M_{A2}$ )の1つであるエポキシ化合物としては脂肪族エポキシ化合物及び芳香族エポキシ化合物が挙げられる。

## 【0120】

脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート等のホモポリマーやコポリマーなどを挙げるができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチルエポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。また、脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いは不飽和脂環族環(例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、ジシクロオクテン、トリシクロデセン等)含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物などを挙げるができる。

40

## 【0121】

また、芳香族エポキシ化合物としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価又は多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のモノ又はポリグリシジルエーテルを挙げることができる。これらのエポキシ化合物として、例えば、特開平11-24

50

2101号明細書中の段落番号[0084]～[0086]記載の化合物、特開平10-158385号明細書中の段落番号[0044]～[0046]記載の化合物等が挙げられる。

【0122】

これらのエポキシ化合物のうち、迅速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシ化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0123】

環状チオエーテル化合物としては、上記のエポキシ環がチオエポキシ環となる化合物が挙げられる。

10

【0124】

環状エーテルとしてのオキセタニル基を含有する化合物としては、具体的には、例えば特開2000-239309号明細書中の段落番号[0024]～[0025]に記載の化合物等が挙げられる。これらの化合物は、エポキシ基含有化合物と併用することが好ましい。

【0125】

スピロオルソエステル化合物としては、例えば特開2000-506908号公報等記載の化合物を挙げることができる。

【0126】

ビニル炭化水素化合物としては、スチレン化合物、ビニル基置換脂環炭化水素化合物（ビニルシクロヘキサン、ビニルピシクロヘプテン等）、ビニルオキシ化合物（前記のラジカル重合性化合物で記載の内容と同様のもの）、プロペニル化合物{“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 32巻, 2895頁(1994年)記載等}、アルコキシアレン化合物{“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 33巻, 2493頁(1995年)記載等}、ビニル化合物{“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 34巻, 1015頁(1996年)、特開2002-29162号公報等記載}、イソプロペニル化合物{“J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry”, 34巻, 2051頁(1996年)記載等}等を挙げることができる。

20

30

これらは2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0127】

また、本発明で用いられる多官能性化合物は、前記のラジカル重合性基及びカチオン重合性基から選ばれる少なくとも各1種の基を、少なくとも分子内に含有する化合物を用いることが好ましい。このような化合物としては、例えば、特開平8-277320号公報中の段落番号[0031]～[0052]記載の化合物、特開2000-191737号公報中の段落番号[0015]記載の化合物等を挙げることができるが、本発明に供される化合物は、これらに限定されるものではない。

【0128】

重合性化合物 $M_A$ は、硬化性多分岐高分子(RHB)100質量部当たり、1～300質量部程度の添加量が好ましく、特に、硬化性多分岐高分子(RHB)100質量部当たり、5～100質量部程度の添加量とすることが好ましい。

40

上記したラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物とを、ラジカル重合性化合物：カチオン重合性化合物の質量比で、90：10～20：80の割合で含有していることが好ましく、80：20～30：70の割合で含有していることがより好ましい。

【0129】

[重合開始剤]

次に、重合開始剤について詳述する。

重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられる。本発明の重合開始剤(L)は、光及び/又は熱照射により、ラジカル又は酸を発生する化合物である。

50

## 【0130】

本発明において用いられる光重合開始剤(L)は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、取り扱いを白灯下で実施することができる。また、近赤外線領域に極大吸収波長を持つ化合物を用いることもできる。

## 【0131】

まず、ラジカルを発生する化合物(L<sub>1</sub>)について詳述する。

本発明において好適に用いられるラジカルを発生する化合物(L<sub>1</sub>)は、光及び/又は熱照射によりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる化合物を指す。公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。また、ラジカルを発生する化合物は、単独又は2種以上を併用して用いることができる。

10

## 【0132】

ラジカルを発生する化合物(L<sub>1</sub>)としては、例えば、従来公知の有機過酸化物、アゾ系重合開始剤等の熱ラジカル重合開始剤、有機過酸化物(特開2001-139663号公報等記載)、アミン化合物(特公昭44-20189号公報記載)、メタロセン化合物(特開平5-83588号公報、特開平1-304453号公報等記載)、ヘキサアリールピイミダゾール化合物(米国特許第3,479,185号明細書等記載)、ジスルホン化合物(特開平5-239015号公報、特開昭61-166544号公報等記載)、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機ホウ酸化合物等の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

20

## 【0133】

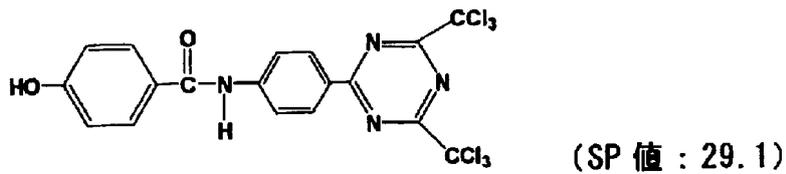
上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等“Bull Chem. Soc Japan”42巻、2924頁(1969年)、米国特許第3,905,815号明細書、M. P. Hutt, “J. Heterocyclic Chemistry”1巻(3号), (1970年)等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物:s-トリアジン化合物が挙げられる。

また、活性ハロゲン類の開始剤として以下の開始剤が好ましい。

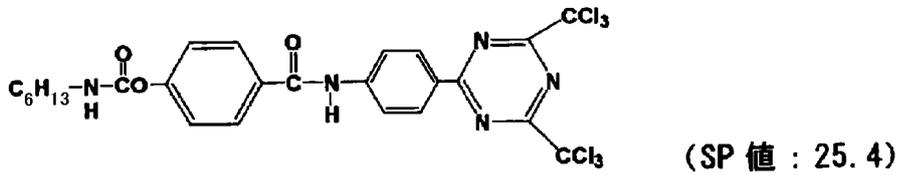
## 【0134】

【化 4】

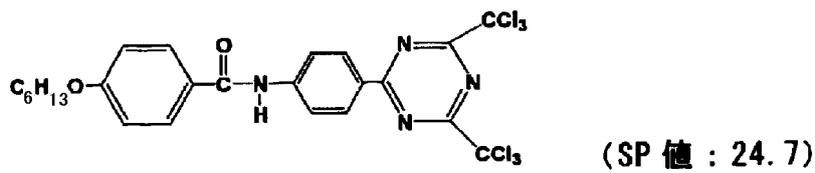
(IC-1)



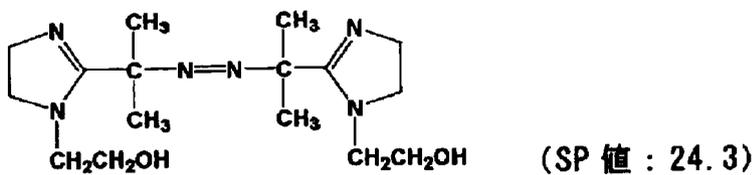
(IC-2)



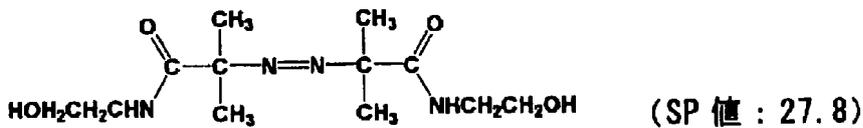
(IC-3)



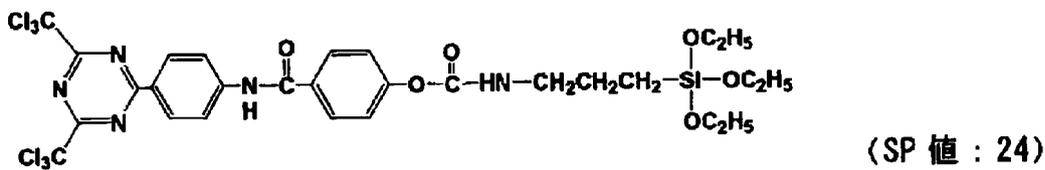
(IC-4)



(IC-5)

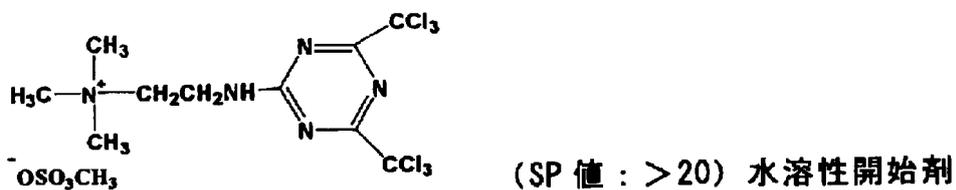


(IC-6)



開始剤と結合したオルガノシラン化合物

(IC-7)



【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

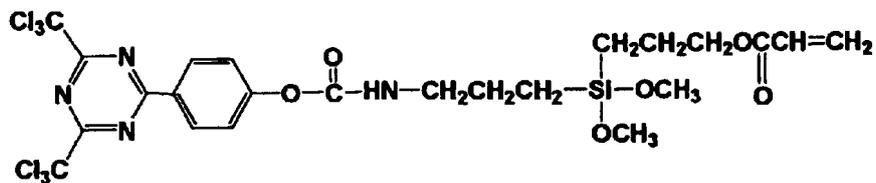
50

また、エチレン性不飽和基を有する硬化性化合物と、重合開始部位が分子内で連結結合した、自己重合開始性の硬化性化合物を次に例示する。

【0136】

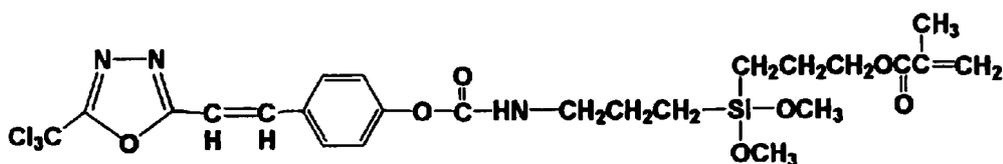
【化5】

(IC-8) (SP値：25.7) (IC-1)と重合開始剤の連結した化合物



10

(IC-9) (SP値：21.7)



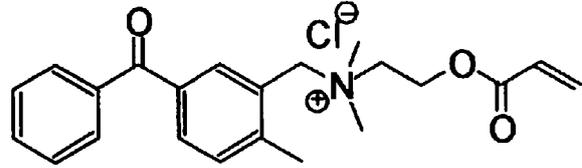
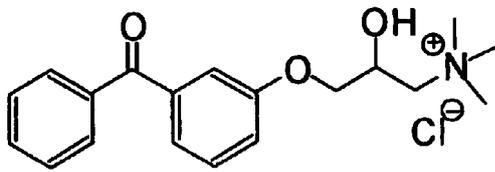
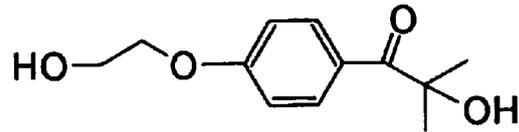
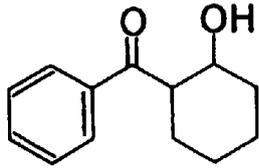
20

【0137】

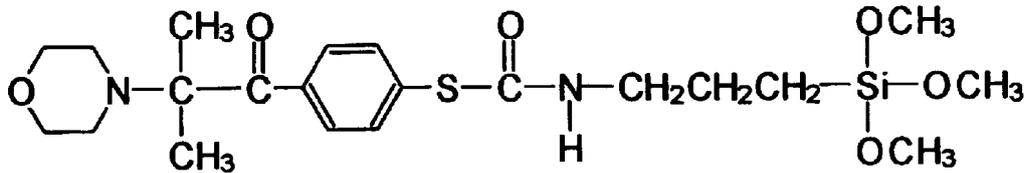
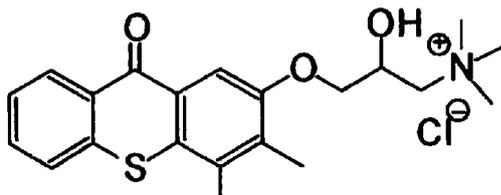
さらに、本発明で使用できる開始剤の具体的化合物を以下に示す。

【0138】

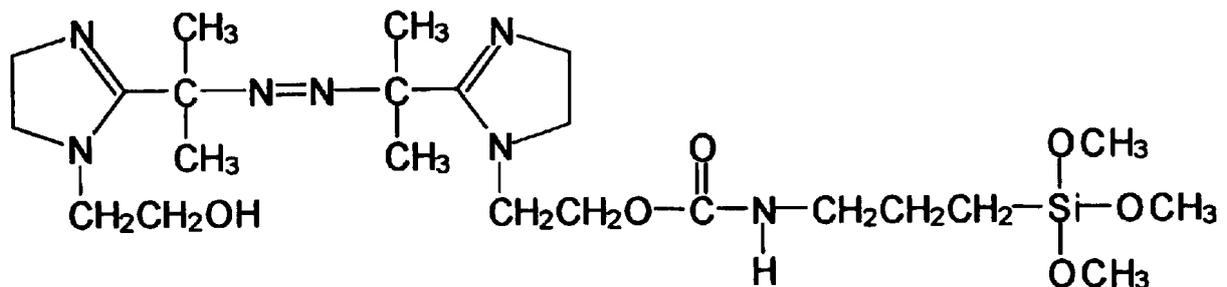
## 【化6】



10



20



30

## 【0139】

上記カルボニル化合物としては、例えば、「最新 UV 硬化技術」60～62頁{(株)技術情報協会刊、1991年}、特開平8-134404号公報の段落番号[0015]～[0016]、同11-217518号公報の段落番号[0029]～[0031]に記載の化合物等が挙げられ、アセトフェノン系、ヒドロキシアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサソ系、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、ベンジルジメチルケタール、アシルホスフィンオキシド等が挙げられる。

40

## 【0140】

前記有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2002-116539号等の各公報、及び、Kunz, Martin, "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 等に記載される有機ホウ酸塩記載される化合物があげられる。また、例えば、前記特開2002-116539号公報の段落番号[0022]～[0027]記載の化合物が挙げられる。さらに他の有機ホウ素化合物としては、特開平6-348011号公報、特開平7-292014号公報等記載の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

## 【0141】

50

これらのラジカル発生化合物は、一種のみを添加しても、二種以上を併用してもよい。添加量としては、ラジカル重合性モノマーの全量に対し0.1~30質量%、好ましくは0.5~25質量%、特に好ましくは1~20質量%で添加することができる。この範囲において、硬化性組成物の経時安定性が問題なく高い重合性となる。

#### 【0142】

次に、光重合開始剤(L)として用いることができる光酸発生剤(L<sub>2</sub>)について詳述する。

酸発生剤(L<sub>2</sub>)としては、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、或いは、マイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、公知の化合物及びこれらの混合物等が挙げられる。また、酸発生剤(L<sub>2</sub>)として、例えば、オニウム化合物、有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物が挙げられる。有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物のこれらの具体例は、前記ラジカルを発生する化合物の記載と同様のものが挙げられる。

10

#### 【0143】

オニウム化合物としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アルソニウム塩、セレノニウム塩等が挙げられ、例えば特開2002-29162号公報の段落番号[0058]~[0059]に記載の化合物等が挙げられる。

#### 【0144】

本発明において、特に好適に用いられる酸発生剤(L<sub>2</sub>)としては、オニウム塩が挙げられ、中でも、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、イミニウム塩が、光重合開始の光感度、化合物の素材安定性等の点から好ましい。

20

#### 【0145】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、例えば、特開平9-268205号公報の段落番号[0035]に記載のアミル化されたスルホニウム塩、特開2000-71366号公報の段落番号[0010]~[0011]に記載のジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩、特開2001-288205号公報の段落番号[0017]に記載のチオ安息香酸S-フェニルエステルのスルホニウム塩、特開2001-133696号公報の段落番号[0030]~[0033]に記載のオニウム塩等が挙げられる。

30

#### 【0146】

酸発生剤の他の例としては、特開2002-29162号公報の段落番号[0059]~[0062]に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、光分解してスルホン酸を発生する化合物(イミノスルフォネート等)等の化合物が挙げられる。

#### 【0147】

これらの酸発生剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの酸発生剤は、全カチオン重合性モノマーの全質量100質量部に対し0.1~20質量%の割合が好ましく、より好ましくは0.5~15質量%、特に好ましくは1~10質量%の割合で添加することができる。添加量が上記範囲において、硬化性組成物の安定性、重合反応性等から好ましい。

40

#### 【0148】

本発明で用いられる硬化性組成物は、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の合計質量に対して、ラジカル重合開始剤を0.5~10質量%及びカチオン重合開始剤を1~10質量%の割合で含有していることが好ましい。より好ましくは、ラジカル重合開始剤を1~5質量%、及びカチオン重合開始剤を2~6質量%の割合で含有する。

#### 【0149】

本発明における硬化性組成物には、紫外線照射により重合反応を行う場合、従来公知の紫外線分光増感剤、化学増感剤を併用してもよい。例えばミヒラーズケトン、アミノ酸(グリシンなど)、有機アミン(ブチルアミン、ジブチルアミンなど)等が挙げられる。

