

(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2014-102320

(P2014-102320A)

(43) 公開日 平成26年6月5日(2014.6.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/10 (2006.01)	G02B 1/10 Z	2H191
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A	2K009
G02F 1/1335 (2006.01)	G02F 1/1335 510	4F100

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-253050 (P2012-253050)
 (22) 出願日 平成24年11月19日 (2012.11.19)

(71) 出願人 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東1丁目5番1号
 (72) 発明者 新納 幹大
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 Fターム(参考) 2H191 FA22X FA22Z FA94X FA94Z FB02
 FC13 FC33 FC42 FD07 FD35
 LA02 LA03
 2K009 AA02 AA15 BB14 CC09 CC24
 CC47 DD02 DD05 DD06
 4F100 AA20 AK25A AK25B AK25C AT00A
 BA04 BA07 BA10A BA10D EH462
 EJ543 GB41 JB12B JB12C JK06
 JK12B JK12C JK17 JN01D JN18D
 JN30D YY00B YY00C

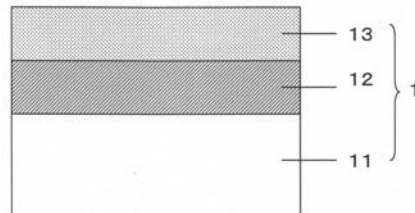
(54) 【発明の名称】 光学用ハードコート材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アクリル基材の一方の面に屈曲性、密着性、表面硬度に優れたハードコート層を有する光学用ハードコート材を提供する。

【解決手段】 アクリル基材 1 1 の一方の面に、第一ハードコート層 1 2、第二ハードコート層 1 3 が順次積層された光学用ハードコート材 1 であって、第一ハードコート層の深さ 50 nm における超微小押し込み硬度が 0.20 GPa 以上 0.40 GPa 以下の範囲第二ハードコート層の深さ 50 nm における超微小押し込み硬度が 0.40 GPa 以上 0.60 GPa 以下の範囲である光学用ハードコート材である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アクリル基材の一方の面に、第一ハードコート層、第二ハードコート層が順次積層された光学用ハードコート材であって、

前記第一ハードコート層の深さ 50 nm における超微小押し込み硬度が 0.20 GPa 以上 0.40 GPa 以下の範囲、

前記第二ハードコート層の深さ 50 nm における超微小押し込み硬度が 0.40 GPa 以上 0.60 GPa 以下の範囲、

であることを特徴とする光学用ハードコート材。

【請求項 2】

前記第一ハードコート層が、一官能または二官能の(メタ)アクリレート、三官能以下のウレタン(メタ)アクリレートの一つ以上から選ばれる官能基を含有する電離放射線硬化型組成物からなり、

前記第二ハードコート層が、三官能以上の(メタ)アクリレート、四官能以上のウレタン(メタ)アクリレートの一つ以上から選ばれる官能基を含有する電離放射線硬化型組成物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の光学用ハードコート材。

【請求項 3】

前記第一ハードコート層の膜厚が 0.1 ~ 10 μm の範囲で、前記第二ハードコート層の膜厚が 1 ~ 10 μm の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学用ハードコート材。

【請求項 4】

前記第二ハードコート層上に、硬化時の屈折率が 1.30 より大きく、1.40 未満である低屈折率層が形成され、

視感平均反射率が 0.5% 以上、1.5% 以下であり、全光線透過率が 94.0% 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光学用ハードコート材。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ハードコート材に関し、特に、陰極管表示装置(CRT)、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、有機ELディスプレイのようなディスプレイの表示画面に適用されるハードコート層を設けた光学フィルムに関する。

【背景技術】**【0002】**

液晶表示装置(LCD)又は陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置における画像表示面は、取り扱い時にキズがつかないように、硬度を付与することが要求される。これに対して、基材フィルムにハードコート(HC)層を形成させた光学積層体を利用することにより、画像表示装置の画像表示面の硬度を向上させることが検討されている。

【0003】

プラスチック表面を硬質化する技術としては、オルガノシロキサン系、メラミン系等の熱硬化性樹脂をコーティングしたり、真空蒸着法やスパッタリング法等で金属薄膜を形成する方法、あるいは多官能アクリレート系の活性エネルギー線硬化性樹脂をコーティングする方法などが挙げられる。透明性の高いプラスチック基材フィルムの中でも、トリアセチルセルロース(TAC)フィルムや、アクリルフィルムは、透明性に優れている点から、主に液晶表示体(LCD)用の基材フィルムとして用いられる。

【0004】

しかしながら、アクリルフィルム支持基材とする従来のハードコート材においては、アクリル基材の屈曲性の悪さから、屈曲性と硬度の両立がとれないことが課題となる。また、アクリル基材の使用においては、アクリル基材とハードコート層の密着性がとれないことも課題となる。そこで、屈曲性と硬度の両立および良好な密着性を得るための方法が提案されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 においては、透明基材上に、柔軟性を付与するためのウレタンアクリレートおよび硬度を付与するためのコロイダルシリカを含有するハードコートを形成し、屈曲性および表面硬度の両立を試みている。しかしながら、アクリル基材の使用時においては、屈曲性が不十分なものになってしまう。

