

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4655663号
(P4655663)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 9 C	59/00	(2006.01)	B 2 9 C 59/00 B
B 0 5 D	7/04	(2006.01)	B 0 5 D 7/04
G 0 2 B	5/30	(2006.01)	G 0 2 B 5/30
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	G 0 2 F 1/1335

請求項の数 10 (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2005-44068 (P2005-44068)	(73) 特許権者	303000408
(22) 出願日	平成17年2月21日(2005.2.21)		コニカミノルタオプト株式会社
(65) 公開番号	特開2006-224607 (P2006-224607A)		東京都八王子市石川町2970番地
(43) 公開日	平成18年8月31日(2006.8.31)	(72) 発明者	滝山 信行
審査請求日	平成20年1月29日(2008.1.29)		東京都八王子市石川町2970番地コニカ ミノルタオプト株式会社内
		(72) 発明者	溝口 康正
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ ミノルタオプト株式会社内
		(72) 発明者	清水 和之
			兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番3コニ カミノルタオプト株式会社内
		審査官	鏡 宣宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗布層を有するロール状フィルムの製造方法、ロール状光学フィルム、偏光板、液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ロール状フィルムの幅方向の一部に巻き取り方向に対して第1の凹凸加工を施す工程、該ロール状フィルムを基材として塗布層を設ける工程、その後再度該ロール状フィルムの幅方向の一部に巻き取り方向に対して第2の凹凸加工を施す工程、ついで巻き取ったロール状フィルムを50 以上150 以下の温度で1~30日の間、ロール状のまま保持する加熱処理工程とを有することを特徴とする塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記第1及び第2の凹凸加工後の合計の凹凸の高さが凹凸加工されていないフィルム基材面であるフィルム基準面に対して5~30 μmであることを特徴とする請求項1記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項3】

前記塗布層の厚みが乾燥後に3~20 μmであることを特徴とする請求項1または2記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項4】

前記基材とするロール状フィルムの厚みが、10~200 μmであることを特徴とする請求項1~3いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項5】

前記塗布層が鉛筆硬度2~5Hのハードコート層であることを特徴とする請求項1~4

10

20

いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記塗布層が鉛筆硬度 2 ~ 5 H のハードコート層及び反射防止層であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記塗布層のロール状フィルムに対して反対面にバックコート層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の方法で製造したロール状光学フィルム。

【請求項 9】

請求項 8 記載のロール状光学フィルムを有する偏光板。

【請求項 10】

請求項 8 記載のロール状光学フィルムを有する液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はプラスチックフィルムの基材からなる光学フィルムの製造方法に関し、特にロール状に巻き取られた長巻のプラスチックフィルム基材の表面に機能性層を塗設したロール状フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

CRT の他、液晶テレビやプラズマディスプレイ (PDP)、有機 EL ディスプレイ等種々の表示装置が開発されてきており、それらの画面サイズが大型化してきている。大画面化及び高画質化に伴って、視認性を改善するため反射防止層等が形成された光学フィルムを表示装置前面に張り付けることが行われている。また、このような大画面の表示装置では、直接、手が触れたり、物が接触したりすることがあり傷を付け易い。そこで、通常は傷つき防止のためにハードコート層を支持体上に形成し、その上に反射防止層等が形成されたハードコート層付き反射防止フィルムが用いられてきている。

【0003】

反射防止フィルムとしては、特に、大画面化により幅 1 m 以上、更には 1.4 m 以上といった幅広フィルムが必要となってきた。しかし、上記のように大サイズ化のため幅広となった場合、反射性能、着色度、位相差性能、視野拡大性能等において、色むらや周期的なむらが発生し、光学フィルム巻き取り時の巻外と巻内との差、幅手方向での中心と端部との差、ロット間の差などのない、より高い均一性の高い光学フィルムが求められている。また、製造工程において取り扱いの観点から巻きの変形のないフィルムが求められている。

【0004】

従来、長巻のプラスチックフィルムを取り扱う場合、フィルムの両側部にナーリング或いはエンボッシングと呼ばれるフィルム面よりも嵩高くした部分を設けることにより、コアに巻き取られたロールの巻締まりや、保存時の折れ込み等が発生しないようにする方法が知られている (例えば、特許文献 1、2 参照。)

【0005】

一方、種々の機能性薄膜を長巻のプラスチックフィルム基材上に有する光学フィルムが種々知られており、該基材上に機能性薄膜を形成した後、該薄膜の強度を向上するため或いは短時間で一定の強度を得るために、キュアリングやエージングと言われる熱処理を行うことが知られており (例えば、特許文献 3、4 参照。)、これら開示された方法の中には塗布、乾燥後ロール状に巻き取られた状態で、40 ~ 150 で 30 分以上数週間の熱処理することにより、表面硬度の高い光学フィルムが得られることが記載されている。

【0006】

しかしながら、これら従来の技術では、特に幅広の光学フィルムの製造にこれらの技術

10

20

30

40

50

を適用することにより、色むらの発生のない、均一性の高い光学フィルムが得られることが難しく、その為巻きの変形や色むらの発生のない、ロット間差やロールの巻外と巻中との差が小さい、均一性の高い光学フィルムの製造方法の提供が強く望まれていた。

【0007】

又、塗布層を設けたロール状フィルムの基材について、ロール状に巻き取った状態で熱処理を施すことがある。例えばロール状フィルムの基材上にハードコート層や反射防止層を設けた後、再び巻き取ったロール状フィルムを熱処理して塗布層やフィルム自身の物性を改善する方法である。しかしながら、塗布層を設けたフィルム基材について、ロール状に巻き取った状態で熱処理を加えるとカールが著しく増加するという問題があることがわかった。

10

【0008】

【特許文献1】特開2002-211803号公報

【特許文献2】特許第3226190号公報

【特許文献3】特開2001-91705号公報

【特許文献4】特開2002-6104号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って本発明の目的は、塗布層を設けたロール状フィルムについて、ロール状に巻き取った状態で熱処理を施す際に生じるカールが低減される塗布層を有するロール状フィルムの製造方法を提供することである。更に、巻きの変形や色むらの発生のない均一性の高い光学フィルムであり、特にロット間差やロールの巻外と巻中との差、幅手方向での中心と端部との差が小さいより均一性の高い光学フィルムの製造法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

(1)

ロール状フィルムの幅方向の一部に巻き取り方向に対して第1の凹凸加工を施す工程、該ロール状フィルムを基材として塗布層を設ける工程、その後再度該ロール状フィルムの幅方向の一部に巻き取り方向に対して第2の凹凸加工を施す工程、ついで巻き取ったロール状フィルムを50以上150以下の温度で1~30日の間、ロール状のまま保持する加熱処理工程とを有することを特徴とする塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

30

(2)

前記第1及び第2の凹凸加工後の合計の凹凸の高さが凹凸加工されていないフィルム基材面であるフィルム基準面に対して5~30 μm であることを特徴とする1記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

(3)

前記塗布層の厚みが乾燥後に3~20 μm であることを特徴とする1または2記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

40

(4)

前記基材とするロール状フィルムの厚みが、10~200 μm であることを特徴とする1~3いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

(5)

前記塗布層が鉛筆硬度2~5Hのハードコート層であることを特徴とする1~4いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

(6)

前記塗布層が鉛筆硬度2~5Hのハードコート層及び反射防止層であることを特徴とする1~4いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

(7)

50

前記塗布層のロール状フィルムに対して反対面にバックコート層を設けたことを特徴とする 1 ~ 6 いずれかに記載の塗布層を有するロール状フィルムの製造方法。

(8)

前記1 ~ 7 いずれかに記載の方法で製造したロール状光学フィルム。

(9)

前記 8 記載のロール状光学フィルムを有する偏光板。

(1 0)

前記 8 記載のロール状光学フィルムを有する液晶表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明により、巻きの变形や色むらの発生のない均一性の高い光学フィルムであり、特にロット間差やロールの巻外と巻中との差、幅手方向での中心と端部との差が小さいより均一性の高い光学フィルムの製造法を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

本発明においてロール状フィルムの基材とは、幅 1 ~ 4 m のロール状のフィルム基材であり、これをロール状に巻き取ったフィルムを指している。フィルムの長さは 1 0 0 m 以上であり、好ましくは 3 0 0 ~ 5 0 0 0 m である。

【 0 0 1 3 】

本発明では、ロール状フィルムの幅方向の一部に巻き取り方向に対して第 1 の凹凸加工を施したロール状フィルムを基材として用いる。これは、前記ロール状フィルムの巻き取り方向すなわち長尺方向に、フィルムの一部、好ましくは該ロール状フィルムの幅手の端部に幅 5 ~ 5 0 m m の凹凸加工を施したロール状フィルムをロール状に巻き取ったものを基材とすることを指している。

【 0 0 1 4 】

第 2 の凹凸加工を施すとは、前述の第 1 の凹凸加工を施したロール状フィルムの基材に、塗布層を設け、ついで巻き取ったロール状フィルムを 5 0 以上 1 5 0 以下の温度で 1 ~ 3 0 日、ロール状のまま保持する加熱処理工程行うにあたり、該加熱処理を行う前までに再度フィルム基材の幅方向の一部に更に凹凸加工を施すことを第 2 の凹凸加工を施すと称する。

【 0 0 1 5 】

(凹凸加工部及び凹凸加工)

最初に、本発明に係る凹凸加工部及び凹凸加工について、図を用いて説明する。但し、図は一例であり、これに限定されるものではない。

【 0 0 1 6 】

図 1 は、本発明に係る凹凸加工部の概略図である。

【 0 0 1 7 】

本発明では、フィルム巻き取り方向に少なくとも 1 本の第 1 の凹凸加工部を有するロール状フィルムの基材上にハードコート層またはハードコート層及び機能性層などの塗布層を有する光学フィルムの製造方法において、該ハードコート層またはハードコート層及び機能性層を塗布する工程の後に、さらに第 2 の凹凸加工を施すことを特徴とする。好ましくは、該第 1 凹凸加工部上にさらに第 2 凹凸加工を施し、第 2 凹凸加工部を設けることを特徴とする。即ち、フィルム製膜の後の巻き取り前、及びハードコート層またはハードコート層及び機能性層を塗布後巻き取りを行う前に凹凸加工部を重複して設けることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

本発明の凹凸加工部とは、ロール状フィルムの基材の巻き取り方向に対して、厚膜または帯状の凹凸部を付与してフィルム基材面より嵩高くしたものである。

ここでフィルム基準面とは、凹凸加工されていないフィルム面の位置をいい、凹凸後の凹

10

20

30

40

50

凸の高さとは、フィルム基準面から、凹凸加工によって嵩高くなった部分の位置を指しており、凹凸がフィルムの両面にある場合は両面の嵩高くなった部分の合計の高さを表している。具体的には、凹凸加工によって嵩高くなった部分の平均厚みから、フィルムの平均膜厚を引いて、凹凸加工後の凹凸の高さを求めることが出来る。前記凹凸加工後の凹凸の高さがフィルム基準面に対して5 ~ 30 μm であるとは、上述のようにして求めた凹凸加工によって嵩高くなった部分の高さが5 ~ 30 μm であることを意味している。凹凸加工の際には、一方の面のみが凸となるように凹凸加工することもできるし、両面に凸となるように凹凸加工することができる。

凹凸の形状については特に限定されず、種々なパターンのものが用いられる。凹凸加工の各条の突起として観察される部分の凹凸加工部全体に対する面積の割合が、15 ~ 50 %程度が好ましく、これらの各条に含まれる突起が不連続なものである場合にはその数は1 cm^2 当たり好ましくは10 ~ 100個更に好ましくは10 ~ 30個程度であるのが好ましい。

【0019】

凹凸加工部として凹凸を付与する方法としては、フィルムに加熱されたエンボスロールを押し当てることにより形成することが出来る。加工は常温でも可能であるが、フィルムの $T_g + 20$ 以上、融点(T_m) + 30以下で加工するのが好ましい。好ましくは150 ~ 300であり、更に好ましくは170 ~ 290である。エンボスロールには細かな凹凸が形成されており、これを押し当てることでフィルムに凹凸を形成し、その部分を嵩高くすることが出来る。長尺フィルムに対して連続的に凹凸加工を施すことによって、帯状の凹凸加工部を形成することが出来る。このエンボスロールの加工の段階で、凸部の高さが所望の高さになるよう凹凸に彫金したエンボスロールを用いることにより達成される。凹凸加工の際は、2つのロールで凹凸加工部をはさんで、加熱し圧力をかけることで行われることが好ましく、該2つのロールの一方もしくは両方がエンボスロールが用いられる。ロールの温度や押圧(例えば押圧として0.01 ~ 1 MPa)を変更することによって、凹凸部の高さを制御することができる。

【0020】

凹凸加工は幅手両端部に設けてあることが好ましく、塗布層を設ける工程の前に設けられている該凹凸加工を第1の凹凸加工と称し、その凹凸加工部を第1の凹凸加工部と称する。第1の凹凸加工部はロール状フィルムの基材の幅手の両端部に設けられていることが好ましい。

【0021】

凹凸加工部の幅は特に限定はないが、0.5 ~ 3 cm、好ましくは1 ~ 2.5 cm、特に好ましくは1.5 ~ 2 cmの幅である。凹凸加工部の位置は、特に限定されないが、フィルム端部から0 ~ 50 mmの部分に凹凸加工が施されていることが好ましい。

【0022】

透明プラスチックフィルム製造時に、例えばフィルム両端部に上記エンボスロール、ナーリングロールを当てることにより、第1の凹凸加工部1を設け、後述するハードコート層3またはハードコート層3及び機能性層である反射防止層4を含む光学機能層を塗設した後に第2の凹凸加工部2を第1の凹凸加工部上に設ける。凹凸加工部は、ロール状フィルムの基材の巻き取り前に加熱したエンボスロールを用い形成し、第2の凹凸加工部は同様に光学機能層を塗設した後巻き取り前に加熱したエンボスロールを用い設ければよい。

【0023】

第2の凹凸加工は塗布層の形成前又は同時もしくは塗布層の形成後で、加熱処理のための巻き取り工程の前までに行うことが好ましい。特に好ましくは、塗布層の形成後に第2の凹凸加工を行うことが好ましい。第2の凹凸加工もフィルム基材の幅手端部に設けることが好ましく、端から50 mm以内に設けることが好ましい。両端部に設けることが更に好ましく、第1の凹凸加工部と幅方向の異なる位置に並んで設けても良いし、一部もしくは全部が重なるように設けても良い。凹凸加工時の精度の点から第1の凹凸加工部に第2の凹凸加工を施し、第2の凹凸加工部とすることが特に好ましい。このように、凹凸加工部

10

20

30

40

50

を積層した場合には、形成された第1の凹凸加工部の凹凸を利用することが出来るため、エンボスロールの凹凸部高さをそれほど大きくしなくても容易に所望の高さの凹凸部を精度良く形成することが出来、また凹凸部を積層することにより凹凸形成時の加熱工程を複数回受けるため、より強度の強い凹凸部を形成することが出来る。このようにして形成された凹凸加工部は、後の熱処理工程で凹凸加工部が潰れにいとものと考えられる。

【0024】

本発明に係る第1の凹凸加工部及び第2の凹凸加工部は、フィルムの少なくとも一方の面に形成されていればよく、また両面に形成されていてもよい。凹凸加工部の高さは、ハードコート層を含む光学機能層の膜厚よりも厚くすることが本発明の効果を得る上で必要であり、第1の凹凸加工部及び第2の凹凸加工後の凹凸加工部の高さを $5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲である。そして、第1の凹凸加工後の凹凸部の高さに対して、第2の凹凸加工後の凹凸加工部の高さを高くすることが好ましい。

10

【0025】

ロール状フィルムの基材の幅は $1.4\ \text{m}$ 以上であることが、生産効率及び反射防止フィルムを表示装置に適用する場合の利用効率が高く、好ましくは $1.4\ \text{m} \sim 4\ \text{m}$ であり、特に好ましくは $1.4\ \text{m} \sim 3\ \text{m}$ である。この様な広幅のロール状フィルムの基材を用いる場合には、上記第1の凹凸加工部及び第2の凹凸加工部は、基材フィルム端部だけではなく、その内側にも設けることが好ましい。即ち、基材フィルムに複数列の凹凸加工部を設けることも好ましい。例えば、基材フィルムの中央に凹凸加工部を設けると、広幅の基材フィルム中央に発生し易いブロッキングを効果的に防止することが出来る。

20

【0026】

本発明では更に、光学フィルムをロール状に巻き取った時の巻き芯側～巻き中央部～巻き外側の均一性を高めるため、巻き芯側の凹凸加工部の高さが巻き外側の凹凸加工部の高さよりも厚く、該高さの差が $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましく、 $3\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ の範囲にすることが更に好ましい。例えば、巻き芯側凹凸高さ($15\ \mu\text{m}$) / 巻き中央部凹凸高さ($10\ \mu\text{m}$) / 巻き外側凹凸高さ($5\ \mu\text{m}$)等の組み合わせになるように、エンボスロールを変更して加工することにより、巻き芯側方向への巻き圧力による凹凸部の潰れがあっても、所望の凹凸高さを確保することが出来る。

【0027】

本発明の光学フィルムのロール状への巻き取り方法としては、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることが出来る。巻き取り張力としては、 $400 \sim 30\ \text{N/m}$ で巻き取られ、好ましくは、 $300 \sim 100\ \text{N/m}$ で巻き取られる。例えば、巻き取り機での巻き取りテンションは巻き取り開始時が $220\ \text{N/m}$ 、巻き取り終了時が $140\ \text{N/m}$ などと設定することが出来る。

