

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4640762号
(P4640762)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.	F 1
B 3 2 B 23/08 (2006.01)	B 3 2 B 23/08
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 O 1
C 0 8 J 7/04 (2006.01)	C 0 8 J 7/04 C E P K
G 0 2 B 1/10 (2006.01)	G 0 2 B 1/10 Z
G 0 2 B 1/11 (2006.01)	G 0 2 B 1/10 A
請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2004-182048 (P2004-182048)
 (22) 出願日 平成16年6月21日(2004.6.21)
 (65) 公開番号 特開2006-1218 (P2006-1218A)
 (43) 公開日 平成18年1月5日(2006.1.5)
 審査請求日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 松尾 雄一郎
 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2-336
 (72) 発明者 渡壁 大介
 東京都北区志茂4-31-1
 審査官 岸 進

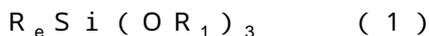
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコートフィルム

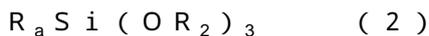
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケン化処理をしたトリアセチルセルロースフィルム上の少なくとも一方の面にハードコート層を形成したフィルムにおいて、ハードコート層が、下記一般式(1)



(式中 R_e は、エポキシ基を有する置換基を示す。 R_1 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。) で表されるエポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物と下記一般式(2)



(式中 R_a は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアリール基を示す。 R_2 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。) で表されるアルコキシケイ素化合物を、塩基性触媒の存在下、縮合させて得られるエポキシ基含有ケイ素化合物(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有する感光性樹脂組成物を塗布し、硬化することにより形成されることを特徴とするハードコートフィルム。

【請求項2】

式(1)の化合物において、 R_e がグリシドキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はオキシラン基を持った $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基で置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基であることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。

【請求項3】

式(1)の化合物において、 R_e がグリシドキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基である化合物、オキシラン基を持った $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基で置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基である化合物を

それぞれ前記式(2)で表される化合物と縮合させ、得られた各々のエポキシ基含有ケイ素化合物(A)を併用することを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。

【請求項4】

感光性樹脂組成物において、更に平均粒径1~20 μ mの無機微粒子もしくは有機微粒子を含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載のハードコートフィルム。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの上に反射防止層を形成することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項6】

偏光素子を2枚の保護フィルムで挟み込んだ偏光板において、保護フィルムが請求項1ないし5のいずれか一項に記載のフィルムであることを特徴とする偏光板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ基含有ケイ素化合物を含有する感光性樹脂組成物を塗布・硬化させたハードコート層を有するフィルム及びそのフィルムを用いた偏光板に関する。更に詳しくは、ケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムに対する密着性、耐擦傷性に優れ、高硬度であるハードコート層を有するフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、様々なフラットディスプレイが開発されプラズマディスプレイ(PDP)や液晶ディスプレイ(LCD)などが普及してきている。その中の液晶ディスプレイには、偏光素子を保護フィルムに挟み込んだ偏光板が配置されているが、一般的にはポリビニルアルコール系の偏光素子フィルムをトリアセチルセルロースフィルムで保護している。通常そのトリアセチルセルロースの表面には、耐擦傷性に優れたハードコート処理がされており、更には防眩性や反射防止処理されているものもある(特許文献1参照)

【0003】

ところで、ポリビニルアルコール系偏光素子フィルムとトリアセチルセルロースを貼合させてできる偏光板において、偏光素子フィルムとの接着性を上げるためトリアセチルセルロースフィルムをアルカリ水溶液に浸漬することによってケン化処理を行っている。ケン化処理を行う際、ハードコート処理やその他機能性処理(反射防止や防眩性処理など)したトリアセチルセルロースフィルムをアルカリ水溶液に浸漬しケン化処理する場合と、あらかじめトリアセチルセルロースフィルムをケン化処理し、その後ハードコート処理する場合がある。