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 2 においては、透明基材上に伸び率を制御したハードコート層を、基材上に二層積層する手法が提案されている。しかしながら、この手法においてはアクリル基材を使用した際には、表面硬度が不十分であるという問題があった。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 4 6 2 6 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 3 0 5 3 8 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、アクリル基材の一方の面に屈曲性、密着性、表面硬度に優れたハードコート層を有する光学用ハードコート材の提供を目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 9 】

本発明の請求項 1 に係る発明は、

【 0 0 1 0 】

また、本発明の請求項 2 に係る発明は、前記第一ハードコート層が、一官能または二官能の(メタ)アクリレート、三官能以下のウレタン(メタ)アクリレートの一つ以上から選ばれる官能基を含有する電離放射線硬化型組成物からなり、

前記第二ハードコート層が、三官能以上の(メタ)アクリレート、四官能以上のウレタン(メタ)アクリレートの一つ以上から選ばれる官能基を含有する電離放射線硬化型組成物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の光学用ハードコート材である。

【 0 0 1 1 】

30

また、本発明の請求項 3 に係る発明は、前記第一ハードコート層の膜厚が 0 . 1 ~ 1 0 μ m の範囲で、前記第二ハードコート層の膜厚が 1 ~ 1 0 μ m の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学用ハードコート材である。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の請求項 4 に係る発明は、前記第二ハードコート層上に、硬化時の屈折率が 1 . 3 0 より大きく、1 . 4 0 未満である低屈折率層が形成され、

視感平均反射率が 0 . 5 % 以上、1 . 5 % 以下であり、全光線透過率が 9 4 . 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光学用ハードコート材である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

40

本発明の請求項 1 によれば、アクリル基材の一方の面に第一ハードコート層と第二ハードコート層を積層するにあたり、前記第一ハードコート層の硬化後の硬度が、前記第二ハードコート層の硬化後の硬度より低くすることにより、アクリル基材と前記第一ハードコート層と第二ハードコート層との硬度に傾斜を持たせることができ、屈曲性と密着性に優れたハードコート材が得られる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の請求項 2 によれば、

前記第一ハードコート層が、一官能または二官能の(メタ)アクリレート、三官能以下のウレタン(メタ)アクリレートの一つ以上から選ばれる官能基を含有する電離放射線硬化型組成物からなり、前記第二ハードコート層が、三官能以上の(メタ)アクリレート、四

50

官能以上のウレタン(メタ)アクリレートの一つ以上から選ばれる官能基を含有する電離放射線硬化型組成物からなることにより、硬化後の前記第一ハードコート層よりも前記第二ハードコート層の硬度を高くすることができ、アクリル基材と前記第一ハードコート層と第二ハードコート層との硬度に傾斜を持たせることができる。

【0015】

また、本発明の請求項3によれば、前記第一ハードコート層の膜厚を0.1~10 μ mの範囲にすることで、前記第一ハードコート層をアクリル基材と第二ハードコート層との密着性を向上させるためのプライマーの作用効果が得られ、また、硬度の決め手となる第二ハードコート層の膜厚を1~10 μ mにすることで、十分な硬度が得られる。

【0016】

また、本発明の請求項4によれば、前記第二ハードコート層上に、硬化時の屈折率が1.30より大きく、1.40未満である低屈折率層を形成し、視感平均反射率が0.5%~1.5%、全光線透過率94.0%以上にすることで、優れた反射防止効果を得ることができる。

【0017】

上記で説明したように本発明によれば、屈曲性に優れ、かつ、密着性に優れ、かつ、優れた表面硬度に優れたハードコート材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明に係るハードコート材の一実施形態の模式断面図である。

【図2】本発明に係る反射防止機能を有するハードコート材の一実施形態の模式断面図である。

【図3】図2に示すハードコート材を用いた偏光板の模式断面図である。

【図4】図2に示すハードコート材を用いた透過型液晶表示装置の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

【0020】

図1に本発明に係るハードコート材の一実施形態の膜式断面図を示した。本発明のハードコート材にあっては、アクリル基材11上に、第一ハードコート層12、第二ハードコート13を順次積層してなることを特徴とする。

【0021】

図2に本発明に係る反射防止機能を有するハードコート材の一実施形態の模式断面図を示した。すなわち、図1に示した構成の第二ハードコート層13の上に、さらに低屈折率層14を形成してなる反射防止効果を有するハードコート材であることを特徴とする。

【0022】

本発明の実施の形態に係る第一ハードコート層12は、深さ50nmの超微小押し込み硬度が0.20GPa以上0.40GPa以下の範囲である電離放射線硬化型組成物の硬化膜である特徴を有する。また、第二ハードコート層13は、深さ50nmの超微小押し込み硬度が0.40GPa以上0.80GPa以下の範囲である電離放射線硬化型組成物の硬化膜である特徴を有する。なお、本発明に係る電離放射線硬化型組成物には、紫外線硬化型材料、電子線硬化型材料等の電離放射線硬化型材料を使用することができる。