30

更に、本発明の光学フィルムは、本発明のロール状フィルム上に反射防止層などの塗布層を積層した後、ロール状に巻き取った状態で $50 \sim 150$ 、 $1 \sim 30$ 日の範囲で加熱処理を行う製造方法によって製造されることが好ましい。好ましくは $50 \sim 120$ で行われることである。加熱処理の期間は、設定される温度によって適宜決定すればよく、例えば、 50 であれば、好ましくは3日間以上30日未満の期間、 150 であれば $1 \sim 3$ 日の範囲が好ましい。

40

【0028】

加熱処理を安定して行うためには、温湿度が調整可能な場所で行うことが必要であり、塵のないクリーンルーム等の加熱処理室で行うことが好ましい。

(加熱処理)

これらの凹凸加工部を有するハードコート層またはハードコート層及び機能性層がコーティングされた光学フィルムをロール状に巻き取り、ロール状に巻き取った状態で加熱処理を行う時に、所定の温度まで昇温する際には、 $0.1 \sim 10$ / 時間の昇温速度で行うことが好ましく、更に好ましくは $0.2 \sim 5$ / 時間の昇温速度で加熱することが好ま

50

しく、0.3～3 /時間の昇温速度で加熱することが好ましく、0.4～1 /時間の昇温速度で加熱することが好ましい。また、ロール状に巻き取った状態でフィルム加熱処理する温度は50～150の範囲が好ましく、期間は1日～30日であることが好ましい。なお、1日は24時間とする。

【0029】

昇温パターンに特に制限はなく、最適化するために直線的、曲線的、段階的なパターンを取ってもよい。また、昇温期間中に一時的な温度降下、温度上昇があってもよい。又、昇温速度は一定で行うよりも、温度が高くなるにつれて、昇温速度を低減して緩やかに昇温するようにすることが好ましい。

【0030】

加熱処理後の降温には特に制限はないが、昇温と同様に0.1～10 /時間の降温速度で下げることが、フィルムの収縮を均一にする上で好ましい。

加熱処理における昇温降温速度は具体的には、ロール状フィルムの形状変化との関係を観察しながら、適宜決めることができるが、実際の実験事実からは上記範囲がもっとも好ましいことが判明した。

【0031】

加熱処理を安定して行うためには、温湿度が調整可能な場所で行うことが好ましく、塵のないクリーンルーム等の加熱処理室で行うことが特に好ましい。

【0032】

これらの凹凸加工部を有するハードコート層またはハードコート層及び反射防止層などの塗布層がコーティングされた光学フィルムをロール状に巻き取る際の、巻きコアとしては、円筒上のコアであれば、どのような材質のものであってもよいが、好ましくは中空プラスチックコアであり、プラスチック材料としては加熱処理温度に耐える耐熱性プラスチックであればどのようなものであっても良く、例えばフェノール樹脂、キシレン樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が挙げられる。またガラス繊維などの充填材により強化した熱硬化性樹脂が好ましい。

これらの巻きコアへの巻き数は、100巻き以上であることが好ましく、500巻き以上であることが更に好ましく、巻き厚は5cm以上であることが好ましく、10～100cmであることが好ましい。

【0033】

この様にして長巻きのロール状フィルムの基材上にハードコート層またはハードコート層及び反射防止層などの塗布層がコーティングされ、プラスチックコアに巻き取られたロールを、巻き取った状態で前記加熱処理を行うとき、該ロールを回転させることが好ましく、回転は、1分間に1回転以下の速度が好ましく、連続でも良く断続的な回転であっても良い。又、加熱期間中に該ロールの巻き替えを1回以上行うことが好ましい。

【0034】

コアに巻き取られた長巻の光学フィルムロールを加熱処理中に回転させる為加熱処理室に専用の回転台を設けることが好ましい。

【0035】

回転は、断続の場合は停止している時間を10時間以内とすることが好ましく、停止位置は、同じ位置に集中しないように円周方向に均一様となる様にするのが好ましく、停止時間は10分以内とすることがより好ましい。最も好ましくは、連続回転である。

【0036】

連続回転での回転速度は、1回転に要する時間は好ましくは10時間以下とすることであり、早いと装置的に負担となるため実質的には、15分から2時間の範囲が好ましい。

【0037】

尚、回転機能を有する専用の台車の場合には、移動や保管中にも光学フィルムロールを回転させることが出来て好ましく、この場合、保管期間が長い場合に生じるブラックバンド対策として回転が有効に機能する。

【0038】

10

20

30

40

50

(ロール状フィルムの基材)

次に、本発明で用いることの出来るロール状フィルムの基材について説明する。

【0039】

本発明に係るロール状フィルムの基材としては、製造が容易であること、ハードコート層との接着性が良好であること、光学的に等方性であること、光学的に透明であること等が好ましい要件として挙げられる。

【0040】

本発明でいう透明とは、可視光の透過率60%以上であることを指し、好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

【0041】

本発明に係るロール状フィルムの基材は、セルロースエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアクリレート樹脂、シクロオレフィン樹脂、アクリルスチレン樹脂、から選択される少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。

【0042】

例えば、セルロースエステル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンも含む)系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム(アトロン(JSR社製)、ゼオネックス、ゼオノア(以上日本ゼオン社製))、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムまたはガラス板等を挙げることが出来る。中でも、セルローストリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンを含む)フィルムが好ましく、本発明においては、特にセルロースエステルフィルム(例えば、コニカタック 製品名KC8UX2MW、KC4UX2MW、KC8UY、KC4UY、KC5UN、KC12UR(コニカミノルタオプト(株)製))が、製造上、コスト面、透明性、等方性、接着性等の観点から好ましく用いられる。これらのフィルムは、熔融流延製膜で製造されたフィルムであっても、溶液流延製膜で製造されたフィルムであってもよい。

ロール状フィルムの基材の膜厚は10~200 μ mであることが好ましい。幅手方向及び長手方向の膜厚変動は $\pm 5\%$ 以内であることが好ましく、 $\pm 1\%$ 以内であることが更に好ましく、 $\pm 0.1\%$ 以内であることが更に好ましい。ロール状フィルムの基材の幅は1~4mであることが好ましい。ロール状フィルムの基材の長さは、100m~5000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、本発明の反射防止層形成用ハードコートフィルムの製造方法の効果をより発揮させる観点から、基材フィルムの幅は1.3~4m、更に好ましくは、1.4~4mであることが好ましい。

【0043】

ロール状フィルムの基材フィルムとしての光学特性としては膜厚方向のリターデーション R_t が0nm~300nm、面内方向のリターデーション R_o が0nm~1000nmのものが好ましく用いられる。

【0044】

本発明においては、当該基材フィルムとしてはセルロースエステルフィルムを用いることが最も好ましい。セルロースエステルとしては、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく、中でもセルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【0045】

特にアセチル基の置換度をX、炭素原子数2～22のアシル基置換度をYとした時、XとYが下記の範囲にあるセルロースの混合脂肪酸エステルを有する基材フィルム上にハードコート層と反射防止層を設けた反射防止フィルムが好ましく用いられる。炭素原子数2～22のアシル基としては、プロピオニル基またはブチリル基が含まれていることが好ましい。

【0046】

$$2.3 \leq X + Y \leq 3.0$$

$$0.1 \leq Y \leq 1.2$$

特に、 $2.5 \leq X + Y \leq 2.85$

$$0.3 \leq Y \leq 1.2$$

であることが好ましい。

10

【0047】

本発明に係る基材フィルムとして、セルロースエステルを用いる場合、セルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることが出来る。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。これらのセルロースエステルは、アシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いてセルロース原料と反応させて得ることが出来る。

【0048】

アシル化剤が酸クロライド（ CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には、特開平10-45804号に記載の方法等を参考にして合成することが出来る。また、本発明に用いられるセルロースエステルは各置換度に合わせて上記アシル化剤量を混合して反応させたものであり、セルロースエステルはこれらアシル化剤がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなり、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度（モル%）という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している（実際には2.6～3.0）。

20

【0049】

アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することが出来る。

30

【0050】

セルロースエステルの数平均分子量は、70000～250000が、成型した場合の機械的強度が強く、かつ、適度なドープ粘度となり好ましく、更に好ましくは、80000～150000である。

【0051】

これらセルロースエステルは、一般的に溶液流延製膜法と呼ばれるセルロースエステル溶解液（ドープ）を、例えば、無限に移送する無端の金属ベルトまたは回転する金属ドラムの流延用支持体上加圧ダイからドープを流延（キャスト）し製膜する方法で製造されることが好ましい。

40

【0052】

これらドープの調製に用いられる有機溶媒としては、セルロースエステルを溶解出来、かつ、適度な沸点であることが好ましく、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセト酢酸メチル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、蟻酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、1,3-ジメチル-

50

2 - イミダゾリジノン等を挙げることが出来るが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導體、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、アセト酢酸メチル等が好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）として挙げられる。

【0053】

また、下記の製膜工程に示すように、溶媒蒸発工程において流延用支持体上に形成されたウェブ（ドープ膜）から溶媒を乾燥させる時に、ウェブ中の発泡を防止する観点から、用いられる有機溶媒の沸点としては、30～80 が好ましく、例えば、上記記載の良溶媒の沸点は、メチレンクロライド（沸点40.4）、酢酸メチル（沸点56.32）、アセトン（沸点56.3）、酢酸エチル（沸点76.82）等である。

【0054】

上記記載の良溶媒の中でも溶解性に優れるメチレンクロライド或いは酢酸メチルが好ましく用いられる。

【0055】

上記有機溶媒の他に、0.1質量%～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。特に好ましくは5～30質量%で前記アルコールが含まれることが好ましい。これらは上記記載のドープを流延用支持体に流延後、溶媒が蒸発を始めアルコールの比率が多くなるとウェブ（ドープ膜）がゲル化し、ウェブを丈夫にし流延用支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられたり、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

【0056】

炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等を挙げることが出来る。

【0057】

これらの溶媒のうち、ドープの安定性がよく、沸点も比較的 low、乾燥性もよく、かつ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。好ましくは、メチレンクロライド70質量%～95質量%に対してエタノール5質量%～30質量%を含む溶媒を用いることが好ましい。メチレンクロライドの代わりに酢酸メチルを用いることも出来る。このとき、冷却溶解法によりドープを調製してもよい。

【0058】

本発明で用いられるロール状フィルムは第1凹凸加工工程の前に、少なくとも幅手方向に延伸されたものが好ましく、特に溶液流延工程で残留溶媒量が3質量%～40質量%である時に幅手方向に1.01倍～1.5倍に延伸されたものであることが好ましい。より好ましくは幅手方向と長手方向に2軸延伸することであり、残留溶媒量が3質量%～40質量%である時に幅手方向及び長手方向に、各々1.01倍～1.5倍に延伸されることが望ましい。尚、残留溶媒量は下記の式により表される。

【0059】

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{ (M - N) / N \} \times 100$$

ここで、Mはウェブ（溶媒を含有したセルロースエステルフィルム）の任意時点における質量、NはMのウェブを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0060】

更に、2軸延伸したのち、前述の凹凸加工をすることによって、ロール状光学フィルムのロール状での保管中の巻き形状の劣化を著しく改善することが出来る。

【0061】

本発明においては、二軸延伸されたセルロースエステルフィルムは、光透過率が90%以上、より好ましくは93%以上の透明支持体であることが好ましい。

【0062】

本発明に係るロール状フィルムは、その厚さが10μm～200μmのものが好ましく、更に好ましくは40μm～80μmであり、透湿性は、JIS Z 0208（25、90%RH）に準じて測定した値として、200g/m²・24時間以下であることが

10

20

30

40

50

好ましく、更に好ましくは、 $10 \sim 180 \text{ g/m}^2 \cdot 24$ 時間以下であり、特に好ましくは、 $160 \text{ g/m}^2 \cdot 24$ 時間以下である。特に、膜厚 $10 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ で透湿性が上記範囲内であることが好ましい。

【0063】

本発明の光学フィルムにセルロースエステルフィルムを用いる場合、下記のような可塑剤を含有するのが好ましい。可塑剤としては、例えば、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤等を好ましく用いることが出来る。

【0064】

リン酸エステル系可塑剤では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、トリエチルシトレート、トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリ-n-(2-エチルヘキシル)シトレート等を好ましく用いることが出来る。その他のカルボン酸エステルの例には、トリメチロールプロパントリベンゾエート、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

【0065】

ポリエステル系可塑剤として脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合ポリマーを用いることが出来る。脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸等を用いることが出来る。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール等を用いることが出来る。これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上混合して用いてもよい。

【0066】

多価アルコールエステル系可塑剤としては、特開2003-12823記載の可塑剤が好ましく用いられる。

【0067】

これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1質量%~20質量%が好ましく、特に好ましくは、3質量%~13質量%である。

【0068】

また本発明の光学フィルムには、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

【0069】

紫外線吸収剤としては、波長 370 nm 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長 400 nm 以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。

【0070】

本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、オキシベンゾフ

10

20

30

40

50

エノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0071】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば下記の紫外線吸収剤を具体例として挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0072】

UV - 1 : 2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール
UV - 2 : 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール

10

UV - 3 : 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール

UV - 4 : 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール

UV - 5 : 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール

UV - 6 : 2 , 2 - メチレンビス (4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール)

UV - 7 : 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール

20

UV - 8 : 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - (直鎖及び側鎖ドデシル) - 4 - メチルフェノール (TINUVIN 171、Ciba 製)

UV - 9 : オクチル - 3 - [3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェニル] プロピオネートと 2 - エチルヘキシル - 3 - [3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェニル] プロピオネートの混合物 (TINUVIN 109、Ciba 製)

また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては下記の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0073】

UV - 10 : 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

UV - 11 : 2 , 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン

UV - 12 : 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 5 - スルホベンゾフェノン

UV - 13 : ビス (2 - メトキシ - 4 - ヒドロキシ - 5 - ベンゾイルフェニルメタン)

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、透明性が高く、偏光板や液晶の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【0074】

また、特開 2001 - 187825 に記載されている分配係数が 9 . 2 以上の紫外線吸収剤は、ロール状フィルムの面品質を向上させ、塗布性にも優れている。特に分配係数が 10 . 1 以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

40

【0075】

また、特開平 6 - 148430 号に記載の一般式 (1) または一般式 (2)、特願 2000 - 156039 の一般式 (3)、(6)、(7) 記載の高分子紫外線吸収剤 (または紫外線吸収性ポリマー) も好ましく用いられる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA - 30M (大塚化学 (株) 製) 等が市販されている。

【0076】

また、本発明に用いられるセルロースエステルフィルムには滑り性を付与するため、活性線硬化型樹脂を含む塗布層 (ハードコート層) で記載したのと同様の微粒子を用いること

50

が出来る。

【0077】

本発明に用いられるセルロースエステルフィルムに添加される微粒子の1次平均粒子径としては、20nm以下が好ましく、更に好ましくは、5~16nmであり、特に好ましくは、5~12nmである。これらの微粒子は0.1~5μmの粒径の2次粒子を形成してセルロースエステルフィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均粒径は0.1~2μmであり、更に好ましくは0.2~0.6μmである。これにより、フィルム表面に高さ0.1~1.0μm程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることが出来る。

【0078】

本発明に用いられる微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡(倍率50万~200万倍)で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって、1次平均粒子径とした。

【0079】

微粒子の見掛比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。見掛比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましく、また、本発明のように固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。

【0080】

1次粒子の平均径が20nm以下、見掛比重が70g/リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000~1200にて空気中で燃焼させることで得ることが出来る。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972V(以上、日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、それらを使用することが出来る。

【0081】

上記記載の見掛比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出したものである。

【0082】

見掛比重(g/リットル) = 二酸化珪素質量(g) / 二酸化珪素の容積(リットル)

本発明に用いられる微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような3種類が挙げられる。

【0083】

《調製方法A》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

【0084】

《調製方法B》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量のセルローストリアセテートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0085】

《調製方法C》

溶剤に少量のセルローストリアセテートを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0086】

調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性

10

20

30

40

50

と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【0087】

《分散方法》

二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散する時の二酸化珪素の濃度は5質量%～30質量%が好ましく、10質量%～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0088】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステル製の膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

10

【0089】

セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、二酸化珪素微粒子は0.01質量部～5.0質量部が好ましく、0.05質量部～1.0質量部が更に好ましく、0.1質量部～0.5質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方が、凝集物が少なくなる。

【0090】

分散機は通常の分散機が使用出来る。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどが挙げられる。メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000 μm の細管中で装置内部の最大圧力条件が9.807MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは19.613MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

20

【0091】

上記のような高圧分散装置には、Microfluidics Corporation社製超高压ホモジナイザ(商品名マイクロフルイダイザ)或いはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械(株)社製UHN-01等が挙げられる。

30

【0092】

また、微粒子を含むドープを流延支持体に直接接するように流延することが、滑り性が高く、ヘイズが低いフィルムが得られるので好ましい。

【0093】

また、流延後に剥離して乾燥されロール状に巻き取られた後、本発明に係る光学薄膜層が設けられる。加工若しくは出荷されるまでの間、汚れや静電気によるゴミ付着等から製品を保護するために通常、包装加工がなされる。この包装材料については、上記目的が果たせれば特に限定されないが、フィルムからの残留溶媒の揮発を妨げないものが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロン、ポリスチレン、紙、各種不織布等が挙げられる。繊維がメッシュクロス状になったものは、より好ましく用いられる。