【0004】

しかしながら、ハードコート処理やその他機能性処理したトリアセチルセルロースフィルムをケン化処理すると、アルカリ水溶液に侵食されその機能が十分に発揮できないという問題がある。また、あらかじめケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムにハードコート処理やその他機能性処理をする場合、ハードコート層がトリアセチルセルロースに密着しないという問題がある。これらの問題を解決する方法として、ケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムにプライマー処理をし、その上にハードコート層を形成する方法(特許文献2参照。)や、ハードコート層やその他機能層を形成し、その上に剥離可能な保護フィルムを貼合した後、ケン化処理を行う方法(特許文献3参照)がある。

【0005】

しかし、これらの方法は通常ハードコート処理する方法より一工程処理する工程が増え、生産性やコスト的に問題となっている。そのため、ケン化処理トリアセチルセルロースフィルムに密着するハードコート剤や耐アルカリ性に優れたハードコート剤が求められているが、これらを満足するものがないのが実状である。

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平9 - 302144号公報

【特許文献2】特許第3466250号公報

【特許文献3】特開平10 - 268134号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、放射線により容易に硬化し、ケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムに対して密着性良好で、耐擦傷性に優れたハードコート層を有するハードコートフィルムを提供することを目的とする。更には、そのハードコート層に反射防止機能や防眩性処理したフィルム、これらフィルムを用いた偏光板を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

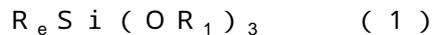
本発明者らは前記課題を解決するため、鋭意研究を行った結果、特定の化合物及び組成を有する感光性樹脂組成物を塗布、硬化することにより、ケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムに対して、密着性、耐擦傷性に優れたハードコート層を有するフィルムを得る事が出来ることを見だし、本発明に至った。

すなわち、本発明は、

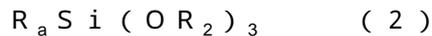
【0009】

(1) ケン化処理をしたトリアセチルセルロースフィルム上の少なくとも一方の面にハードコート層を形成したフィルムにおいて、ハードコート層が、下記一般式(1)

20



(式中 R_e は、エポキシ基を有する置換基を示す。 R_1 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。) で表されるエポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物と下記一般式(2)



(式中 R_a は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアリール基を示す。 R_2 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。) で表されるアルコキシケイ素化合物を、塩基性触媒の存在下、縮合させて得られるエポキシ含有ケイ素化合物(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有する感光性樹脂組成物を塗布し、硬化することにより形成されることを特徴とするハードコートフィルム、

(2) 式(1)の化合物において、 R_e がグリシドキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基又はオキシラン基を持った $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基で置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基であることを特徴とする前項(1)に記載のハードコートフィルム、

30

(3) 式(1)の化合物において、 R_e がグリシドキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基である化合物、オキシラン基を持った $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基で置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基である化合物をそれぞれ前記式(2)で表される化合物と縮合させ、得られた各々のエポキシ含有ケイ素化合物(A)を併用することを特徴とする前項(1)に記載のハードコートフィルム、

(4) 感光性樹脂組成物において、更に平均粒径 $1 \sim 20 \mu m$ の無機微粒子もしくは有機微粒子を含有することを特徴とする前項(1)ないし(3)のいずれか一項に記載のハードコートフィルム、

40

(5) 前項(1)ないし(4)のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの上に反射防止層を形成することを特徴とする反射防止フィルム、

(6) 偏光素子を2枚の保護フィルムで挟み込んだ偏光板において、保護フィルムが請求項1ないし5のいずれか一項に記載のフィルムであることを特徴とする偏光板、に関する。

【発明の効果】

【0010】

エポキシ基を有するケイ素化合物を必須成分とする本発明の感光性樹脂組成物を使用して得られた硬化皮膜は、ケン化処理トリアセチルセルロースフィルムに対して良好な密着性を示し、耐擦傷性に優れ、また、平均粒径 $1 \sim 20 \mu m$ の無機微粒子もしくは有機微粒