【0023】

前記電離放射線硬化型材料としては、一官能(単官能)や多官能のアクリレート化合物を用いることができる。

【0024】

例えば、単官能の(メタ)アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロイ

10

20

30

40

50

ルモルフォリン、N - ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフルールアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、3 - メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルфтаレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンфтаレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンфтаレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンфтаレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンфтаレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2 - アダマンタンおよびアダマンタンジオールから誘導される1価のモノ(メタ)アクリレートを有するアダマンチルアクリレートなどのアダマンタン誘導体モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0025】

また多官能としては、例えば、多官能の(メタ)アクリレート化合物またはジイソシアネートと多価アルコール及びアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。またこれらの他にも、電離放射線型材料として、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂等を使用することができる。

【0026】

例えば二官能の(メタ)アクリレート化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】

前記三官能以上の(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス2 - ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の3官能の(メタ)アクリレート化合物や、ペンタエリスリト

ールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレート等の3官能以上の多官能(メタ)アクリレート化合物や、これら(メタ)アクリレートの一部をアルキル基や - カプロラクトンで置換した多官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0028】

また、ウレタン(メタ)アクリレート化合物としては、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマーなどを用いることができる。

10

【0029】

また、第一ハードコート層12の膜厚は0.1~10 μ mの範囲であり、第二ハードコート層13の膜厚は1~10 μ mの範囲が好ましい。第一ハードコート層12の膜厚が0.1 μ m以下であると柔軟性がとれず屈曲性が悪化し、10 μ m以上であると表面硬度が低くなってしまふ。また、第二ハードコート層13の膜厚が1 μ m以下であると表面硬度が低くなり、10 μ m以上であると屈曲性が悪化してしまふ。

20

【0030】

本発明の光学用ハードコート材は、第二ハードコート層13が帯電防止効果を有するハードコート層(帯電防止ハードコート)であってもよい。

【0031】

また、本発明の光学フィルムは、全光線透過率が高いことが好ましく、4級アンモニウム塩材料を含む第二ハードコート層13を形成することにより、全光線透過率を低下することなく反射防止機能を有するハードコート材に、さらに帯電防止機能を付与することができる。従来の方法、すなわち帯電防止性能を付与する方法として、導電性を備える金属酸化物粒子を添加して、反射防止フィルムの表面抵抗値が 1×10^{11} (Ω / cm^2)以下とすると、全光線透過率が悪化してしまふ。

30

【0032】

また、本発明の光学用ハードコート材は、第二ハードコート層13に占める4級アンモニウム塩の含有量が、重量比5%以上20%未満の範囲であることが望ましい。4級アンモニウム塩含有量が重量比5%未満の場合、表面抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega / \text{cm}^2$ 以上となり帯電防止効果が得られない。また4級アンモニウム塩含有量が重量比20%以上の場合、低屈折率層14を付与した際に、密着性の低下が生じる。

【0033】

また、第一ハードコート層12に4級アンモニウム塩を用いる場合は、4級アンモニウム塩を官能基として分子内に含むアクリル系材料を好適に用いることができる。4級アンモニウム塩材料は $-N^+X^-$ の構造を示し、4級アンモニウムカチオン($-N^+$)とアニオン(X^-)を備えることにより第一ハードコート層12に導電性を発現させる。このとき、 X^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_3^- 、 OH^- 等を挙げることができる。

40

【0034】

前記4級アンモニウム塩を官能基として分子内に含むアクリル系材料としては、4級アンモニウム塩($-N^+X^-$)を官能基として分子内に含む多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルのような多官能または多官能の(メタ)アクリレート化合物、ジイソシアネートと多価アルコール及びアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシエス

50

テル等から合成されるような多官能のウレタン(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。またこれらの他にも、電離放射線型材料として、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等を使用することができる。

【0035】

例えば4級アンモニウム塩を官能基として分子内に含むアクリル系材料としては、ライトエステルDQ-100(共栄社化学社製)や、NR-121X-9IPA(コルコート社製、固形分10%)等を用いることができる。

【0036】

第一ハードコート層12および第二ハードコート層13を形成する組成物には、必要に応じて、例えば、塗工適性を向上させるために溶媒を加えることができる。溶媒としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、n-ヘキサンなどの炭化水素類、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトール等のエーテル類、また、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、及びメチルシクロヘキサノン等のケトン類、また蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、及びγ-ブチロラクトン等のエステル類、さらには、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類、水等の中から塗工適正等を考慮して適宜選択される。

【0037】

また、第一ハードコート層12および第二ハードコート層13を形成する組成物には、その組成物を塗布する際のハジキ、ムラといった塗膜欠陥の発生を防止するために、表面調整剤と呼ばれる添加剤を加えても良い。表面調整剤は、その働きに応じて、レベリング剤、消泡剤、界面張力調整剤、表面張力調整剤とも呼ばれるが、いずれも形成される塗膜(防眩層)の表面張力を低下させる働きを備える。

