

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 1/11 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810134153.X

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101320101A

[22] 申请日 2003.6.23

[21] 申请号 200810134153.X

分案原申请号 03814777.7

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 24 [33] JP [31] 2002 - 183070

[32] 2002. 9. 13 [33] JP [31] 2002 - 268783

[32] 2003. 1. 21 [33] JP [31] 2003 - 012625

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 福田谦一 松藤明博

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 黄睿王英

权利要求书 1 页 说明书 49 页

[54] 发明名称

塑料膜和图象显示单元

[57] 摘要

一种塑料膜，由一个透明塑料基板、一个底层和一个功能层顺序组成，其中所述基板的折射率  $n_s$  和所述功能层的折射率  $n_H$  满足下面的公式(1)：  $0.03 \leq |n_s - n_H| / (n_s + n_H) \leq 0.05$  并且垂直入射到该膜的一个表面的波长在 540nm 到 550nm 内的光，在该功能层和该基板间的界面处的平均反射率为 0.02% 或者更小。

1、一种塑料膜，包含一个透明塑料基板和 k 层底层，所述透明塑料基板的折射率为  $n_s$ ，所述底层的折射率为  $n_{pi}$  且层叠在所述基板的至少一侧，其中满足下面两点要求 (c) 和 (d)：

(c)  $n_s \geq 1.56$  或者  $n_s \leq 1.50$ ；

(d)  $|n_{P(i-1)} - n_{Pi}| \leq 0.03$

其中 i 是一个从 1 到 k 的整数；而 k 是大于或者等于 1 的整数，并且代表所层叠的所述底层的总数；

假设当  $i-1=0$  时， $n_{P0}=n_s$  以及  $|n_s - n_{P1}| \leq 0.03$ 。

2、一种图象显示单元，包含如权利要求 1 所述的膜。

## 塑料膜和图象显示单元

本申请是 2004 年 12 月 24 日提交的、题为“塑料膜和图象显示单元”、申请号为“03814777.7”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

本发明涉及不会出现干涉斑 (interference spot) 并且改善了可视性 (visibility) 的塑料膜。更具体地，涉及一种即使在三波长荧光灯下也几乎不会出现任何干涉斑的硬涂膜，一种具有压敏粘接剂层的塑料膜，一种具有底层的塑料膜，该底层是上述塑料膜的中间产物，以及一种其上层叠有一个功能层的功能塑料膜。

本发明进一步涉及一种具有根据本发明所述的塑料膜的图象显示单元。

### 背景技术

近年来，对于透明塑料基板的需求日益增长，即以透明塑料基板来作为硬涂膜和抗反射膜的基板，将其粘合到塑料制品、LCD 等的表面显示器、便携式电话和移动游戏机的指示屏和触摸面板上，以获得耐摩擦牢度，或者将其粘合到玻璃制品和由玻璃制成的显示器表面 (CRT、PDP 等)，从而实现抗散射、抗反射和防污的效果。

其中，对于聚酯树脂类薄膜需求的增长令人吃惊，特别是双轴定向聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜，由于其具有优良的机械性能、抗燃性、耐化学性等而用作上述功能膜的基板膜。

当使用这些透明塑料基板来形成功能塑料膜时，一般的做法是在一块基板上直接形成由有机化合物树脂制成、厚度约为几  $\mu\text{m}$  到约

50 $\mu\text{m}$  的功能层（例如硬涂层），或者其间经由薄膜状的高度压敏粘接剂层来形成。PET 膜的折射率（在正面方向上）约为 1.65，而由例如丙烯酸类树脂等的有机化合物制成的硬涂层的折射率一般为 1.53 左右，在 1.50 到 1.56 的范围内，因此硬涂层和 PET 膜的折射率相差大于或等于 0.10。结果，出现了以下问题：(1) 界面处产生高反射；(2) 由于界面上的反射和表面上反射之间的干涉，出现干涉斑；以及(3) 由于在 PET 背面的反射产生的干涉，出现干涉斑。这(1)、(2) 和(3) 三个问题会使得诸如图象显示单元这样的制品的可视性变坏，或者破坏其高品质感觉。