50

## 【0150】

また、近赤外線照射により重合反応を行う場合には、近赤外線分光増感剤を併用することが好ましい。併用する近赤外線分光増感剤は、700nm以上の波長域の少なくとも一部に吸収帯を有する光吸収物質であればよく、分子吸光係数が10000以上の値を有する化合物が好ましい。また、420nm～700nmの可視光波長域に吸収の谷があり、光学的に透明であることがより好ましい。

## 【0151】

近赤外線分光増感剤は、近赤外線吸収顔料及び近赤外線吸収染料として知られる種々の顔料及び染料を用いることができる。その中でも、従来公知の近赤外線吸収剤を用いることが好ましい。

## 【0152】

市販の染料及び文献〔例えば、「化学工業」1986年5月号45～51頁の「近赤外線吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項(1990)シーエムシー発行、J. FABIAN, "Chem. Rev.", 92巻1197～1226頁(1992年)、日本感光色素研究所が1995年に発行したカタログ等に記載されている公知の染料が利用できる。〕

## 【0153】

## 〔硬化性組成物の他の添加剤〕

本発明における硬化膜には、更に用途・目的によって、適宜他の化合物を添加することができる。例えば、後述する中/高屈折率層の各屈折率層においては、透明基体フィルムの屈折率より高く調整するために高屈折率無機微粒子を、さらに膜強度又は塗工性の改良のためにコロイダル無機粒子を添加することができる。

## 【0154】

このようなコロイダル無機粒子としては、粒径が5～50nmのものが用いられるが、好ましくは5～30nmのものであり、特に好ましくは、粒径8～20nmのものである。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、フッ化マグネシウム等が挙げられる。好ましくはコロイダルシリカである。このようなコロイダルシリカは、例えばI. M. Thomas著, "Appl. Opt.", 1986年、25巻、1481頁等に記載の手法に順じて、テトラアルコキシシランを原料として、アンモニア水等の触媒を用いて加水分解・重縮合することにより調整することができる。また市販のものでは、日産化学工業(株)製「スノーテックスIPA-ST」、同「スノーテックスMEK-ST」;日本エアロジル(株)製「AEROSIL300」、同「AEROSIL130」、同「AEROSIL50」(ずれも商品名)等を利用することもできる。コロイダル無機粒子の添加量は、硬化性組成物を塗膜硬化後の全固形分の1～70質量%の範囲が好ましく、特に好ましくは、5～60質量%の場合である。

## 【0155】

更に、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤(顔料、染料)、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子等を添加することもできる。

## 【0156】

## 〔硬化組成物用溶媒〕

本発明の硬化性組成物は、通常本発明の硬化性多分岐ポリマー(RHB)を適当な溶媒に溶解若しくはコロイド状分散して作製される。この際、硬化性多分岐ポリマー(RHB)の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には0.1～60質量%程度であり、好ましくは0.5～50質量%、特に好ましくは1%～20質量%程度である。

## 【0157】

上記溶媒としては、本発明の硬化性多分岐ポリマー(RHB)を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解又は分散されるものであれば特に制限はなく、2種類以上の溶媒を併用することもできる。好ましい例としては、分散媒体としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、アミド類、エーテル類、エーテルエステル類、炭化水素類、ハロゲ

10

20

30

40

50

ン化炭化水素類等が挙げられる。具体的には、アルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート等）、ケトン（例えば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、メチルシクロヘキサノン等）、エステル（例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、乳酸エチル等）、脂肪族炭化水素（例えばヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例えばメチレンクロライド、メチルクロロホルム等）、芳香族炭化水素（例えばトルエン、キシレン等）、アミド（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドン等）、エーテル（例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等）、エーテルアルコール（例えば1-メトキシ-2-プロパノール、エチルセルソルブ、メチルカルピノール等）、フルオロアルコール類（例えば、特開平8-143709号公報段落番号[0020]、同11-60807号公報段落番号[0037]等に記載の化合物）が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0158】

これらの溶媒は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。好ましい溶媒としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、イソプロパノール、ブタノールが挙げられる。また、ケトン溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）を主にした塗布溶媒系も好ましく用いられ、ケトン系溶媒の含有量が硬化性組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

#### 【0159】

##### 〔硬化膜層の形成〕

反射防止膜に含有される光透過層のうち少なくとも1層の硬化膜は、後述する透明基体フィルム上に直接、又は、他の層を介して上述の硬化性組成物の塗布液を塗布して構築する。本発明の硬化膜用塗布液は、マトリックスバインダー用液（硬化性組成物を含有する。）、必要に応じて特定の無機化合物の超微粒子分散物、添加剤を塗布用分散媒（溶媒）にそれぞれ所定の濃度に混合・希釈して調整される。

#### 【0160】

塗布液は、塗布前に濾過することが好ましい。濾過のフィルターは、塗布液中の成分が除去されない範囲で、できるだけ孔径の小さいものを使うことが好ましい。濾過には絶対濾過精度が0.1~100 $\mu$ mのフィルターが用いられ、さらには絶対濾過精度が0.1~25 $\mu$ mであるフィルターを用いることが好ましく用いられる。フィルターの厚さは、0.1~10mmが好ましく、更には0.2~2mmが好ましい。その場合、濾過圧力は1.5MPa以下、より好ましくは1MPa以下、更には200kPa以下で濾過することが好ましい。

#### 【0161】

濾過フィルター部材は、塗布液に影響を及ぼさなければ特に限定されない。具体的には、前記した無機化合物の湿式分散物のろ過部材と同様のものが挙げられる。また、濾過した塗布液を、塗布直前に超音波分散して、脱泡、分散物の分散保持を補助することも好ましい。

#### 【0162】

本発明において、硬化膜層は、後述する透明基体フィルム上に本発明の硬化性組成物を含む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、マイクログラビアコート法やダイコート法（エクストルージョンコート法、スライドコート法等）等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥、光及び/又は熱照射することにより作製することができる。好ましくは、グラビアコート法、マイクログラビアコート法やダイコート法による塗布方法と、光照射による硬化を採用することが、薄膜塗工及び迅速均一硬化の観点から有利である。更には

、光硬化処理の後半で加熱処理することも好ましい。塗布方式については、特に特開 2003-200097号公報、特開 2003-211052号公報に記載の塗布方式を使用することが好ましい。該明細書はウェット塗布量の少ない領域 ( $20 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$  以下) で特に好ましく使用されているが、本特許では  $20 \text{ cc} / \text{m}^2$  以上のウェット塗布量の領域でも好ましく用いられる。

#### 【0163】

光照射の光源は、紫外線光域又は近赤外線光域のものであればいずれでもよく、紫外線光の光源として、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライド灯、キセノン灯、太陽光等が挙げられる。波長  $350 \sim 420 \text{ nm}$  の入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化して照射してもよい。また、近赤外光光源としてはハロゲンランプ、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプが挙げられ、波長  $750 \sim 1400 \text{ nm}$  の入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化して照射してもよい。

10

#### 【0164】

近赤外光光源を用いる場合、紫外線光源と組み合わせ用いても、又は高屈折率層塗設側とは反対側の基体表面側より光照射してもよい。このことにより、塗膜層内の深さ方向での膜硬化が、表面近傍と遅滞なく進行し、均一な硬化状態の硬化膜が得られる。

#### 【0165】

光照射による光ラジカル重合の場合は、空気又は不活性気体中で行うことができるが、ラジカル重合性モノマーの重合の誘導期を短くするか、又は重合率を十分に高める等のために、できるだけ酸素濃度を少なくした雰囲気とすることが好ましい。照射する紫外線の照射強度は、 $0.1 \sim 100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  程度が好ましく、塗布膜表面上での光照射量は  $100 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  が好ましい。また、光照射工程での塗布膜の温度分布は、均一なほど好ましく、 $\pm 3$  以内が好ましく、更には  $\pm 1.5$  以内に制御されることが好ましい。この範囲において、塗布膜の面内及び層内深さ方向での重合反応が均一に進行するので好ましい。

20

#### 【0166】

硬化膜層の JIS K-5400 に従う鉛筆硬度試験で、3H 以上であることが好ましい。また、JIS K-5400 に従うテーパー試験で、試験前後の硬化膜塗設の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

30

#### 【0167】

##### 〔高屈折率層〕

本発明の硬化膜が反射防止膜の高屈折率層を形成する場合には、上記の硬化性組成物中に高屈折率の無機化合物微粒子 (以下、無機微粒子ということがある) を含有する硬化性組成物を塗設してなる、屈折率  $1.55 \sim 2.50$  の硬化膜からなることが好ましい。屈折率は  $1.65 \sim 2.40$  が好ましく、更には  $1.70 \sim 2.20$  が特に好ましい。

#### 【0168】

また高屈折率層の表面が、光学的に影響を与えない大きさの微細な表面凹凸形態を形成しており、JIS B-0601-1994 に基づく該高屈折率層の表面凹凸の算術平均粗さ (Ra) が  $0.001 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 、さらには  $0.001 \sim 0.015 \mu\text{m}$ 、特に  $0.001 \sim 0.010 \mu\text{m}$  の範囲; 十点平均粗さ (Rz) が  $0.001 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 、さらには  $0.002 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、特に  $0.002 \sim 0.025 \mu\text{m}$  の範囲であり、且つ最大高さ (Ry) が  $0.09 \mu\text{m}$  以下、さらには  $0.05 \mu\text{m}$  以下、特に  $0.04 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

40

#### 【0169】

更に、上記の光学的に影響を与えない大きさの微細な表面凹凸形態において、算術平均粗さ (Ra) と十点平均粗さ (Rz) との比 (Ra/Rz) が 0.15 以上で、且つ JIS B-0601-1994 に基づく該高屈折率層の表面凹凸の平均間隔 (Sm) が  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  であることが好ましい。ここで、Ra と Rz の関係は表面の凹凸の均一性を示すものである。さらに好ましくは、(Ra/Rz) 比が 0.17 以上、平均間隔 (Sm)

50

)が0.01~0.8 $\mu\text{m}$ であるのがよい。これらの範囲内であれば、該高屈折率層の上に塗布される層の塗布面状は、ムラやスジ等のみられない良好なものとなり、且つ両層間の密着性を向上させることが可能となる。層表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡(AFM)により評価することができる。

#### 【0170】

高屈折率層を、高屈折率の無機微粒子が上記の硬化膜のマトリックスバインダー中に分散されてなる屈折率1.55~2.50の高屈折率硬化膜とするには、通常、マトリックスバインダーの屈折率は1.4~1.5であることから、該微粒子の使用割合は、用いられる該微粒子の屈折率によって決まるが、硬化膜の全質量中の40~80質量%であることが好ましく、より好ましくは45~75質量%である。

10

#### 【0171】

このように、無機微粒子の比率を多くして設計する高屈折率層の、それ自身の膜強度を高め、且つ低屈折率層などの上層を設けたのちの、上層との密着性を強固にするには、本発明の硬化性多分岐ポリマー、さらには重合性化合物としての硬化剤自身の効果とともに、後述するように、無機微粒子として超微粒子径で、その粒度が揃ったものを用い、且つこれを高屈折率層中に均一に分散させること、及びその層の表面が上記のような凹凸状態を形成することが好ましい。高屈折率層表面全体の表面凹凸の形状と分布を特定の範囲とすることで、長尺フィルムに連続して上層を設けた時にでも、該上層の全面がムラなく均一にアンカリング効果を発揮して密着が保たれるので好ましい。また、長期間を保存した後でも密着性が変化なく保持されるので好ましい。

20

#### 【0172】

本発明における高屈折率層の硬化膜と、該高屈折率層上に塗設した上層(低屈折率層など)との密着性は、JIS K-6902に基づくテーバー磨耗試験における磨耗量が、50mg以下、さらには40mg以下となることが好ましい。テーバー磨耗試験は、具体的には、荷重1kgで500回転させた後の磨耗量である。この範囲内であれば、反射防止膜としての耐擦傷性が十分に保持され、好ましい。

#### 【0173】

また、前記の表面形状が形成された高屈折率層を含む反射防止膜においては、視覚的に異物として目立ちやすくなる直径100 $\mu\text{m}$ 以上の大きさの輝度欠陥の数が、1平方メートル当たり1個以下となることが好ましい。

30

#### 【0174】

##### [高屈折率層形成用組成物]

##### (高屈折率の無機微粒子)

本発明における高屈折率層に含まれる高屈折率の無機微粒子は、屈折率が1.80~2.80、さらには1.90~2.80;一次粒子の平均粒径が3~150nm、さらには3~100nm、特には5~80nmであることが好ましい。無機微粒子の屈折率が1.80以上であれば、層の屈折率を効果的に高めることができ、屈折率が2.80以下であれば粒子が着色するなどの不都合がないので好ましい。また無機微粒子の一次粒子の平均粒径が150nm以下であれば、形成される高屈折率層のヘイズ値が高くなって層の透明性を損なうなどの不都合が生じないので好ましく、3nm以上であれば高い屈折率が保持されるので好ましい。

40

#### 【0175】

好ましい高屈折率無機微粒子の具体例は、Ti、Zr、Ta、In、Nd、Sn、Sb、Zn、La、W、Ce、Nb、V、Sm、Y等の酸化物又は複合酸化物、硫化物を主成分とする粒子が挙げられる。ここで主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分をさす。本発明でより好ましい無機微粒子はTi、Zr、Ta、In、Snから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物もしくは複合酸化物を主成分とする粒子である。

#### 【0176】

前記無機微粒子には、粒子の中に種々の元素が含有されていても構わない(以下このよ

50

うな元素を含有元素ということがある)。含有元素としては、例えば、Li、Si、Al、B、Ba、Co、Fe、Hg、Ag、Pt、Au、Cr、Bi、P、Sなどが挙げられる。酸化錫、酸化インジウムにおいては粒子の導電性を高めるために、Sb、Nb、P、B、In、V、ハロゲンなどの含有元素を含有させることが好ましく、特に、酸化アンチモンを約5～20質量%含有させたものが最も好ましい。

#### 【0177】

本発明で特に好ましい無機微粒子は、含有元素としてCo、Zr、Al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(以降、「特定の酸化物」と称することもある)が挙げられる。特に好ましい含有元素はCoである。Co、Al、Zrの総含有量は、Tiに対し0.05～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.3～5質量%、最も好ましくは0.5～3質量%である。含有元素Co、Al、Zrは、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部又は表面に存在する。二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在することがより好ましく、内部と表面の両方に存在することが最も好ましい。これらの含有元素のうち金属元素は、酸化物として存在してもよい。

10

#### 【0178】

また他の好ましい無機微粒子としては、チタン元素と、酸化物が屈折率1.95以上となる金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素(以下、「Met」とも略称する)との複合酸化物の粒子で、且つ該複合酸化物はCoイオン、Zrイオン及びAlイオンから選ばれる金属イオンの少なくとも1種がドーブされてなる無機微粒子(「特定の複酸化物」と称することもある)が挙げられる。ここで、その酸化物の屈折率が1.95以上となる金属元素としては、Ta、Zr、In、Nd、Sb、Sn及びBiが好ましい。特に、Ta、Zr、Sn、Biが好ましい。複合酸化物にドーブされる金属イオンの含有量は、複合酸化物を構成する全金属[Ti+Met]量に対して、25質量%を越えない範囲で含有することが屈折率維持の観点から好ましい。より好ましくは0.05～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%、最も好ましくは0.3～3質量%である。

20

#### 【0179】

ドーブされた金属イオンは、金属イオンとして、又は金属原子の何れの形体で存在してもよく、複合酸化物の表面から内部まで適宜に存在することができる。表面と内部との両方に存在することが好ましい。

30

#### 【0180】

前記無機微粒子は結晶構造を有することが好ましい。結晶構造は、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、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。このことにより、前記特定の酸化物又は特定の複合酸化物の無機微粒子は、屈折率が1.90～2.80を有することになるので好ましい。屈折率は、より好ましくは2.10～2.80であり、更に好ましくは2.20～2.80である。またこのことにより、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、本発明における高屈折率層自身及び高屈折率層と接する上/下の両層のそれぞれの耐候性を著しく改良することができるので好ましい。

#### 【0181】

上記した特定の金属元素又は金属イオンをドーブする方法は、従来公知の方法を用いることができ、例えば、特開平5-330825号公報、同11-263620号公報、特表平11-512336号公報、ヨーロッパ公開特許第0335773号公報等に記載の方法；イオン注入法[例えば、権田俊一、石川順三、上条栄治編「イオンビーム応用技術」(株)シ-エムシー、1989年刊行、青木康、「表面科学」18巻(5)、262頁、1998、安保正一等、「表面科学」20巻(2)、60頁、1999等記載]等に従って製造できる。