50

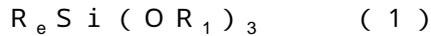
子を配合することにより防眩性ハードコートフィルムが製造でき、更にはハードコート層の上に高屈折率層、低屈折率層を積層することで反射防止フィルムを製造するのに適している。この様な本発明のフィルムは、液晶ディスプレイ用の偏光板を製造するのに好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

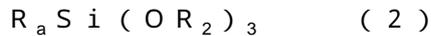
【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感光性樹脂組成物では、下記一般式(1)



(式中 R_e は、エポキシ基を有する置換基を示す。 R_1 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。) で表されるエポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物と下記一般式(2)



(式中 R_a は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアリアル基を示す。 R_2 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示す。) で表されるアルコキシケイ素化合物を塩基性触媒の存在下、縮合させて得られるエポキシ基を有するケイ素化合物(A)を用いる。

本発明で使用する前記式(1)で示されるエポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物中の R_e としては、エポキシ基を有する置換基であれば特に制限はないが、例えば -グリシドキシエチル基、 -グリシドキシプロピル基、 -グリシドキシブチル基等のグリシドキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル基、好ましくはグリシドキシ $C_1 \sim C_3$ アルキル基、グリシジル基、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチル基、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ペンチル基等のオキシラン基を有する $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基で置換された $C_1 \sim C_3$ アルキル基が挙げられる。

これらの中で -グリシドキシエチル基、 -グリシドキシプロピル基、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましい。

前記式(1)において、 R_1 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示すが、反応条件の点で、 R_1 として好ましいものは、メチル、エチルである。

これらの置換基 R_e 、 R_1 を有する式(1)の化合物として用いる事のできる化合物の好ましい具体例としては、 -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0012】

また、前記式(2)で表されるアルコキシケイ素化合物としては、置換基 R_a が、アルキル基またはアリアル基であれば用いることが出来る。

前記式(2)において、 R_2 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を示すが、反応条件の点で、 R_2 として好ましいものは、メチル、エチルである。

前記式(2)で表される化合物の具体例としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられ、好ましくはメチルトリメトキシシランである。これらの化合物は市場から容易に入手できる。

【0013】

本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物(A)を得る前記縮合反応においては、前記式(1)のエポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物と前記式(2)のアルコ

10

20

30

40

50

キシケイ素化合物を、塩基性触媒存在下、(共)縮合させることにより得る事が出来る。式(1)の化合物と式(2)の化合物の(共)縮合比率は、硬化性の観点から、式(1)の化合物1モルに対して式(2)の化合物が0.01~2モルが好ましい。また、(共)縮合を促進するため、必要に応じ水を添加することができる。水の添加量は、反応混合物全体のアルコキシ基1モルに対し通常0.05~1.5モル、好ましくは0.07~1.2モルである。

本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物(A)は1種又は2種以上用いる事が出来、その場合、前記式(1)の化合物において、R_eがグリシドキシC₁~C₄アルキル基である化合物、オキシラン基を持ったC₅~C₈のシクロアルキル基で置換されたC₁~C₃アルキル基である化合物をそれぞれ前記式(2)で表される化合物と縮合させ、得られた各々のエポキシ基含有ケイ素化合物(A)を併用するのが好ましい。

また、前記式(1)の化合物を前記式(2)の化合物の縮合反応を行う際には、2種以上の前記式(1)の化合物を用いて前記式(2)の化合物と縮合をさせる事も出来る。

【0014】

上記縮合反応に使用する触媒は塩基性であれば特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの無機塩基、アンモニア、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、n-ブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどの有機塩基を使用することが出来る。これらの中でも、特に生成物からの触媒除去が容易である点で無機塩基又はアンモニアが好ましい。触媒の添加量としては、エポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物(式(1))とアルコキシケイ素化合物(式(2))の合計量に対し、通常 5×10^{-4} ~7.5重量%、好ましくは 1×10^{-3} ~5重量%である。