如果是在具有高比率明线光谱成分的三波长荧光灯之下，干涉斑就会特别明显。近来，三波长荧光灯已经在家庭普遍使用，因而干涉斑的问题就变得严重了。因此，具有 PET 膜来作为基板的功能塑料膜的使用受到了严格限制，否则，受到干涉斑问题影响的功能膜会同样被投放到市场中。在使用 PET 膜来作为所述基板的大尺寸平面电视领域，在大多数设置在所述 PET 膜上的抗反射膜中实际上都会观察到干涉斑。

干涉斑的出现是基板上所形成的大约几  $\mu\text{m}$  到大约 50 $\mu\text{m}$  厚的硬化层（一个硬涂层等）或者压敏粘接剂层的膜厚中的极微细的不平整所造成的。克服所述膜厚不平整这个问题的方法从根本上与例如合成树脂透镜的硬涂层的情况不同，后者通常采用的是例如浸渍法或者沉积法这样的成膜方法，几乎不会出现涂层不平整。塑料膜和功能塑料膜通常是以宽度大于或者等于 30cm，长度大于或者等于 10m 的辊筒膜（roll film）形式来生产的，因此使用现有的涂覆方法不可能克服随机出现的所述极微细涂层不平整的问题。

为了防止出现这些干涉斑，已经做出了各种努力，即把含有超精细的高折射率金属氧化物颗粒的离子化辐射硬化树脂涂布到诸如 PET 膜的高折射率膜上并将该树脂硬化，从而形成一层硬涂层，或者

把含有超精细的高折射率金属氧化物颗粒的硅氧烷类热固性树脂涂布到 PET 膜上并将该树脂硬化，从而形成一层硬涂层，以使硬涂层的折射率与 PET 膜的折射率接近。尽管这些方法对于减少干涉斑是有效的，但是它们会带来其它问题，例如降低了所述硬涂层的机械强度，增加了霾值，此外，带来一个趋势，即在所述表面形成两个或者多个抗反射层时高折射率层的折射率不足。

在这些情况下，已经有报告指出，在使用由 PET 制成的基板的硬涂膜中会出现干涉斑，并且在不产生严重副作用例如机械强度降低或者霾值增加的前提下，通过现有技术几乎不能消除这些干涉斑（例如，参见 Ikuhiro Kimura, Hansha-Boshi Maku no Tokusei to Saiteki Sekkei Maku Sakusei Gijutsu, Gijutsu Joho Kyokai, 2001, pp.166-171）。

接下来，将进一步描述这种情况。尽管有人提出方法改善所述机械强度（例如，参见 JP-A-7-151902），但霾值问题仍未解决。此外，在所提出的方法中，在所提出的方法中，很少有方法能够在所述机械强度方面有令人满意的改善。

有的报告还提出一些措施，即通过引入散射来解决干涉斑（例如，参见 JP-A-8-197670 和 JP-A-10-282312）。尽管这些方法作为解决干涉斑的措施是有效的，但是折射率仍然保持在较高的水平，并且出现了另外的霾值问题，这严重限制了它的实际应用。

此外，有报告指出，在硬涂层和 PET 膜之间提供一个缓冲层（3 到 50 $\mu\text{m}$ ）可以防止出现干涉条纹，该缓冲层的折射率在所述硬涂层和所述 PET 膜之间（例如，参见 JP-A-2000-347003）。然而，根据跟踪测试得到的结果，在上述条件下，在干涉斑方面仅仅取得很有限的效果。

上述出现在使用通常如 PET 膜这样的高折射率的基板和具有折射率大约为 1.53 的普通硬涂层的情形中干涉斑的问题，也会出现在使用通常是三乙酰纤维素(TAC)这样的低折射率基板和高折射率硬涂

层的组合情形中。例如，众所周知，具有高折射率硬涂层和层叠在基板上的低折射率抗反射层的抗反射硬涂膜，还有已经公开的抗反射硬涂膜，它是在 TAC 膜上形成一层高折射率硬涂层，并在其上进一步覆盖由二氧化硅制成的低折射率抗反射层（例如，参见 JP-A-7-287102）。有报告指出，甚至后一种组合情况也会出现干涉斑（例如，参见 JP-A-2001-318207(0004 段)），而且迄今为止还没有人提出有效的措施。

此外，对于在基板上覆盖一层压敏粘接剂层并且所述基板的折射率和所述压敏粘接剂层的折射率相差很大这种情形，也会出现类似的干涉斑。为了解决这个问题，有人提出，提升 PET 膜的平整度，从而减弱由于所述 PET 膜和所述压敏粘结层而出现的干涉斑（例如，参见 JP-A-2001-071439），但是该方法在所述干涉斑方面仅仅取得了很有限的效果。