40

#### 【0182】

前記無機微粒子は表面処理されていてもよい。表面処理とは、無機化合物及び/又は有機化合物を用いて該粒子表面の改質を実施するもので、これにより無機微粒子表面の濡れ

50

性が調整され有機溶媒中での微粒子化、高屈折率層形成用組成物中での分散性や分散安定性が向上する。粒子表面に物理化学的に吸着させる無機化合物としては、例えば、珪素を含有する無機化合物 ( $\text{SiO}_2$  など)、アルミニウムを含有する無機化合物 [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  など]、コバルトを含有する無機化合物 ( $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  など)、ジルコニウムを含有する無機化合物 [ $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  など]、鉄を含有する無機化合物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  など) などが挙げられる。

【0183】

表面処理に用いる有機化合物の例には、従来公知の金属酸化物や無機顔料等の無機フィラー類の表面改質剤を用いることができる。例えば、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」第一章(技術情報協会、2001年刊行)等に記載されている。

10

【0184】

具体的には、無機微粒子表面と親和性を有する極性基を有する有機化合物、カップリング化合物があげられる。無機微粒子表面と親和性を有する極性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、環状酸無水物基、アミノ基等があげられ、分子中に少なくとも1種を含有する化合物が好ましい。例えば、長鎖脂肪族カルボン酸(例えばステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等)、ポリオール化合物(例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ECH(エピクロルヒドリン)変性グリセロールトリアクリレート等)、ホスホノ基含有化合物{例えばEO(エチレンオキサイド)変性リン酸トリアクリレート等}、アルカノールアミン{エチレンジアミンEO付加体(5モル)等}が挙げられる。

20

【0185】

カップリング化合物としては、従来公知の有機金属化合物が挙げられ、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。具体的には、例えば特開2002-9908号公報同2001-310423号公報明細書中の段落番号[0011]~[0015]記載の化合物等が挙げられる。

これらの表面処理に用いる化合物は、2種類以上を併用することもできる。

【0186】

前記無機微粒子は、これをコアとして他の無機化合物からなるシェルを形成したコア/シェル構造の微粒子であることも好ましい。シェルとしては、Al、Si、Zrから選ばれる少なくとも1種の元素からなる酸化物が好ましい。具体的には、例えば特開2001-166104号公報記載の内容が挙げられる。

30

【0187】

前記無機微粒子の形状は、特に限定されないが、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状又は不定形状が好ましい。前記無機微粒子は単独で用いてもよいが、2種類以上を併用して用いることもできる。

【0188】

(分散剤)

前記無機微粒子を、安定した所定の超微粒子として用いるため、分散剤を併用することが好ましい。分散剤としては、該無機微粒子表面と親和性を有する極性基を有する低分子化合物、又は高分子化合物であることが好ましい。

40

【0189】

前記極性基としては、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{91})(\text{OH})$ 基、 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{91})(\text{OH})$ 基、アミド基( $-\text{CONHR}^{92}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^{92}$ )、環状酸無水物含有基、アミノ基、四級アンモニウム基等が挙げられる。

【0190】

ここで、 $\text{R}^{91}$ は炭素数1~18の炭化水素基を表す(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、

50

クロロエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、シクロヘキシル基等)。R<sup>92</sup>は、水素原子又はR<sup>91</sup>と同一の内容を表す。

【0191】

上記極性基において、解離性プロトンをもつ基はその塩であってもよい。また、上記アミノ基、四級アンモニウム基は、一級アミノ基、二級アミノ基又は三級アミノ基のいずれでもよく、三級アミノ基又は四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基又は四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、炭素原子数が1～12の脂肪族基（上記R<sup>91</sup>又はR<sup>92</sup>の基と同一の内容のもの等）であることが好ましい。また、三級アミノ基は、窒素原子を含有する環形成のアミノ基（例えば、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリジン環等）であってもよく、更に四級アンモニウム基はこれら環状アミノ基の四級アンモニウム基であってもよい。特に炭素原子数が1～6のアルキル基であることがさらに好ましい。

10

【0192】

四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオン、PF<sub>6</sub>イオン、SbF<sub>6</sub>イオン、BF<sub>4</sub>イオン、B(R<sup>93</sup>)<sub>4</sub>イオン（R<sup>93</sup>は、炭化水素基を表し、例えばブチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ブチルフェニル基等）、スルホン酸イオン等が好ましい。

【0193】

前記分散剤の極性基としては、pKaが7以下のアニオン性基又はこれらの解離基の塩が好ましい。特に、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、オキシホスホノ基、又はこれらの解離基の塩が好ましい。

20

【0194】

分散剤は、さらに架橋性又は重合性官能基を含有することが好ましい。架橋性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、ビニルオキシ基カルボニル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基、スピロオルトエステル基等）、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、エポキシ基、又は加水分解性シリル基である。

具体的には、例えば特開2001-310423号公報明細書中の段落番号[0013]～[0015]記載の化合物等が挙げられる。

30

【0195】

本発明に用いられる分散剤は、高分子分散剤であることが好ましい。特に、アニオン性基、及び架橋性又は重合性官能基を含有する高分子分散剤が好ましい。高分子分散剤の質量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、GPC法で測定されたポリスチレン換算値として、 $1 \times 10^3$ 以上であることが好ましい。より好ましいMwは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、更に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、特に好ましくは $8 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ である。この範囲のものが、無機微粒子が分散されやすく、且つ凝集物や沈殿物を生じない安定な分散物が得られ、好ましい。具体例としては、例えば特開平11-153703号公報明細書中の段落番号[0024]～[0041]記載の内容等が挙げられる。

40

【0196】

（分散媒体）

前記無機微粒子の湿式分散に供する分散媒体は、水、有機溶媒から適宜選択して用いることができ、沸点が50以上の液体であることが好ましく、沸点が60～180の範囲の有機溶媒であることがより好ましい。具体的には、上記の硬化性組成物の溶媒と同様のものが挙げられる。

【0197】

分散媒体は、無機微粒子及び分散剤を含む高屈折率層を形成するための全成分が5～50質量%となる割合で用いることが好ましい。更には、10～30質量%が好ましい。この範囲において、分散が容易に進行し、得られる分散物は作業性良好な粘度の範囲となり、好ましい。

50

## 【0198】

(無機微粒子の超微粒子化)

本発明に用いられる硬化性の高屈折率層形成用組成物は、平均粒径100nm以下の無機化合物の超微粒子分散物とすることにより、該組成物の液の安定性が向上し、この硬化性組成物から形成される硬化膜である高屈折率層は、無機微粒子が硬化膜のマトリックス中で、超微粒子状態で均一に分散されて存在し、光学特性が均一で透明な高屈折率層が形成される。硬化膜のマトリックス中で存在する超微粒子の大きさは、平均粒径3~100nmの範囲が好ましく、5~80nmがより好ましい。更には、500nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが好ましく、300nm以上の平均粒子径の大粒子が含まれないことが特に好ましい。これにより、硬化膜表面が上記した特定の凹凸形状を形成でき、好ましい。

10

## 【0199】

上記の高屈折率無機微粒子を上記の範囲の粗大粒子を含まない超微粒子の大きさに分散するには、前記の分散剤と共に、平均粒径0.8mm未満のメディアを用いた湿式分散方法で分散して達成することができる。

## 【0200】

湿式分散機としては、サンドグラインダーミル(例えばピン付きビーズミル)、ダイノミル、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、コロイドミル等の従来公知のものが挙げられる。特に本発明に用いられる無機微粒子を超微粒子に分散するには、サンドグラインダーミル、ダイノミル、及び高速インペラーミルが好ましい。

20

## 【0201】

上記分散機と共に用いるメディアとしては、その平均粒径が0.8mm未満であることが好ましく、平均粒径がこの範囲のメディアを用いることで上記の無機微粒子径が100nm以下となり、且つ粒子径の揃った超微粒子を得ることができる。メディアの平均粒径は、より好ましくは0.5mm以下であり、さらに好ましくは0.05~0.3mmである。また湿式分散に用いられるメディアとしては、ビーズが好ましい。具体的には、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、セラミックビーズ、スチールビーズ等が挙げられ、分散中におけるビーズの破壊等を生じ難い等の耐久性と超微粒子化の上から0.05~0.2mmのジルコニアビーズが特に好ましい。

## 【0202】

分散工程での分散温度は20~60℃が好ましく、より好ましくは25~45℃である。この範囲の温度で超微粒子に分散すると分散粒子の再凝集、沈殿等が生じないため、このましい。これは、無機化合物粒子への分散剤の吸着が適切に行われ、常温下での分散剤の粒子からの脱着等による分散安定不良とならないためと考えられる。このような範囲において分散工程を実施することにより、透明性を損なわない屈折率均一性、膜の強度、隣接層との密着性等に優れた高屈折率膜を形成できる。

30

## 【0203】

また、上記湿式分散の工程の前に、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダー及びエクストルーダーが含まれる。

40

## 【0204】

更には、分散物中の分散粒子がその平均粒径、及び粒子径の単分散性が上記した範囲を満足する上で、分散物中の粗大凝集物を除去するために、ビーズとの分離処理において精密濾過されるように濾材を配置することも好ましい。精密濾過するための濾材は濾過粒子サイズ25µm以下が好ましい。精密濾過するための濾材のタイプは、上記性能を有していれば特に限定されないが、例えばフィラメント型、フェルト型、メッシュ型が挙げられる。分散物を精密濾過するための濾材の材質は上記性能を有しており、且つ得られる高屈折率層形成用組成物に悪影響を及ぼさなければ特に限定はされないが、例えばステンレス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等が挙げられる。

## 【0205】

50

高屈折率層の膜厚は30～500nmが好ましく、さらに50～300nmの範囲内にあることがより好ましい。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、0.5～10μmが好ましく、より好ましくは1～7μm、特に2～5μmが好ましい。高屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

#### 【0206】

##### [中屈折率層]

本発明の反射防止膜は、高屈折率層が屈折率の異なる2層からなる積層構造であることが好ましい。すなわち、透明基体フィルム上に、2つの高屈折率層のうち屈折率の低い方の層(中屈折率層)、2つの高屈折率層のうち屈折率の高い方の層(高屈折率層)、低屈折率層(最外層)の順序の3層構造からなることが好ましい。中屈折率層は、透明基体フィルムの屈折率と高屈折率層の屈折率の中間の屈折率を有する。このように各屈折率層の屈折率は相対的なものである。中屈折率層は、高屈折率層と同じ方法で中屈折率層形成用組成物を塗設して形成する。

10

#### 【0207】

本発明における中屈折率層を構成する材料は、従来公知の材料の何れでもよいが、上記高屈折率層と同様のものを用いることが好ましい。屈折率は無機微粒子の種類、使用量で容易に調整され、上記高屈折率層に記載の内容と同様にして、膜厚0.03～5μmが好ましく、より好ましくは0.05～0.5μm、更には0.05～0.3μmが好ましい。中屈折率層のヘイズは、低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

20

#### 【0208】

##### [低屈折率層]

本発明における低屈折率層の屈折率は、反射防止性を付与する目的で、好ましくは1.31～1.48の範囲であるのがよい。

#### 【0209】

本発明における低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築されることが好ましい。そして、該低屈折率層は、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%～100%で、且つ屈折率1.17～1.37である中空構造の無機微粒子を少なくとも1種含有してなることが好ましい。無機微粒子の平均粒径が低屈折率層の厚みの30%～100%の範囲であれば、低屈折率層皮膜の強度が十分に発現されるので好ましい。またこのような屈折率の無機微粒子を低屈折率層に用いることにより、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偏光膜を設けるために行う鹼化処理などの制約を受けることなく、低い屈折率と高い皮膜強度の両立を達成できる。

30

#### 【0210】

##### [低屈折率層の硬化膜形成用素材]

更に上記低屈折率層には、低屈折率を実現し、且つ表面への滑り性の付与が効果的に行え、耐擦傷性を大きく向上させる手段として、従来公知のシリコーン樹脂及び/又は含フッ素化合物の導入された硬化膜形成用素材を適宜適用することが好ましい。含フッ素化合物を含有することがより好ましい。特に、本発明における低屈折率層は、熱硬化性及び/又は光もしくは放射線(例えば電離放射線)硬化型の架橋性の含フッ素化合物を主体として形成され、硬化した含フッ素ポリマーにより構成されることが好ましい。

40

#### 【0211】

更には、本発明の低屈折率層は硬化性多分岐ポリマー(RHB)を併用することが好ましい。好ましく供される硬化性多分岐ポリマー(RHB)は、前記のように、分子中に含フッ素炭化水素構造を含有する。特に分岐枝末端に非重合性の化学修飾基として含フッ素アルキル基を含有するものを好適に使用することができる。また同時に、該硬化性多分岐ポリマー(RHB)の分子中に窒素原子、芳香環(アリール環、複素環)を含有しないものが好ましい。これらにより、低屈折率層中の低屈折率調整用無機微粒子(後述する)の使用割合を抑えることができることから、低屈折率層皮膜の強度向上に一層効果的となる

50

。

## 【0212】

本発明において低屈折率層は、無機微粒子、硬化性反応基を有する含フッ素ポリマー及び酸触媒の存在下で製造されてなる、下記一般式(4)で表されるオルガノシランの加水分解物及び/又はその部分縮合物を、それぞれ少なくとも1種含有する硬化性の低屈折率層形成用組成物を塗布し硬化して形成される硬化膜であることが好ましい。

## 【0213】

一般式(4)： $(R^{41})_{4-e}-Si(X^{41})_e$ 。

(式中、 $R^{41}$ は置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $X^{41}$ はヒドロキシル基又は加水分解可能な基を表す。 $e$ は1~3の整数を表す。) 10

## 【0214】

また、低屈折率層形成用硬化性組成物は、更に、ラジカル重合性基及び/又はカチオン重合性基から選ばれる重合性基を少なくとも2個以上含有する多官能重合性化合物及び重合開始剤を含有することが好ましい。

以下、硬化性の低屈折率層形成用組成物について説明する。

## 【0215】

[低屈折率層形成用組成物]

(中空構造の無機微粒子)

上記低屈折率層は、その屈折率上昇をより一層少なくするために、中空の無機微粒子(以下、中空粒子とすることがある)を用いることが好ましい。中空粒子は屈折率が、1.17~1.40が好ましく、より好ましくは1.17~1.37、さらに好ましくは1.17~1.35であるのがよい。ここでの屈折率は粒子全体としての屈折率を表し、中空粒子を形成している外殻のみの屈折率を表すものではない。中空粒子の屈折率は、粒子の強度及び該中空粒子を含む低屈折率層の耐擦傷性の観点から、1.17以上とすることが好ましい。 20

なお、これら中空粒子の屈折率はアッペ屈折率計[アタゴ(株)製]にて測定することができる。

## 【0216】

なお、中空粒子内の空腔の半径を $r_i$ 、粒子外殻の半径を $r_o$ とすると、中空粒子の空隙率 $w$ (%)は下記数式(5)に従って計算される。 30

数式(5)： $w = (r_i / r_o)^3 \times 100$

中空粒子の空隙率は、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。

## 【0217】

中空粒子の平均粒径は、該低屈折率層の厚みの30~100%、さらには35~80%、特には40~60%であることが好ましい。すなわち、低屈折率層の厚みが100nmであれば、中空粒子の粒径は30~100nm、さらには35~80nm、特には40~60nmの範囲となることが好ましい。該平均粒径が前記の範囲であると、膜の強度が十分に発現されて好ましい。

## 【0218】

低屈折率層に用いられる無機微粒子としては、二酸化珪素(シリカ)、含フッ素粒子(フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム)等の粒子が好ましい。特に好ましくは二酸化珪素(シリカ)粒子である。 40

無機微粒子の形状は米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、短繊維状、リング状、又は不定形状であることが好ましい。

## 【0219】

(小サイズ粒径の無機微粒子)

また、平均粒径が低屈折率層の厚みの25%未満である無機微粒子(以下、「小サイズ粒子」とすることがある)の少なくとも1種を、前記のこれより大きい粒径の無機微粒子(以下、「大サイズ粒子」と称すこともある)と併用することが好ましい。この小サイズ 50

粒子は中空構造をもたないものでよい。

小サイズ粒子は、大サイズ粒子同士の間隙に存在することができるため、大サイズ粒子の保持剤として寄与することができるので好ましい。また、原料コストの点でも好ましい。

【0220】

小サイズ粒子の平均粒径は、低屈折率層の膜厚が100nmの場合、1~20nmが好ましく、5~15nmが更に好ましく、10~15nmが特に好ましい。

【0221】

小サイズ粒子の使用量は、大サイズ粒子（好ましくは中空粒子）100質量部に対して5~100質量部が好ましく、より好ましくは10~80質量部である。

10

【0222】

小サイズ粒子を構成する具体的な化合物としては、前記の中空粒子で例示したと同様のものが挙げられる。特に好ましくは、珪素の酸化物が挙げられる。

【0223】

（無機微粒子の分散液）

上記した中空粒子（大サイズ粒子）、及び小サイズ粒子のいずれの無機微粒子も、分散液中又は硬化性の低屈折率層形成用組成物溶液中で、分散安定化を図るために、或いはバインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていてもよい。カップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例えば、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特に好ましい。