【0038】

また、第一ハードコート層12および第二ハードコート層13の形成用組成物においては、先に述べた表面調整剤のほかにも、他の添加剤を加えても良い。機能性添加剤としては紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、密着性向上剤、硬化剤などを用いることができる。

【0039】

本発明に係る光学用ハードコート材は、上記の添加剤などで調整した第一ハードコート層12および第二ハードコート層13組成物をアクリル基材上に塗布し、必要に応じて乾燥をおこなった後に、紫外線もしくは電子線等の電離放射線を照射することにより作製することができる。

【0040】

前記組成物の塗布には、ロールコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ナイフコーター、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、ディップコーター等の塗布装置を用いることができる。また、第一ハードコート層12および第二ハードコート層13の二層を連続して塗布することもできる。

【0041】

また、前記電離放射線としては、紫外線、電子線を用いることができる。紫外線硬化の場合は、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク、キセノンアーク等の光源が利用できる。また、電子線硬化の場合はコックロフトワルト型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高

10

20

30

40

50

周波型等の各種電子線加速器から放出される電子線が利用できる。

【0042】

なお、前記電離放射線の照射前後に、乾燥工程もしくは加熱工程を設けてもよい。特に、前記組成物が溶媒を含む場合、形成された塗膜の溶媒を除去するために電離放射線を照射する前に乾燥工程を設ける必要がある。乾燥手段としては加熱、送風、熱風などが例示される。

【0043】

また、本発明に係る反射防止機能を有するハードコート材（以下、単に反射防止ハードコート材2と記す）は、反射防止機能を呈する低屈折率層14を前記第二ハードコート層13の上に形成することで得られる。

10

【0044】

前記低屈折率層を形成する方法としては、低屈折率層形成用組成物をハードコート層表面に塗布し反射防止層を形成する湿式成膜法による方法と、真空蒸着法やスパッタリング法やCVD法といった真空中で反射防止層を形成する真空成膜法による方法に分けられる。特に、低屈折率粒子とバインダマトリクスを含む低屈折率層形成用の組成物を用い、湿式成膜法（塗布）により低屈折率層を形成する方法は、生産性に優れ安価に製造することができる点で好ましい。

【0045】

このとき、低屈折率層14は、その膜厚（ d ）に低屈折率層14の屈折率（ n ）をかけることによって得られる光学膜厚（ nd ）が可視光の波長の $1/4$ と等しくなるように設計され形成される

20

【0046】

本発明の反射防止ハードコート材2の低屈折率層14は、その屈折率が1.30より大きく、1.40未満であり、視感平均反射率が0.5%以上、1.5%以下が好ましい。屈折率が1.30以下の場合、耐擦傷性が不十分となり、画像表示面での使用が困難となる。また、低屈折率層硬化時の屈折率が1.40以上の場合、平均視感反射率が増加し、反射防止の機能が低下する問題が生じる。

【0047】

なお、本発明の光学用ハードコート材として、第二ハードコート層13と低屈折率層14の間に、例えば、防眩層、紫外線吸収層、赤外線吸収層等を設けることができるが、全光線透過率の低下を招く恐れがあり、そのバランスを考慮する必要がある。

30

【0048】

本発明に係る光学用ハードコート材は、LCD、PDP、CRT、プロジェクション、EL表示体等に用いることができる。以下に本発明の反射防止ハードコート材2を液晶表示体の部材として用いる場合について説明する。

【0049】

図3は本発明の反射防止ハードコート材2を用いた偏光板3の模式断面図を示している。すなわち、前記偏光板はアクリル基材11の他方の面に、偏光層23と透明基材21を順次積層して形成されたものである。例えば前記透明基材21がアクリル基材であってもよい。なお、偏光層23としてはヨウ素を添加した延伸ポリビニルアルコールフィルム等を用いることができる。これらは一実施形態であり、特に限定するものではない。

40

【0050】

図4は本発明の反射防止ハードコート材2を備えた透過型液晶表示体の模式断面図を示している。

【0051】

図4(a)は、図3に示した偏光板3を用いた透過型液晶表示体であり、バックライトユニット6、第二の偏光板5、液晶セル4、偏光板3を、順次積層して構成された透過型液晶表示体を示している。すなわち、反射防止ハードコート材2の低屈折率層14側が観察側（表示体の表面）となる。

【0052】

50

一方、図4(b)は、バックライトユニット6、第二の偏光板5、液晶セル4、偏光板3'、反射防止ハードコート材2を順次積層して構成された透過型液晶表示体を示している。該偏光板3'は、偏光層23を両側から透明基板21、22で挟んだ構成からなる。なお、図4(a)、(b)に用いられる偏光板3、3'を構成する透明基板21、22及び第二の偏光板5に用いられる透明基板42、43はアクリル基材でもよく、特に限定するものではない。

【0053】

なお、前記バックライトユニット6は、光源と光拡散板を備える。液晶セル4は、一方の透明基材に電極が設けられ、対向する側の透明基材に電極及びカラーフィルターを備えており、両電極間に液晶が封入された構造となっている。