【0015】

上記縮合反応は、無溶剤または溶剤中で行うことができる。溶剤を用いる場合の溶剤としては、エポキシ基を有するアルコキシケイ素化合物及びアルコキシケイ素化合物を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられ、好ましくはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンである。

【0016】

本発明の感光性樹脂組成物では、光カチオン重合開始剤(B)を使用する。光カチオン重合開始剤(B)は、紫外線等を照射することでルイス酸などのカチオン重合触媒を生成するものを用いることができる。例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。具体的には、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロボレート、4,4'-ビス[ビス(2-ヒドロキシエトキシフェニル)スルフォニオ]フェニルスルフィドビスヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【0017】

これらの光カチオン重合開始剤(B)は市場から容易に入手が可能である。光カチオン重合開始剤(B)の市販品としては例えば、UVI-6990(商品名:ユニオンカーバイド製)、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(ローディアジャパン社製)、イルガキュア250(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)、アデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-170(商品名:いずれも旭電化製)、CIT-1370、CIT-1682、CIP-1866S、CIP-20

10

20

30

40

50

48S、CIP-2064S（商品名：いずれも日本曹達製）、DPI-101、DPI-102、DPI-103、DPI-105、MPI-103、MPI-105、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-105、TPS-101、TPS-102、TPS-103、TPS-105、MDS-103、MDS-105、DTS-102、DTS-103（商品名：いずれも、みどり化学製）等が挙げられる。

光カチオン重合開始剤（B）の使用量は、感光性樹脂組成物中の固形分を100重量部とした時、0.5～20重量部が好ましく、特に好ましくは、1～15重量部である。

【0018】

本発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、増感剤を併用することができる。使用しうる増感剤としては、光カチオン重合を促進するものであれば良い。具体的には、アントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジ（メトキシエトキシ）アントラセン、フルオレン、ピレン、スチルベン、4'-ニトロベンジル-9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9,10-ジプロポキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられるが、溶解性及び感光性樹脂組成物への相溶性の点で特に2-エチル-9,10-ジ（メトキシエトキシ）アントラセンが好ましい。これら増感剤を用いる場合の使用量は、光カチオン重合開始剤（B）100重量部に対して1～200重量部、好ましくは5～150重量部である。

【0019】

本発明の感光樹脂組成物には、希釈剤（C）を使用する。使用しうる希釈剤（C）としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 γ -アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1,2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；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、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤類などが挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【0020】

更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じてレベリング剤、消泡剤、更には紫外線吸収剤、光安定化剤などを本発明の感光性樹脂組成物に添加し、それぞれ目的とする機能性を付与することも可能である。レベリング剤、消泡剤としてはフッ素系化合物、シリコン系化合物等が、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物等、光安定化剤としてはヒンダードアミン系化合物、ベンゾエート系化合物等が挙げられる。

【0021】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記（A）成分、（B）成分、（C）成分及びその他の成分を任意の順序で混合することにより得ることができる。また使用量は、感光性樹脂組成物中、通常（A）成分80～99.5重量%、好ましくは90～99重量%、（B）成

10

20

30

40

50

分 0.5 ~ 20 重量%、好ましくは 1 ~ 10 重量%であり、(C)成分 0 ~ 99 重量%、好ましくは 50 ~ 98 重量%である。こうして得られた本発明の感光性樹脂組成物は、経時的に安定である。

【0022】

本発明で用いられるトリアセチルセルロースフィルムは、厚みが 10 ~ 200 μm 程度のものが好ましく、ケン化処理を施し使用する。ケン化処理の方法は、公知の方法により容易にできるが、例えば、2 ~ 3 N 程度の水酸化ナトリウム水溶液などの強アルカリ水溶液中に浸漬することでできる。強アルカリ水溶液の温度は、室温 ~ 70 程度が好ましく、浸漬時間は 10 秒 ~ 2 分程度が好ましい。更に、浸漬後 1 N 程度の HCl 水溶液などの酸水溶液で中和処理をしても良い。