20

【0224】

上記のカップリング剤は、低屈折率層の無機微粒子の表面処理剤として、硬化性の低屈折率層形成用組成物塗布液調製以前に予め表面処理を施すために用いられるが、該塗布液調製時にさらに添加剤として添加して該層に含有させることが好ましい。

無機微粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが、表面処理の負荷軽減のために好ましい。

【0225】

上記無機微粒子の配合割合は、低屈折率層形成用組成物100質量部に対して5~90質量部とするのが、低屈折率層皮膜の透明性、強度等の観点から好ましく、20~60質量部とするのがさらに好ましい。また、中空粒子と他の粒子を配合する場合は、全粒子の中空粒子は5~95質量部が好ましく、より好ましくは10~90質量部、特に好ましくは30~80質量部である。

30

【0226】

（含フッ素ポリマー）

前述の通り、本発明における低屈折率層は、熱硬化型及び/又は光もしくは放射線（例えば電離放射線）硬化型の架橋性含フッ素化合物を主体として形成され硬化した含フッ素ポリマーにより構成されているのが好ましい。

【0227】

本発明において、「含フッ素化合物を主体とする」とは、低屈折率層中に含まれる含フッ素化合物が低屈折率層の全質量に対し、50質量%以上であることを意味し、60質量%以上含まれることがより好ましい。

40

【0228】

含フッ素化合物の屈折率は1.35~1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36~1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35~80質量%の範囲で含むことが好ましい。

【0229】

含フッ素化合物には、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素エーテル化合物、含フッ素シラン化合物等が挙げられる。具体的には、例えば特開平9-222503

50

号公報 段落番号 [ 0 0 1 8 ] ~ [ 0 0 2 6 ]、同 1 1 - 3 8 2 0 2 号公報 段落番号 [ 0 0 1 9 ] ~ [ 0 0 3 0 ]、同 2 0 0 1 - 4 0 2 8 4 号公報 段落番号 [ 0 0 2 7 ] ~ [ 0 0 2 8 ] 等の記載の化合物等が挙げられる。

【 0 2 3 0 】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしては、フッ素原子を含む繰り返し構造単位、架橋性もしくは重合性の官能基を含む繰り返し構造単位、又はそれ以外の置換基からなる繰り返し構造単位からなる共重合体が好ましい。すなわち、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとの共重合体、すなわち、架橋性又は重合性の官能基である硬化性反応基を有する含フッ素ポリマーが好ましく、さらにその他のモノマーが共重合された含フッ素ポリマーを用いてもよい。架橋性又は重合性の官能基としては従来公知の官能基の何れでもよい。

10

【 0 2 3 1 】

架橋性の官能基の例には、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、メチロール基及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体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル及びウレタン、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化合物は塗布後、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。

20

【 0 2 3 2 】

重合性の官能基としては、ラジカル重合性基、カチオン重合性基が挙げられる。好ましくは、ラジカル重合性基 { 例えば、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ビニルオキシ基等 }、カチオン重合性基 ( 例えば、エポキシ基、チオエポキシ基、オキセタニル基等 ) が挙げられる。

【 0 2 3 3 】

その他の繰り返し構造単位としては、溶媒可溶化のために炭化水素系共重合成分により形成される繰り返し構造単位が好ましく、このような構造単位をポリマー全体中 5 0 質量 % 程度導入したフッ素系ポリマーが好ましい。この際には、シリコン化合物と組み合わせることが好ましい。

30

【 0 2 3 4 】

シリコン化合物としては、ポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基又は重合性官能基を含有して、低屈折率層の皮膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、上市品の「サイラプレーン」 { チッソ ( 株 ) 製 } 等の反応性シリコン、特開平 1 1 - 2 5 8 4 0 3 号公報に記載のポリシロキサン構造の両末端にシラノール基含有の化合物等が挙げられる。

【 0 2 3 5 】

架橋又は重合性基を有する含フッ素ポリマーの架橋又は重合反応は、最外層である低屈折率層を形成するための硬化性組成物を塗布と同時又は塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。この際、用いることのできる重合開始剤は前記の硬化性組成物で記載の内容と同一のものが挙げられる。

40

【 0 2 3 6 】

紫外線照射により重合反応を行う場合には、従来公知の紫外線分光増感剤、化学増感剤を併用してもよい。例えばミヒラーズケトン、アミノ酸 ( グリシンなど )、有機アミン ( ブチルアミン、ジブチルアミンなど ) 等が挙げられる。

【 0 2 3 7 】

共重合してもよいその他のモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体、ビニルエーテル類 ( メチルビニルエーテル等 )、ビニルエステル類、(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリロニトリル誘導体等

50

を挙げることができる。例えば、特開 2 0 0 4 - 4 5 4 6 2 号公報段落番号 [ 0 0 3 8 ] に記載の化合物等が挙げられる。

【 0 2 3 8 】

上記のポリマーに対しては特開平 1 0 - 2 5 3 8 8 号及び特開平 1 0 - 1 4 7 7 3 9 号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用してもよい。

【 0 2 3 9 】

また、低屈折率層としては、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化して形成されるゾルゲル硬化膜も好ましく用いられる。

【 0 2 4 0 】

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又はその部分加水分解縮合物（特開昭 5 8 - 1 4 2 9 5 8 号公報、同 5 8 - 1 4 7 4 8 3 号公報、同 5 8 - 1 4 7 4 8 4 号公報等記載の化合物）、特開平 9 - 1 5 7 5 8 2 号公報記載のペルフルオロアルキル基含有シランカップリング剤、フッ素含有長鎖基であるポリ「ペルフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物（特開 2 0 0 0 - 1 1 7 9 0 2 号公報、同 2 0 0 1 - 4 8 5 9 0 号公報、同 2 0 0 2 - 5 3 8 0 4 号公報記載の化合物等）等が挙げられる。

【 0 2 4 1 】

併用する触媒としては、従来公知の化合物が挙げられ、上記文献中に記載のものが好ましく挙げられる。

【 0 2 4 2 】

（硬化性反応基を有する含フッ素ポリマー）

本発明で特に有用な硬化性反応基を有する含フッ素ポリマーとしては、ペルフルオロオレフィン、ペルフルオロシクロオレフィン、非共役ペルフルオロジエンから選ばれるペルフルオロ化合物類とビニルエーテル類又はビニルエステル類の共重合体が挙げられる。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、オキセタンル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 ~ 7 0 モル % を占めていることが好ましく、特に好ましくは 3 0 ~ 6 0 モル % を占めていることである。

【 0 2 4 3 】

本発明に用いられる共重合体の好ましい態様として下記一般式 ( 5 ) で表される化合物

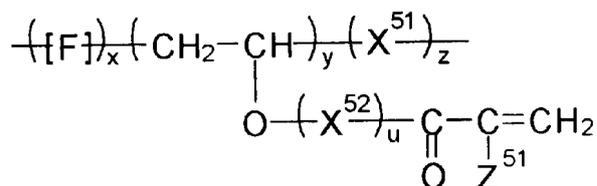
が挙げられる。

一般式 ( 5 )

【 0 2 4 4 】

【 化 7 】

一般式(5):



【 0 2 4 5 】

一般式 ( 5 ) 中、成分 [ F ] は、以下の成分 ( p f 1 )、成分 ( p f 2 ) 又は成分 ( p f 3 ) を表す。

【 0 2 4 6 】

10

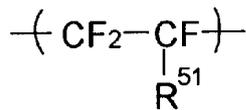
20

30

40

【化 8】

成分(pf1)



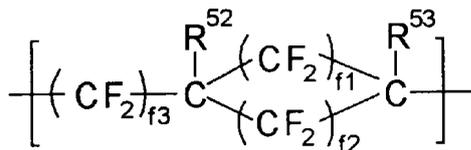
【0247】

成分(pf1)において、 $\text{R}^{51}$ はF原子又は炭素数1～3のペルフルオロアルキル基を表わす。

【0248】

【化 9】

成分(pf2)



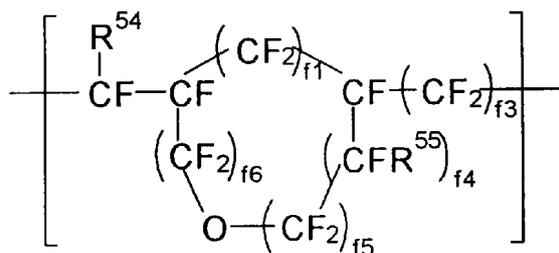
【0249】

成分(pf2)において、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、フッ素原子又は $-\text{C}_j\text{F}_{2j+1}$ 基を表わし、 $j$ は1～4の整数(好ましくは $j$ は1又は2)を表わす。 $f_1$ は0又は1、 $f_2$ は2～5の整数を表わす。 $f_3$ は0又は1を表わす。 $f_1$ 及び/又は $f_3$ が0の場合、それぞれ単結合を表す。

【0250】

【化 10】

成分(pf3)



【0251】

成分(pf3)において、 $\text{R}^{54}$ 、 $\text{R}^{55}$ は、それぞれフッ素原子又は $-\text{CF}_3$ 基を表わす。 $f_1$ 及び $f_3$ は、上記成分(pf2)と同様0又は1を表す。 $f_4$ は0又は1～4の整数、 $f_5$ は0又は1、 $f_6$ は0又は1～5の整数を表わす。 $f_3$ 、 $f_4$ 、 $f_5$ 及び/又は $f_6$ が0の場合、それぞれ単結合を表す。また $(f_4 + f_5 + f_6)$ は1～6の範囲の整数である。

【0252】

前記の一般式(5)において、 $\text{X}^{52}$ は炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数2～4の連結基を表し、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、また環構造を有していてもよい。さらにO、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していてもよい。連結基 $\text{X}^{52}$ の好ましい例としては、 $* - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - **$ 、 $* - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - **$ 、 $* - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - **$ 、 $* - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - **$ 、 $* - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - **$ 、 $* - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - **$ 、 $* - \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{O} - **$ 、 $* - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3 - \text{O} - **$ (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。)等が挙げられる。 $u$ は0又は1を表わす。

10

20

30

40

50

## 【0253】

また一般式(5)において、 $Z^{51}$ は水素原子又はメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

## 【0254】

さらに一般式(5)中、 $X^{51}$ 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、成分[F]に相当するモノマー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、低屈折率層の下層、例えば高屈折率層への密着性、ポリマーのTg(皮膜硬度に寄与する)、溶媒への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一又は複数のビニルモノマーによって構成されていてもよい。

10

## 【0255】

一般式(5)における $X^{51}$ の好ましい例としては、ビニルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、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)、カルボン酸ビニルエステル類(例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類{例えばメチル(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、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、トリ  
20  
メトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等}、スチレン又はスチレン誘導体(例えばスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等)、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びその誘導体等を挙げることができるが、より好ましくはビニルエーテル類及びビニルエステル類であり、特に好ましくはビニルエーテル類である。

20

## 【0256】

$x, y, z$ はそれぞれの構成成分のモル%を表わし、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。好ましくは、 $35 \leq x \leq 55$ 、 $30 \leq y \leq 60$ 、 $0 \leq z \leq 20$ の場合であり、特に好ましくは $40 \leq x \leq 55$ 、 $40 \leq y \leq 55$ 、 $0 \leq z \leq 10$ の場合である。ただし、 $x + y + z = 100$ である。

## 【0257】

特に好ましくは、一般式(5)において、[F]成分が(p f 1)成分のもが挙げられ、具体的には特開2004-45462号公報段落番号「0043」~「0047」に記載の化合物等が挙げられる。

30

## 【0258】

(オルガノシラン化合物)

前記含フッ素ポリマーにさらに一般式(6)で表されるオルガノシランの加水分解物及び/又はその部分縮合物を添加することが好ましい。

一般式(6)で表されるオルガノシランの加水分解物及び/又はその部分縮合物について説明する。

一般式(6)： $(R^{61})_{4-h} - Si(X^{61})_h$

40

## 【0259】

上記一般式(6)において、 $R^{61}$ は、置換もしくは無置換の脂肪族基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表す。脂肪族基として好ましくは、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは1~6のものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

## 【0260】

$X^{61}$ は、ヒドロキシル基又は加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基(炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる)、ハロ

50

ゲン原子（例えばC1、Br、I等）、及び $R^{62}COO$ （ $R^{62}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば $CH_3COO$ 、 $C_2H_5COO$ 等が挙げられる）で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

hは1～4の整数を表し、好ましくは1～3の整数であり、さらに好ましくは2又は3、特に好ましくは3である。

【0261】

$R^{61}$ 又は $X^{61}$ が複数存在するとき、複数の $R^{61}$ 又は $X^{61}$ はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0262】

$R^{61}$ に含まれる置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子（フッ素、塩素等）、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、芳香族ヘテロ環基（フリル、ピラゾリル、ピリジル等）、アシルオキシ基{アセトキシ、(メタ)アクリロイルオキシ等}、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル等）、カルバモイル基（カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等）、酸アミド基{アセトアミド、ベンズアミド、(メタ)アクリルアミド等}等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていてもよい。

【0263】

$R^{61}$ が複数ある場合は、少なくとも一つが置換アルキル基もしくは置換アリール基であることが好ましい。

【0264】

前記一般式(6)で表されるオルガノシラン化合物の具体例として、例えば特開2000-275403号公報明細書段落番号[0021]～[0025]記載の化合物等が挙げられる。更には、ビニル重合性の置換基を有するオルガノシラン化合物が特に好ましく、特開2004-42278号公報明細書に記載の一般式(1)で示される化合物が挙げられ、具体的には同公報段落番号[0026]～[0028]記載の化合物が挙げられる。

一般式(6)の化合物は2種類以上を併用してもよい。

【0265】

オルガノシラン化合物の加水分解物及び/又は部分縮合物は、一般に前記オルガノシラン化合物を触媒の存在下で処理して製造されるものである。具体的には、前記硬化促進剤のオルガノシラン化合物の触媒と同様のものが挙げられる。

【0266】

低屈折率層における、含フッ素ポリマーに対するオルガノシランのゾル成分の使用量は、5～100質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、8～35質量%が更に好ましく、10～30質量%が特に好ましい。使用量が少なすぎると本発明の効果が得にくい、該上限値以下の使用量とすれば屈折率が増加しすぎたり、低屈折率層の皮膜の形状や面状が悪化したりするなどの不具合が生じず、本発明の優れた効果を発揮することができるので該範囲内で適宜の量使用することが好ましい。

【0267】

(その他の添加剤)

本発明における低屈折率層には、以上述べた成分の他、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコーン系化合物又はフッ素系化合物の防汚剤、滑り剤等を適宜添加されていることが好ましい。これらの添加剤を添加する場合には、低屈折率層形成用の硬化性組成物全固形分の0.01～20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05～10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1～5質量%の場合である。

【0268】

10

20

30

40

50

シリコーン系化合物の好ましい例としては、ジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む、化合物鎖の末端及び/又は側鎖に置換基を有するものが挙げられる。ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中には、ジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、ヒドロキシル基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などを含む基が挙げられる。

【0269】

シリコーン系化合物の分子量には特に制限はないが、10万以下であることが好ましく、5万以下であることが特に好ましく、3000~30000であることが最も好ましい。シリコーン系化合物のシリコーン原子含有量にも、特に制限はないが、18.0質量%以上であることが好ましく、25.0~37.8質量%であることが特に好ましく、30.0~37.0質量%であることが最も好ましい。

10

【0270】

好ましいシリコーン系化合物の例としては、信越化学工業(株)製の商品名“X-22-”シリーズの化合物、チッソ(株)製の商品名“FM”シリーズの化合物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0271】

フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1~20であることが好ましく、より好ましくは1~10であり、直鎖[例えば $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_4H$ 、 $-CH_2(CF_2)_8CF_3$ 、 $-CH_2CH_2(CF_2)_4H$ 等]であっても、分岐構造[例えば $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CH_3)(CF_2)_5CF_2H$ 等]であっても、脂環式構造(好ましくは5員環又は6員環、例えばペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロペンチル基又はこれらで置換されたアルキル基等)であってもよく、エーテル結合を有していてもよい(例えば $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2C_4F_8H$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2C_8F_{17}$ 、 $-CH_2CH_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2H$ 等)。該フルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

20

【0272】

フッ素系化合物は、さらに低屈折率層の皮膜との結合形成又は相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。該置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、ヒドロキシル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられる。

30

【0273】

フッ素系化合物は、フッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はなく用いられる。フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限は無いが、20質量%以上であることが好ましく、30~70質量%であることが特に好ましく、40~70質量%であることが最も好ましい。好ましいフッ素系化合物の例としては、“R-2020”、“M-2020”、“R-3833”、“M-3833”{商品名:以上、ダイキン化学工業(株)製};「メガファックF-171」、 「メガファックF-172」、 「メガファックF-179A」、 「ディフェンサMCF-300」{商品名:以上、大日本インキ(株)製}などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