40

【0094】

本発明に用いられるセルロースエステルフィルムは、複数のドープを用いた共流延法による多層構成を有するものであってもよい。

【0095】

共流延とは、異なったダイを通じて2層または3層構成にする逐次多層流延方法、2つまたは3つのスリットを有するダイ内で合流させ2層または3層構成にする同時多層流延

50

方法、逐次多層流延と同時多層流延を組み合わせた多層流延方法のいずれであっても良い。

【0096】

また、本発明に用いられるセルロースエステルは、フィルムにした時の輝点異物が少ないものが、支持体として好ましく用いられる。本発明において、輝点異物とは、2枚の偏光板を直交に配置し（クロスニコル）、この間にセルロースエステルフィルムを配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面からセルロースエステルフィルムを観察した時に、光源の光がもれて見える点のことである。

【0097】

このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物の発生は、セルロースエステルに含まれる未酢化のセルロースがその原因の1つと考えられ、対策としては、未酢化のセルロース量の少ないセルロースエステルを用いることや、また、セルロースエステルを溶解したドープ液の濾過等により、除去、低減が可能である。また、フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースエステルの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向がある。

10

【0098】

輝点異物は、輝点の直径0.01mm以上のものが200個/cm²以下であることが好ましく、更に好ましくは、100個/cm²以下、50個/cm²以下、30個/cm²以下、10個/cm²以下であることが好ましいが、特に好ましくは、0であることである。

20

【0099】

また、0.005mm~0.01mmの輝点についても200個/cm²以下であることが好ましく、更に好ましくは、100個/cm²以下、50個/cm²以下、30個/cm²以下、10個/cm²以下であることが好ましいが、特に好ましいのは、輝点が0の場合である。0.005mm以下の輝点についても少ないものが好ましい。

【0100】

輝点異物を濾過によって除去する場合、セルロースエステルを単独で溶解させたものを濾過するよりも可塑剤を添加混合した組成物を濾過することが輝点異物の除去効率が高く好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知のものが好ましく用いられるが、セラミックス、金属等も好ましく用いられる。絶対濾過精度としては50μm以下のものが好ましく、更に好ましくは、30μm以下、10μm以下であるが、特に好ましくは、5μm以下のものである。

30

【0101】

これらは、適宜組み合わせて使用することも出来る。濾材はサーフェスタイプでもデプスタイプでも用いることが出来るが、デプスタイプの方が比較的目詰まりしにくく好ましく用いられる。

【0102】

本発明の機能性層とは、ハードコート層上に設けられた反射防止層であることが好ましい。

40

【0103】

次に本発明に係る反射防止層が塗設された反射防止フィルムに有用な塗布層について述べる。

【0104】

本発明の反射防止層またはその他の薄膜は、上記フィルム状またはシート状の基材に直接形成してもよいが、他の層を介してその上に形成してもよい。

【0105】

本発明において、基材の薄膜形成側の面に塗布する塗布層（薄膜形成側塗布層）としては、下引き層、ハードコート層、光拡散層、防眩層、接着層、帯電防止層、防汚層等を挙

50

げることが出来、ハードコート層、防眩層、帯電防止層が好ましく塗布され、特に、反射防止フィルムの場合には、ハードコート層を反射防止フィルムの表面硬度を高めるために設けることが好ましい。またハードコート層又は反射防止層を形成する側と基材の反対側にバックコート層あるいは帯電防止層、易接着層等を設けてもよい。

【0106】

ここで、反射防止フィルムなどに用いられるハードコート層について述べる。

【0107】

ハードコート層は、紫外線などの活性線により硬化する活性線硬化化合物（樹脂）を用いて形成された層であることが好ましく、耐擦り傷性に優れた反射防止フィルムを得ることが出来る。あるいは熱硬化性樹脂であってもよい。

10

【0108】

ハードコート層は、エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層であることが好ましい。ここで、活性線硬化樹脂層は、紫外線の外に電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0109】

紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、若しくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートと記載した場合、メタクリレートを包含するものとする）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号等を参照）。

20

【0110】

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号を参照）。

30

【0111】

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る（例えば、特開平1-105738号）。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種若しくは2種以上を選択して使用することが出来る。

【0112】

また、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。

40

【0113】

これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含ま

50

れる光反応開始剤また光増感剤は該組成物の通常1～10質量%添加することが出来、2.5～6質量%であることが好ましい。

【0114】

樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げ

10

【0115】

例えば、紫外線硬化樹脂としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（以上、旭電工業株式会社製）、或いはコーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（以上、広栄化学工業株式会社製）、或いはセイカビームPHC2210（S）、PHC X-9（K-3）、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（以上、大日精工業株式会社製）、或いはKRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（以上、ダイセル・ユーシービー株式会社）、或いはRC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、或いはオーレックスNo.340クリヤ（中国塗料株式会社製）、或いはサンラッドH-601（三洋化成工業株式会社製）、或いはSP-1509、SP-1507（昭和高分子株式会社製）、或いはRCC-15C（グレース・ジャパン株式会社製）、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060（以上、東亜合成株式会社製）或いはこの他の市販のものから適宜選択して利用出来る。

20

30

【0116】

紫外線硬化樹脂層は公知の方法で塗設することが出来る。

【0117】

紫外線硬化樹脂層を塗設する際の溶媒としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、或いはこれらを混合し利用出来る。好ましくは、プロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテル出来はプロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテルエステルを5質量%以上、更に好ましくは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

40

【0118】

紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であればいずれでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20～10000mJ/cm²程度あればよく、好ましくは、50～2000mJ/cm²である。近紫外線領域～可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0119】

紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間

50

は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

【0120】

こうして得た硬化皮膜層に、ブロッキングを防止するため、また対擦り傷性等を高めるために無機或いは有機の微粒子を加えることが好ましい。例えば、無機微粒子としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、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、硫酸カルシウム等を挙げることが出来、また有機微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、或いはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることが出来、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005 μ m～1 μ mが好ましく0.01～0.1 μ mであることが特に好ましい。

10

【0121】

紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、0.1～30質量部、好ましくは0.1～10質量部となるように配合することが望ましい。

【0122】

この様にして形成された紫外線硬化樹脂を硬化させた層は、JIS B 0601に規定される中心線平均粗さRaが1～50nmのハードコート層であっても、Raが0.1～1 μ m程度の防眩層であってもよい。

20

【0123】

ハードコート層や防眩層、またはバックコート層を基材に塗布する方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押し出しコーター、エアードクターコーター等公知の方法を用いることが出来る。塗布の際の液膜厚(ウェット膜厚ともいう)で1～100 μ m程度で、0.1～30 μ mが好ましく、より好ましくは、0.5～15 μ mである。ハードコート層の乾燥膜厚は、1～20 μ mが好ましい。

【0124】

(バックコート層)

本発明に用いられるロール状フィルムは、裏面側に微粒子を含有するバックコート層を設けることも好ましい。

30

【0125】

本発明に有用なバックコート層に含ませる微粒子としては、無機化合物の微粒子または有機化合物の微粒子を挙げることが出来、前述のセルロースエステルフィルムに含有させる微粒子、微粒子の粒径、微粒子の見掛比重、分散方法等ほぼ同様である。

【0126】

バックコート層に添加される微粒子としては無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものがヘイズが低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

40

【0127】

これらの微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。ポリマーの例として、シリコン樹脂、フッ素

50

樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上東芝シリコン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0128】

これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vがヘイズを低く保ちながら、ブロッキング防止効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明で用いられる反射防止フィルムは、ハードコート層の裏面側の動摩擦係数が0.9以下、特に0.1~0.9であることが好ましい。

【0129】

バックコート層に含まれる微粒子は、バインダーに対して0.1~50質量%好ましくは0.1~10質量%であることが好ましい。バックコート層を設けた場合のヘイズの増加は1%以下であることが好ましく0.5%以下であることが好ましく、特に0.0~0.1%であることが好ましい。

【0130】

バックコート層のバインダーに対する微粒子の添加量は樹脂100質量部に対して、微粒子は0.01質量部~1質量部が好ましく、0.05質量部~0.5質量部が更に好ましく、0.08質量部~0.2質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数が低くなり、また少ない方が、ヘイズが低く凝集物も少なくなる。

【0131】

バックコート層に使用される有機溶媒は特に限定されないが、バックコート層にアンチカール機能を付与することも出来るので、セルロースエステルフィルム及びセルロースエステルフィルムの素材の樹脂を溶解させる有機溶媒または膨潤させる有機溶媒が有用である。これらをセルロースエステルフィルムのカール度合、樹脂の種類、混合割合、塗布量等により適宜選べばよい。

【0132】

バックコート層に使用し得る有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸メチル、酢酸エチル、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがある。

【0133】

溶解させない有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブタノールなどがあるが、有機溶媒としては特にこれらに限定されるものではない。

【0134】

バックコート層塗布組成物の塗布方法としては、グラビアコーター、ディップコーター、ワイヤーバーコーター、リバースコーター、押し出しコーター等を用いて、塗布液膜厚（ウェット膜厚ということもある）を1~100 μm とすることが好ましく、特に5~30 μm が好ましい。

【0135】

バックコート層のバインダーとして用いられる樹脂としては、例えば塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体、部分加水分解した塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニル/塩化ビニリデンコポリマー、塩化ビニル/アクリロニトリルコポリマー、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン/塩化ビニルコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー等のビニル系ホモポリマー或いはコポリマー、セルロースニトレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートブチレート樹脂等のセルロースエステル系樹脂、マレイン酸及び/またはアクリル酸のコポリマー、アクリル酸エステルコポリマー、アクリロニトリル/スチレンコポリマー、塩素化ポリエチレン、ア

10

20

30

40

50

クリロニトリル/塩素化ポリエチレン/スチレンコポリマー、メチルメタクリレート/ブタジエン/スチレンコポリマー、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、ブタジエン/アクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレートとポリメチルアクリレートの共重合体等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。特に好ましくはセルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネートのようなセルロース系樹脂層である。

バックコート層を塗設する順番はセルロースエステルフィルムのハードコート層を塗設する前でも後でも構わないが、バックコート層がブロッキング防止層を兼ねる場合は先に塗設することが望ましい。または2回以上に分けてバックコート層を塗布することもできる。

【0136】

次に、本発明の機能性層である反射防止層、及びそれを塗設した反射防止フィルムについて述べる。

【0137】

本発明の反射防止フィルムにおいては、金属酸化物層、金属酸窒化物、金属窒化物、有機ポリマー、液晶化合物の少なくとも1種を前述のロール状フィルムの基材に形成させて、反射防止層とすることが好ましい。反射防止層は基材に直接形成してもよいが、前記ハードコート層や他の被覆層を少なくとも1層設け、凹凸面を有するロール状基材フィルム上に形成させてもよい。他の被覆層としては、JIS B 0601で規定される中心線平均表面粗さ(Ra)が0.01~1 μ mの前述の硬化樹脂層が好ましい。これらは紫外線等の活性線により硬化する活性線硬化樹脂層である。この様な紫外線で硬化された樹脂層の上に本発明に係る金属酸化物層を形成させることによって耐擦り傷性に優れた反射防止フィルムを得ることが出来る。

【0138】

本発明の反射防止層の一例として特に好ましく用いられる金属酸化物層について説明する。

【0139】

金属酸化物層は高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層の少なくともいずれかの1層に用いられることが好ましい。

【0140】

金属酸化物層を設ける方法には、塗布、大気圧プラズマCVD法、スパッタ、蒸着等の方法があるが、本発明では反射防止層は塗布によって形成する。

【0141】

金属酸化物層を塗布によって形成する方法について説明する。

【0142】

本発明の反射防止フィルムの基本的な構成を説明する。例えば、好ましい反射防止フィルムは、透明支持体、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の順序の層構成を有する。透明支持体、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。

【0143】

低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率<ハードコート層の屈折率<中屈折率層の屈折率<高屈折率層の屈折率。

【0144】

中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層を有する反射防止フィルムでは、特開昭59-50401号に記載されているように、中屈折率層が下記数式(1)を、高屈折率層が下記数式(2)を、低屈折率層が下記数式(3)をそれぞれ満足することにより、反射防止フィルムとしての平均反射率を更に下げる設計が可能となり好ましい。

10

20

30

40

50

【0145】

$$(h/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h/4) \times 1.3 \cdots \text{数式(1)}$$

数式(1)中でも、 h は正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_3 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は中屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、350~800(nm)の範囲の値である。

【0146】

$$(j/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (j/4) \times 1.3 \cdots \text{数式(2)}$$

数式(2)中でも、 j は正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_4 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_4 は高屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、350~800(nm)の範囲の値である。

10

【0147】

$$(k/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (k/4) \times 1.3 \cdots \text{数式(3)}$$

数式(3)中でも、 k は正の奇数(一般に1)であり、 n_5 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_5 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、350~800(nm)の範囲の値である。

【0148】

また、本発明においては、ハードコート層或いは高屈折率層に凹凸を付与して防眩性反射防止フィルムとすることも好ましい。

【0149】

この他、透明支持体、ハードコート層(防眩層)、高屈折率層、低屈折率層、高屈折率層、低屈折率層の順の層構成も好ましい構成である。表面の低屈折率層に防眩性を付与することが好ましく、表面に防眩層を設けてもよい。

20

【0150】

高屈折率層及び中屈折率層

本発明においては、反射率の低減のために、透明支持体若しくはハードコート層を付与した透明支持体と低屈折率層との間に、高屈折率層を設けることが好ましい。また、透明支持体と高屈折率層との間に中屈折率層を設けることは、反射率の低減のために好ましい。高屈折率層の屈折率は、1.55~2.30であることが好ましく、1.57~2.20であることが更に好ましい。中屈折率層の屈折率は、透明支持体の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.55~1.80であることが好ましい。高屈折率層及び中屈折率層の厚さは、5nm~1 μ mであることが好ましく、10nm~0.2 μ mであることが更に好ましく、30nm~0.1 μ mであることが最も好ましい。高屈折率層及び中屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることが更に好ましく、1%以下であることが最も好ましい。高屈折率層及び中屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることが更に好ましく、3H以上であることが最も好ましい。高屈折率層及び中屈折率層は、無機微粒子とバインダーポリマーとを含むことが好ましい。

30

【0151】

高屈折率層及び中屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が1.80~2.80であることが好ましく、1.90~2.80であることが更に好ましい。無機微粒子の1次粒子の重量平均径は、1~150nmであることが好ましく、1~100nmであることが更に好ましく、1~80nmであることが最も好ましい。層中での無機微粒子の重量平均径は、1~200nmであることが好ましく、5~150nmであることがより好ましく、10~100nmであることが更に好ましく、10~80nmであることが最も好ましい。無機微粒子の平均粒径は、20~30nm以上であれば光散乱法により、20~30nm以下であれば電子顕微鏡写真により測定される。無機微粒子の比表面積は、BET法で測定された値として、10~400m²/gであることが好ましく、20~200m²/gであることが更に好ましく、30~150m²/gであることが最も好ましい。

40

【0152】

無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物から形成された粒子であることが好ましい。

50

金属の酸化物または硫化物の例として、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム及び硫化亜鉛が挙げられる。中でも、酸化チタン、酸化錫及び酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、更に他の元素を含むことが出来る。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量％）が多い成分を意味する。他の元素の例としては、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P及びSが挙げられる。

【0153】

無機微粒子は表面処理されていてもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施することが出来る。表面処理に用いる無機化合物の例としては、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム及び酸化鉄が挙げられる。中でもアルミナ及びシリカが好ましい。表面処理に用い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。中でも、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られていても構わない。無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状或いは不定形状であることが好ましい。2種類以上の無機微粒子を高屈折率層及び中屈折率層に併用してもよい。

10

【0154】

高屈折率層及び中屈折率層中の無機微粒子の割合は、5～65体積％であることが好ましく、より好ましくは10～60体積％であり、更に好ましくは20～55体積％である。

20

【0155】

無機微粒子は、媒体に分散した分散体の状態で、高屈折率層及び中屈折率層を形成するための塗布液に供される。無機微粒子の分散媒体としては、沸点が60～170の液体を用いることが好ましい。分散溶媒の具体例としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、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）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が挙げられる。中でも、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、シクロヘキサノン及びブタノールが特に好ましい。

30

【0156】

無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散することが出来る。分散機の例としては、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライター及びコロイドミルが挙げられる。サンドグラインダーミル及び高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例としては、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挙げられる。

40

【0157】

高屈折率層及び中屈折率層は、架橋構造を有するポリマー（以下、架橋ポリマーともいう）をバインダーポリマーとして用いることが好ましい。架橋ポリマーの例として、ポリオレフィン等の飽和炭化水素鎖を有するポリマー（以下、ポリオレフィンと総称する）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミド及びメラミン樹脂等の架橋物が挙げられる。中でも、ポリオレフィン、ポリエーテル及びポリウレタンの架橋物が好ましく、ポリオレフィン及びポリエーテルの架橋物が更に好ましく