10

【実施例】

【0054】

以下、実施例により具体的に説明する。

【0055】

ハードコート層形成用として7種の組成物、また、低屈折率層形成用として3種の組成物を下記の組成で調整した。

(ハードコート層用組成物1)

- ・三官能ウレタンアクリレート：UV7550-B 30重量部
(日本合成化学社製)
- ・単官能モノマー：イソアミルアクリレート 70重量部
(共栄社化学社製)
- ・光重合開始剤： 10重量部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184)
- ・溶媒：メチルエチルケトン 100重量部

20

【0056】

(ハードコート層用組成物2)

- ・三官能ウレタンアクリレート：UV7550-B 50重量部
(日本合成化学社製)
- ・単官能モノマー：イソアミルアクリレート 50重量部
(共栄社化学社製)
- ・光重合開始剤： 10重量部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184)
- ・溶媒：メチルエチルケトン 100重量部

30

【0057】

(ハードコート層用組成物3)

- ・二官能ウレタンアクリレート：UV6630B 70重量部
(日本合成化学社製)
- ・多官能モノマー：ペンタエリスリトールトリアクリレート 30重量部
(大阪有機化学、商品名V#300)
- ・光重合開始剤： 10重量部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184)
- ・溶媒：メチルエチルケトン 100重量部

40

【0058】

(ハードコート層用組成物4)

- ・三官能ウレタンアクリレート：UV7550B 70重量部
(日本合成化学社製)
- ・多官能モノマー：ペンタエリスリトールトリアクリレート 30重量部
(大阪有機化学、商品名V#300)
- ・光重合開始剤： 10重量部
(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184)

50

・溶媒：メチルエチルケトン	1 0 0 重量部	
【0059】		
（ハードコート層用組成物5）		
・四～五官能ウレタンアクリレート：UV7650-B	7 0 重量部	
（日本合成化学社製）		
・多官能モノマー：ペンタエリスリトールトリアクリレート	3 0 重量部	
（大阪有機化学、商品名V#300）		
・光重合開始剤：	1 0 重量部	
（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）		
・溶媒：メチルエチルケトン	1 0 0 重量部	10
【0060】		
（ハードコート層用組成物6）		
・六官能ウレタンアクリレート：UA306-I	7 0 重量部	
（共栄社化学社製）		
・多官能モノマー：ペンタエリスリトールトリアクリレート	3 0 重量部	
（大阪有機化学社製、商品名：V#300）		
・光重合開始剤：	1 0 重量部	
（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）		
・溶媒：メチルエチルケトン	1 0 0 重量部	
【0061】		20
（ハードコート層用組成物7）		
・十官能ウレタンアクリレート：UV1700B	7 0 重量部	
（日本合成化学社製）		
・多官能モノマー：ペンタエリスリトールトリアクリレート	3 0 重量部	
（大阪有機化学、商品名V#300）		
・光重合開始剤：	1 0 重量部	
（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）		
を用いて、メチルエチルケトン100重量部に溶解してハードコート形成用組成物7を調整した。		
【0062】		30
（低屈折率層組成物1）		
・多孔質シリカ微粒子分散液：	1 4 . 9 4 重量部	
（平均粒子径50nm、固形分20%、溶剤：メチルイソブチルケトン）		
・EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1 . 9 9 重量部	
（日本化薬製、商品名：DPEA-12）		
・光重合開始剤：	0 . 0 7 重量部	
（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）		
・アルキルポリエーテル変性シリコーンオイル	0 . 2 0 重量部	
（GE東芝シリコーン社製、商品名：TSF4460）		
・溶媒：メチルイソブチルケトン	8 2 重量部	40
【0063】		
（低屈折率層用組成物2）		
・多孔質シリカ微粒子分散液：	1 6 . 1 2 重量部	
（平均粒子径50nm、固形分20%、溶剤：メチルイソブチルケトン）		
・EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	0 . 8 1 重量部	
（日本化薬製、商品名：DPEA-12）		
・光重合開始剤：	0 . 0 7 重量部	
（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）		
・アルキルポリエーテル変性シリコーンオイル	0 . 2 0 重量部	
（GE東芝シリコーン社製、商品名：TSF4460）		50

- ・溶媒：メチルイソブチルケトン 8.2重量部
- 【0064】
- （低屈折率層用組成物3）
- ・多孔質シリカ微粒子分散液： 13.02重量部
（平均粒子径50nm、固形分20%、溶剤：メチルイソブチルケトン）
- ・EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3.91重量部
（日本化薬製、商品名：DPEA-12）
- ・光重合開始剤： 0.07重量部
（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）
- ・アルキルポリエーテル変性シリコンオイル 0.20重量部
- （GE東芝シリコン社製、商品名：TSF4460）
- ・溶媒：メチルイソブチルケトン 8.2重量部

10

【0065】

次に上記で調整したハードコート層用組成物及び低屈折率層用組成物を用いて、下記表1記載の実施例1～4、及び表2記載の比較例1～11の光学用ハードコート材を作製した。なお、ハードコート層及び低屈折率層は以下の方法により形成した。