10

【0023】

本発明のハードコートフィルムは、ケン化処理したトリアセチルセルロース上にハードコート層を設けることにより得られる。まず、ケン化処理したトリアセチルセルロース上にハードコート剤を乾燥後膜厚が 1 ~ 30 μm 、好ましくは 3 ~ 20 μm になるように塗布し、乾燥後放射線を照射して硬化皮膜を形成させる。

上記のハードコート剤の塗布方法としては、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、マイクログラビア塗工、ダイコーター塗工、ディップ塗工などが挙げられる。

硬化のために照射する放射線としては、例えば、紫外線、電子線などが挙げられる。紫外線により硬化させる場合、光源としては、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが調整される。高圧水銀灯を使用する場合、80 ~ 120 W/cm のエネルギーを有するランプ 1 灯に対して搬送速度 5 ~ 60 m/分 で硬化させるのが好ましい。

20

【0024】

本発明のハードコートフィルムは、上記した感光性樹脂組成物に更に平均粒径 1 ~ 20 μm の無機または有機微粒子を分散させ、それをケン化処理トリアセチルセルロース上に塗工することで防眩性を有したハードコートフィルムとする事が出来る。

使用する無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。また、有機微粒子としては、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子、ポリウレタン微粒子、ポリアミド微粒子などが挙げられる。

30

これらは、単独または 2 種以上を混合して使用しても良い。使用数量は、感光性樹脂組成物の固形分中 0.1 ~ 30 重量%、好ましくは 0.5 ~ 25 重量%である。また、分散剤、消泡剤などの各種添加剤を使用しても良い。

【0025】

上記防眩性ハードコート剤の塗布方法は、前記記載の塗布方法と同じであり、硬化方法も同様である。

【0026】

本発明の反射防止フィルムは、前記ハードコートフィルム上に反射防止層を形成することで得られる。反射防止層としては、ハードコート層の上に低屈折率層、もしくは高屈折率層、低屈折率層の順に積層することでできる。積層方法としては、Dry 法と Wet 法がありどちらを使用しても良い。

40

Dry 法は、フッ化マグネシウムやシリカなどの低屈折率無機材料や酸化チタンや酸化ジルコニウム、酸化亜鉛などの高屈折率無機材料を蒸着、スパッタリング、プラズマ CVD などにより薄膜を形成する。Wet 法は、フッ素系化合物やシリコン系化合物を用いた低屈折率コート剤や金属酸化物分散液などを用いた高屈折率コート剤をコーティングにより薄膜を形成する方法である。

どちらの方法においても、反射防止層を形成する各層の膜厚は、0.08 ~ 0.15 μm 程度が好ましい。

【0027】

50

本発明の偏光板は、例えば1.5～10倍に延伸された10～50 μ mのポリビニルアルコール製の偏光素子の両面に、保護用として前記記載のケン化処理したトリアセチルセルロース上にハードコート処理したハードコートフィルムを張り合わせることで得られる。

また、液晶表示装置に組み込んだ時外側になる方のハードコートフィルムの代わりに、前記防眩性ハードコートフィルムや反射防止フィルムを使用しても良い。

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、実施例中特に断りがない限り、部は重量部を示す。なお、実施例中の各物性値は以下の方法で測定した。

(1) エポキシ当量 : JIS K-7236 に準じた方法で測定。

(2) 重量平均分子量 : GPC法により測定。

【0029】

合成例1 エポキシ基含有ケイ素化合物(A-1)の合成

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン90部、メチルトリメトキシシラン5部、メチルイソブチルケトン95部を反応容器に仕込み、80 $^{\circ}$ Cに昇温した。昇温後、0.1重量%水酸化カリウム水溶液21.6部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80 $^{\circ}$ Cにて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することによりエポキシ基含有ケイ素化合物(A-1)75部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は176g/eq、重量平均分子量は3500であった。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