50

、ポリオレフィンの架橋物が最も好ましい。また、架橋ポリマーがアニオン性基を有することは更に好ましい。アニオン性基は無機微粒子の分散状態を維持する機能を有し、架橋構造はポリマーに皮膜形成能を付与して皮膜を強化する機能を有する。上記アニオン性基は、ポリマー鎖に直接結合していてもよいし、連結基を介してポリマー鎖に結合していてもよいが、連結基を介して側鎖として主鎖に結合していることが好ましい。

【0158】

アニオン性基の例としては、カルボン酸基（カルボキシル）、スルホン酸基（スルホ）及びリン酸基（ホスホノ）が挙げられる。中でも、スルホン酸基及びリン酸基が好ましい。ここで、アニオン性基は、塩の状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。また、アニオン性基のプロトンは、解離していてもよい。アニオン性基とポリマー鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、及びこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。好ましいバインダーポリマーである架橋ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。この場合、コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2～96質量%であることが好ましく、4～94質量%であることが更に好ましく、6～92質量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、2以上のアニオン性基を有していてもよい。

【0159】

アニオン性基を有する架橋ポリマーには、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋構造も有しない繰り返し単位）が含まれていてもよい。その他の繰り返し単位としては、アミノ基または4級アンモニウム基を有する繰り返し単位及びベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基または4級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。ベンゼン環は、高屈折率層の屈折率を高くする機能を有する。尚、アミノ基、4級アンモニウム基及びベンゼン環は、アニオン性基を有する繰り返し単位或いは架橋構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

【0160】

上記アミノ基または4級アンモニウム基を有する繰り返し単位を構成単位として含有する架橋ポリマーにおいて、アミノ基または4級アンモニウム基は、ポリマー鎖に直接結合していてもよいし、或いは連結基を介し側鎖としてポリマー鎖に結合していてもよいが、後者がより好ましい。アミノ基または4級アンモニウム基は、2級アミノ基、3級アミノ基または4級アンモニウム基であることが好ましく、3級アミノ基または4級アンモニウム基であることが更に好ましい。2級アミノ基、3級アミノ基または4級アンモニウム基の窒素原子に結合している基としては、アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～12のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。4級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または4級アンモニウム基とポリマー鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、及びこれらの組み合わせから選ばれる2価の基であることが好ましい。架橋ポリマーが、アミノ基または4級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.06～32質量%であることが好ましく、0.08～30質量%であることが更に好ましく、0.1～28質量%であることが最も好ましい。

【0161】

架橋ポリマーは、架橋ポリマーを生成するためのモノマーを配合して高屈折率層及び中屈折率層形成用の塗布液を調製し、塗布液の塗布と同時または塗布後に、重合反応によって生成させることが好ましい。架橋ポリマーの生成と共に、各層が形成される。アニオン性基を有するモノマーは、塗布液中で無機微粒子の分散剤として機能する。アニオン性基を有するモノマーは、無機微粒子に対して、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～40質量%、更に好ましくは10～30質量%使用される。また、アミノ基または4級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布液中で分散助剤として機能する。アミノ基ま

10

20

30

40

50

たは4級アンモニウム基を有するモノマーは、アニオン性基を有するモノマーに対して、好ましくは3～33質量%使用される。塗布液の塗布と同時または塗布後に、重合反応によって架橋ポリマーを生成する方法により、塗布液の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることが出来る。

【0162】

2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例としては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼン及びその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)及びメタクリルアミド等が挙げられる。アニオン性基を有するモノマー、及びアミノ基または4級アンモニウム基を有するモノマーは市販のモノマーを用いてもよい。好ましく用いられる市販のアニオン性基を有するモノマーとしては、KAYAMARPM-21、PM-2(日本化薬(株)製)、AntoxMS-60、MS-2N、MS-NH4(日本乳化剤(株)製)、アロニックスM-5000、M-6000、M-8000シリーズ(東亜合成化学工業(株)製)、ビスコート#2000シリーズ(大阪有機化学工業(株)製)、ニューフロンティアGX-8289(第一工業製薬(株)製)、NKエステルCB-1、A-SA(新中村化学工業(株)製)、AR-100、MR-100、MR-200(第八化学工業(株)製)等が挙げられる。また、好ましく用いられる市販のアミノ基または4級アンモニウム基を有するモノマーとしてはDMAA(大阪有機化学工業(株)製)、DMAEA、DMAPAA(興人(株)製)、ブレンマーQA(日本油脂(株)製)、ニューフロンティアC-1615(第一工業製薬(株)製)等が挙げられる。

【0163】

ポリマーの重合反応は、光重合反応または熱重合反応を用いることが出来る。特に光重合反応が好ましい。重合反応のため、重合開始剤を使用することが好ましい。例えば、ハードコート層のバインダーポリマーを形成するために用いられる前述した熱重合開始剤、及び光重合開始剤が挙げられる。

【0164】

重合開始剤として市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2～10質量%の範囲であることが好ましい。塗布液(モノマーを含む無機微粒子の分散液)を加熱して、モノマー(またはオリゴマー)の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱して、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。

【0165】

中屈折率層及び高屈折率層には、比較的屈折率が高いポリマーを用いることが好ましい。屈折率が高いポリマーの例としては、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及び環状(脂環式または芳香族)イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが挙げられる。その他の環状(芳香族、複素環式、脂環式)基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高く用いることが出来る。

【0166】

金属酸化物層は金属酸化物を含む無機微粒子を含有する塗布液を塗設することによって設けることが好ましい。

【0167】

10

20

30

40

50

皮膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。

【0168】

有機金属化合物は、適当な媒体に分散し得るか、或いは液状であることが好ましい。有機金属化合物の例としては、金属アルコレート（例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例えば、ジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例えば、炭酸ジルコニールアンモニウム）及びジルコニウム等が挙げられる。

10

【0169】

低屈折率層

低屈折率層としては、熱または電離放射線により架橋する含フッ素樹脂（以下、「架橋前の含フッ素樹脂」ともいう）の架橋からなる低屈折率層、ゾルゲル法による低屈折率層、及び粒子とバインダーポリマーを用い、粒子間または粒子内部に空隙を有する低屈折率層等が用いられる。低屈折率層の屈折率は、低ければ反射防止性能が良化するため好ましいが、低屈折率層の強度付与の観点では困難となる。このバランスから、低屈折率層の屈折率は1.30~1.50であることが好ましく、1.35~1.49であることが更に好ましい。

20

【0170】

架橋前の含フッ素樹脂として、含フッ素ビニルモノマーと架橋性基付与のためのモノマーから形成される含フッ素共重合体を好ましく挙げることが出来る。上記含フッ素ビニルモノマー単位の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えば、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導體類（例えば、ビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられる。架橋性基付与のためのモノマーとしては、グリシジルメタクリレートや、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルグリシジルエーテル等のように分子内に予め架橋性官能基を有するビニルモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有するビニルモノマー（例えば、（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル等）が挙げられる。後者は共重合の後、ポリマー中の官能基と反応する基ともう1つ以上の反応性基を持つ化合物を加えることにより、架橋構造を導入出来ることが特開平10-25388号、同10-147739号に記載されている。架橋性基の例には、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロール及び活性メチレン基等が挙げられる。含フッ素共重合体が、加熱により反応する架橋基、若しくは、エチレン性不飽和基と熱ラジカル発生剤若しくはエポキシ基と熱酸発生剤等の組み合わせにより、加熱により架橋する場合、熱硬化型であり、エチレン性不飽和基と光ラジカル発生剤若しくは、エポキシ基と光酸発生剤等の組

30

40

50

み合わせにより、光（好ましくは紫外線、電子ビーム等）の照射により架橋する場合、電離放射線硬化型である。

【0171】

また上記モノマーに加えて、含フッ素ビニルモノマー及び架橋性基付与のためのモノマー以外のモノマーを併用して形成された含フッ素共重合体を架橋前の含フッ素樹脂として用いてもよい。併用可能なモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導體（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導體等を挙げることが出来る。また、含フッ素共重合体中に、滑り性、防汚性付与のため、ポリオルガノシロキサン骨格や、パーフルオロポリエーテル骨格を導入することも好ましい。これは、例えば末端にアクリル基、メタクリル基、ビニルエーテル基、スチリル基等を持つポリオルガノシロキサンやパーフルオロポリエーテルと上記のモノマーとの重合、末端にラジカル発生基を持つポリオルガノシロキサンやパーフルオロポリエーテルによる上記モノマーの重合、官能基を持つポリオルガノシロキサンやパーフルオロポリエーテルと、含フッ素共重合体との反応等によって得られる。

10

20

【0172】

架橋前の含フッ素共重合体を形成するために用いられる上記各モノマーの使用割合は、含フッ素ビニルモノマーが好ましくは20~70モル%、より好ましくは40~70モル%、架橋性基付与のためのモノマーが好ましくは1~20モル%、より好ましくは5~20モル%、併用されるその他のモノマーが好ましくは10~70モル%、より好ましくは10~50モル%の割合である。

【0173】

含フッ素共重合体は、これらモノマーをラジカル重合開始剤の存在下で、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合法等の手段により重合することにより得ることが出来る。

30

【0174】

架橋前の含フッ素樹脂は、市販されており使用することが出来る。市販されている架橋前の含フッ素樹脂の例としては、サイトップ（旭硝子製）、テフロン（R）AF（デュポン製）、ポリフッ化ビニリデン、ルミフロン（旭硝子製）、オプスター（JSR製）等が挙げられる。

【0175】

架橋した含フッ素樹脂を構成成分とする低屈折率層は、動摩擦係数が0.03~0.15の範囲、水に対する接触角が90~120度の範囲にあることが好ましい。

【0176】

架橋した含フッ素樹脂を構成成分とする低屈折率層が無機粒子を含有することは、強度向上の点から好ましい。低屈折率層に用いられる無機微粒子としては、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、中でも金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、Pb及びNiが好ましく、Mg、Ca、B及びSiが更に好ましい。2種以上の金属を含む無機微粒子を用いてもよい。特に好ましい無機微粒子は、二酸化珪素微粒子、即ちシリカ微粒子である。無機微粒子の平均粒径は0.001~0.2 μ mであることが好ましく、0.005~0.05 μ mであることがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一（単分散）であることが好ましい。無機微粒子の粒径は大きすぎると光が散乱し、フィルムが不透明になり、小さすぎる

40

50

ものは凝集し易く合成及び取り扱いが困難である。

【0177】

無機微粒子の配合量は、低屈折率層の全質量の5～90質量%であることが好ましく、更に好ましくは10～70質量%であり、特に好ましくは10～50質量%である。無機微粒子は、表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としては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とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシ金属化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤等)が好ましく用いられる。無機微粒子がシリカの場合は後述するシランカップリング剤による処理が特に有効である。

10

【0178】

また、低屈折率層用の素材として、各種ゾルゲル素材を用いることも出来る。この様なゾルゲル素材としては、金属アルコレート(シラン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等のアルコレート)、オルガノアルコキシ金属化合物及びその加水分解物を用いることが出来る。特に、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン及びその加水分解物が好ましい。これらの例としては、テトラアルコキシシラン(テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等)、アルキルトリアルコキシシラン(メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等)、アリールトリアルコキシシラン(フェニルトリメトキシシラン等)、ジアルキルジアルコキシシラン、ジアリールジアルコキシシラン等が挙げられる。また、各種の官能基を有するオルガノアルコキシシラン(ビニルトリアルコキシシラン、メチルビニルジアルコキシシラン、 α -グリシジルオキシプロピルトリアルコキシシラン、 α -グリシジルオキシプロピルメチルジアルコキシシラン、 α -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルトリアルコキシシラン、 α -アミノプロピルトリアルコキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 α -クロロプロピルトリアルコキシシラン等)、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば、(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラデシル)トリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等)を用いることも好ましい。特にフッ素含有のシラン化合物を用いることは、層の低屈折率化及び撥水・撥油性付与の点で好ましい。

20

【0179】

低屈折率層として、無機若しくは有機の微粒子を用い、微粒子間または微粒子内のマイクロポイドとして形成した層を用いることも好ましい。微粒子の平均粒径は、0.5～200nmであることが好ましく、1～100nmであることがより好ましく、3～70nmであることが更に好ましく、5～40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一(単分散)であることが好ましい。

30

【0180】

無機微粒子としては、非晶質であることが好ましい。無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることが更に好ましく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、Pb及びNiが好ましく、Mg、Ca、B及びSiが更に好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化珪素、即ちシリカである。

40

【0181】

無機微粒子内マイクロポイドは、例えば、粒子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成することが出来る。シリカの分子を架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。マイクロポイドを有する(多孔質)無機微粒子は、ゾル-ゲル法(特開昭53-112732号、特公昭57-9051号に記載)または析出法(APPLIED OPTICS, 27巻, 3356頁(1988)記載)により、分散物として直接合成すること

50

が出来る。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉碎して分散物を得ることも出来る。市販の多孔質無機微粒子（例えば、二酸化珪素ゾル）を用いてもよい。マイクロポイドを有する無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）及びケトン（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

【0182】

有機微粒子も非晶質であることが好ましい。有機微粒子は、モノマーの重合反応（例えば乳化重合）により合成されるポリマー微粒子であることが好ましい。有機微粒子のポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。ポリマー中のフッ素原子の割合は、35～80質量%であることが好ましく、45～75質量%であることが更に好ましい。また、有機微粒子内に、例えば、粒子を形成するポリマーを架橋させ、体積を縮小させることによりマイクロポイドを形成させることも好ましい。粒子を形成するポリマーを架橋させるためには、ポリマーを合成するためのモノマーの20モル%以上を多官能モノマーとすることが好ましい。多官能モノマーの割合は、30～80モル%であることが更に好ましく、35～50モル%であることが最も好ましい。上記有機微粒子の合成に用いられるモノマーとしては、含フッ素ポリマーを合成するために用いるフッ素原子を含むモノマーの例として、フルオロオレフィン類（例えば、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、アクリル酸またはメタクリル酸のフッ素化アルキルエステル類及びフッ素化ビニルエーテル類が挙げられる。フッ素原子を含むモノマーとフッ素原子を含まないモノマーとのコポリマーを用いてもよい。フッ素原子を含まないモノマーの例としては、オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル類（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル）、スチレン類（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル）、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）、アクリルアミド類（例えば、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミド類及びアクリルニトリル類が挙げられる。多官能モノマーの例としては、ジエン類（例えば、ブタジエン、ペンタジエン）、多価アルコールとアクリル酸とのエステル（例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジアカリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）、多価アルコールとメタクリル酸とのエステル（例えば、エチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-シクロヘキサントラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート）、ジビニル化合物（例えば、ジビニルシクロヘキサン、1,4-ジビニルベンゼン）、ジビニルスルホン、ビスアクリルアミド類（例えば、メチレンビスアクリルアミド）及びビスメタクリルアミド類が挙げられる。

【0183】

粒子間のマイクロポイドは、微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより形成することが出来る。尚、粒径が等しい（完全な単分散の）球状微粒子を最密充填すると、26体積%の空隙率の微粒子間マイクロポイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、48体積%の空隙率の微粒子間マイクロポイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内マイクロポイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からかなり変動する。空隙率を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。微粒子を積み重ねてマイクロポイドを形成すると、微粒子の粒径を調整することで、粒子間マイクロポイドの大きさも適度の（光を散乱せず、低屈折率層の強度に問題が生じない）値に容易に調節出来る。更に、微粒子の粒径を均一にすることで、粒子間マイクロポイドの大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることが出来る。これにより、低屈折率層は微視的にはマイクロポイド含有多孔質膜であるが、光学的或いは巨視的には均一な膜にする

10

20

30

40

50

ことが出来る。粒子間マイクロボイドは、微粒子及びポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙には、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面での光の散乱が少ないとの利点もある。

【0184】

マイクロボイドを形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する成分の屈折率の和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当たりの屈折率の和になる。微粒子やポリマーのような低屈折率層の構成成分の屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気の屈折率は1.00である。その為、マイクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることが出来る。

【0185】

低屈折率層は、5～50質量%の量のポリマーを含むことが好ましい。ポリマーは、微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持出来るように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10～30質量%であることが好ましい。ポリマーで微粒子を接着するためには、(1)微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させるか、(2)微粒子をコアとして、その周囲にポリマーシェルを形成するか、或いは(3)微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用することが好ましい。(1)の表面処理剤に結合させるポリマーは、(2)のシェルポリマーまたは(3)のバインダーポリマーであることが好ましい。(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液の調製前に、微粒子の周囲に重合反応により形成することが好ましい。(3)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時に塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。上記(1)～(3)のうちの二つまたは全てを組み合わせる実施することが好ましく、(1)と(3)の組み合わせ、または(1)～(3)全てを組み合わせる実施することが特に好ましい。(1)表面処理、(2)シェル及び(3)バインダーについて順次説明する。

【0186】

(1)表面処理

微粒子(特に無機微粒子)には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、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と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類出来る。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤)が好ましく用いられる。微粒子が二酸化珪素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に有効に実施出来る。具体的なシランカップリング剤の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、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、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(γ -グリシジルオキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(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、 γ -(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、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及び γ -シアノエチルトリエトキシシランが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 7 】

また、珪素に対して2置換のアルキル基を持つシランカップリング剤の例として、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、
 - グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - グリシジルオキシプロピルフェニルジエトキシシラン、
 - クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン及びメチルビニルジエトキシシランが挙げられる。