【0066】

＜ハードコート層の形成＞

厚み80 μ mのアクリル基材の一方の面に、硬化後の膜厚が以下の表1、表2に記載の膜厚になるように、ハードコート層用組成物を塗布し、80・60秒オープンで乾燥後、紫外線照射装置（フュージョンUVシステムジャパン、光源Hバルブ）を用いて、照射線量300mJ/m²で紫外線を照射してハードコート層を形成した。

20

【0067】

＜低屈折率層の形成＞

上記で形成したハードコート層の上に、表1、表2に記載の低屈折率層用組成物を乾燥後の膜厚が100nmとなるように塗布した。その後、紫外線照射装置（フュージョンUVシステムジャパン、光源Hバルブ）を用いて、照射線量192mJ/m²で紫外線照射して低屈折率層を形成し、反射防止ハードコート材を作製した。

【0068】

＜評価及び方法＞

実施例1～4、比較例1～11で得られたハードコート層及び反射防止ハードコート材について、以下の方法で試験および評価を行った。測定結果を以下の表1、表2に記載する。

30

【0069】

「超微小押し込み硬度」

前記ハードコート層の表面から深さ50nmの硬度を、超微小押し込み硬度試験機（MTSシステムズ社製NanoIndenterSA2）を用いて、圧子：先端曲率半径100nm、稜角度80°の三角錐圧子、押し込み速度=2.0nm/sの条件にて測定した。

【0070】

「鉛筆硬度試験」

前記反射防止ハードコート材の低屈折率層の表面に、クレメンス型引掻き硬度試験機（テスター産業株式会社製、HA-301）を用いて、JIS-K5400-1990に準拠して、500gの荷重をかけた鉛筆（三菱UNI）を用いて試験を行い、キズによる外観の変化を目視で評価し、キズが観察されない時の上限の鉛筆の硬度を測定値とした。

40

【0071】

「屈曲性評価」

K5600-5-1に準拠してマンドレル試験を実施し、クラックが発生した時のマンドレル直径を評価した。クラックの発生した曲率半径が10mm以下のものを丸印（○）、10mm以上のものをバツ印（×）として評価を行った。

50

【 0 0 7 2 】

「平均視感反射率」

前記低屈折率層の表面について、自動分光光度計（日立製作所製、U - 4 0 0 0）を用い、入射角 5°における分光反射率を測定した。また、得られた分光反射率曲線から平均視感反射率を求めた。なお、測定の際にはアクリル基材の低屈折率層の形成されていない面につや消し黒色塗量を塗布し、反射防止の処置をおこなった。

【 0 0 7 3 】

「全光線透過率」

前記反射防止ハードコート材について、写像性測定器（日本電色工業社製、NDH - 2 0 0 0）を使用して全光線透過率を測定した。測定した結果が、94%以上のとき丸印（ ）、94%より低いときバツ印（×）として評価を行った。

10

【 0 0 7 4 】

「密着性」

前記反射防止ハードコート材の低屈折率層側の表面を、JIS - K - 5 6 0 0 - 5 - 6 のクロスカット法に準拠して密着性試験を行った。カットの間隔を 1 mm とし、碁盤目およびカット交差部が全く剥がれていない場合を丸印（ ）、少しでも剥がれている場合をバツ印（×）として評価を行った。

【 0 0 7 5 】

「耐擦傷性」

前記反射防止ハードコート材の低屈折率層側の表面を、# 0 0 0 0 のスチールウールを用いて 2 0 0 g / c m 2 の荷重をかけながら 1 0 往復し、キズの発生の有無を確認した。キズがない場合を丸印（ ）、キズが発生していない場合をバツ印（×）として評価を行った。

20

【 0 0 7 6 】

「屈折率測定」

低屈折率層の屈折率を以下の方法で測定した。

前記低屈折率層用組成物をシリコン基板上に膜厚 1 . 0 μ m になるように塗布し、低屈折率層を形成する条件で塗膜を形成した。作製した基板を真空紫外域多入射角分光エリプソメーター（VUV - VASE、J . A . Wool l a m 社製）で測定を行った。測定結果を表 1、表 2 に記載する。

30

【 0 0 7 7 】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
第一ハードコート層用 組成物	使用組成物	組成物2	組成物2	組成物3	組成物4
	単層時の硬度(GPa)	0.26	0.26	0.29	0.35
	膜厚(μm)	5	5	5	5
第二ハードコート層用 組成物	使用組成物	組成物5	組成物6	組成物6	組成物6
	単層時の硬度(GPa)	0.46	0.52	0.52	0.52
	膜厚(μm)	5	5	5	5
低屈折率層用 組成物	使用組成物	組成物1	組成物1	組成物1	組成物1
	屈折率	1.36	1.36	1.36	1.36
鉛筆硬度		2H	2H	2H	2H
マンドレル試験(mm)		○	○	○	○
平均視感反射率(%)		1.1	1.1	1.1	1.1
全光線透過率		○	○	○	○
耐擦傷性試験		○	○	○	○
密着性試験		○	○	○	○