【0030】

合成例2 エポキシ基含有ケイ素化合物(A-2)の合成

- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン90部、メチルトリメトキシシラン5部、メチルイソブチルケトン95部を反応容器に仕込み、80 $^{\circ}$ Cに昇温した。昇温後、0.1重量%水酸化カリウム水溶液21.6部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80 $^{\circ}$ Cにて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物(A-2)70部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は193g/eq、重量平均分子量は5400。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

【0031】

実施例1～3及び比較例1(ハードコートフィルム)

トリアセチルセルロースフィルム(厚さ80 μ m、FT-T80UZ、富士写真フィルム(株)製)をケン化処理したフィルム上に、下表1に示す材料を配合した感光性樹脂組成物をマイクログラビアコーターで乾燥後膜厚約3 μ mになるよう塗布し、80 $^{\circ}$ Cで乾燥後、紫外線照射器により硬化させハードコートフィルムを得た。尚、トリアセチルセルロースフィルムのケン化処理は、2Nで水溶液の温度は、50 $^{\circ}$ Cの水酸化ナトリウム水溶液中に、1分間浸漬させケン化処理を行い、その後、1NのHCl水溶液で中和処理をした。

【0032】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
A-1	28.5		14.3	
A-2		28.5	14.2	
UVI-6990	1.5	1.5	1.5	
DPHA				20.0
HDDA				8.5

10

20

30

40

50

Irg.184 1.5
 PGM 70.0 70.0 70.0 70.0

【0033】

注)

UVI-6990：ユニオンカーバイド社製、トリフェニルスルホニウムフルオロフォスフェート

DPHA：日本化薬（株）製、KAYARAD DPHA（ジベンタエリスリトールペンタヘキサクリレート）

HDDA：化薬サートマー（株）製、KS-HDDA（1,6-ヘキサンジオールジアクリレート）

Irg.184：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）

PGM：（株）クラレ製、アーコソルブPM（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

【0034】

得られたハードコートフィルムについて、下記項目を評価しその結果を表2に示した。

（鉛筆硬度）

JIS K 5400に従い、鉛筆引っかき試験機を用いて、表1の組成の塗工フィルムの鉛筆硬度を測定した。詳しくは、測定する硬化皮膜を有するトリアセチルセルロースフィルム上に、鉛筆を45度の角度で、上から1kgの荷重を掛け5mm程度引っかき、傷の付き具合を確認した。5回測定を行った。

評価 5/5：5回中5回とも傷なし

0/5：5回中全て傷発生

【0035】

（耐擦傷性試験）

スチールウール#0000上に200g/cm²の荷重を掛けて20往復させ、傷の状況を目視で判定した。

評価 : 傷なし

x : 傷あり

【0036】

（密着性）

JIS K 5400に従い、測定する硬化皮膜を有するフィルムの表面に1mm間隔で縦、横11本の切れ目を入れて100個の碁盤目を作る。セロハンテープをその表面に密着させた後、一気に剥がしたときに剥離せず残存したマス目の個数を示した。

【0037】

（カール）

ハードコートフィルムを10cm×10cmにカットし、水平な台上で浮き上がった4端それぞれの高さを測定し、平均値を測定値とした。この時、基材自身のカールは0mmであった。

【0038】

表2

	鉛筆硬度	耐擦傷性	密着性	カール
実施例1	2H(5/5)		100/100	3.5
実施例2	2H(5/5)		100/100	4.2
実施例3	2H(5/5)		100/100	4.1
比較例1	2H(5/5)		0/100	17.3

【0039】

評価の結果、実施例1～3は、密着性、カール共に良好であったが、比較例1は密着性が悪く、カールも大きい結果となった。

【0040】

10

20

30

40

50

実施例 4 (防眩性ハードコートフィルム)