10

【 0 1 8 8 】

これらのうち、分子内に二重結合を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及び
 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、珪素に対して2置換のアルキル基を持つものとして
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン及びメチルビニルジエトキシシランが好ましく、
 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及び
 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン及び
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが特に好ましい。

20

【 0 1 8 9 】

2種類以上のカップリング剤を併用してもよい。上記に示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリング剤を用いてもよい。他のシランカップリング剤には、オルトケイ酸のアルキルエステル（例えば、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n-プロピル、オルトケイ酸i-プロピル、オルトケイ酸n-ブチル、オルトケイ酸sec-ブチル、オルトケイ酸t-ブチル）及びその加水分解物が挙げられる。カップリング剤による表面処理は、微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施出来る。表面処理反応を促進するため、無機酸（例えば、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸）、有機酸（例えば、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸）、またはこれらの塩（例えば、金属塩、アンモニウム塩）を、分散物に添加してもよい。

30

【 0 1 9 0 】

(2) シェル

シェルを形成するポリマーは、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが好ましい。フッ素原子を主鎖または側鎖に含むポリマーが好ましく、フッ素原子を側鎖に含むポリマーが更に好ましい。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルが好ましく、フッ素置換アルコールとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸とのエステルが最も好ましい。シェルポリマーの屈折率は、ポリマー中のフッ素原子の含有量増加に伴い低下する。低屈折率層の屈折率を低下させるため、シェルポリマーは35～80質量%のフッ素原子を含むことが好ましく、45～75質量%のフッ素原子を含むことが更に好ましい。フッ素原子を含むポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例としては、フルオロオレフィン（例えば、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド

40

50

、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ - 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール)、フッ素化ビニルエーテル及びフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが挙げられる。

【 0 1 9 1 】

シェルを形成するポリマーは、フッ素原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し単位からなるコポリマーであってもよい。フッ素原子を含まない繰り返し単位は、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの例としては、オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート）、スチレン及びその誘導体（例えば、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 - メチルスチレン）、ビニルエーテル（例えば、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル）、アクリルアミド（例えば、N - t e r t ブチルアクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミド及びアクリロニトリルが挙げられる。

【 0 1 9 2 】

後述する (3) のバインダーポリマーを併用する場合は、シェルポリマーに架橋性官能基を導入して、シェルポリマーとバインダーポリマーとを架橋により化学的に結合させてもよい。シェルポリマーは、結晶性を有していてもよい。シェルポリマーのガラス転移温度 (T g) が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、低屈折率層内のマイクロボイドの維持が容易である。但し、T g が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、微粒子が融着せず、低屈折率層が連続層として形成されない（その結果、強度が低下する）場合がある。その場合は、後述する (3) のバインダーポリマーを併用し、バインダーポリマーにより低屈折率層を連続層として形成することが望ましい。微粒子の周囲にポリマーシェルを形成して、コアシェル微粒子が得られる。コアシェル微粒子中に無機微粒子からなるコアが 5 ~ 9 0 体積 % 含まれていることが好ましく、1 5 ~ 8 0 体積 % 含まれていることが更に好ましい。二種類以上のコアシェル微粒子を併用してもよい。また、シェルのない無機微粒子とコアシェル粒子とを併用してもよい。

【 0 1 9 3 】

(3) バインダー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが更に好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。2 以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例としては、多価アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル（例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1 , 4 - ジクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1 , 2 , 3 - シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼン及びその誘導体（例えば、1 , 4 - ジビニルベンゼン、4 - ビニル安息香酸 - 2 - アクリロイルエチルエステル、1 , 4 - ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例えば、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例えば、メチレンビスアクリルアミド）及びメタクリルアミドが挙げられる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成するこ

とが好ましい。2以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例としては、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挙げられる。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も、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用出来る。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。また、架橋基は、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。バインダーポリマーの重合反応及び架橋反応に使用する重合開始剤は、熱重合開始剤や、光重合開始剤が用いられるが、光重合開始剤の方がより好ましい。光重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例としては、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノン及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが挙げられる。ベンゾイン類の例としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルが挙げられる。ベンゾフェノン類の例としては、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン及びp-クロロベンゾフェノンが挙げられる。ホスフィンオキシド類の例としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが挙げられる。

10

20

【0194】

バインダーポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時に塗布後に重合反応（必要ならば更に架橋反応）により形成することが好ましい。低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー（例えば、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂）を添加してもよい。

30

好ましい反射防止フィルムとしては、屈折率が該透明基材フィルムよりも高い高屈折率層と、屈折率が該透明基材フィルムよりも低い低屈折率層を有する反射防止フィルムにおいて、該高屈折率層は下記(a)~(c)を含有する塗布液をコーティングして形成し、該低屈折率層は下記(d)と(e)を含有する塗布液をコーティングして形成し、且つ熱処理されたことを特徴とする反射防止フィルムがあげられる。

(a) 平均粒子径が10~200nmである金属酸化物微粒子

(b) 金属化合物

(c) 電離放射線硬化型樹脂

(d) 下記一般式(1)で表される有機珪素化合物もしくはその加水分解物あるいはその重縮合物

40

一般式(1) $Si(OR)_4$

(式中、Rはアルキル基であり、好ましくは炭素数1~4のアルキル基である。)

(e) 外殻層を有し、内部が多孔質または空洞である中空シリカ系微粒子

高屈折率層

(高屈折率層の金属酸化物微粒子)

この反射防止フィルムに用いられる高屈折率層には金属酸化物微粒子が含有される。金属酸化物微粒子の種類は特に限定されるものではなく、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P及びSから選択される少なくとも一種の元素を有する金属酸化物を用いることが出来、これらの金属酸化物微粒子はAl、In、Sn、Sb、Nb、ハロゲン元素、Taなどの微量の原子をド

50

ープしてあっても良い。また、これらの混合物でもよい。本発明においては、中でも酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム - スズ (ITO)、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、及びアンチモン酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物微粒子を主成分として用いることが好ましく、特に好ましくは酸化インジウム - スズ (ITO) である。

【0195】

これら金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒子径は10nm~200nmの範囲であり、10~150nmであることが特に好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡 (SEM) 等による電子顕微鏡写真から計測することが出来る。動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。粒径が小さ過ぎると凝集しやすくなり、分散性が劣化する。粒径が大き過ぎるとヘイズが著しく上昇し好ましくない。金属酸化物微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、針状或いは不定形状であることが好ましい。

10

【0196】

高屈折率層の屈折率は、具体的には、支持体である透明基材フィルムの屈折率より高く、2.3、波長550nm測定で、1.50~1.70の範囲であることが好ましい。高屈折率層の屈折率を調整する手段は、金属酸化物微粒子の種類、添加量が支配的である為、金属酸化物微粒子の屈折率は1.80~2.60であることが好ましく、1.85~2.50であることが更に好ましい。

【0197】

金属酸化物微粒子は有機化合物により表面処理してもよい。金属酸化物微粒子の表面を有機化合物で表面修飾することによって、有機溶媒中での分散安定性が向上し、分散粒径の制御が容易になるとともに、経時での凝集、沈降を抑える事も出来る。このため、好ましい有機化合物での表面修飾量は金属酸化物粒子に対して0.1質量%~5質量%、より好ましくは0.5質量%~3質量%である。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルコールアミン、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含まれる。この中でも後述するシランカップリング剤が好ましい。二種以上の表面処理を組み合わせてもよい。

20

【0198】

前記金属酸化物微粒子を含有する高屈折率層の厚さは5nm~1μmであることが好ましく、10nm~0.2μmであることが更に好ましく、30nm~0.1μmであることが最も好ましい。

30

【0199】

使用する金属酸化物微粒子と後述する電離放射線硬化型樹脂等のバインダーとの比は、金属酸化物微粒子の種類、粒子サイズなどにより異なるが体積比で前者1に対して後者2から前者2に対して後者1程度が好ましい。

【0200】

この反射防止フィルムに用いられる金属酸化物微粒子の使用量は高屈折率層中に5質量%~85質量%が好ましく、10質量%~80質量%であることがより好ましく、20~75質量%が最も好ましい。

40

【0201】

上記金属酸化物微粒子は、媒体に分散した分散体の状態で、高屈折率層を形成するための塗布液に供される。金属酸化物粒子の分散媒体としては、沸点が60~170の液体を用いることが好ましい。分散溶媒の具体例としては、水、アルコール (例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール)、ケトン (例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン)、ケトンアルコール (例、ジアセトンアルコール)、エステル (例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル)、脂肪族炭化水素 (例、ヘキサン、シクロヘキサン)、ハロゲン化炭化水素 (例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素)、芳香族炭化水素 (例、ベンゼン、トルエン、キシレ

50

ン)、アミド(例、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)、エーテル(例、ジエチルエーテル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン)、エーテルアルコール(例、1-メトキシ-2-プロパノール)が挙げられる。中でも、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、シクロヘキサノン及びブタノールが特に好ましい。

【0202】

また金属酸化物微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散することができる。分散機の例としては、サンドグラインダーミル(例、ピン付きビーズミル)、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライター及びコロイドミルが挙げられる。サンドグラインダーミル及び高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例としては、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挙げられる。

10

【0203】

この反射防止フィルムでは、更にコア/シェル構造を有する金属酸化物微粒子を含有させてもよい。シェルはコアの周りに1層形成させてもよいし、耐光性を更に向上させるために複数層形成させてもよい。コアは、シェルにより完全に被覆されていることが好ましい。

【0204】

コアは酸化チタン(ルチル型、アナターゼ型、アモルファス型等)、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズ等を用いることができるが、ルチル型の酸化チタンを主成分としてもよい。

20

【0205】

シェルは酸化チタン以外の無機化合物を主成分とし、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。例えば、二酸化珪素(シリカ)、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化鉄、硫化亜鉛等を主成分とした無機化合物が用いられる。この内アルミナ、シリカ、ジルコニア(酸化ジルコニウム)であることが好ましい。また、これらの混合物でもよい。

【0206】

コアに対するシェルの被覆量は、平均の被覆量で2~50質量%である。好ましくは3~40質量%、更に好ましくは4~25質量%である。シェルの被覆量が多いと微粒子の屈折率が低下し、被覆量が少な過ぎると耐光性が劣化する。二種以上の無機微粒子を併用してもよい。

30

【0207】

コアとなる酸化チタンは、液相法または気相法で作製されたものを使用できる。また、シェルをコアの周りに形成させる手法としては、例えば、米国特許第3,410,708号、特公昭58-47061号、米国特許第2,885,366号、同第3,437,502号、英国特許第1,134,249号、米国特許第3,383,231号、英国特許第2,629,953号、同第1,365,999号に記載されている方法等を用いることができる。

【0208】

(金属化合物)

この反射防止フィルムに用いられる金属化合物は下記一般式(2)で表される化合物またはそのキレート化合物を用いることができる。

40

【0209】

一般式(2) $A_n M B_{x-n}$

式中、Mは金属原子、Aは加水分解可能な官能基または加水分解可能な官能基を有する炭化水素基、Bは金属原子Mに共有結合またはイオン結合した原子団を表す。xは金属原子Mの原子価、nは2以上でx以下の整数を表す。

【0210】

加水分解可能な官能基Aとしては、例えば、アルコキシ基、クロル原子等のハロゲン

50

、エステル基、アミド基等が挙げられる。上記式(2)に属する金属化合物には、金属原子に直接結合したアルコキシル基を2個以上有するアルコキシド、または、そのキレート化合物が含まれる。好ましい金属化合物としては、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドまたはそれらのキレート化合物を挙げることができる。チタンアルコキシドは反応速度が速くて屈折率が高く、取り扱いも容易であるが、光触媒作用があるため大量に添加すると耐光性が劣化する。ジルコニウムアルコキシドは屈折率が高いが白濁し易いため、塗布する際の露点管理等に注意しなければならない。また、チタンアルコキシドは紫外線硬化樹脂、金属アルコキシドの反応を促進する効果があるため、少量添加するだけでも塗膜の物理的特性を向上させることができる。

【0211】

チタンアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*so-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン等が挙げられる。

【0212】

ジルコニウムアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*so-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*tert*-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

【0213】

遊離の金属化合物に配位させてキレート化合物を形成するのに好ましいキレート化剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等であって分子量1万以下のものを挙げることができる。これらのキレート化剤を用いることにより、水分の混入等に対しても安定で、塗膜の補強効果にも優れるキレート化合物を形成できる。

【0214】

金属化合物の添加量は、高屈折率層に含まれる該金属化合物由来の金属酸化物の含有量が0.3~5質量%であるように調整することが好ましい。0.3質量%未満では耐擦傷性が不足し、5質量%を超えると耐光性が劣化する傾向がある。

【0215】

(電離放射線硬化型樹脂)

電離放射線硬化型樹脂は金属酸化物微粒子のバインダーとして塗膜の成膜性や物理的特性の向上のために添加される。電離放射線硬化型樹脂としては、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、または光重合開始剤の作用を受けて間接的に重合反応を生じる官能基を2個以上有するモノマーまたはオリゴマーを用いることができる。官能基としては(メタ)アクリロイルオキシ基等のような不飽和二重結合を有する基、エポキシ基、シラノール基等が挙げられる。中でも不飽和二重結合を2個以上有するラジカル重合性のモノマーやオリゴマーを好ましく用いることができる。必要に応じて光重合開始剤を組み合わせてもよい。このような電離放射線硬化型樹脂としては、例えば多官能アクリレート化合物等が挙げられ、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる化合物であることが好ましい。ここで、多官能アクリレート化合物とは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基及び/またはメタクロイルオキシ基を有する化合物である。

【0216】

多官能アクリレート化合物のモノマーとしては、例えばエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テ

10

20

30

40

50

トラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、グリセリントリアクリレート、ジ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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタグリセロールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートが好ましく挙げられる。これらの化合物は、それぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。また、上記モノマーの2量体、3量体等のオリゴマーであってもよい。

10

【0217】

電離放射線硬化型樹脂の添加量は、高屈折率組成物では固形分中の15質量%以上50質量%未満であることが好ましい。

【0218】

20

この電離放射線硬化型樹脂の硬化促進のために、光重合開始剤と分子中に重合可能な不飽和結合を2個以上有するアクリル系化合物とを質量比で3:7~1:9含有することが好ましい。

【0219】

光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0220】

（溶媒）

この高屈折率層をコーティングする際に用いられる有機溶媒としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘ

30

40

50

キシルピロリドン、2 - オキサゾリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられるが、特に、アルコール類、多価アルコール類、多価アルコールエーテル類が好ましい。

【0221】

低屈折率層

この反射防止フィルムに用いられる低屈折率層の屈折率は、支持体である透明基材フィルムの屈折率より低く、2.3、波長550nm測定で、1.30~1.45の範囲であることが好ましい。

【0222】

低屈折率層の膜厚は、5nm~0.5μmであることが好ましく、10nm~0.3μmであることがさらに好ましく、30nm~0.2μmであることが最も好ましい。

【0223】

この反射防止フィルムに用いられる低屈折率層形成用組成物は、(d)下記一般式(1)で表される有機珪素化合物もしくはその加水分解物あるいはその重縮合物及び、(e)外殻層を有し、内部が多孔質または空洞である中空シリカ系微粒子が必須成分である。

【0224】

一般式(1) $Si(OR)_4$

(式中、Rはアルキル基であり、好ましくは炭素数1~4のアルキル基である。)

他に溶剤、必要に応じて、シランカップリング剤、硬化剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0225】

〔中空シリカ系微粒子〕

前記(e)で表される外殻層を有し、内部が多孔質または空洞である中空シリカ系微粒子について説明する。

【0226】

中空シリカ系微粒子は、(I)多孔質粒子と該多孔質粒子表面に設けられた被覆層とからなる複合粒子、または(II)内部に空洞を有し、かつ内容物が溶媒、気体または多孔質物質で充填された空洞粒子である。なお、低屈折率層には(I)複合粒子または(II)空洞粒子のいずれかが含まれていればよく、また双方が含まれていてもよい。

【0227】

なお、空洞粒子は内部に空洞を有する粒子であり、空洞は粒子壁で囲まれている。空洞内には、調製時に使用した溶媒、気体または多孔質物質等の内容物で充填されている。このような中空微粒子の平均粒子径が5~300nm、好ましくは10~200nmの範囲にあることが望ましい。使用される中空微粒子の平均粒子径は、形成される透明被膜の厚さに応じて適宜選択され、形成される低屈折率層等の透明被膜の膜厚の2/3~1/10の範囲にあることが望ましい。これらの中空微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール)及びケトン(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、ケトンアルコール(例えばジアセトンアルコール)が好ましい。

【0228】

複合粒子の被覆層の厚さまたは空洞粒子の粒子壁の厚さは、1~20nm、好ましくは2~15nmの範囲にあることが望ましい。複合粒子の場合、被覆層の厚さが1nm未満の場合は、粒子を完全に被覆することができないことがあり、後述する塗布液成分である重合度の低いケイ酸モノマー、オリゴマー等が容易に複合粒子の内部に内部に進入して内部の多孔性が減少し、低屈折率の効果が十分得られないことがある。また、被覆層の厚さが20nmを越えると、前記ケイ酸モノマー、オリゴマーが内部に進入することはないが、複合粒子の多孔性(細孔容積)が低下し低屈折率の効果が十分得られなくなることがある。また空洞粒子の場合、粒子壁の厚さが1nm未満の場合は、粒子形状を維持できない