10

20

【0078】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
第一ハードコート層用 組成物	使用組成物	組成物1	組成物5	組成物2	組成物2	組成物2	組成物2	組成物2	組成物2	組成物2	組成物2	組成物5
	単層時の硬度(GPa)	0.18	0.46	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.46
	膜厚(μm)	5	5	5	5	0.05	15	5	5	5	5	5
第二ハードコート層用 組成物	使用組成物	組成物6	組成物6	組成物4	組成物7	組成物6	組成物6	組成物6	組成物6	組成物6	組成物6	-
	単層時の硬度(GPa)	0.52	0.52	0.35	0.62	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	-
	膜厚(μm)	5	5	5	5	5	5	0.8	15	5	5	-
低屈折率層 形成用組成物	使用組成物	組成物1	組成物1	組成物1	組成物1	組成物1	組成物1	組成物1	組成物1	組成物2	組成物3	組成物1
	屈折率	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.30	1.40	1.36
鉛筆硬度		H	2H	F	3H	2H	H	F	2H	2H	2H	2H
マンドレル試験(mm)		○	x	○	x	x	○	○	x	○	○	x
平均視感反射率(%)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.4	1.7	1.1
全光線透過率		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性試験		○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○
密着性試験		○	x	x	○	○	○	○	○	○	○	x

30

40

【0079】

< 比較結果 >

表 1、表 2 に示すように、(実施例 1) ~ (実施例 4) のアクリル基材上の一方の面に二層の異なるハードコート材を積層し、ハードコート材の深さ 50 nm 部分の超微小押し込み硬度が 0.20 GPa 以上 0.40 GPa 以下の範囲である硬化膜を形成し、更に、二層目に、深さ 50 nm 部分の超微小押し込み硬度が 0.40 GPa 以上 0.60 GPa 以下の範囲である二層目の紫外線硬化型組成物の硬化膜を形成することにより、フィルムの屈曲性に優れ、かつ、表面硬度に優れたフィルムが得られた。

【符号の説明】

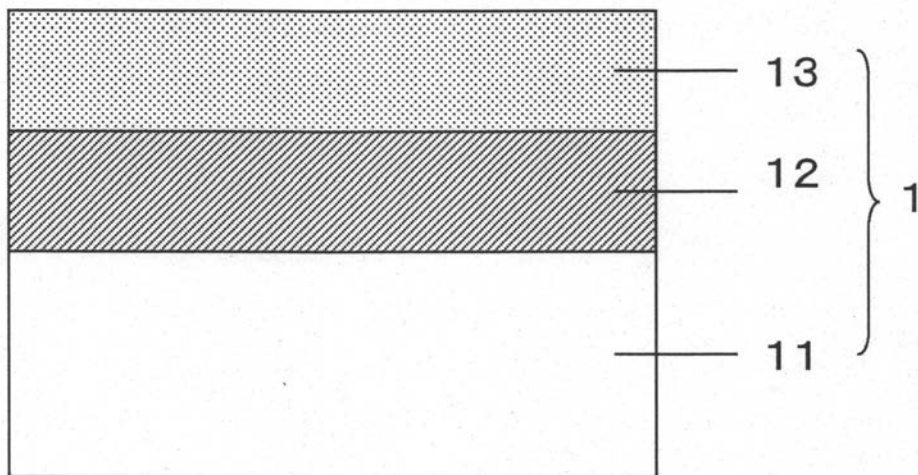
50

【 0 0 8 0 】

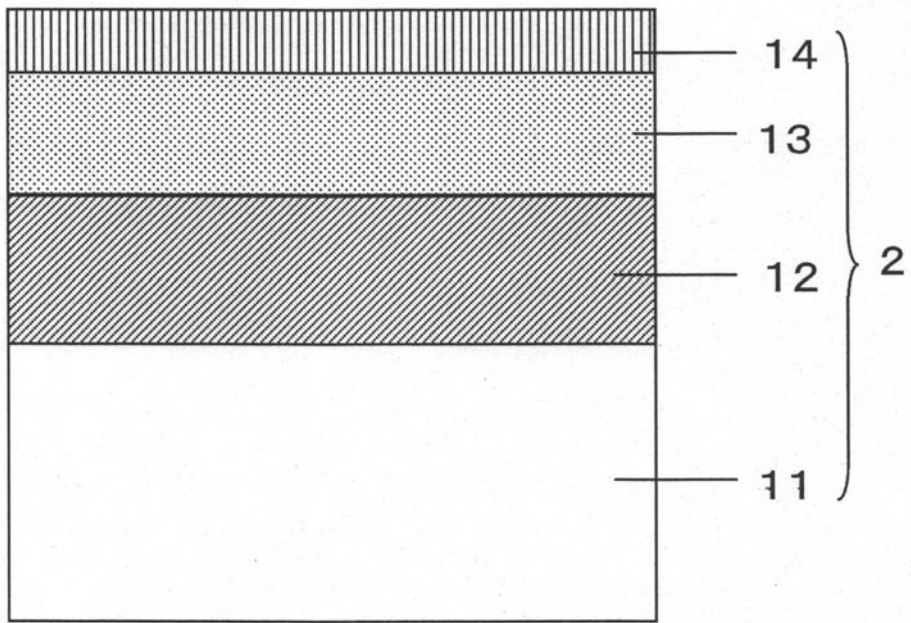
- 1 ハードコート材
- 1 1 アクリル基材
- 1 2 第一ハードコート層
- 1 3 第二ハードコート層
- 1 4 低屈折率層
- 2 反射防止ハードコート材
- 2 1 透明基材
- 2 2 透明基材
- 2 3 偏光層
- 3 反射防止ハードコート材一体型偏光板
- 3 偏光板
- 4 液晶セル
- 5 第二の偏光板
- 4 1 偏光層
- 4 2 透明基材
- 4 3 透明基材
- 6 バックライト