此外，目前常常可以看到按照如下方法来制备基板膜自身，即为所述基板提供一个底层，它的折射率和所述基板的折射率相差很大，因而所述基板膜自身也遭受上述干涉斑的问题，这也妨碍了干涉斑和高折射率问题的解决。

## 发明内容

在上述情况下，本发明的一个目的是提供一种可以避免出现干涉斑的塑料膜，所述塑料膜具有形成在一块基板的一层例如硬涂层或者压敏粘接剂层的功能层。更具体地，本发明旨在提供一种具有减弱的干涉斑的硬涂膜、一种具有低霾值压敏粘接剂层的塑料膜，以及一种具有一个底层的塑料膜，该底层适宜作为功能塑料膜的所述基板。

本发明的另一个目的是提供一种功能塑料膜，所述功能塑料膜使用了上述塑料膜作为所述基板，并且具有所赋予的各种功能，特别是，一种具有低折射率的抗反射膜，以及提供一种具有这种塑料膜的图象

显示单元。

本发明人进行了广泛的研究，结果发现，通过优化透明塑料基板的物理特性，可以消除干涉斑，同时不会对性能产生任何严重的问题，例如机械强度降低或者霾值增加。

更具体地，他们已经发现，通过下面的方式可以实现上述目的。

1、一种塑料膜，在一个透明塑料基板的至少一个面上具有一个底层和一个功能层，它们以此顺序层叠，其特征在于：

所述透明塑料基板的折射率  $n_s$  和所述功能层的折射率  $n_h$  满足下面数值公式（1）：

$$0.03 \leq |n_s - n_h|; \text{ 以及}$$

垂直入射到所述膜表面的波长在 540nm 到 550nm 内的光，在该功能层和该基板间的界面处的平均反射率小于或者等于 0.02%。

2、如上面 1 所述的塑料膜，其特征在于上述平均反射率小于或者等于 0.01%。

3、如上面 1 所述的塑料膜，其特征在于上述平均反射率小于或者等于 0.005%。

4、一种塑料膜，在一个透明塑料基板的至少一个面上具有一个底层和一个功能层，它们以此顺序层叠，其特征在于：

所述透明塑料基板的折射率  $n_s$  和所述功能层的折射率  $n_h$  满足下面数值公式（1）：

$$0.03 \leq |n_s - n_h|; \text{ 并且}$$

该底层折射率为  $n_p$ 、膜厚为  $d_p$ ，它们满足下面数值公式（2）和数值公式（3）：

$$\sqrt{n_s \times n_h} - \frac{|n_s - n_h|}{4} \leq n_p \leq \sqrt{n_s \times n_h} + \frac{|n_s - n_h|}{4} \quad (2)$$

$$d_p = (2N-1) \times \lambda / (4n_p) \quad (3)$$

其中  $\lambda$  代表范围在 450nm 到 650nm 内的一个可见光波长；而 N

代表一个正整数。

5、如上面 4 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层具有满足下面数值公式（7）的折射率  $n_p$ :

$$\sqrt{n_s \times n_h} - \frac{|n_s - n_h|}{8} \leq n_p \leq \sqrt{n_s \times n_h} + \frac{|n_s - n_h|}{8} \quad (7)$$

6、如上面 4 或者 5 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层具有满足下面公式的膜厚  $d_p$ :

$$d_p = \lambda / (4n_p)$$

其中  $\lambda$  表示在 450nm 到 650nm 范围内的一个可见光波长。

7、如上面 4 或者 5 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层具有满足下面公式的膜厚  $d_p$ :

$$d_p = \lambda / (4n_p)$$

其中  $\lambda$  表示在 500nm 到 600nm 范围内的一个可见光波长。

8、如上面 4 或者 5 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层具有满足下面公式的膜厚  $d_p$ :

$$d_p = \lambda / (4n_p)$$

其中  $\lambda$  表示在 530nm 到 580nm 范围内的一个可见光波长。

9、如上面 1 到 8 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述基板的折射率  $n_s$  和所述功能层的折射率  $n_h$  满足下面的公式:

$$0.06 \leq |n_s - n_h|.$$

10、如上面 1 到 8 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述基板的折射率  $n_s$  和所述功能层的折射率  $n_h$  满足下面的公式:

$$0.10 \leq |n_s - n_h|.$$

11、如上面 1 到 10 的任意一个所述的硬涂膜，其特征在于，所述功能层是硬涂层。

12、如上面 11 所述的硬涂膜，其特征在于，该硬涂层通过照射活化能量束（active energy beam）来硬化。

13、如上面 11 或者 12 所述的硬涂膜，其特征在于，所述硬涂层

的厚度大于或者等于  $20\mu\text{m}$  但不超过  $50\mu\text{m}$ 。

14、如上面 11 到 13 的任意一个所述的硬涂膜，其特征在于，在具有所述硬涂层的那侧的表面的铅笔硬度大于或者等于 3H。

15、如上面 11 到 13 的任意一个所述的硬涂膜，其特征在于，在具有所述硬涂层的那侧的表面的铅笔硬度大于或者等于 4H。

16、如上面 11 到 13 的任意一个所述的硬涂膜，其特征在于，在具有所述硬涂层的那侧的表面的铅笔硬度大于或者等于 5H。

17、如上面 1 到 10 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述功能层是压敏粘接剂层。

18、如上面 1 到 17 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，在一个面上具有作为功能层的硬涂层，另一个面上具有作为功能层的压敏粘接剂层。

19、如上面 18 所述的塑料膜，其特征在于，所述硬涂层一侧的所述底层和所述压敏粘接剂层一侧的所述底层是由相同的组分构成。

20、如上面 18 所述的塑料膜，其特征在于，所述硬涂层一侧的所述底层和所述压敏粘接剂层一侧的所述底层是由相同的组分构成，并且具有相同的膜厚。

21、如上面 1 到 16 或者 18 到 20 中的任意一个所述的硬涂膜，其特征在于，该硬涂层是通过连续涂布法在辊压连续基板膜上形成的。

22、一种具有底层的塑料膜，它具有层叠于折射率为  $n_s$  的透明塑料基板的至少一个面上的底层，其特征在于，满足下面两点要求：

(a)  $n_s \geq 1.56$  或者  $n_s \leq 1.50$ ；以及

(b) 当在该底层上形成折射率与所述透明塑料基板的折射率相差大于或者等于 0.03 的硬涂层，垂直入射到该膜表面的波长为 540 到 550nm 的光在该硬涂层和所述基板间的界面处的平均反射率小于或者等于 0.02%。

23、一种具有底层的塑料膜，它具有层叠在折射率为  $n_s$  的一个透明塑料基板的至少一个面上的折射率为  $n_{p_i}$  的  $k$  层底层，其特征在于，满足下面两点要求：

(c)  $n_s \geq 1.56$  或者  $n_s \leq 1.50$ ；以及

(d)  $|n_{p(i-1)} - n_{p_i}| \leq 0.03$

其中  $i$  是从 1 到  $k$  的整数；而  $k$  是大于或者等于 1 的整数，它代表所叠置的底层的总数；

假设当  $i-1=0$  时，那么  $n_{p_0}=n_s$ ，即  $|n_s - n_{p_1}| \leq 0.03$ 。

24、如上面 1 到 23 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述基板的折射率  $n_s$  是大于或者等于 1.56 并且小于 1.90。

25、如上面 24 所述的塑料膜，其特征在于，所述基板是聚酯膜。

26、如上面 25 所述的塑料膜，其特征在于，所述基板是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜。

27、如上面 24 所述的塑料膜，其特征在于，所述基板是聚碳酸酯膜。

28、如上面 26 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层的折射率和膜厚满足下面两点要求：

(e) 所述折射率为 1.58 或者更大，但不超过 1.60。

(f) 所述膜厚为 74nm 或者更厚，但不超过 98nm，或者是 222nm 或更厚，但不超过 294nm。

29、如上面 1 到 23 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述基板的折射率  $n_s$  小于或者等于 1.50。

30、如上面 29 所述的塑料膜，其特征在于，所述基板是纤维素脂膜。

31、如上面 29 所述的塑料膜，其特征在于，所述基板是三乙酰纤维素（TAC）膜。

32、如上面 31 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层的折射率

和膜厚满足下面两点要求：

(e) 所述折射率为大于或者等于 1.49，但不超过 1.51；以及

(f) 所述膜厚大于或者等于 78nm，但不超过 104nm，或者大于或者等于 235nm，但不超过 312nm。

33、如上面 1 到 32 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述底层包含金属氧化物的微细颗粒。