10

20

30

40

50

ことがあり、また厚さが20nmを越えても、低屈折率の効果が十分に現れないことがある。

【0229】

複合粒子の被覆層または空洞粒子の粒子壁は、シリカを主成分とすることが好ましい。また、シリカ以外の成分が含まれていてもよく、具体的には、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等が挙げられる。複合粒子を構成する多孔質粒子としては、シリカからなるもの、シリカとシリカ以外の無機化合物とからなるもの、 CaF_2 、 NaF 、 $NaAlF_6$ 、 MgF 等からなるものが挙げられる。このうち特にシリカとシリカ以外の無機化合物との複合酸化物からなる多孔質粒子が好適である。シリカ以外の無機化合物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等との1種または2種以上を挙げることができる。このような多孔質粒子では、シリカを SiO_2 で表し、シリカ以外の無機化合物を酸化物換算(MOX)で表したときのモル比 MOX/SiO_2 が、0.0001~1.0、好ましくは0.001~0.3の範囲にあることが望ましい。多孔質粒子のモル比 MOX/SiO_2 が0.0001未満のものは得ることが困難であり、得られたとしても細孔容積が小さく、屈折率の低い粒子が得られない。また、多孔質粒子のモル比 MOX/SiO_2 が、1.0を越えると、シリカの比率が少なくなるので、細孔容積が大きくなり、さらに屈折率が低いものを得ることが難しいことがある。

【0230】

このような多孔質粒子の細孔容積は、0.1~1.5ml/g、好ましくは0.2~1.5ml/gの範囲であることが望ましい。細孔容積が0.1ml/g未満では、十分に屈折率の低下した粒子が得られず、1.5ml/gを越えると微粒子の強度が低下し、得られる被膜の強度が低下することがある。

【0231】

なお、このような多孔質粒子の細孔容積は水銀圧入法によって求めることができる。また、空洞粒子の内容物としては、粒子調製時に使用した溶媒、気体、多孔質物質等が挙げられる。溶媒中には空洞粒子調製する際に使用される粒子前駆体の未反応物、使用した触媒等が含まれていてもよい。また多孔質物質としては、前記多孔質粒子で例示した化合物からなるものが挙げられる。これらの内容物は、単一の成分からなるものであってもよいが、複数成分の混合物であってもよい。

【0232】

このような中空微粒子の製造方法としては、例えば特開平7-133105号公報の段落番号[0010]~[0033]に開示された複合酸化物コロイド粒子の調製方法が好適に採用される。具体的に、複合粒子が、シリカ、シリカ以外の無機化合物とからなる場合、以下の第1~第3工程から中空微粒子は製造される。

【0233】

第1工程：多孔質粒子前駆体の調製

第1工程では、予め、シリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料のアルカリ水溶液を個別に調製するか、または、シリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料との混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とする複合酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加して多孔質粒子前駆体を調製する。

【0234】

シリカ原料としては、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基のケイ酸塩を用いる。アルカリ金属のケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)やケイ酸カリウムが用いられる。有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができる。なお、アンモニウムのケイ酸塩または有機塩基のケイ酸塩には、ケイ酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物等を添加したアルカリ性溶液も含まれる。

【 0 2 3 5 】

また、シリカ以外の無機化合物の原料としては、アルカリ可溶の無機化合物が用いられる。具体的には、Al、B、Ti、Zr、Sn、Ce、P、Sb、Mo、Zn、W等から選ばれる元素のオキソ酸、該オキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノケイ酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、燐酸ナトリウムが適当である。

【 0 2 3 6 】

これらの水溶液の添加と同時に混合水溶液のpH値は変化するが、このpH値を所定の範囲に制御するような操作は特に必要ない。水溶液は、最終的に、無機酸化物の種類及びその混合割合によって定まるpH値となる。このときの水溶液の添加速度には特に制限はない。また、複合酸化物粒子の製造に際して、シード粒子の分散液を出発原料と使用することも可能である。当該シード粒子としては、特に制限はないが、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂またはZrO₂等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。さらに前記の製造方法によって得られた多孔質粒子前駆体分散液をシード粒子分散液としてもよい。シード粒子分散液を使用する場合、シード粒子分散液のpHを10以上に調整した後、該シード粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に攪拌しながら添加する。この場合も、必ずしも分散液のpH制御を行う必要はない。このようにしてシード粒子を用いると、調製する多孔質粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。

【 0 2 3 7 】

上記したシリカ原料及び無機化合物原料はアルカリ側で高い溶解度を有する。しかしながら、この溶解度の大きいpH領域で両者を混合すると、ケイ酸イオン及びアルミン酸イオン等のオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出して微粒子に成長したり、または、シード粒子上に析出して粒子成長が起る。従って、微粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも行う必要がない。

【 0 2 3 8 】

第1工程におけるシリカとシリカ以外の無機化合物との複合割合は、シリカに対する無機化合物を酸化物(MOX)に換算し、MOX/SiO₂のモル比が、0.05~2.0、好ましくは0.2~2.0の範囲内にあることが望ましい。この範囲内において、シリカの割合が少なくなる程、多孔質粒子の細孔容積が増大する。しかしながら、モル比が2.0を越えても、多孔質粒子の細孔の容積はほとんど増加しない。他方、モル比が0.05未満の場合は、細孔容積が小さくなる。空洞粒子を調製する場合、MOX/SiO₂のモル比は、0.25~2.0の範囲内にあることが望ましい。

【 0 2 3 9 】

第2工程：多孔質粒子からのシリカ以外の無機化合物の除去

第2工程では、前記第1工程で得られた多孔質粒子前駆体から、シリカ以外の無機化合物(珪素と酸素以外の元素)の少なくとも一部を選択的に除去する。具体的な除去方法としては、多孔質粒子前駆体中の無機化合物を鉱酸や有機酸を用いて溶解除去したり、または、陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する。

【 0 2 4 0 】

なお、第1工程で得られる多孔質粒子前駆体は、珪素と無機化合物構成元素が酸素を介して結合した網目構造の粒子である。このように多孔質粒子前駆体から無機化合物(珪素と酸素以外の元素)を除去することにより、一層多孔質で細孔容積の大きい多孔質粒子が得られる。また、多孔質粒子前駆体から無機酸化物(珪素と酸素以外の元素)を除去する量を多くすれば、空洞粒子を調製することができる。

【 0 2 4 1 】

また、多孔質粒子前駆体からシリカ以外の無機化合物を除去するに先立って、第1工程で得られる多孔質粒子前駆体分散液に、シリカのアルカリ金属塩を脱アルカリして得られ

る、フッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含有するケイ酸液または加水分解性の有機珪素化合物を添加してシリカ保護膜を形成することが好ましい。シリカ保護膜の厚さは0.5～15nmの厚さであればよい。なおシリカ保護膜を形成しても、この工程での保護膜は多孔質であり厚さが薄いので、前記したシリカ以外の無機化合物を、多孔質粒子前駆体から除去することは可能である。

【0242】

このようなシリカ保護膜を形成することによって、粒子形状を保持したまま、前記したシリカ以外の無機化合物を、多孔質粒子前駆体から除去することができる。また、後述するシリカ被覆層を形成する際に、多孔質粒子の細孔が被覆層によって閉塞されてしまうことがなく、このため細孔容積を低下させることなく後述するシリカ被覆層を形成することができる。なお、除去する無機化合物の量が少ない場合は粒子が壊れることがないので必ずしも保護膜を形成する必要はない。

10

【0243】

また空洞粒子を調製する場合は、このシリカ保護膜を形成しておくことが望ましい。空洞粒子を調製する際には、無機化合物を除去すると、シリカ保護膜と、該シリカ保護膜内の溶媒、未溶解の多孔質固形分とからなる空洞粒子の前駆体が得られ、該空洞粒子の前駆体に後述の被覆層を形成すると、形成された被覆層が、粒子壁となり空洞粒子が形成される。

【0244】

上記シリカ保護膜形成のために添加するシリカ源の量は、粒子形状を保持できる範囲で少ないことが好ましい。シリカ源の量が多すぎると、シリカ保護膜が厚くなりすぎるので、多孔質粒子前駆体からシリカ以外の無機化合物を除去することが困難となることがある。シリカ保護膜形成用に使用される加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式 $R_nSi(OR)_4-n$ [R、R'：アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、 $n=0、1、2$ または 3] で表されるアルコキシシランを用いることができる。特に、フッ素置換したテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

20

【0245】

添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記多孔質粒子の分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を無機酸化物粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

30

【0246】

多孔質粒子前駆体の分散媒が、水単独、または有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、ケイ酸液を用いてシリカ保護膜を形成することも可能である。ケイ酸液を用いる場合には、分散液中にケイ酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えてケイ酸液を多孔質粒子表面に沈着させる。なお、ケイ酸液と上記アルコキシシランを併用してシリカ保護膜を作製してもよい。

40

【0247】

第3工程：シリカ被覆層の形成

第3工程では、第2工程で調製した多孔質粒子分散液（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体分散液）に、フッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含有する加水分解性の有機珪素化合物またはケイ酸液等を加えることにより、粒子の表面を加水分解性有機珪素化合物またはケイ酸液等の重合体で被覆してシリカ被覆層を形成する。

【0248】

シリカ被覆層形成用に使用される加水分解性の有機珪素化合物としては、前記したような一般式 $R_nSi(OR)_4-n$ [R、R'：アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、 $n=0、1、2$ または 3] で表されるアルコキシシランを用い

50

ることができる。特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

【0249】

添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

10

【0250】

多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）の分散媒が水単独、または有機溶媒との混合溶媒であって、有機溶媒に対する水の比率が高い混合溶媒の場合には、ケイ酸液を用いて被覆層を形成してもよい。ケイ酸液とは、水ガラス等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液をイオン交換処理して脱アルカリしたケイ酸の低重合物の水溶液である。

【0251】

ケイ酸液は、多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）分散液中に添加され、同時にアルカリを加えてケイ酸低重合物を多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）表面に沈着させる。なお、ケイ酸液を上記アルコキシシランと併用して被覆層形成用にも使用してもよい。被覆層形成用に使われる有機珪素化合物またはケイ酸液の添加量は、コロイド粒子の表面を十分被覆できる程度であればよく、最終的に得られるシリカ被覆層の厚さが1～20nmとなるように量で、多孔質粒子（空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体）分散液中に添加される。また前記シリカ保護膜を形成した場合はシリカ保護膜とシリカ被覆層の合計の厚さが1～20nmの範囲となるような量で、有機珪素化合物またはケイ酸液は添加される。

20

【0252】

次いで、被覆層が形成された粒子の分散液を加熱処理する。加熱処理によって、多孔質粒子の場合は、多孔質粒子表面を被覆したシリカ被覆層が緻密化し、多孔質粒子がシリカ被覆層によって被覆された複合粒子の分散液が得られる。また空洞粒子前駆体の場合、形成された被覆層が緻密化して空洞粒子壁となり、内部が溶媒、気体または多孔質固形分で充填された空洞を有する空洞粒子の分散液が得られる。

30

【0253】

このときの加熱処理温度は、シリカ被覆層の微細孔を閉塞できる程度であれば特に制限はなく、80～300の範囲が好ましい。加熱処理温度が80未満ではシリカ被覆層の微細孔を完全に閉塞して緻密化できないことがあり、また処理時間に長時間を要してしまうことがある。また加熱処理温度が300を越えて長時間処理すると緻密な粒子となることがあり、低屈折率の効果が得られないことがある。

【0254】

このようにして得られた無機微粒子の屈折率は、1.42未満と低い。このような無機微粒子は、多孔質粒子内部の多孔性が保持されているか、内部が空洞であるので、屈折率が低くなるものと推察される。

40

【0255】

外殻層を有し、内部が多孔質または空洞である中空シリカ系微粒子の低屈折率層中の含有量は、10～50質量%であることが好ましい。低屈折率の効果をj得る上で、15質量%以上が好ましく、50質量%を超えるとバインダー成分が少なくなり膜強度が不十分となる。特に好ましくは20～50質量%である。

【0256】

前記一般式(1)で表される、有機珪素化合物は、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0257】

50

具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

【0258】

低屈折率層への添加方法としては、これらのテトラアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記中空シリカ系微粒子の分散液に加え、テトラアルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を中空シリカ系微粒子の表面に沈着させる。このとき、テトラアルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

10

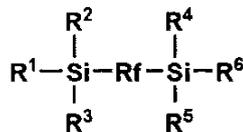
【0259】

また、低屈折率層に、下記一般式(3)で表されるフッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含有させることも出来る。

【0260】

【化1】

一般式(3)



20

【0261】

前記一般式(3)で表されるフッ素置換アルキル基含有シラン化合物について説明する。

【0262】

式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は炭素数1~16、好ましくは1~4のアルキル基、炭素数1~6、好ましくは1~4のハロゲン化アルキル基、炭素数6~12、好ましくは6~10のアリール基、炭素数7~14、好ましくは7~12のアルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数2~8、好ましくは2~6のアルケニル基、または炭素数1~6、好ましくは1~3のアルコキシ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

30

【0263】

Rf は $-(\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c)-$ を表し、 a は1~12の整数、 $b+c$ は $2a$ であり、 b は0~24の整数、 c は0~24の整数を示す。このような Rf としては、フルオロアルキレン基とアルキレン基とを有する基が好ましい。具体的に、このような含フッ素シリコン系化合物としては、 $(\text{MeO})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{MeO})_3$ 、 $(\text{MeO})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_8\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{MeO})_3$ 、 $(\text{MeO})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{12}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{MeO})_3$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_8\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{12}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ で表されるメトキシジシラン化合物等が挙げられる。

40

【0264】

バインダーとして、フッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含んでいると、形成される透明被膜自体が疎水性を有しているため、透明被膜が充分緻密化しておらず、多孔質であったり、またクラックやポイドを有している場合であっても、水分や酸・アルカリ等の薬品による透明被膜への進入が抑制される。さらには、基板表面や下層である導電層中に含まれる金属等の微粒子と水分や酸・アルカリ等の薬品とが反応することもない。このため、このような透明被膜は、優れた耐薬品性を有している。

【0265】

また、バインダーとして、フッ素置換アルキル基含有シラン化合物を含んでいると、こ

50

ロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン及びメチルビニルジエトキシシランが好ましく、
 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン及び
 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン及び
 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが特に好ましい。

【0270】

2種類以上のカップリング剤を併用してもよい。上記に示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリング剤を用いてもよい。他のシランカップリング剤には、
 オルトケイ酸のアルキルエステル（例えば、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、
 オルトケイ酸 n - プロピル、オルトケイ酸 i - プロピル、オルトケイ酸 n - ブチル、オルトケイ酸 s e c - ブチル、オルトケイ酸 t - ブチル）及びその加水分解物が挙げられる。

10

【0271】

低屈折率層のその他のバインダーとして用いられるポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂が挙げられる。

【0272】

低屈折率層は、全体で5～80質量%のバインダーを含むことが好ましい。バインダーは、中空シリカ微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。
 バインダーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。

20

【0273】

（溶媒）

低屈折率層の塗布組成物には有機溶媒を含有することが好ましい。具体的な有機溶媒の例としては、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、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）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1 - メトキシ - 2 - プロパノール）が挙げられる。中でも、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、シクロヘキサノン及びブタノールが特に好ましい。

30

【0274】

低屈折率層塗布組成物中の固形分濃度は1～4質量%であることが好ましく、該固形分濃度が4質量%以下にすることによって、塗布ムラが生じにくくなり、1質量%以上にすることによって乾燥負荷が軽減される。

40

【0275】

（フッ素系界面活性剤、シリコーンオイルまたはシリコーン界面活性剤）

前記ハードコート層、前記高屈折率層及び低屈折率層にフッ素系界面活性剤、シリコーンオイルまたはシリコーン系の界面活性剤を含有することが好ましい。上記界面活性剤を含有させることで、塗布ムラを低減したり膜表面の防汚性を向上させるのに有効である。

【0276】

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基を含有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを母核としたもので、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン等の誘導體等が挙げられる。

【0277】

50

フッ素系界面活性剤は市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S - 381」、
「S - 382」、「SC - 101」、「SC - 102」、「SC - 103」、「SC - 1
04」（何れも旭硝子（株）製）、フロラード「FC - 430」、「FC - 431」、「
FC - 173」（何れもフロロケミカル・住友スリーエム製）、エフトップ「EF352
」、「EF301」、「EF303」（何れも新秋田化成（株）製）、シュベゴフルア
ー「8035」、「8036」（何れもシュベグマン社製）、「BM1000」、「BM
1100」（いずれもピーエム・ヒミー社製）、メガファック「F - 171」、「F - 4
70」（いずれも大日本インキ化学（株）製）、などを挙げることができる。

【0278】

フッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05～2%、好ましくは0.1～1%で
ある。上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、又その他
の界面活性剤と併用することができる。

10

【0279】

シリコンオイルまたはシリコン界面活性剤について説明する。

【0280】

シリコンオイルは、ケイ素原子に結合した有機基の種類により、ストレートシリコ
ンオイルと変性シリコンオイルに大別できる。ストレートシリコンオイルとは、メチ
ル基、フェニル基、水素原子を置換基として結合したものをいう。変性シリコンオイル
とは、ストレートシリコンオイルから二次的に誘導された構成部分をもつものである。
一方、シリコンオイルの反応性からも分類することができる。これらをまとめると、以
下ようになる。