10

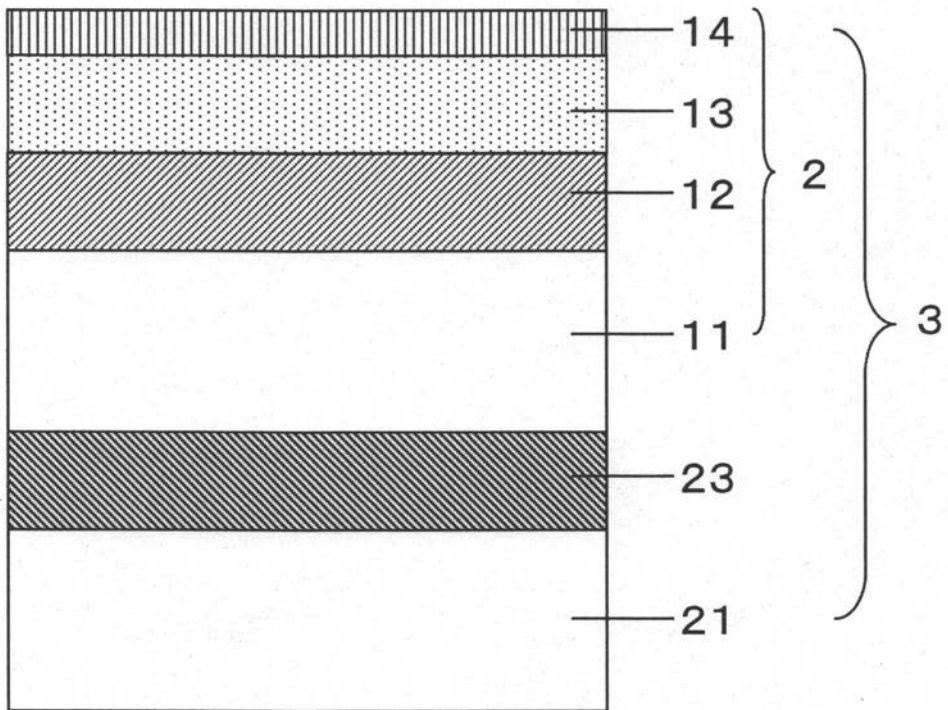
【 図 1 】



【図 2】

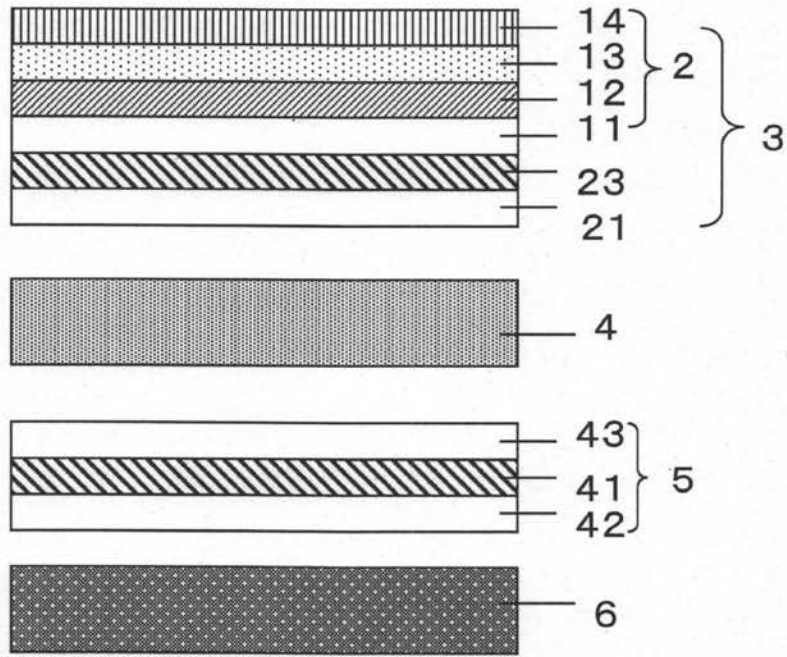


【図 3】



【 図 4 】

(a)



(b)