40

【0274】

本発明における低屈折率層には、さらに防塵性、帯電防止等の特性を付与する目的で、公知のカチオン系界面活性剤又はポリオキシアルキレン系化合物のような、防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。これら防塵剤、帯電防止剤は、前述したシリコーン系化合物やフッ素系化合物にその構造単位が機能の一部として含まれていてもよい。こ

50

れらを添加剤として添加する場合には、硬化性組成物全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.1~5質量%の場合である。好ましい化合物の例としては、「メガファックF-150」{商品名:大日本インキ(株)製}、「SH-3748」{商品名:東レダウコーニング(株)製}などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0275】

低屈折率層はまた、マイクロポイドを内包してもよい。具体的には、例えば特開平9-222502号公報、同9-288201号公報、同11-6902号公報等に記載の内容が挙げられる。

【0276】

さらに本発明においては、有機微粒子を用いることもでき、該有機微粒子としては、例えば、特開平11-3820公報の段落番号[0020]~[0038]に記載の化合物等があげられ、その形状は、上述の無機微粒子と同じである。

【0277】

低屈折率層の厚さは0.03~0.2 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.05~0.15 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0278】

[低屈折率層の性状]

本発明における低屈折率層は、その表面エネルギーが26mN/m以下、さらには15~25.8mN/mの範囲であることが好ましい。表面エネルギーをこの範囲にすることが防汚性の点で好ましい。

【0279】

また上記低屈折率層は、熱硬化性又は、光もしくは放射線(例えば電離放射線)硬化型の架橋性含フッ素化合物を含有する、含フッ素ポリマーによる硬化膜であれば防汚性の効果が発現されるので好ましい。特に、最外層となる低屈折率層中に含まれる含フッ素化合物が、最外層の全質量に対して50質量%以上であれば、低屈折率層皮膜の表面全体がムラ無く安定した特性を示すので好ましい。

【0280】

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、及び吸着法により求めることができる。本発明の反射防止膜の場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液を、本発明の偏光板の透明保護フィルムなど、反射防止膜が設けられたフィルムの表面上に滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。最外層表面の水に対する接触角は90°以上、さらには95°以上、特には100°以上であることが好ましい。

【0281】

また低屈折率層表面の動摩擦係数は、0.25以下であることが好ましく、さらには0.05~0.25、特には0.03~0.15であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数とは、直径5mmのステンレス剛球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/分で表面を移動させたときの、表面と直径5mmのステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。

【0282】

低屈折率層の硬度は、JIS K-5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また低屈折率層の耐擦傷性は、JIS K-6902に従うテーパー試験での摩耗量は小さいほど好ましい。

【0283】

[アンチグレア機能(防眩性)]

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア

10

20

30

40

50

機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3～50%であることが好ましく、5～40%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

#### 【0284】

防眩性は表面の平均表面粗さ(Ra)と相関している。表面の凹凸は100cm<sup>2</sup>の面積の中からランダムに1mm<sup>2</sup>を取り出し、取り出した表面の1mm<sup>2</sup>の面積当たりに対し、平均表面粗さ(Ra)が0.01～0.4μmであることが好ましく、より好ましくは0.03～0.3μm、さらに好ましくは0.07～0.2μmである。

平均表面粗さ(Ra)は、JIS B-0601-1994に準拠して測定したものである。

10

#### 【0285】

本発明に用いる反射防止膜の表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡(AFM)により評価することができる。

#### 【0286】

反射防止膜表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を十分に保持できる方法であればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用し、それにより膜表面に凹凸を形成する方法(例えば、特開2000-271878号公報等)、低屈折率層の下層(高屈折率層、中屈折率層又はハードコート層)に比較的大きな粒子(粒径0.05～5μm)を少量(0.1～50質量%)添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法(例えば、特開2000-281410号公報、同2000-95893号公報等)、低屈折率層を塗設後の表面に物理的に凹凸形状を転写する方法(例えば、エンボス加工方法(例えば、特開昭63-278839号公報、特開平11-183710号公報、特開2000-275401号公報等)、剥離紙転写方法(例えば、特登3332534号公報等)、粒子スプレー転写方法(例えば、特開平6-87632号公報等))等が挙げられる。

20

#### 【0287】

##### [防眩層(AGL)]

本発明の反射防止膜のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層を形成する場合、該防眩層用いる防眩層用粒子としては、平均粒径が0.2～10μmの範囲の粒子が好ましい。ここでいう平均粒径は、二次粒子(粒子が凝集していない場合は一次粒子)の質量平均径である。防眩層用粒子としては、無機微粒子と有機粒子が挙げられる。無機微粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO(アンチモン含有の酸化錫)、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン及び硫酸カルシウムなどの粒子が挙げられる。二酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましい。

30

#### 【0288】

有機粒子としては樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂から作製される粒子などが挙げられる。好ましくは、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子であり、特に好ましくはポリメチルメタクリレート樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子である。

40

#### 【0289】

凹凸を形成するために防眩層に用いる防眩層用粒子としては、樹脂粒子であるほうが好ましい。粒子の平均粒径は、好ましくは0.5～10.0μm、より好ましくは0.5～9.0μm、更に好ましくは1.0～8.0μm、特に好ましくは1.5～7.0μmである。粒子の屈折率は1.35～1.80であることが好ましく、より好ましくは1.40～1.75、さらに好ましくは1.45～1.75である。粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示すS値は下記数式(6)で表され、2以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

50

## 【0290】

数式(6) :  $S = (D_{0.9} - D_{0.1}) / D_{0.5}$   $D_{0.1}$  : 体積換算粒径の積算値の10%相当粒径

$D_{0.5}$  : 体積換算粒径の積算値の50%相当粒径

$D_{0.9}$  : 体積換算粒径の積算値の90%相当粒径

## 【0291】

また防眩層用粒子としては、透光性粒子を用いることが好ましく、その屈折率は特に限定されるものではないが、防眩層の屈折率とほぼ同じである(屈折率差で0.005以内)か、0.02以上異なっていることが好ましい。粒子の屈折率と、防眩層の屈折率をほぼ同じにすることで、反射防止膜を画像表示面に装着したときのコントラストが改良される。さらに粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付けることで、該反射防止フィルムを液晶表示面に装着したときの視認性(ギラツキ故障、視野角特性など)が改良される。

10

## 【0292】

粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付ける場合、0.02~0.5であることが好ましく、より好ましくは0.03~0.4、特に好ましくは0.05~0.3である。

## 【0293】

透光性粒子としては、異なる2種以上の透光性粒子を併用して用いてもよい。2種類以上の透光性粒子を用いる場合には、複数種類の粒子の混合による屈折率制御を効果的に発揮するために、最も屈折率の高い透光性粒子と最も屈折率の低い透光性粒子との間の屈折率の差が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透光性粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径の透光性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、防眩性を付与する透光性粒子より小さな粒子径で、マトリックスバインダーである透光性樹脂の屈折率と異なる透光性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。

20

30

## 【0294】

防眩層用粒子の使用量は、防眩性を付与する層の固形分中3~75質量%となる量とするのが好ましい。

## 【0295】

防眩性を付与する粒子は、反射防止膜において構築されたいずれかの層に含有させることができ、好ましくはハードコート層、低屈折率層、高屈折率層であり、特に好ましくはハードコート層、高屈折率層である。複数の層に添加してもよい。

## 【0296】

## 〔光散乱層〕

本発明の反射防止膜は、前記透明基体フィルム上に、該透明基体フィルムより高屈折率である、本発明における高屈折率層に該当する光散乱層及び、該透明基体フィルムより低屈折率の低屈折率層を、少なくとも順次積層してなる態様であってもよい。更には、該光散乱層又は光散乱性ハードコート層、及び前記の中屈折率層及び/又は高屈折率層と低屈折率層の2~3層から構成される反射防止膜も挙げられる。

40

## 【0297】

上記光散乱層は、少なくとも1種の平均粒子径0.1~5 $\mu$ mの透光性粒子を透光性樹脂に分散してなることが好ましく、該透光性粒子と該透光性樹脂との屈折率の差が0.02~0.2で、該透光性粒子が光散乱層全固形分中に3~30質量%含有されてなる層からなる、表面凹凸が形成されていない高屈折率層であることが好ましい。すなわち、高屈折率層内に分散される透光性粒子は、その粒子径が該高屈折率層の膜厚より小さいもので

50

もので、該層内で光を内部散乱して低反射とするものであることが好ましい。透光性粒子の平均粒子径は、より好ましくは、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。光散乱層に用いる透光性粒子としては、先に防眩層の説明で挙げた無機微粒子及び有機粒子が好ましい。

**【0298】**

光散乱層の厚さは、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 程度とし、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。透光性樹脂の屈折率は、好ましくは $1.51 \sim 2.00$ であり、より好ましくは $1.51 \sim 1.90$ であり、更に好ましくは $1.51 \sim 1.85$ であり、特に好ましくは $1.51 \sim 1.80$ である。なお、透光性樹脂の屈折率は、透光性粒子を含まずに測定した値である。

**【0299】**

透光性粒子と透光性樹脂との間の屈折率差は、通常 $0.02 \sim 0.20$ 程度であり、 $0.04 \sim 0.10$ であることが特に好ましい。その差が $0.20$ 以下であれば、フィルムが白濁するなどの不具合が生じることがなく、 $0.02$ 以上であれば、優れた光散乱効果を発揮することができるので好ましい。透光性粒子の透光性樹脂に対する添加量も、屈折率同様重要であり、フィルムの透明性を維持し、優れた光散乱効果をえるためには、透光性粒子の含有量は、光散乱層全固形分中 $3 \sim 30$ 質量%、さらには $5 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。

**【0300】**

上記のような透光性粒子を添加する場合には、透光性樹脂中で透光性粒子が沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、透光性粒子の沈降防止に有効であるが、光散乱層の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の無機フィラーを、透光性樹脂に対して光散乱層の透明性を損なわない程度に、 $0.1$ 質量%未満程度含有させるとよい。

**【0301】**

更に本発明の光散乱層を有する反射防止膜は、波長 $380 \text{nm} \sim 680 \text{nm}$ における平均反射率が $2.5\%$ 以下であり、ヘイズが $10 \sim 40\%$ であることが好ましい。より好ましくは、平均反射率が $1.8\%$ 以下、ヘイズが $10 \sim 35\%$ である。

**【0302】**

反射防止膜の光学特性をこのような範囲に特定することで、反射防止フィルムとして画像表示装置に使用したとき、画面が白っぽく見えたり、画像表示のボケを生じたりすることのない画像鮮明性と、視角変化によるコントラストの低下及び色相変化等が十分に抑えられた、外光の写り込みや画面のギラツキの無い、反射防止性に優れた、画像表示品位が良好なものとすることができる。

**【0303】**

本発明の光散乱層に供されるマトリックス、透光性粒子、並びに他の添加剤等の具体的な内容は、上記の高屈折率層、及び防眩層に記載のものと同様のものが挙げられる。

**【0304】****〔ハードコート層〕**

ハードコート層は、反射防止膜に物理強度を付与するために、必要に応じて、透明基体フィルム（又は、偏光板の場合の透明保護フィルム）の表面に設けられる。特に透明基体フィルムと前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

**【0305】**

ハードコート層は、光硬化性及び/又は熱硬化性化合物の架橋反応、又は重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。これらの化合物の具体例としては、例えば、特開 $2002-144913$ 号公報、同 $2000-9908$ 号公報、 $WO00/46617$ 号公報等記載のものが挙げられる。

**【0306】**

本発明におけるハードコート層のマトリックスバインダーを構成するものは、本発明の硬化性組成物を含有するものから硬化されるものが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0307】

ハードコート層は、一次粒子の平均粒径が300nm以下の無機微粒子を含有することが好ましい。より好ましくは10~150nmである。無機微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、塗布層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。

## 【0308】

前記したように、高屈折率層、防眩層又は光散乱層のそれぞれが、ハードコート層を兼ねることができる。これらの各層がハードコート層を兼ねる場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

## 【0309】

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2~25μmであることが好ましく、より好ましくは2~15μm、更に好ましくは4μm~15μmである。

## 【0310】

〔その他の層〕

[透明帯電防止層]

本発明においては、前記透明基体フィルムと上記光散乱層との間に、導電性材料を含有する透明帯電防止層を設けることができる。このことにより反射防止膜表面での静電気防止効果を発揮させることができるので好ましい。なお、液晶モードがIPSモード、VAモードの表示装置に設ける視認側の偏光板の、外側表面エネルギーに対する保護には、透明帯電防止層として導電層を設けることが好ましい。

## 【0311】

透明帯電防止層を形成する方法は、例えば、導電性微粒子と反応性硬化樹脂を含む導電性の帯電防止層用塗布液を塗布する方法、導電性高分子の硬化膜を形成する方法、又は透明膜を形成する金属や金属酸化物等を蒸着やスパッタリングにより導電性薄膜を形成する方法などの従来公知の方法を挙げることができる。透明帯電防止層は、透明基体フィルムに直接又は、透明基体フィルムとの接着を強固にするプライマー層を介して形成することができる。

## 【0312】

また、透明帯電防止層を反射防止膜の一部として使用することもできる。この場合、最表層から近い層で使用する場合には、膜の厚さが薄くても十分に帯電防止性を得ることができる。塗工方法は、特に限定されず、帯電防止層形成用塗布液の特性や塗布量に応じて、例えば、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコート等の公知の方法より最適な方法を選択して行えばよい。

## 【0313】

透明帯電防止層としては、従来公知の帯電防止層を適宜調整して用いることができる。透明帯電防止層としては、例えば、(株)東レリサーチセンター調査部門編集「透明導電膜の現状と展望」{(株)東レリサーチセンター、1997年刊行}、豊田 豊監修「透明導電膜の新展開」{(株)シーエムシー、1999年刊行}等に記載の内容が挙げられる。

## 【0314】

透明帯電防止層の厚さは、0.01~10μmが好ましく、0.05~5μmであることがさらに好ましい。

## 【0315】

また、透明帯電防止層の表面抵抗は、 $2 \times 10^{12} / \Omega$ 以下であるのが好ましく、 $10^5 \sim 10^{12} / \Omega$ であることがより好ましく、さらに好ましくは $10^5 \sim 10^8 / \Omega$ である。透明帯電防止層の表面抵抗は、四探針法により測定することができる。

## 【0316】

透明帯電防止層は、実質的に透明であることが好ましい。具体的には、透明帯電防止層

10

20

30

40

50

のヘイズが、10%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。波長550nmの光の透過率が、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、65%以上であることがさらに好ましく、70%以上であることが最も好ましい。

【0317】

さらに透明帯電防止層は、表面強度が優れていることが好ましく、具体的な透明帯電防止層の表面硬度は、1kg荷重の鉛筆硬度(JIS-K-5400の規定)で、2H以上であることが好ましく、3H以上であることがより好ましい。

【0318】

(透明帯電防止層の導電性無機微粒子)

透明帯電防止層は、導電性無機微粒子を含有してなる硬化樹脂層であるのが好ましい。導電性無機微粒子の比表面積は、10~400m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、さらに好ましくは30~150m<sup>2</sup>/gである。

【0319】

導電性無機微粒子としては、例えば、「透明導電膜の現状と展望」第3章~第4章、技術情報協会編集「導電性フィラーの開発と応用」(技術情報協会、1997年刊行)等に記載の無機化合物;特開2001-330702号公報明細書段落番号[0027]に記載の金属粒子;特開2001-255403号公報明細書段落番号[0046]に記載の化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、金属、金属の酸化物又は窒化物から形成することが好ましく、アンチモン(Sb)を含有する酸化錫(ATO)及びSnを含有する酸化インジウム(ITO)が特に好ましい。ATO中のSbの割合は、3~20質量%であることが好ましい。ITO中のSnの割合は、5~20質量%であることが好ましい。

【0320】

透明帯電防止層に用いる導電性無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、1~150nmであることが好ましく、3~100nmであることがより好ましい。形成される透明帯電防止層中の導電性無機微粒子の平均粒径は、1~200nmであり、10~80nmであることがさらに好ましい。導電性無機微粒子の平均粒径は、粒子の質量を重みとした平均径であり、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。

【0321】

導電性無機微粒子は表面処理が施されてもよい。表面処理は、無機化合物又は有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いられる無機化合物の例としては、アルミナ及びシリカが挙げられる。シリカ処理が特に好ましい。表面処理に用いられる有機化合物の例としては、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤が最も好ましい。2種類以上の表面処理を組み合わせる実施してもよい。

【0322】

導電性無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状又は不定形状であることが好ましい。二種類以上の導電性無機微粒子を帯電防止層内で併用してもよい。

【0323】

透明帯電防止層中の導電性無機微粒子の割合は、20~90質量%であることが好ましく、25~85質量%であることが好ましく、30~80質量%であることがさらに好ましい。

【0324】

(透明帯電防止層のバインダー)