20

【0281】

シリコンオイル

1. ストレートシリコンオイル

1-1. 非反応性シリコンオイル：ジメチル、メチルフェニル置換等

1-2. 反応性シリコンオイル：メチル水素置換等

2. 変性シリコンオイル

ジメチルシリコンオイルに、さまざまな有機基を導入することで生まれたものが、変
性シリコンオイル

2-1. 非反応性シリコンオイル：アルキル、アルキル/アラルキル、アルキル/ポ
リエーテル、ポリエーテル、高級脂肪酸エステル置換等、アルキル/アラルキル変性シリ
コンオイルは、ジメチルシリコンオイルのメチル基の一部を長鎖アルキル基あるいは
フェニルアルキル基に置換えたシリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイルは
、親水性のポリオキシアルキレンを疎水性のジメチルシリコンに導入したシリコン系
高分子界面活性剤、高級脂肪酸変性シリコンオイルは、ジメチルシリコンオイルのメ
チル基の一部を高級脂肪酸エステルに置き換えたシリコンオイル、アミノ変性シリコ
ンオイルは、シリコンオイルのメチル基の一部をアミノアルキル基に置換えた構造をも
つシリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイルは、シリコンオイルのメチル基の
一部をエポキシ基含有アルキル基に置換えた構造をもつシリコンオイル、カルボキシル
変性あるいはアルコール変性シリコンオイルは、シリコンオイルのメチル基の一部を
カルボキシル基あるいは水酸基含有アルキル基に置換えた構造をもつシリコンオイル

30

2-2. 反応性シリコンオイル：アミノ、エポキシ、カルボキシル、アルコール置換等
これらの内、ポリエーテル変性シリコンオイルが好ましく添加される。ポリエーテル
変性シリコンオイルの数平均分子量は、例えば、1,000～100,000、好まし
くは2,000～50,000が適当であり、数平均分子量が1,000未満では、塗膜
の乾燥性が低下し、逆に、数平均分子量が100,000を越えると、塗膜表面にブリー
ドアウトしにくくなる傾向にある。

40

【0282】

具体的な商品としては、日本ユニカー（株）社のL - 45、L - 9300、FZ - 37
04、FZ - 3703、FZ - 3720、FZ - 3786、FZ - 3501、FZ - 35

50

04、FZ-3508、FZ-3705、FZ-3707、FZ-3710、FZ-3750、FZ-3760、FZ-3785、FZ-3785、Y-7499、信越化学社のKF96L、KF96、KF96H、KF99、KF54、KF965、KF968、KF56、KF995、KF351、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、FL100等がある。

【0283】

好ましく用いられるシリコーン界面活性剤は、シリコーンオイルのメチル基の一部を親水性基に置換した界面活性剤である。置換の位置は、シリコーンオイルの側鎖、両末端、片末端、両末端側鎖等がある。親水性基としては、ポリエーテル、ポリグリセリン、ピロリドン、ベタイン、硫酸塩、リン酸塩、4級塩等がある。

10

【0284】

シリコーン界面活性剤としては、疎水基がジメチルポリシロキサン、親水基がポリオキシアルキレンから構成される非イオン界面活性剤が好ましい。

【0285】

非イオン界面活性剤は、水溶液中でイオンに解離する基を有しない界面活性剤を総称しているが、疎水基のほか親水性基として多価アルコール類の水酸基、また、ポリオキシアルキレン鎖（ポリオキシエチレン）等を親水基として有するものである。親水性はアルコール性水酸基の数が多くなるに従って、またポリオキシアルキレン鎖（ポリオキシエチレン鎖）が長くなるに従って強くなる。好ましく用いられる非イオン界面活性剤は疎水基としてジメチルポリシロキサンを有することに特徴がある。

20

【0286】

疎水基がジメチルポリシロキサン、親水基がポリオキシアルキレンから構成される非イオン界面活性剤を用いると、前記の低屈折率層のムラや膜表面の防汚性が向上する。ポリメチルシロキサンからなる疎水基が表面に配向し、汚れにくい膜表面を形成するものと考えられる。他の界面活性剤を用いることでは得られない効果である。

【0287】

これらの非イオン活性剤の具体例としては、例えば、日本ユニカー（株）製、シリコーン界面活性剤 SILWET L-77、L-720、L-7001、L-7002、L-7604、Y-7006、FZ-2101、FZ-2104、FZ-2105、FZ-2110、FZ-2118、FZ-2120、FZ-2122、FZ-2123、FZ-2130、FZ-2154、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、FZ-2164、FZ-2166、FZ-2191等が挙げられる。

30

【0288】

また、SUPERSILWET SS-2801、SS-2802、SS-2803、SS-2804、SS-2805等が挙げられる。

【0289】

また、これら、疎水基がジメチルポリシロキサン、親水基がポリオキシアルキレンから構成される非イオン系の界面活性剤の好ましい構造としては、ジメチルポリシロキサン構造部分とポリオキシアルキレン鎖が交互に繰り返し結合した直鎖状のブロックコポリマーであることが好ましい。主鎖骨格の鎖長が長く、直鎖状の構造であることから、優れている。親水基と疎水基が交互に繰り返したブロックコポリマーであることにより、シリカ微粒子の表面を1つの活性剤分子が、複数の箇所、これを覆うように吸着することができるためと考えられる。

40

【0290】

これらの具体例としては、例えば、日本ユニカー（株）製、シリコーン界面活性剤 ABN SILWET FZ-2203、FZ-2207、FZ-2208等が挙げられる。

【0291】

これらのシリコーンオイルまたはシリコーン界面活性剤の中では、ポリエーテル基を有するものが好ましい。

50

【0292】

他の界面活性剤も併用して用いてもよく、適宜、例えばスルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、リン酸エステル塩系等のアニオン界面活性剤、また、ポリオキシエチレン鎖親水基として有するエーテル型、エーテルエステル型等の非イオン界面活性剤等を併用してもよい。

【0293】

これらのシリコンオイルまたはシリコン界面活性剤を、低屈折率層及び低屈折率層に隣接する層、具体的にはハードコート層や高屈折率層に用いることが好ましい。低屈折率層が反射防止フィルムの最表面層である場合には、塗膜の撥水、撥油性、防汚性を高めるばかりでなく、表面の耐擦り傷性にも効果を発揮する。高屈折率層及び低屈折率層塗布液中の含有量は、0.05～2.0質量%であることが好ましい。0.05質量%未満ではクラック耐性効果が不十分であり、2.0質量%を超えると塗布ムラを生じる。

10

【0294】

反射防止フィルムの各層またはその塗布液には、前述した成分（無機微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤）以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号）により、塗布により形成することが出来る。2以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2,761,791号、同2,941,898号、同3,508,947号、同3,526,528号及び原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

20

【0295】

本発明のロール状フィルムの製造方法は、反射防止フィルム、ハードコートフィルムなどの製造方法として特に好ましく用いられる。ロール状フィルムの基材上にハードコート層及び高屈折率層組成物、低屈折率層組成物を用いて順次コーティングする工程により反射防止層を製造することが好ましい。

【0296】

好ましい反射防止フィルムの構成を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0297】

ここでハードコート層とは、前述の活性エネルギー線硬化樹脂層を意味する。

30

【0298】

透明基材フィルム／ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層

透明基材フィルム／帯電防止層／ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層

透明基材フィルム／防眩性ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層

透明基材フィルム／帯電防止層／防眩性ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層

いずれも透明基材フィルムの低屈折率層を塗設した側と反対面には、前述のバックコート層を設けることが好ましい。

〔バックコート層〕

本発明の反射防止フィルムを作製する基材となるセルロースエステルフィルムのハードコート層を設けた側と反対側の面にはバックコート層を設けることが好ましい。バックコート層を設けることで更にカール低減効果が期待できる。即ち、バックコート層を設けた面を内側にして丸まろうとする性質を持たせることにより、カールの度合いをバランスさせることができる。なお、バックコート層は好ましくはブロッキング防止層を兼ねて塗設され、その場合、バックコート層塗布組成物には、ブロッキング防止機能を持たせるために微粒子が添加されることが好ましい。

40

【0299】

バックコート層に添加される微粒子としては無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜

50

鉛、ITO、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものがヘイズが低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

【0300】

これらの微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

10

【0301】

これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vがヘイズを低く保ちながら、ブロッキング防止効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明で用いられる反射防止フィルムは、ハードコート層の裏面側の動摩擦係数が0.9以下、特に0.1~0.9であることが好ましい。

【0302】

バックコート層に含まれる微粒子は、バインダーに対して0.1~50質量%好ましくは0.1~10質量%であることが好ましい。バックコート層を設けた場合のヘイズの増加は1%以下であることが好ましく0.5%以下であることが好ましく、特に0.0~0.1%であることが好ましい。

20

【0303】

バックコート層は、具体的にはセルロースエステルフィルムを溶解させる溶媒または膨潤させる溶媒を含む組成物を塗布することによって行われる。用いる溶媒としては、溶解させる溶媒及び/または膨潤させる溶媒の混合物の他さらに溶解させない溶媒を含む場合もあり、これらを透明樹脂フィルムのカール度合いや樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行う。

【0304】

カール防止機能を強めたい場合は、用いる溶媒組成を溶解させる溶媒及び/または膨潤させる溶媒の混合比率を大きくし、溶解させない溶媒の比率を小さくするのが効果的である。この混合比率は好ましくは（溶解させる溶媒及び/または膨潤させる溶媒）：（溶解させない溶媒）=10：0~1：9で用いられる。このような混合組成物に含まれる、透明樹脂フィルムを溶解または膨潤させる溶媒としては、例えば、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸メチル、酢酸エチル、トリクロロエチレン、メチレンクロライド、エチレンクロライド、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロホルム等がある。溶解させない溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブタノール、シクロヘキサノールまたは炭化水素類（トルエン、キシレン）等がある。ただし、本バックコート層のみによってカールを防止することは、塗布層の硬度が2H以上ある場合は困難である。

30

【0305】

これらの塗布組成物をグラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、またはスプレー塗布、インクジェット塗布等を用いて透明樹脂フィルムの表面にウェット膜厚1~100μmで塗布するのが好ましいが、特に5~30μmであることが好ましい。バックコート層のバインダーとして用いられる樹脂としては、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体、部分加水分解した塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体

40

50

、エチレン - ビニルアルコール共重合体、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン - 塩化ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体または共重合体、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート（好ましくはアセチル基置換度1.8 ~ 2.3、プロピオニル基置換度0.1 ~ 1.0）、ジアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート樹脂等のセルロース誘導体、マレイン酸及び/またはアクリル酸の共重合体、アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル - スチレン共重合体、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリル - 塩素化ポリエチレン - スチレン共重合体、メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ 10
 アミド樹脂、アミノ樹脂、スチレン - ブタジエン樹脂、ブタジエン - アクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。例えば、アクリル樹脂としては、アクリペットMD、VH、MF、V（三菱レーヨン（株）製）、ハイパールM - 4003、M - 4005、M - 4006、M - 4202、M - 5000、M - 5001、M - 4501（根上工業株式会社製）、ダイヤナルBR - 50、BR - 52、BR - 53、BR - 60、BR - 64、BR - 73、BR - 75、BR - 77、BR - 79、BR - 80、BR - 82、BR - 83、BR - 85、BR - 87、BR - 88、BR - 90、BR - 93、BR - 95、BR - 100、BR - 101、BR - 102、BR - 105、BR - 106、BR - 107、BR - 108、BR - 112、BR - 113、BR - 115、BR - 116、BR - 117、BR - 118等（三菱レーヨン（株）製）のアクリル及びメタクリル系モノマーを原料として製造した各種ホモポリマー並びにコポリマー等が市販されており、この中から好ましいモノを適宜選択することもできる。

【0306】

特に好ましくはジアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートのようなセルロース系樹脂層である。

【0307】

バックコート層を塗設する順番はセルロースエステルフィルムのハードコート層を塗設する前でも後でも構わないが、バックコート層がブロッキング防止層を兼ねる場合は先に塗設することが望ましい。または2回以上に分けてバックコート層を塗布することもできる。

【0308】

本発明は、上記ハードコート層を形成した後ハードコート層の表面を表面処理を行い、該表面処理を行ったハードコート層表面に本発明に係る高屈折率層、低屈折率層を形成することが好ましい。

【0309】

表面処理は、洗浄法、アルカリ処理法、フレイムプラズマ処理法、高周波放電プラズマ法、電子ビーム法、イオンビーム法、スパッタリング法、酸処理、コロナ処理法、大気圧グロー放電プラズマ法等が挙げられ、好ましくはアルカリ処理法、コロナ処理法であり、特に好ましくはアルカリ処理法が有効である。

【0310】

本発明に係る反射防止フィルムの反射率は分光光度計により測定を行うことができる。その際、サンプルの測定側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行ってから、可視光領域（400 ~ 700 nm）の反射光を測定する。反射率は低いほど好ましいが、可視光領域の波長における平均値が1.5%以下であることが好ましく、最低反射率は0.8%以下であることが好ましい。また、可視光の波長領域において平坦な形状の反射スペクトルを有することが好ましい。

【0311】

また、反射防止処理を施した偏光板表面の反射色相は、反射防止膜の設計上可視光領域において短波長域や長波長域の反射率が高くなることから赤や青に色づくことが多いが、

10

20

30

40

50

反射光の色味は用途によって要望が異なり、FPDテレビ等の最表面に使用する場合にはニュートラルな色調が要望される。この場合、一般に好まれる反射色相範囲は、XYZ表色系(CIE1931表色系)上で $0.17 \leq x \leq 0.27$ 、 $0.07 \leq y \leq 0.17$ である。

【0312】

高屈折率層と低屈折率層の膜厚は、各々の層の屈折率より反射率、反射光の色味を考慮して常法に従って計算で求められる。

【0313】

(偏光板)

本発明の製造方法によって得られたフィルムは、偏光板に適用することができる。偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明の反射防止フィルムの裏面側をアルカリ鹼化処理し、処理した反射防止フィルムを、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜(PVA又は変性PVA)の少なくとも一方の面に、完全鹼化型アルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。偏光膜は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の厚みの偏光膜が好ましく用いられる。

もう一方の面にも該反射防止フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。本発明の反射防止フィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは面内リターデーション R_o が 590 nm で、 $20 \sim 200 \text{ nm}$ 、 R_t が $100 \sim 400 \text{ nm}$ の位相差を有していることが好ましい。これらは例えば、特開2002-71957、特願2002-155395記載の方法で作成することが出来る。

或いは更にディスコチック液晶等の液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有している光学補償フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムを用いることが好ましい。例えば、特開2003-98348記載の方法で光学異方性層を形成することが出来る。本発明の反射防止フィルムと組み合わせて使用することによって、平面性に優れ、安定した視野角拡大効果を有する偏光板を得ることが出来る。

【0314】

裏面側に用いられる偏光板保護フィルムとしては、市販の透明支持体として、KC8UX2MW、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5(コニカミノルタオプト(株)製)等が好ましく用いられる。

【0315】

偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。偏光膜は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。該偏光膜の面上に、本発明の反射防止フィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

例えば、特開2004-20633、特開2004-20629、特開2004-184574、特開2003-268127、特開2003-248123、特開2000-121829記載の偏光膜が好ましく用いられる。偏光膜の膜厚は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0316】

従来の反射防止フィルムを使用した偏光板は平面性に劣り、反射像を見ると細かい波打ち状のむらが認められ、 60 、 $90\% \text{ RH}$ の条件での耐久性試験により、波打ち状のむらが増大したが、これに対して本発明の反射防止フィルムを用いた偏光板は、平面性に優れていた。また、 60 、 $90\% \text{ RH}$ の条件での耐久性試験によっても波打ち状のむらが増加することはなく、裏面側に光学補償フィルムを有する偏光板であっても、耐久性試験後に視野角特性が変動することなく良好な視認性を提供することが出来た。

【0317】

(表示装置)

上記偏光板を表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた表示装置を作製することが出来る。本発明の反射防止フィルムは反射型、透過型、半透過型LCD或いはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型(PVA型、MVA型)、IPS型等の各種駆動方式のLCDで好ましく用いられる。また、本発明の反射防止フィルムは反射防止層の反射光の色むらが著しく少なく、また、平面性に優れ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、電子ペーパー等の各種表示装置にも好ましく用いられる。特に画面が30型以上の大画面の表示装置では、色むらや波打ちむらが少なく、長時間の鑑賞でも目が疲れにくいという効果があった。

10

【実施例】

【0318】

以下本発明を、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0319】

実施例1

ロール状フィルムの基材として、表1記載のセルロースエステルフィルムを下記に述べる方法で作製し、表1記載の第1の凹凸加工を施した後巻き取ってロール状フィルムの基材1~10を作製した。

20

このロール状フィルムの基材の、第1の凹凸加工した面の反対面にバックコート層を設け、更に第1の凹凸加工した面にハードコート層を巻き取らずに連続的に設け、次いで下記反射防止層をハードコート層の上に塗設した。表2記載の第2の凹凸加工を所定のタイミングで施し、巻き取ったフィルムはロール状のまま加熱処理を行い、ロール状フィルム(反射防止フィルム)1~21を得た。前記凹凸加工は熱したエンボスロールを押し当てて行った。以下にその工程を詳細に述べる。