実施例 1 の感光性樹脂組成物 100 部、シリカ (サイリシア 350、富士シリシア化学 (株) 製) 10 部を混合しディスペー (4000 rpm、10 分) で分散し、防眩性ハードコート用感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物をケン化処理トリアセチルセルロースフィルム (厚さ 80 μm 、FT-T80UZ、富士写真フィルム (株) 製) 上にマイクログラビアコーターで乾燥後膜厚約 3 μm になるよう塗布し、80 で乾燥後、紫外線照射器により硬化させハードコートフィルムを得た。得られた防眩性ハードコートフィルムについて、鉛筆硬度、密着性、全光線透過率、ヘイズの評価を行った。鉛筆硬度、密着性は前記記載の方法で測定した。

【0041】

また、全光線透過率及びヘイズは下記の方法で測定した。

(全光線透過率、ヘイズ)

ヘイズメーター 東京電色 (株) 製 TC-H3DPK を使用して測定した。

【0042】

実施例 4 の評価の結果、鉛筆硬度：2H (5/5)、密着性：100/100、全光線透過率：89.7、ヘイズ：8.5 であった。

上記の結果から本発明のハードコートフィルムは、密着性が良好で、高いヘイズ値を示したことから防眩性に優れていることが認められた。

【0043】

実施例 5 (反射防止フィルム)

(高屈折率コート剤の調製)

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製、KAYARAD DPHA) 1.2 部、イルガキュア 184 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.15 部、イルガキュア 907 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.15 部、セルナックス CX-Z600M-3F2 (日産化学工業 (株) 製、アンチモン酸亜鉛のメタノール分散ゾル、固形分 60%) 7.5 部、メタノール 31 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 60 部を混合し、固形分 6% の高屈折率コート剤を調製した。

【0044】

(低屈折率コート剤の調製)

フッ素含有エポキシケイ素化合物 (日本化薬 (株) 製、KHE-1501) 1.5 部、フッ素系ポリマー (関東電化工業 (株) 製、KD-200、固形分 29.3%) 4.6 部、UVI-6990 (ユニオンカーバイド社製、トリフェニルスルホニウムフルオロスフェート) 0.15 部、メチルエチルケトン 93.75 部を混合し、固形分 3% の低屈折率コート剤を調製した。

【0045】

(反射防止フィルムの調製)

実施例 1 で得られたハードコートフィルム上に、前記高屈折率コート剤をマイクログラビアコーターで塗布し、80 で乾燥後、紫外線照射器により硬化させた。この時、反射率の最大値が 520 ~ 650 nm になるように膜厚を調整した。

その後、更にその上に前記低屈折率コート剤をマイクログラビアコーターで塗布し、80 で乾燥後、紫外線照射器により硬化させ反射防止フィルムを得た。この時、反射率の最小値が 520 ~ 650 nm になるように膜厚を調整した。

【0046】

得られた反射防止フィルムについて、鉛筆硬度、密着性、耐擦傷性、最小反射率を評価した。鉛筆硬度、密着性、耐擦傷性は前記記載の方法で測定した。また、反射率は書き方法で測定した。

【0047】

(反射率)

フィルメトリクス社製薄膜測定装置 F20 にて測定した。測定は、フィルムの裏面からの反射率を防ぐため、塗工面の反対の面に黒のマジックを塗り、更に黒のビニルテープを

10

20

30

40

50

貼った。

【 0 0 4 8 】

評価の結果、鉛筆硬度：2 H (5 / 5)、密着性：1 0 0 / 1 0 0、耐擦傷性： 、最小反射率：0 . 5 %であった。

上記の結果から本発明の反射防止フィルムは密着性が良好で、耐擦傷性、反射率も良好な結果を示した。

フロントページの続き

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

(56) 参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 1 0 0 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 1 7 0 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 2 7 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 2 5 5 1 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 7 8 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 7 9 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 7 8 1 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 0 2 1 4 4 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB 名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J 7 / 0 4 - 7 / 0 6
G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 2
G 0 2 B 5 / 3 0 - 5 / 3 2
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5 - 1 / 1 3 3 6 3