透明帯電防止層には、架橋ポリマー、すなわち硬化した樹脂をバインダーとして用いることができる。架橋しているポリマーはイオン性基を有するのが好ましい。イオン性基は、カチオン性、アニオン性、ベタイン性のいずれでもよいが、アニオン性基が好ましい。

【0325】

アニオン性基を有する架橋したポリマーは、アニオン性基を有するポリマーの主鎖が架橋構造を有することが好ましい。アニオン性基は、導電性無機微粒子の分散状態を維持す

10

20

30

40

50

る機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して、透明帯電防止層を強化する機能を有する。

これらのイオン性ポリマーの具体例としては、例えば前記の公開技法 2001-1745 号公報 36 頁に記載の内容のもの等が挙げられる。

【0326】

これらのバインダーに対しては、例えば特開 2003-39586 号公報に記載の反応性有機珪素化合物(1)~(3)を併用することもできる。反応性有機珪素化合物は、バインダーと反応性有機珪素化合物の合計量全体中に 10~100 質量%の範囲で使用される。

【0327】

積層型反射防止膜には、さらに、防湿層、プライマー層、下塗層や保護層、シールド層、滑り層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

【0328】

[反射防止フィルムに用いる透明基体フィルム]

本発明の反射防止膜の基材となる透明基体フィルムの光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明基体フィルムのヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明基体フィルムの屈折率は、1.4~1.7であることが好ましい。

【0329】

本発明において透明基体フィルムとしては、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の材料の例には、セルロースエステル(例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例えば、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-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)、ポリスチレン(例えば、シンジオタクチックポリスチレン)、ポリオレフィン(例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート及びポリエーテルケトンが含まれる。

【0330】

これらのプラスチックフィルム材料には、公知の添加剤(例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑り剤、着色剤、酸化防止剤、難燃剤等)を含有させたものも使用することができる。これらの詳細は、発明協会公開技法(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)の16頁~22頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。これらの添加剤の添加量は、基材の0.01~20質量%であることが好ましく、0.05~10質量%であることがさらに好ましい。

【0331】

特に、本発明の反射防止膜を偏光板の透明保護フィルムに設けた偏光板を液晶表示装置や有機EL表示装置等に用いる場合には、透明保護フィルムすなわち透明基体フィルムとしてセルロースアシレートが好ましく用いられる。セルロースアシレートフィルムの作成方法は、公開技報番号 2001-1745 にて公開されたものが好ましく用いられる。また、平面CRTやPDP等に用いるためにガラス基板等に張り合わせて用いる場合にはポリエチレンテレフタレート、あるいはポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0332】

透明基体フィルムの厚さは5~200 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは10から150 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは20~120 $\mu\text{m}$ である。

【0333】

<偏光板>

本発明の反射防止膜付きの偏光板は、上記の透明保護フィルム上に、以上述べた反射防

10

20

30

40

50

止膜を塗設し、その透明保護フィルムの反対側の面に、後述する偏光膜を接着剤を用いて貼り合わせる態様が好ましい。これにより偏光板全体の膜厚を薄くすることができ、該偏光板を付設した画像表示装置の軽量化が可能となる。

#### 【0334】

このような偏光板に用いるのに好ましい透明保護フィルムとして、フィルムの疎水性/親水性のバランス、偏光膜のビニルアルコール系膜との貼合性やフィルム面内全体の光学特性の均一性が重要であり、特にセルロースアシレートフィルムが好ましく挙げられる。特に、セルロースの脂肪酸エステル(セルロースアシレート)フィルムが好ましく、さらにはセルロースアシレート、可塑剤及び微粒子を含有するフィルムであるのが好ましい。

#### 【0335】

〔偏光膜〕

本発明の反射防止膜付きの偏光板に用いられる偏光膜は、ポリビニルアルコール(PVA)と二色性分子から構成することが好ましいが、特開平11-248937に記載されているようにPVAやポリ塩化ビニルを脱水、脱塩素することによりポリエーテル構造を生成し、これを配向させたポリビニレン系偏光膜も使用することができる。

#### 【0336】

PVAは、ポリ酢酸ビニルをケン化したポリマー素材であるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

#### 【0337】

PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から80~100モル%が好ましく、90~100モル%が特に好ましい。またPVAの数平均重合度は特に限定されないが、1000~10000が好ましく、1500~5000が特に好ましい。

#### 【0338】

PVAはフィルム化した後、二色性分子を導入して偏光膜を構成することが好ましい。PVAフィルムの製造方法は、PVA系樹脂を水又は有機溶媒に溶解した原液を流延して成膜する方法が一般に好ましく用いられる。原液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、通常5~20質量%であり、この原液を流延法により製膜することによって、膜厚10~200 $\mu\text{m}$ のPVAフィルムを製造できる。PVAフィルムの製造は、特許第3342516号公報、特開平09-328593号公報、特開平13-302817号公報、特開平14-144401号公報などを参考にして行うことができる。

#### 【0339】

この他、本発明の偏光板には、特許3021494号明細書に記載されている1,2-グリコール結合量が1.5モル%以下のPVAフィルム；特開平13-316492号公報に記載されている5 $\mu\text{m}$ 以上の光学的異物が100 $\text{cm}^2$ 当たり500個以下であるPVAフィルム；特開平14-030163号公報に記載されているフィルムのTD方向の熱水切断温度斑が1.5以下であるPVAフィルム；さらにグリセリンなどの3~6価の多価アルコールを1~100質量部混合したり、また特開平06-289225号公報に記載されている可塑剤を15質量%以上混合するなどした溶液から製膜したPVAフィルム；などを好ましく用いることができる。

#### 【0340】

二色性分子は $\text{I}_3^-$ や $\text{I}_5^-$ などの高次のヨウ素イオン又は二色性染料を好ましく使用することができる。本発明では高次のヨウ素イオンが特に好ましく使用される。高次のヨウ素イオンは、「偏光板の応用」永田良編(CMC出版)や「工業材料」第28巻、第7号、39~45頁に記載されているように、ヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液及び/又はホウ酸水溶液にPVAを浸漬し、PVAに吸着・配向した状態で生成することができる。

#### 【0341】

二色性分子として二色性染料を用いる場合は、アゾ系色素が好ましく、特にビスアゾ系

10

20

30

40

50

とトリスアゾ系色素が好ましい。二色性染料は水溶性のものが好ましく、このため二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、ヒドロキシル基などの親水性置換基が導入され、遊離酸、又はアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として好ましく用いられる。

【0342】

このような二色性染料の具体例としては、例えば、「偏光フィルムの応用」(CMC刊、昭和61年2月10日発行)、“COLOUR INDEX”, 3版2巻(The Society of Dyers and Colourists, The American Association of Textile Chemists and Colourists刊、1971年発行)中のC.I. Direct染料(直接染料)等をあげることができる。

10

各種の色相を有する二色性分子を製造するため、これらの二色性染料は2種以上を配合してもかまわない。二色性染料を用いる場合、特開平14-082222号に記載されているように、吸着厚みが4 $\mu$ m以上であってもよい。

【0343】

フィルム中の該二色性分子の含有量は、少なすぎると偏光度が低く、また、多すぎても単板透過率が低下することから通常、フィルムのマトリックスを構成するポリビニルアルコール系重合体に対して、0.01質量%から5質量%の範囲に調整される。

【0344】

さらに偏光膜の耐熱、耐湿性を高める観点から、偏光膜の製造工程において架橋剤を併用して硬膜することが好ましい。架橋剤としては米国再発行特許第232897号明細書に記載のものが使用でき、特許第3357109号公報に記載されているように、寸法安定性を向上させるため、架橋剤として多価アルデヒドを使用することもできるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。

20

【0345】

架橋剤としてホウ酸を用いる場合には、ホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液に金属イオンを添加してもよい。金属イオンとしては塩化亜鉛が好ましいが、特開2000-35512号公報に記載されているように、塩化亜鉛の代わりに、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩を用いることもできる。

【0346】

偏光膜の好ましい膜厚としては5~40 $\mu$ m、さらには10~30 $\mu$ m、特には5~22 $\mu$ mの範囲である。偏光膜の膜厚が5~22 $\mu$ mと薄膜化した場合であっても、該偏光膜のクロスニコル時の700nmの透過率は0.001%以上0.3%以下で、410nmの透過率が0.001%以上0.3%以下とする態様が好ましい。クロスニコル時の700nmの透過率の上限は、0.3%以下であることが好ましく、0.2%であることが好ましい。410nmの透過率の上限は0.3%以下であることが好ましく、0.08%以下であることがより好ましく、0.05%以下であることがさらに好ましい。このことにより、経時変化による偏光膜の収縮によって生じる画像表示装置の周辺部からの光漏れ故障(額縁故障)を改良し、且つ青味が少ないニュートラルグレーの色味を示し、良好な表示画像品位を達成することができる。

30

【0347】

偏光膜の膜厚を5~22 $\mu$ mと薄膜化した場合における、クロスニコル時の700nmの透過率及び410nmの透過率を下げる手段としては、偏光膜にヨウ素などの二色性物質に加えて、対応する波長域に吸収をもつ前記の二色性染料を色相調整剤として添加すること、ヨウ素などの二色性物質を添加する際にホウ酸などの硬膜剤を添加すること等が有効である。また、これらを組み合わせて行うことも有効である。

40

【0348】

〔偏光板〕

上記の偏光膜は、両面に透明保護フィルムを貼り付けて偏光板として供される。2枚の透明保護フィルムは同じでも異なってもよい。偏光膜と透明保護フィルムの貼り合わせは、貼合直前に接着液を供給し、偏光膜と透明保護フィルムを重ね合わせるように、一

50

対のロールで貼り合わせることが好ましい。乾燥後の接着剤層の厚みは、 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0349】

偏光膜と透明保護フィルムとの接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等が導入された変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。

【0350】

[反射防止能付き偏光板]

本発明の上記偏光板は、偏光膜の視認側に、本発明の反射防止膜が設けられた透明保護フィルムを貼り合わせてなるものである。偏光板の下側（視認側とは反対側）の保護フィルムとして、前記透明基体フィルム、特に前記セルロースアシレートフィルムが貼り合わされることが好ましい。偏光膜は、一般的にポリビニルアルコールを主成分としており、偏光膜との接着性を改良するために、透明保護フィルム表面を親水化することが好ましい。

10

【0351】

反射防止膜付き透明保護フィルムの親水化の手法としては、(1) 予め親水化処理した保護フィルムの一側の面に、前記の反射防止膜を構成する各層を塗設する手法；(2) 保護フィルムの一側の面に、上記の反射防止膜を塗設・形成した後、偏光膜と貼り合わせる側を親水化処理する手法；の2つが考えられるが、(1) は反射防止膜を塗設すべき面まで親水化され、保護フィルムと反射防止膜との密着性の確保が困難となるため、(2) の手法が好ましい。以下、反射防止膜付き透明保護フィルムの親水化処理を説明するが、偏光板の下側の保護フィルムとしての透明保護フィルムも同じ処理方法を用いて親水化できる。

20

【0352】

(親水化処理)

透明保護フィルムの表面の親水化処理は、公知の方法で行うことができる。例えば、コロナ放電処理、グロー放電処理、紫外線照射処理、火炎処理、オゾン処理、酸処理、アルカリ鹼化処理等で該フィルム表面を改質する方法が挙げられる。これらについては、前記の公技番号2001-1745号、30～32頁に詳細に記載されている。

【0353】

(鹼化処理)

これらの中でも特に好ましくは、セルロースアシレートフィルム表面をアルカリ鹼化処理で表面処理することが有効である。

30

【0354】

(1) 浸漬法

アルカリ液の中に反射防止膜付き保護フィルムを適切な条件で浸漬して、フィルム全表面のアルカリと反応性を有する全ての面を鹼化処理する手法であり、特別な設備を必要としないため、コストの観点で好ましい。アルカリ鹼化処理液は、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は、 $0.1 \sim 3.0$ モル/Lの範囲にあることが好ましい。更に、アルカリ処理液として、フィルムに対する濡れ性が良好な溶媒（例えば、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、メタノール、エタノール等）、界面活性剤、湿潤剤（例えば、ジオール類、グリセリン等）を含有することで、鹼化液の透明基体フィルムに対する濡れ性、鹼化液の経時安定性等が良好となる。好ましいアルカリ液の液温は $20 \sim 70$ 、特に好ましくは $30 \sim 60$ である。

40

【0355】

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

【0356】

鹼化処理することにより、透明保護フィルムの反射防止膜を有する側の主面とその反対の主面が親水化される。偏光膜は、通常、透明保護フィルムの親水化された表面と接着さ

50

せて使用する。

【0357】

鹼化処理は、透明保護フィルムの反射防止膜を有する側とは反対側の表面の、水に対する接触角が低いほど偏光膜との接着性がよいという点では好ましいが、一方、浸漬法では、同時に反射防止膜面までアルカリによるダメージを受けることがあり、必要最小限の反応条件とすることが重要となる。アルカリによる反射防止膜の受けるダメージの指標として、透明保護フィルムの反射防止膜を有しない側の主面の水に対する接触角を用いた場合、特に透明保護フィルムがセルロースアシレートフィルムであれば、好ましくは $20 \sim 50^\circ$ 、より好ましくは $30 \sim 45^\circ$ の範囲内にあることである。この範囲であれば、反射防止膜の受けるダメージに実害が無く、且つ偏光膜との接着性を保持できるので好ましい

10

【0358】

(2) アルカリ液塗布法

上記の浸漬法における反射防止膜へのダメージを回避する手段として、適切な条件で、アルカリ液を、反射防止膜を有する主面と反対側の主面のみ塗布、加熱、水洗、乾燥するアルカリ液塗布法が好ましく用いられる。アルカリ液及び処理は、特開2002-82226号公報、国際公開第02/46809号パンフレット、特開2003-313326号公報に記載の内容が挙げられる。

【0359】

このように構成された偏光板を用いることにより、物理強度、耐候性に優れた反射防止機能を有する偏光板が作製でき、コスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

20

【0360】

[光学補償フィルム]

本発明の視認側偏光板は、偏光板の反射防止膜を有する側とは反対側の保護フィルム上に光学補償フィルムを設けてなることが好ましい。これにより、液晶表示装置の表示画像の広視野角が可能となる。

【0361】

光学補償フィルムとしては、例えば、高分子フィルムを一軸又は二軸延伸処理してなる複屈折性フィルム、支持体フィルム上に複屈折を示す液晶性材料からなる光学的異方性層を有する液晶配向フィルムなどがあげられる。光学補償フィルムの厚さは特に制限されないが、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が一般的である。これら光学補償フィルムのなかでも、支持体フィルム上に光学的異方性層を有する液晶配向フィルムが好ましい。

30

【0362】

前記複屈折性フィルムとなる高分子フィルムの素材としては、たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルビニルエーテル、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、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、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース系重合体、ノルボルネン系樹脂又はこれらの二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重合体、ブレンド物などがあげられる。これら高分子素材は延伸等により配向物(延伸フィルム)となる。

40

【0363】

[液晶配向フィルム]

上記光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶化合物分子を補償するように設計することが好ましい。黒表示における液晶セル中の液晶化合物分子の配向状態は、液晶表示装置のモードにより異なる。この液晶セル中の液晶化合物分子の配向状態に関しては、IDW'00、FMC7-2、411~414頁に記載されている。

【0364】

(液晶化合物)

50

光学異方性層に用いられる液晶化合物は、棒状液晶でも、ディスコティック液晶でもよく、またそれらが高分子液晶、もしくは低分子液晶、さらには、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含む。最も好ましいのは、ディスコティック液晶である。

【0365】

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。これら低分子液晶性分子は重合性基を分子内に有することが好ましい（例えば、特開2000-304932号公報段落番号[0016]等記載）。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。高分子液晶性分子は、以上のような低分子液晶性分子に相当する側鎖を有するポリマーである。高分子液晶性分子を用いた光学補償シートについては、特開平5-53016号公報に記載の化合物が挙げられる。

10

【0366】

ディスコティック液晶の例としては、C. Des tr a d eらの研究報告、“Mol. Cryst.”, 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体；C. Des tr a d eらの研究報告、“Mol. Cryst.”, 122巻、141頁(1985年)、“Physics Lett, A”, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体；B. K o h n eらの研究報告、“Angew. Chem.”, 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体；及びJ. M. L e h nらの研究報告、“J. Chem. Commun.”, 1794頁(1985年)、J. Z h a n gらの研究報告、“J. Am. Chem. Soc.”, 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。

20

【0367】

上記ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物質が前記化合物である必要はなく、例えば、低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合又は架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載のものが挙げられる。

30

【0368】

上記光学異方性層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物（例えば、可塑剤、界面活性剤、ポリマー等）を溶媒に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方性層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶媒に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。

40

【0369】

光学異方性層の厚さは、0.1~10 $\mu$ mであることが好ましく、0.5~5 $\mu$ mであることがさらに好ましく、0.7~5 $\mu$ mであることが最も好ましい。ただし、液晶セルのモードによっては、高い光学的異方性を得るために、厚く（3~10 $\mu$ m）する場合がある。

【0370】

[配向膜]