34、如上面 33 所述的塑料膜，其特征在于，所述底层包含一种导电性金属氧化物的微细颗粒。

35、如上面 34 所述的塑料膜，其特征在于，所述导电性金属氧化物的微细颗粒是 ATO(掺锑氧化锡)、PTO(掺磷氧化锡)或者 ITO(掺锡氧化铟)的微细颗粒。

36、如上面 1 到 35 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述底层是压敏粘接内涂层。

37、如上面 1 到 36 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，至少在所述基板的一个面上形成多个底层，并且这些底层的总厚度为 1μm 或者更小。

38、如上面 1 到 37 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，霾值小于或者等于 2%。

39、如上面 1 到 37 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，霾值小于或者等于 1%。

40、如上面 1 到 39 的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，所述底层是通过所述连续涂布法在所述辊压连续基板膜上形成的。

41、如上面 21 或者 40 所述的塑料膜，其特征在于，该辊压膜的长度大于或者等于 10m。

42、如上面 21 或者 40 所述的塑料膜，其特征在于，该辊压膜的长度大于或者等于 100m。

43、如上面 21 或者 40 所述的塑料膜，其特征在于，该辊压膜的

长度大于或者等于 500m。

44、如上面 21 或者 41 到 43 中的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，该辊压膜的宽度大于或者等于 30cm。

45、如上面 21 或者 41 到 43 中的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，该辊压膜的宽度大于或者等于 60cm。

46、如上面 21 或者 41 到 43 中的任意一个所述的塑料膜，其特征在于，该辊压膜的宽度大于或者等于 1m。

47、一种功能塑料膜，其特征在于，如上面 1 到 46 的任意一个所述的塑料膜除了一个硬涂层和一个压敏粘接剂层外还包括一个功能层。

48、一种抗反射膜，其特征在于，如上面 47 所述的功能塑料膜具有一个抗反射层来作为上面 47 所述的功能层。

49、如上面 48 所述的抗反射膜，其特征在于，该抗反射层的表面反射率为 3% 或者更小。

50、如上面 48 所述的抗反射膜，其特征在于，该抗反射层的表面反射率为 1.5% 或者更小。

51、一种图象显示单元，其特征在于，具有如上面 1 到 50 中任意一个所述的功能塑料膜。

52、如上面 51 所述的图象显示单元，其特征在于，该塑料膜的压敏粘接剂的折射率与所述图象显示单元的所述压敏粘接剂层那一面所采用的材料的折射率之差（绝对值）为 0.03 或者更小。

53、如上面 51 所述的图象显示单元，其特征在于，该塑料膜的压敏粘接剂的折射率与所述图象显示单元的所述压敏粘接剂层那一面所采用的材料的折射率之差（绝对值）为 0.02 或者更小。

54、如上面 51 所述的图象显示单元，其特征在于，该塑料膜的压敏粘接剂的折射率与所述图象显示单元的所述压敏粘接剂层那一面所采用的材料的折射率之差（绝对值）为 0.01 或者更小。

## 发明详述

下面更加详细地介绍本发明。

现在从细节上更具体地对本发明进行描述。

根据本发明的塑料膜可以避免出现干涉斑，在含有特别是在可见光范围内的特定波长的明线光谱成分的光源（例如，荧光灯）下，经常可以观察到这种干涉斑。更具体而言，根据本发明的塑料膜包括一种具有硬涂层的硬涂膜，一种具有压敏粘接剂层的塑料膜，一种具有底层的塑料膜，该底层是上述塑料膜的中间产物，以及一种具有功能层的功能塑料膜。此外，根据本发明所述的塑料膜的范畴也包括可以避免出现干涉斑、且具有抗反射层的抗反射膜。

本发明中所讨论的干涉斑会在例如以下情形中出现，即在由 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）代表的具有高折射率的基板膜上形成折射率与该基板的折射率相差很大的涂层，例如硬涂层或者压敏粘接剂层的情形。在这种情况下，在所述涂层和所述基板间的界面处反射率增大，并且因而，由于在所述界面上的反射和所述膜表面上的反射引起干涉，就会出现干涉斑。形成在所述基板上的涂层例如硬涂层或者所述基板的膜厚的极细微的不平整都会影响所述干涉，而所述干涉引起条纹或者斑点的出现。尽管在一些公开的专利或者文献中把这种现象称为干涉条纹或者牛顿环，但即使以同样的机理发生干涉，也不一定能观察到这种条纹或者环。在形成特别薄的涂层（几  $\mu\text{m}$  厚或更薄）的情形中，有时可以观察到干涉斑。在这种情况下，这里将这种现象称为干涉斑。