《第1の凹凸加工を施したロール状フィルムの基材の作製》

ドープ液の調製

下記の材料を、順次密閉容器中に投入し、容器内温度を18 から85 まで昇温した後、温度を85 に保ったままで3時間攪拌を行って、セルロースエステルを完全に溶解した。酸化ケイ素微粒子は予め添加する溶媒と少量のセルロースエステルの溶液中に分散して添加した。このドープを濾紙(安積濾紙株式会社製、安積濾紙No.244)を使用して2回濾過し、ドープAを得た。

30

【0320】

(ドープ液Aの調製)

セルロースエステル(セルローストリアセテート; アセチル基置換度2.9)

100質量部

トリメチロールプロパントリベンゾエート 5.5質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4.5質量部

酸化ケイ素微粒子(アエロジルR972V(日本アエロジル株式会社製))

0.2質量部

メチレンクロライド 300質量部

エタノール 40質量部

40

上記のように調製したドープを、35 に保温した流延ダイを通して、ステンレス鋼製エンドレスベルトよりなる35 の支持体上に流延してウェブを形成し、支持体上で乾燥させ、ウェブの残留溶媒量が75質量%になるまで支持体上で乾燥させた後、剥離ロールによりウェブを支持体から剥離した。

【0321】

ついで、ウェブを上下に複数配置したロールによる搬送乾燥工程で70 の乾燥風にて

50

乾燥させ、続いてテンターでウェブ両端部を把持した後、130 で幅方向に延伸前の1.1倍となるように延伸した。テンターでの延伸の後、ウェブを上下に複数配置したロールによる搬送乾燥工程で120 の乾燥風にて乾燥させ、残留溶媒量0.1質量%まで乾燥させた後、巻き取りの前に幅手両端部をスリット加工して、1.4m幅とした。

ここに270 に加熱したエンボスロールを押し当てて、両端部に表1記載の所定の高さ及び幅の第一の凹凸加工を施し巻き取って、膜厚80 μ m、長さ2000m、屈折率1.49のロール状のセルロースエステルフィルムを作製しロール状フィルムの基材No1とした。

ステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出される剥離直後のウェブ搬送方向の延伸倍率は1.1倍とした。同様にして、表1記載のロール状フィルムの基材2~10を作成した。膜厚は、ステンレスベルトに流延するドープ量により調整した。

【0322】

【表1】

ロール状フィルム基材			第1凹凸加工 高さ(μ m)	第1凹凸加工 幅(mm)	巻き取り長さ (m)
No	膜厚(μ m)	幅(m)			
1	80	1.4	7	15	2000
2	80	1.4	12	15	2000
3	80	1.4	30	10	2000
4	80	1.4	なし	なし	2000
5	80	1.4	7	30	2000
6	40	1.4	なし	なし	3000
7	40	1.4	5	15	3000
8	40	1.4	8	15	3000
9	40	1.4	10	15	3000
10	40	1.4	20	15	3000

【0323】

《ハードコート層を塗布層として有するロール状フィルムの作製》

表1で作製したロール状フィルムの基材上の、第1の凹凸加工を施した面の反対面に、下記バックコート層組成物をウェット膜厚10 μ mとなるように押し出しコーターで塗布し、85 にて乾燥し、バックコート層を設けた。

【0324】

バックコート層組成物

アセトン	5.4 質量部
メチルエチルケトン	2.4 質量部
メタノール	2.2 質量部
ジアセチルセルロース	0.6 質量部
超微粒子シリカ2%アセトン分散液 (日本アエロジル(株)製アエロジル200V)	0.2 質量部

更に、下記のハードコート層用塗布液1を孔径0.4 μ mのポリプロピレン製フィルター

で濾過してハードコート層塗布液 1 を調製し、これを、マイクログラビアコーターを用いて第 1 の凹凸加工した面に、90 で乾燥の後、紫外線ランプを用い照射部の照度が 100 mW/cm^2 で、照射量を 0.1 J/cm^2 として塗布層を硬化させ、表 2 記載の所定膜厚のハードコート層を形成した。

【0325】

(ハードコート層塗布液 1)

下記材料を攪拌、混合しハードコート層塗布液 1 とした。

【0326】

アクリルモノマー；KAYARAD DPHA (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬製) 225 質量部 10

イルガキュア 184 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 20 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 110 質量部

酢酸エチル 110 質量部

《反射防止フィルムの作製》

上記作製した各々のハードコートフィルム上に、下記のように高屈折率層、次いで、低屈折率層の順に反射防止層を塗設し、反射防止フィルムを作製した。

【0327】

(反射防止層の作製：高屈折率層) 20

ハードコート層上に、下記高屈折率層塗布組成物 1 を押し出しコーターで塗布し、80 で 1 分間乾燥させ、次いで紫外線を 0.1 J/cm^2 照射して硬化させ、更に 100 で 1 分間熱硬化させ、厚さが 78 nm となるように高屈折率層 1 を設けた。この高屈折率層の屈折率は 1.62 であった。

【0328】

高屈折率層塗布組成物 1

金属酸化物微粒子のイソプロピルアルコール溶液

(固形分 20%、ITO 粒子、平均粒径 80 nm) 55 質量部

金属化合物：Ti(OBu)₄ (テトラ-n-ブトキシチタン) 1.3 質量部 30

電離放射線硬化型樹脂：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3.2 質量部

光重合開始剤：イルガキュア 184 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 0.8 質量部

直鎖ジメチルシリコーン EOP ブロックコポリマー (FZ-2207、日本ユニカー(株)製) の 10% プロピレングリコールモノメチルエーテル液

1.5 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 120 質量部

イソプロピルアルコール 240 質量部

メチルエチルケトン 40 質量部 40

(反射防止層の作製：低屈折率層)

前記各々の高屈折率層上に、下記の低屈折率層塗布組成物 1 を押し出しコーターで乾燥後の厚さが 95 nm となるように塗布し、100 で 1 分間乾燥させた後、紫外線を 0.1 J/cm^2 照射して硬化させ、更に 110 で 6 分間熱硬化させた後、巻き取った。

【0329】

(低屈折率層塗布組成物 1 の調製)

テトラエトキシシラン加水分解物 A の調製

テトラエトキシシラン 289 g とエタノール 553 g を混和し、これに 0.15% 酢酸水溶液 157 g を添加し、25 のウォーターバス中で 30 時間攪拌することで加水分解 50

物 A を調製した。

【0330】

(d) テトラエトキシシラン加水分解物 A 110 質量部
 (e) 中空シリカ系微粒子 (下記 P - 2) 30 質量部
 KBM503 (シランカップリング剤、信越化学 (株) 製)
 4 質量部

(f) 直鎖ジメチルシリコーンEOブロックコポリマー (FZ - 2207、日本ユニカ
 - (株) 製) の 10% プロピレングリコールモノメチルエーテル液
 3 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 400 質量部
 イソプロピルアルコール 400 質量部

10

中空シリカ系微粒子 P - 2 の調製

平均粒径 5 nm、SiO₂ 濃度 20 質量% のシリカゾル 100 g と純水 1900 g の混
 合物を 80 に加温した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に SiO₂ とし
 て 0.98 質量% のケイ酸ナトリウム水溶液 9000 g と Al₂O₃ として 1.02 質量
 % のアルミン酸ナトリウム水溶液 9000 g とを同時に添加した。その間、反応液の温度
 を 80 に保持した。反応液の pH は添加直後、12.5 に上昇し、その後、ほとんど変
 化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度
 20 質量% の SiO₂・Al₂O₃ 核粒子分散液を調製した。(工程 (a))

この核粒子分散液 500 g に純水 1700 g を加えて 98 に加温し、この温度を保持
 しなが、ケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られたケイ酸
 液 (SiO₂ 濃度 3.5 質量%) 3000 g を添加して第 1 シリカ被覆層を形成した核粒
 子の分散液を得た。(工程 (b))

20

次いで、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 13 質量% になった第 1 シリカ被覆層を形成
 した核粒子分散液 500 g に純水 1125 g を加え、さらに濃塩酸 (35.5%) を滴下
 して pH 1.0 とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH 3 の塩酸水溶液 10 L
 と純水 5 L を加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第 1 シリカ被覆
 層を形成した核粒子の構成成分の一部を除去した SiO₂・Al₂O₃ 多孔質粒子の分散
 液を調製した (工程 (c))。上記多孔質粒子分散液 1500 g と、純水 500 g、エタ
 ノール 1,750 g 及び 28% アンモニア水 626 g との混合液を 35 に加温した後、
 エチルシリケート (SiO₂ 28 質量%) 104 g を添加し、第 1 シリカ被覆層を形成し
 た多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第 2 シリカ被覆層
 を形成した。次いで、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度 20 質
 量% の中空シリカ系微粒子 (P - 2) の分散液を調製した。

30

【0331】

この中空シリカ系微粒子の第 1 シリカ被覆層の厚さは 3 nm、平均粒径は 47 nm、M
 O_x/SiO₂ (モル比) は 0.0017、屈折率は 1.28 であった。ここで、平均粒
 径は動的光散乱法により測定した。

(加熱処理工程)

このようにしてハードコート層及び反射防止層を設けた各々のロール状フィルム (反射防
 止フィルム) を、室温 (25) ~ 75 までの昇温を 1 / 時間の昇温速度で約 2 日間
 行い、その後 75 に保ち 6 日間静置し、更に 2 / 時間の降温速度で約 1 日間かけて室
 温に戻した。ロール状フィルム (反射防止フィルム) 1 ~ 17 を作製した。なお、この低屈
 折率層の屈折率は 1.37 であった。

40

【0332】

なお、各々のロール状フィルムには加熱処理工程の前に、表 2 記載の第 2 凹凸加工を施
 した。

【0333】

《評価方法》

反射防止層を構成する各層の屈折率は下記方法で測定した。

50

【 0 3 3 4 】

(屈折率)

各屈折率層の屈折率は、各層を単独で下記にて作製したハードコート層上に塗設したサンプルについて、分光光度計の分光反射率の測定結果から求めた。分光光度計はU - 4 0 0 0 型 (日立製作所製) を用いて、サンプルの測定側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーで光吸収処理を行って裏面での光の反射を防止して、5 度正反射の条件にて可視光領域 (4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m) の反射率の測定を行った。

【 0 3 3 5 】

(金属酸化物微粒子の粒径)

使用する金属酸化物微粒子の粒径は電子顕微鏡観察 (S E M) にて各々 1 0 0 個の微粒子を観察し、各微粒子に外接する円の直径を粒子径としてその平均値を粒径とした。

10

【 0 3 3 6 】

作製したロール状フィルム (反射防止フィルム) 試料については、下記方法により評価した。評価の結果を表 2 に示す。

【 0 3 3 7 】

(反射率)

分光光度計 (U - 4 0 0 0 、日立製作所製) を用いて、3 8 0 ~ 7 8 0 n m の波長領域において、入射角 5 ° における分光反射率を測定した。反射防止性能は広い波長領域において反射率が小さいほど良好であるため、測定結果から 4 5 0 ~ 6 5 0 n m における最低反射率を求めた。測定は、観察側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、反射率の測定を行った。

20

【 0 3 3 8 】

その結果、反射防止フィルム 1 ~ 2 1 の反射率はいずれも 0 . 4 % であった。

【 0 3 3 9 】

(鉛筆硬度)

J I S K 5 6 0 0 に従い、試料を既知の硬さの鉛筆を鉛筆硬度試験器 (H A - 3 0 1 、クレメンズ型引掻硬度試験器、テスター産業 (株)) にて 1 K g の荷重にて引掻き、目視にて傷の発生有無を評価する。5 回の引掻きで 3 H の鉛筆で傷が 2 回以上入り、2 H の鉛筆で傷が 1 回以下入った場合は 2 H とする。5 回の引掻きで 4 H の鉛筆で傷が 2 回以上入り、3 H の鉛筆で傷が 1 回以下入った場合は 3 H とする。同様にして、鉛筆硬度を確認した。

30

(カールの評価)

ロール状フィルム (反射防止フィルム) から 5 m m x 5 c m の試料を切り出し、温度 2 3 、 5 5 % R H の恒温恒湿室にて 2 4 時間放置した後、平板上に置き、曲率スケールを用いて、試料と合致するカーブを有する曲率半径を求め、カールの大きさと取り扱い易さを下記のようにランク評価した。なお曲率半径とは、1 / 試料と合致するカーブを有する円の半径 (1 / m) をいうものとする。

: 0 ~ 5 未満

: 5 ~ 1 0 未満

: 1 0 ~ 3 0 未満

x : 3 0 以上

40

ここで、
、
は取り扱い易さが実用可であるが、
以下は取り扱いが極めて困難になる。

【 0 3 4 0 】

(巻きの変形)

5 : 巻きの変形がまったくない

4 : 巻きの変形が殆どない

3 : 巻きの変形がやや変形している

2 : 巻きの変形がはっきり分かる

50

1 : 巻きに大きな変形が見られる
実用上、評価基準 4 以上が使用出来るレベルである。

【 0 3 4 1 】

(ゆず肌故障)

各試料の表面を目視にて観察し、ゆず肌状の微少な凹凸の有無を評価した。

【 0 3 4 2 】

○ : ゆず肌故障の発生がない

△ : ややゆず肌故障の発生が見られる

× : ゆず肌故障の発生が多い

10

《 反射色むら評価 》

作製した反射防止フィルムの反射光の色むらを 1 m²について目視により下記のようにランク評価した。

A : 反射光の色調変化が認められない

B : ごく一部に反射光の色調変化が認められる。(面積の 10 % 未満)

C : 部分的に反射光の色調変化が認められる(面積の 10 % 以上 30 % 未満)

D : 全体的に反射光の色調変化が認められる。

【 0 3 4 3 】

【表 2】

No	ロール状フィルム(反射防止フィルム)	第2凹凸加工のタイミング		ハードコート層膜厚(μ m)	第2凹凸加工高さ(μ m)	第2凹凸加工幅(mm)	カール	巻きの変形	1 ゆず肌故障	色ムラ	鉛筆硬度	備考
		ハードコート層の塗布後で高屈折率層の塗布前	低屈折率層塗布後									
1	1	-	-	7	なし	なし	X	2	X	D	3H	比較
2	1	-	○	7	7	15	○	5	○	A	3H	本発明
3	1	○	-	7	15	15	⊙	5	○	B	3H	本発明
4	1	-	○	7	15	15	⊙	5	○	A	3H	本発明
5	2	-	○	7	20	15	⊙	5	○	A	3H	本発明
6	3	-	-	7	なし	なし	X	2	X	D	3H	比較
7	4	-	○	7	31	15	X	1	X	D	3H	比較
8	2	-	○	7	11	15	○	5	○	A	3H	本発明
9	2	-	○	10	なし	なし	X	1	X	D	4H	比較
10	2	-	○	10	15	15	⊙	5	○	A	4H	本発明
11	2	-	○	20	30	15	⊙	5	○	A	5H	本発明
12	4	-	○	20	30	15	X	1	X	D	5H	比較
13	5	-	○	10	15	15	⊙	5	○	A	4H	本発明
14	6	-	○	7	10	15	X	1	X	D	3H	比較
15	7	-	○	7	10	10	⊙	5	○	A	3H	本発明
16	8	○	-	7	10	10	⊙	5	○	B	3H	本発明
17	8	-	○	7	10	10	⊙	5	○	A	3H	本発明
18	8	-	○	7	15, 10	10	⊙	5	○	A	4H	本発明
19	8	-	-	7	なし	なし	X	2	X	D	3H	比較
20	9	-	○	10	15	15	⊙	5	○	A	4H	本発明
21	10	-	-	10	なし	なし	X	1	X	D	4H	比較

【0344】

なお、No 18は、巻のはじめ1000mは第2の凹凸加工高さを15 μ mとし、残りの高さを10 μ mとした。

【0345】

上表より本発明に係るロール状フィルム(反射防止フィルム)No. 2~5、10、11、13、14、15~18、20は、カール、巻きの変形、ゆず肌故障、色ムラの発生がなく良好なことが分かる。特に、No. 18のように凹凸加工部の高さを巻き芯側ほど厚くした試料は、特に上記特性が良好になることが分かった。

10

20

30

40

50

【 0 3 4 6 】

また、加熱処理の昇温、降温速度を 10 ~ 30 /日の範囲にして行った試料は、ゆず肌故障、色むらが改善されることが分かった。

【 0 3 4 7 】

実施例 2

実施例 1 で作製した試料と同様のロールで製造日を換えたロットを実施例 1 と同様の熱処理を行い同様の評価を行ったところ、本発明の試料は殆どロット間バラツキに差がないことが確認された。

【 0 3 4 8 】

実施例 3

本発明によって得られた反射防止フィルムを偏光板保護フィルムの最外に位置するフィルムとして 17 インチと 40 インチの液晶セルに使用したところ、色むらの程度に人の官能的な差はなく、均一性の高い光学フィルムが得られることがわかった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 3 4 9 】

【 図 1 】 本発明に係る凹凸加工部の概略図である。

【 符号の説明 】

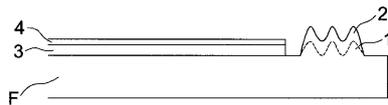
【 0 3 5 0 】

- F ロール状フィルムの基材
- 1 第 1 の凹凸加工部
- 2 第 2 の凹凸加工部
- 3 ハードコート層
- 4 反射防止層

10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-175522(JP,A)
特開2003-176068(JP,A)
特開2004-347928(JP,A)
特開2001-091705(JP,A)
特開2003-167314(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 59/00 - 59/18
B29C 47/00 - 47/96
G02B 5/30
G02F 1/1335