50

配向膜は、液晶化合物分子の配向方向を規定する機能を有するために通常用いられるが、液晶化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、本発明の構成要素として必ずしも必須のものではない。例えば、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみを偏光膜上に転写して本発明の偏光板を作製することも可能である。

【0371】

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例、トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロリド、ステアрил酸メチル）の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

10

【0372】

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶分子を配向させる機能のある分子構造を有する。

【0373】

本発明では、液晶分子を配向させる機能に加えて、架橋性官能基（例えば、二重結合）を有する側鎖を主鎖に結合させるか、又は液晶分子を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。

【0374】

配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができし、これらの組み合わせを複数使用することができる。

20

【0375】

配向膜に使用されるポリマーの例としては、例えば特開平8-338913号公報中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が挙げられる。ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。これらの変性ポリビニルアルコール化合物及び架橋剤等の配向膜形成用組成物の具体例として、例えば特開2000-155216号公報、同2002-62426号公報等に記載のもの等が挙げられる。

30

【0376】

配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である上記ポリマーを、支持体フィルム上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、前記のように、支持体フィルム上に塗布した後、任意の時期に行ってもよい。

【0377】

配向膜の塗布方法は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法又はロールコーティング法が好ましい。特にエクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法が好ましい。

40

【0378】

配向膜は、支持体フィルム上に直接設けるか、又は支持体フィルムに下塗層を設けてからその下塗層の上に設ける方法が挙げられる。支持体フィルム上に直接設ける場合は、前記の表面親水化処理が挙げられる。

【0379】

また、下塗層を設ける場合には、例えば特開平7-333433号公報記載の下塗層による方法、又は疎水性基と親水性基との両方を含有するゼラチン等の樹脂層を1層のみ塗布する単層法、さらには第一層として高分子フィルムによく密着する層（以下、下塗第一層と略す）を設け、その上に第二層として配向膜とよく密着するゼラチン等の親水性の樹脂層（以下、下塗第二層と略す）を塗布する所謂重層法（例えば、特開平11-2489

50

40号公報記載)などの方法が挙げられる。

【0380】

配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。次に、配向膜を機能させて、配向膜の上に設けられる光学異方性層の液晶分子を配向させる。その後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、あるいは、架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させる。配向膜の膜厚は、0.1~10 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0381】

[液晶化合物からなる光学異方性層を塗設する支持体フィルム]

光学異方性層を塗設するための支持体フィルムは、高光透過率のプラスチックフィルムであれば特に制限はないが、偏光板の保護フィルムを用いることが好ましい。すなわち、偏光板の保護フィルムの上に直接配向膜(前述のとおり必ずしも必須は無い)と光学異方性層が形成されていることが好ましい。

【0382】

光学異方性層を塗設する支持体は、それ自身が光学的に重要な役割を果たすため、支持体のR<sub>e</sub>レターション値を0~200nm、そして、R<sub>t</sub>hレターション値が0~400nmに調節されることが好ましい。

【0383】

支持体のセルロースアシレートフィルムは、溶液の紫外線吸収スペクトルの吸収極大を与える波長(max)が400nmより短波長にある紫外線を吸収する化合物をレターション調整剤として含有することが好ましい。このような化合物の例として、フェニルサリチル酸類、2-ヒドロキシベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリフェニルホスフェート等の紫外線吸収化合物を挙げることができる。また、少なくとも2つの芳香族環を有する芳香族化合物(例えば特開2000-111914号公報等)、トリフェニレン化合物(例えば特開2000-275434号公報等)、棒状化合物(例えば特開2002-363343号公報、同2003-35821号公報等)、円盤状化合物(1,3,5-トリアジン骨格、ポルフィリン骨格を分子に含有の化合物等:例えば特開2001-166144号公報等)等が好ましい。これらの化合物類は、可視光領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。これらの化合物類は、可視光領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0384】

なお、支持体フィルムの複屈折率( $n_x - n_y$ )は、0~0.002であることが好ましい。また、フィルムの厚み方向の複屈折率 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\}$ は、0.04以下であることが好ましい。

【0385】

支持体フィルムの正面レターション値(R<sub>e</sub>)及び膜厚方向のレターション値(R<sub>t</sub>h)は、数式(23)及び(24)に従って算出される。

$$\text{数式(7): } R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式(8): } R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

式中、 $n_x$ は、支持体フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率(面内の最大屈折率)であり;  $n_y$ は、支持体フィルムの面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり;  $n_z$ は、フィルムの厚み方向の屈折率である。dは、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0386】

光学補償フィルムに用いるセルロースアシレートフィルムの厚さは20~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、30~120 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0387】

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、すなわち透明保護フィルム上に光学異方性層を形成してから偏光膜と張り合わせる場合には、偏光膜と貼り合わせる側の表面が蝕処理されていることが好ましく、前記の蝕処理に従って実施することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0388】

視認側偏光板の構成は、「反射防止膜／透明保護フィルム／偏光膜／透明保護フィルム」の積層フィルム、更には「反射防止膜／透明保護フィルム／偏光膜／光学補償フィルム（透明保護フィルム／（配向膜）／光学異方性層）」の積層フィルムとなり、薄膜化、軽量化並びにコスト低減が一層図られる。視認側偏光板の上側（視認側）透明保護フィルムを反射防止膜が、下側透明保護フィルムを、光学異方性層が塗設された支持体フィルム（すなわち光学補償フィルム）が兼ねることにより、物理強度、耐候性に優れ、反射防止機能を有し、視認性に優れた、薄くて軽い偏光板を得ることができる。

## 【0389】

< 画像表示装置 >

本発明の画像表示装置は、以上述べた反射防止膜、反射防止フィルムおよび偏光板（反射防止能付き偏光板）の少なくともいずれかが画像表示面に配置されていることを特徴とする。本発明の反射防止膜、反射防止フィルム、および偏光板は、液晶表示装置（LCD）、有機ELディスプレイのような画像表示装置に適用することができる。そして、本発明の画像表示装置は、TN、STN、IPS、VA及びOCBのいずれかのモードの透過型、反射型又は半透過型の液晶表示装置に適用するのが好ましい。以下、さらに説明する。

## 【0390】

液晶表示装置としては、従来公知の何れも用いることができる。例えば、内田龍雄監修「反射型カラーLCD総合技術」{(株)シーエムシー、1999年刊}、「フラットパネルディスプレイの新展開」{(株)東レリサーチセンター調査部門、1996年刊}、「液晶関連市場の現状と将来展望(上巻)、(下巻)」{富士キメラ総研(株)、2003年刊}等に記載されているものが挙げられる。

## 【0391】

具体的には、例えば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)、オプティカリ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、又は半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

## 【0392】

また、本発明の偏光板は、付設する液晶表示装置表示画像の大きさが17インチ以上であっても、コントラストが良好で広い視野角を有し、色相変化及び外光の移りこみ防止を実現でき、且つ耐久性が良好であり好ましい。

## 【0393】

[ TNモード液晶表示装置 ]

TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献の記載が挙げられる。TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

## 【0394】

[ OCBモード液晶表示装置 ]

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である。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている装置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。

## 【0395】

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝

10

20

30

40

50

た配向状態にある。

【0396】

[VAモード液晶表示装置]

VA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垂直に配向している。

【0397】

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]及び(4)SURVAIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が挙げられる。

10

【0398】

[IPSモード液晶表示装置]

IPSモードの液晶セルでは、液晶分子を基板に対して常に水平面内で回転させるモードで、電界無印加時には電極の長手方向に対して若干の角度を持つように配向されている。電界を印加すると電界方向に液晶分子は向きを変える。液晶セルを挟持する偏光板を所定角度に配置することで光透過率を変えることが可能となる。液晶分子としては、誘電率異方性が正のネマチック液晶を用いる。液晶層の厚み(ギャップ)は、 $2.8\mu\text{m}$ 超 $4.5\mu\text{m}$ 未満とする。これは、レターデーション  $n \cdot d$  が  $0.25\mu\text{m}$ 超 $0.32\mu\text{m}$ 未満の時、可視光の範囲内で波長依存性が殆どない透過率特性が得られる。偏光板の組み合わせにより、液晶分子がラビング方向から電界方向に $45^\circ$ 回転したとき最大透過率を得ることができる。なお液晶層の厚み(ギャップ)はポリマビーズで制御している。もちろんガラスビーズヤファイバー、樹脂製の柱状スペーサでも同様のギャップを得ることができる。また液晶分子は、ネマチック液晶であれば、特に限定したものではない。誘電率異方性は、その値が大きいほうが、駆動電圧が低減でき、屈折率異方性  $n$  は小さいほうが液晶層の厚み(ギャップ)を厚くでき、液晶の封入時間が短縮され、且つギャップばらつきを少なくすることができる。

20

30

【0399】

[その他液晶モード]

ECBモード及びSTNモードの液晶表示装置に対しては、上記と同様の考え方で本発明の偏光板を供することができる。

【0400】

[表示装置]

液晶表示装置の形成は、従来に準じて行うことができる。すなわち液晶表示装置は、一般に、液晶セルと光学フィルム及び、必要に応じて、照明システム等の構成部品を適宜に組み合わせて駆動回路を組み込むことなどにより形成される。本発明においては、本発明による液晶表示素子を用いる点を除いて特に限定はなく、従来に準じうる。

40

【0401】

液晶表示装置の形成に際しては、例えばプリズムアレイ、レンズアレイシート、光散乱板、導光板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層又は2層以上配置することができる。また、 $\lambda/4$ 板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面及び内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

【実施例】

【0402】

以下に本発明の硬化膜についての具体的な実施例を記述するが、本発明はこれらに限定

50

されるものではない。

#### 硬化性多分岐ポリマー (RHB)

##### 合成例 1 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-1) の合成

特許第 2574201 号の記載に準じて、還流冷却機、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応機に、多分岐ポリマー (HB-1) としてペルストルプアー・ベー社製 BOLTORN H20 (OH 価 : 510 mg KOH/g) 55.0 g と、アクリル酸 39.6 g (0.55 モル)、反応溶媒としてトルエン 63.4 g、重合禁止剤としてヒドロキノン 0.143 g、酸触媒としてメタンスルホン酸 0.953 g を仕込み、反応温度 100 ~ 115 で生成水を溶媒と共沸除去しながら反応させ、生成水が 1.35 ml に達したところで反応を終了した。反応混合物をトルエン 40g に溶解し、25% 苛性ソーダ水溶液で中和した後、15% 食塩水 20 g で 3 回洗浄した。溶媒を減圧留去して硬化性多分岐ポリマー (RHB-1) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-1) の OH 価は 434 mg KOH/g であり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は 15 モル%であった。

10

##### 【0403】

##### 合成例 2 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-2) の合成

生成水が 6.3 ml に達したところで反応を終了する以外は合成例 1 と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー (RHB-2) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-2) の OH 価は 153 mg KOH/g であり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は 70 モル%であった。

##### 【0404】

20

##### 合成例 3 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-3) の合成

生成水が 7.8 ml に達したところで反応を終了する以外は合成例 1 と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー (RHB-3) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-3) の OH 価は 68 mg KOH/g であり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は 87 モル%であった。

##### 【0405】

##### 合成例 4 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-4) の合成

多分岐ポリマー (HB-1) の代わりに多分岐ポリマー (HB-2) としてペルストルプアー・ベー社製 BOLTORN H30 (OH 価 : 500 mg KOH/g) を使用し、生成水が 7.2 ml に達したところで反応を終了する以外は合成例 1 と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー (RHB-4) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-4) の OH 価は 100 mg KOH/g であり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は 80 モル%であった。

30

##### 【0406】

##### 合成例 5 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-5) の合成

多分岐ポリマー (HB-1) の代わりに多分岐ポリマー (HB-3) としてペルストルプアー・ベー社製 BOLTORN H40 (OH 価 : 480 mg KOH/g) を使用し、生成水が 6.3 ml に達したところで反応を終了する以外は合成例 1 と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー (RHB-5) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-5) の OH 価は 144 mg KOH/g であり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は 70 モル%であった。

##### 【0407】

40

##### 合成例 6 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-6) の合成

特許第 2574201 号の記載に準じて、還流冷却機、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応機に、多分岐ポリマー (HB-1) としてペルストルプアー・ベー社製 BOLTORN H20 (OH 価 : 510 mg KOH/g) 10.0 質量部、テトラヒドロフラン 23 質量部の混合溶液に、室温下、攪拌しながら水素化ナトリウム 3.3 質量部を加えた。これにエピプロモヒドリン 10.0 質量部及びテトラヒドロフラン 43.4 質量部の混合溶液を 1 時間で滴下し、更に温度 50 で 6 時間攪拌した。室温に冷却し、反応混合物を水 1 リットルに投入し、トルエン 500 ml で抽出した後、十分に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。トルエンを減圧留去して硬化性多分岐ポリマー (RHB-6) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-6) の OH 価は 102 mg KOH/g であり、反応性基である

50

水酸基から硬化性反応基への変換率は80モル%であった。

【0408】

合成例7：硬化性多分岐ポリマー(RHB-7)の合成

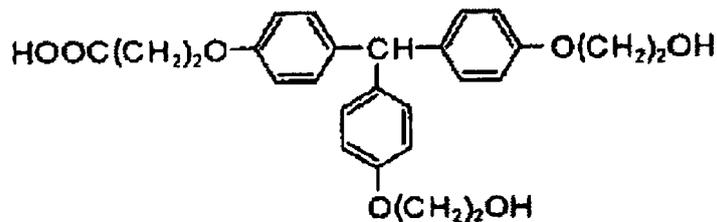
基核となる化合物として下記の化合物A 0.1モルをフラスコに仕込み、攪拌下に窒素置換しながら温度120 に加温した。これに、分岐鎖延長化合物として化合物B 0.9モル及びp-トルエンスルホン酸0.01モルを投入し、発生する水を除去しながら温度140 で2時間反応させた。更に、減圧度2.0kPaで減圧しながら1時間反応させた後、酢酸0.4モルを加えて2時間反応した。得られた反応物{多分岐ポリマー(HB-4)}を冷却し、テトラヒドロフランに溶解して30質量%の混合物とした。HB-4のOH価は320mg KOH/gであった。

10

【0409】

【化11】

化合物A

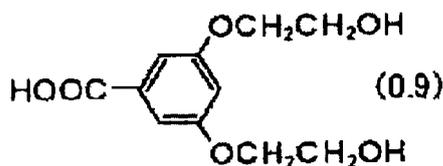


20

【0410】

【化12】

化合物B



【0411】

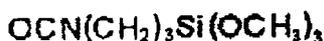
30

この多分岐ポリマー(HB-4)含む混合物に、化合物C 0.85モルを加えて温度40 で4時間攪拌した後に50質量%のギ酸水溶液を加えて1時間攪拌した。析出した不溶物を濾別後に水中に投入した。沈降物を酢酸エチルで抽出し、アルカリ水で十分に洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去して硬化性多分岐ポリマー(RHB-8)を得た。硬化性多分岐ポリマー(RHB-8)のOH価は96mg KOH/gであり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は70モル%であった。

【0412】

【化13】

化合物C



40

【0413】

合成例8：硬化性多分岐ポリマー(RHB-8)の合成

生成水が0.45mlに達したところで反応を終了する以外は合成例1と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー(RHB-8)を得た。硬化性多分岐ポリマー(RHB-8)のOH価は485mg KOH/gであり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は5モル%であった。

【0414】

合成例9：硬化性多分岐ポリマー(RHB-9)の合成

50

生成水が 8.55 ml に達したところで反応を終了する以外は合成例 1 と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー (RHB-9) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-9) の OH 価は 26 mg KOH/g であり、反応性基である水酸基から硬化性反応基への変換率は 95 モル%であった。

## 【0415】

合成例 10 : 硬化性多分岐ポリマー (RHB-10) の合成

生成水が 9.0 ml に達したところで反応を終了する以外は合成例 1 と同様の手法で硬化性多分岐ポリマー (RHB-10) を得た。硬化性多分岐ポリマー (RHB-10) の OH 価は検出できず、反応性基である水酸基は完全に硬化性反応基へ変換されていた。

## 【0416】

ハードコート層用塗布液の調製

## 【0417】

## 【表 2】

(表 2)

	HC-1	HC-2	HC-3	HC-4	HC-5	HC-6	HC-7	HC-8	HC-9	HC-10	HC-11
	実施例	実施例									
RHB-1	40										
RHB-2		30	30								
RHB-3				25	25	25	25	25	25		
RHB-4										20	
RHB-5											10
RHB-6											
RHB-7											
RHB-8											
RHB-9											
RHB-10											
DPHA	10	20	20	25	25	25	25	25	25	30	40
化合物D											
メチロール化メラミン			15								
テトラエトキシシラン											
Irg.907	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
p-トルエンスルホン酸 のb-14塩化合物			2.5								
MX-600						20					
SX-350HL							20				
MEK-ST					10						
MEK	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
MiBK	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ハードコートフィルム	HCL-1	HCL-2	HCL-3	HCL-4	HCL-5	HCL-6	HCL-7	HCL-8	HCL-9	HCL-10	HCL-11
膜厚[μm]	12	12	12	12	12	12	12	4	20	12	12
点欠陥	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	○
積分反射率	4.3%	4.6%	4.4%	4.8%	4.8%	4.5%	4.5%	4.8%	4.8%	4.6%	4.4%
脆性	○	○	○	○	◎	○	○	◎	△	○	○
カール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

## 【0418】

【表 3】  
 (表 2 続き)

	HC-12	HC-13	HC-14	HC-15	HC-16	HC-17	HC-18	HC-19	HC-20	HC-21	HC-22	HC-23
	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例							
RHB-1												
RHB-2												
RHB-3												
RHB-4												
RHB-5	50											
RHB-6		25	25									
RHB-7				25								
RHB-8					25							
RHB-9						25						
RHB-10							25	25	25	25	25	
DPHA					25	25	25	25	25	25	25	50
化合物D		25	25									
メチロール化メラミン												
テトラエトキシシラン				25								
Irg.907	2.5				2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
p-トルエンスルホン酸 のb-14塩化合物		4	4									
MX-600								20				
SX-350HL									20			
MEK-ST												
MEK	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
MiBK	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ハードコートフィルム	HCL-12	HCL-13	HCL-14	HCL-15	HCL-16	HCL-17	HCL-18	HCL-19	HCL-20	HCL-21	HCL-22	HCL-23
膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	12	12	12	12	12	12	12	12	12	4	20	12
点欠陥	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
鉛筆硬度	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○
積分反射率	4.3%	4.8%	4.8%	4.6%	4.4%	4.5%	4.4%	4.4%	4.4%	4.4%	4.4%	4.6%
脆性	△	○	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×
カール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

10

20

## 【0419】

ハードコート層塗布液のHC-1～HC-8は、上記の表2に従って、十分に混合した各液を、孔径30 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して調整した。表中の数字は質量部を意味する。尚、表中の表記は以下の通りである。

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物[日本化薬(株)製]

“MEK-ST”：シリカゾル、平均粒径15nm、固形分濃度30質量%、日産化学(株)製

“SX-350HL”：平均粒径3.5 $\mu\text{m}$ 架橋アクリル-スチレン粒子(屈折率1.55)、30質量%MiBK分散液、綜研化学(株)製。ポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散後使用

“MX-600”：平均粒径6.0 $\mu\text{m}$ 架橋ポリメチルメタクリレート粒子(屈折率1.49)、30質量%MiBK分散液、綜研化学(株)製。ポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散後使用

Irg.907：重合開始剤、[チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製]

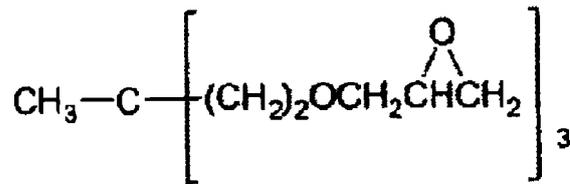
p-トルエンスルホン酸のb-14塩化合物：パラトルエンスルホン酸の有機塩基として、本文中[硬化促進剤]の項に記載の表3中のb-14(N-メチルモルホリン)が組み合わされたもの

40

## 【0420】

## 【化14】

## 化合物D



## 【0421】

10

## (1) ハードコート層の塗設

80 μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（フジタック TDY80UL、富士写真フィルム（株）製、Re = 2 nm、Rth = 48 nm）をロール形態で巻き出して、図1に記載のギーサー及び下記の塗布条件で示されるダイコート法によってハードコート層用塗布液HC-1~HC-23を塗布し、30 で15秒間、90 で20秒間乾燥の後、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、照射量60 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させて表1に記載の膜厚のハードコート層を形成し、巻き取ってハードコートフィルムHCL-1~HCL-23を作成した。ただし、HCL-13及びHCL-15を作成する場合には、30 で15秒間、90 で20秒間乾燥する代わりに、120 で150秒乾燥の後、更に100 で8分乾燥した。また、HCL-14を作成する場合には、30 で15秒間、90 で20秒間乾燥する代わりに、120 で150秒乾燥の後、更に100 で1分乾燥した。

20

## 【0422】

基本条件：スロットダイ13は、上流側リップランド長I<sub>up</sub>が0.5 mm、下流側リップランド長I<sub>lo</sub>が50 μmで、スロット16の開口部のウェブ走行方向における長さが150 μm、スロット16の長さが50 mmのものを使用した。上流側リップランド18aとウェブWの隙間を、下流側リップランド18bとウェブWの隙間よりも50 μm長くし、下流側リップランド18bとウェブWとの隙間G<sub>L</sub>を70 μmに設定した。また、減圧チャンパー40のサイドプレート40bとウェブWとの隙間G<sub>S</sub>、およびバックプレート40aとウェブWとの隙間G<sub>B</sub>はともに200 μmとした。塗布速度は30 m/分、塗布量は30.0 ml/m<sup>2</sup>で塗布を行った。なお、塗布幅：1300 mm、有効幅：1280 mmとした。

30

## 【0423】

## ハードコートフィルムの評価

作成したハードコートフィルムHCL-1~HCL-23について、以下の評価を実施した。

## 【0424】

## (点欠陥の評価)

各フィルムの裏面をマジックインキ等で黒塗りした後、塗膜上にある輝点欠陥の数を目視で判定した。目視で見える輝点欠陥のサイズは、50 μm以上である。輝点欠陥は、20 m<sup>2</sup>観察した際の1 m<sup>2</sup>当たりの平均点欠陥個数でカウントした。1 m<sup>2</sup>当たり2個以上観察される場合は×、2個未満観察される場合は○とした。

40

## 【0425】

## (鉛筆硬度評価)

本発明の反射防止フィルムの硬度は、JIS K-5400に従う鉛筆硬度試験で評価した。鉛筆硬度が2H以下である場合は×、3H以上である場合には○、4H以上である場合には△とした。

## 【0426】

## [カール評価]

カールの測定は、JIS K-7619-1988の「写真フィルムのカールの測定法」中の方法Aのカール測定用型板を用いて行われる。

50

25、60%RH、の条件で10時間調湿した後のフィルムのカールの大きさを以下の数式(6)で表す。

数式(6)：カール =  $1/R$

Rは曲率半径(m)を表す。

ここで、カールが「+」とはフィルムの塗設側が湾曲の内側になるカールをいい、「-」とは塗設側が湾曲の外側になるカールをいう。

本発明ではカールを以下の数式(6)で表したときの値が、-7~+7の範囲に入っている時に、入っていない場合に×とした。

【0427】

[積分反射率評価]

分光光度計V-550(日本分光(株)製)にアダプターILV-471を装着して、380~780nmの波長領域において、入射角5度における積分反射率を測定し、450~650nmの平均反射率を算出した。積分反射率が3%以下になると反射防止効果が顕著であり、好ましい。

【0428】

[脆性評価(耐ひび割れ性)]

フィルム試料を35mm×120mmに切断し、温度25、相対湿度60%の条件で2時間放置した後、筒状に丸めたときにひび割れが発生し始める曲率直径を測定し、表面のひび割れを評価することができる。

本発明のフィルムの耐ひび割れ性は、塗布層側を外側にして丸めたときに、ひび割れが発生する曲率直径が、50mm以下であることが好ましく( )、40mm以下がより好ましく( )、30mm以下が最も好ましい( )。以上のレベルを合格とした。

【0429】

評価結果を表1に示す。本発明のハードコートフィルムは膜硬度、カール、脆性共に良好な結果となっており、好ましい。シリカゾルを添加した処方では脆性が特に良化し、好ましい。また驚くべきことに、本発明の硬化性多分岐ポリマー(RHB)を含有する処方に透光性樹脂微粒子を添加したハードコートフィルムでは点欠陥が良好な結果を示すことが分かる。この理由は明らかでないが、本発明の硬化性多分岐ポリマーを使用することで透光性微粒子の分散性が向上しているためと予想される。また、本発明のハードコートフィルムは膜厚を薄くした際にも膜硬度が確保でき、逆に膜厚を厚くした際にもカールや脆性が許容範囲に収まり、好ましい。

【0430】

[低屈折率層塗布液の調製]

[ゾル液(b-1)の調製]

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器内において、メチルエチルケトン119質量部、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン“KBM-5103”{信越化学工業(株)製}101質量部、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3質量部を加え混合したのち、イオン交換水30質量部を加え、60で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、ゾル液(b-1)を得た。

【0431】

ゾル液(b-1)の質量平均分子量は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質量%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。

【0432】

10

20

30

40

【表 4】

(表3)

	実施例 LR-1	実施例 HCL-1	実施例 LR-2	実施例 HCL-2	実施例 LR-3	実施例 HCL-2	実施例 LR-4	実施例 HCL-2	実施例 LR-5	実施例 HCL-2	実施例 LR-6	実施例 HCL-3	実施例 HCL-4	実施例 LR-7	実施例 LR-8	実施例 HCL-5	実施例 LR-9	実施例 HCL-6	実施例 LR-10	実施例 HCL-7	実施例 LR-11	実施例 HCL-8	実施例 LR-12	実施例 LR-13
ハードコートフィルム																								
JTA-113	53	53	53	55.6	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
P-3								13.4																
ソル(b-1)	2.58	2.58	2.58	1.92	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58
MEK-ST-L	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57
中空シカ																								
1C-1化合物溶液				2.08					0.05															
MP-トリアジン									0.09															
RMS-033									2.75															
pトルエンスルホン酸のb-14塩化合物				0.07																				
メチルエチルケトン	36	36	36	32	36	36	36	75.8	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
シクロヘキサノン	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.34	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83
点欠陥	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スチールウール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛量検度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
積分反射率	2.7%	2.7%	2.7%	2.8%	1.9%	2.8%	1.9%	2.7%	2.7%	2.6%	2.8%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.7%	2.7%	2.7%	2.7%	2.7%
脆性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【表5】

(表3続き)

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例							
	LR-14	LR-15	LR-16	HCL-13	HCL-14	HCL-15	HCL-16	HCL-17	HCL-18	HCL-19	HCL-20	HCL-21	HCL-22
	HCL-11	HCL-12	HCL-13	HCL-14	HCL-15	HCL-16	HCL-17	HCL-18	HCL-19	HCL-20	HCL-21	HCL-22	HCL-23
反射防止フィルム	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
ハードコートフィルム													
UTA-113													
P-3													
ソル(b-1)	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58	2.58
MEK-ST-L	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57	5.57
中空シリカ													
10-11化合物溶液													
MP-トリアジン													
RMS-033													
p-トルエンスルホン酸のb-14塩化合物													
メチルエチルケトン	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
シクロヘキサノン	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83
点穴陥	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スチールウール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
積分反射率	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%	2.7%	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%	2.8%
脆性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

低屈折率層塗布液 LN-1 ~ LN-26 については、上記の表 2 に従って調整した。表中の数字は質量部の表記になっている。なお、表中の p-トルエンスルホン酸の b-14 塩化合物は、前述した酸と有機塩基から構成される塩（硬化触媒）を表す。

#### 【0435】

上記の各々の塗布液の作製に使用した化合物を以下に示す。

“JTA-113”：熱架橋性の、シリコン部位含有の含フッ素ポリマー溶液、屈折率 1.44、固形分濃度 6 質量%、溶剤メチルエチルケトン、固形分のうち、熱架橋性シリコン部位含有の含フッ素ポリマー 78 質量%、メラミン系架橋剤 20 質量%、パラトルエンスルホン酸塩 2 質量%、JSR（株）製、

“P-3”：特開平 2004-45462 号公報に記載の含フッ素共重合体（P-3）  
、質量平均分子量約 50000、固形分濃度 23.8 質量%、溶剤メチルエチルケトン、

“MEK-ST-L”：シリカ粒子分散液、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30 質量%、分散溶剤メチルエチルケトン、日産化学（株）製、

中空シリカ分散物：CS-60 IPA（触媒化成工業（製））屈折率 1.31、平均粒径 60 nm、シェル厚み 10 nm、固形分濃度 18.2% “KBM-5103” 表面修飾中空シリカゾル（表面修飾率対シリカ 30 質量%）

“1C-1化合物溶液”：固形分濃度 2 質量%、溶剤メチルエチルケトン、

“MP-トリアジン”：光重合開始剤、（株）三和ケミカル製、

“RMS-033”：反応性シリコン樹脂、Gelest 社製。

#### 【0436】

上記の各々の塗布液を、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層塗布液を調製し、表 3 に記載のハードコートフィルムに低屈折率層を下記条件により塗設して反射防止フィルム LR-1 ~ LR-26 を完成させた。

#### 【0437】

##### （2）低屈折率層の塗設

表 3 に記載の指定されたハードコートフィルムを再び巻き出して、低屈折率層用塗布液を下記の基本条件で塗布し、120 で 150 秒乾燥の後、更に 100 で 8 分乾燥させてから窒素パージにより酸素濃度 0.1% の雰囲気下で 240 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、照射量 300 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、厚さ 95 nm の低屈折率層を形成して巻き取り、反射防止フィルム LR-1 ~ LR-26 を作成した。ただし、LR-5 を作成する場合には、120 で 150 秒乾燥の後、更に 100 で 8 分乾燥する代わりに 30 で 15 秒間、90 で 20 秒間乾燥を実施した。

#### 【0438】

基本条件：スロットダイ 13 は、上流側リップランド長  $I_{Up}$  が 0.5 mm、下流側リップランド長  $I_{Lo}$  が 50  $\mu$ m で、スロット 16 の開口部のウェブ走行方向における長さが 150  $\mu$ m、スロット 16 の長さが 50 mm のものを使用した。上流側リップランド 18a とウェブ W の隙間を、下流側リップランド 18b とウェブ W の隙間よりも 50  $\mu$ m 長くし、下流側リップランド 18b とウェブ W との隙間  $G_L$  を 50  $\mu$ m に設定した。また、減圧チャンバー 40 のサイドプレート 40b とウェブ W との隙間  $G_S$ 、およびバックプレート 40a とウェブ W との隙間  $G_B$  はともに 200  $\mu$ m とした。塗布速度は 30 m/分、塗布量は 5.0 ml/m<sup>2</sup> で塗布を行った。なお、塗布幅：1300 mm、有効幅：1280 mm とした。

#### 【0439】

##### 反射防止フィルムの評価

作成した反射防止フィルム LR-1 ~ LR-22 について、ハードコートフィルムの評価で実施した内容と同様の評価及び以下の評価を実施した。

##### （スチールウール耐傷性評価）

「ラビングテスター」を用いて、以下の条件で擦りテストを実施した。

評価環境条件：25、60% RH。

擦り材：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、試料と接触するテスターの擦り先端部 ( 1 c m × 1 c m ) に巻いて、バンド固定。

移動距離 ( 片道 ) : 1 3 c m 。

擦り速度 : 1 3 c m / 秒。

荷重 : 5 0 0 g / c m <sup>2</sup>

先端部接触面積 : 1 c m × 1 c m 。

擦り回数 : 1 0 往復。

擦り終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、擦り部分の傷を反射光で目視観察して、擦った部分の傷の本数を以下の判定基準に従って評価した。

: 傷の発生が全く認められない。

: 3 本以内の細かい傷が認められる。

: 1 0 本以内の傷が認められる。

x : 1 0 本以上の傷が認められる

以上のレベルを合格とした。

10

#### 【 0 4 4 0 】

評価結果を表 3 に示す。表 3 の結果より、本発明の反射防止フィルムは膜硬度、カール及び脆性が共に良好であり、好ましい。更に低屈折率層を積層することにより優れた反射防止フィルムとなっている。また、驚くべきことに本発明の反射防止フィルムは比較例の反射防止フィルムと比較して耐擦傷性に優れることが分かる。この理由は明らかでないが、硬化性多分岐ポリマー ( R H B ) の残存している反応性基 ( a ) が低屈折率層との界面密着に寄与しているためと予想される。

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>G 0 2 F 1/1335 (2006.01)</b>	G 0 2 F 1/1335 5 1 0	4 J 0 3 8
<b>G 0 2 F 1/13363 (2006.01)</b>	G 0 2 F 1/13363	
<b>C 0 9 D 201/02 (2006.01)</b>	C 0 9 D 201/02	

(72)発明者 鈴木 貴登  
 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 福重 裕一  
 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H049 BA02 BB62 BB65 BC09 BC22  
 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FA37X FB02 FC12 FC22 FC23 FD06  
 FD15 GA16 GA17 HA06 LA02 LA03  
 2K009 AA02 AA15 CC21 DD02 EE05  
 4F006 AA02 AB35 AB55 BA02 BA14  
 4F100 AJ06A AK01A AK01B AK01C BA03 BA10A BA10C BA26 CA02B DE01B  
 GB41 JB14B JK12B JN01A JN01B JN10 JN18C YY00  
 4J038 FA22 GA03 GA15 JA67 KA03 NA11 NA19 PA17