在由 TAC（三乙酰纤维素）代表的具有低折射率的基膜和例如具有高折射率的硬涂层结合使用的情形中，也可以明显地观察到这里讨论的干涉斑。

如 JP-A-7-15902 所指出的，当形成在所述基板上的涂层的折射率

与所述基板的折射率的差值（绝对值）为 0.03 或者更大时，就会产生这样的干涉斑。

因此，如本发明以下要讨论的一样，避免出现干涉斑的效果突出地体现在硬涂层或者压敏粘接剂层的折射率和所述基板的折射率相差为 0.03 或者更大这种情况中。折射率相差为 0.06 或者更大时可以观察到更显著的效果，折射率相差为 0.10 或者更大时可以观察到更显著的效果。

众所周知，光可以发生干涉的距离，也即相干长度（可干涉的距离）近似地由光的波长和带宽（发射光谱宽度）确定，以下面公式表示（例如，参见 J.D.Rancourt, "OPTICAL THIN FILMS USER HANDBOOK" Optical Coating Laboratory, Inc.11(1996)）。

$$\text{相干长度 } L = \lambda^2 / \Delta\lambda \quad (\Delta\lambda: \text{带宽})$$

如上面公式所表示的，从包含狭窄带宽  $\Delta\lambda$  的光谱的光源发出的光，其相干长度长，因而在这种情况下经常可以观察到干涉斑。因而，可以理解，对于荧光灯，由于汞原子放电而发光，使得荧光灯包含带宽较窄的明线光谱，在这样得荧光灯下可以观察到干涉斑，特别是，在例如带宽窄的发射光谱成分的比例高的三波长荧光灯这样的光源下，干涉斑更为明显。

作为功能层而形成的硬涂层和所述基板之间的界面处的反射和所述硬涂层表面上的反射引起干涉，考虑到这个干涉的情况下，当所述硬涂层的膜厚小于所述相干长度时，更容易出现干涉。也就是说，可以理解，硬涂膜具有膜厚大约为  $5\mu\text{m}$  这样相对较薄的硬涂层时可以明显地观察到干涉斑。然而，对于三波长荧光灯，由汞原子引起的发光，使其包含一个带宽极窄（例如， $546.074\text{nm}$ ）的明线光谱，干涉斑就会如上所述变得突出，因而即使在使用的厚硬涂层的厚度约为  $50\mu\text{m}$  的情况下也会观察到干涉斑。

因此，为了消除干涉斑，提出将所述硬涂层的膜厚增大到  $20\mu\text{m}$

或者更大，以使所述干涉斑减弱，然后降低所述硬涂层和所述基板的反射率，以减少所述反射本身，从而完全地消除干涉斑。

为了完全解决干涉斑问题，要将所述功能层和所述基板间的界面处的反射率降低，以便减少（最好消除）来自所述界面处的反射，这样可以防止与来自所述功能层表面的反射引起的干涉。这个方法对于引起干涉斑的功能层是有效的，特别是对于通常不考虑所述折射率对所述反射率有影响的涂层（例如一个硬涂层或者一个压敏粘接剂层）的情况。也即，可以通过降低所述功能层和所述基板间的界面上的反射率来克服所述干涉斑的问题。

在根据本发明所述的塑料膜中，在一块透明塑料基板上形成一个底层，并且优化诸如折射率和反射率等的光学性能。因而，降低了所述界面处的反射率，从而避免出现干涉斑。

通过举例来具体地解释硬涂膜的情况，该硬涂膜具有一个底层 P 和一个硬涂层，并以此顺序层叠在一块透明塑料基板的至少一个面上。该塑料膜应该满足下面两条要求。

1) 所述透明塑料基板的所述折射率  $n_s$  和所述功能层的所述折射率  $n_h$  满足下面的数值公式 (1):

$$0.03 \leq |n_s - n_h| \quad (1)$$

2) 垂直入射到所述膜表面的波长为 540 到 550nm 内的光，在所述硬涂层和所述基板间的界面处的平均反射率小于或者等于 0.02%。

对于具有不是硬涂层的一个涂层的塑料膜（例如，具有压敏粘接剂层的塑料膜，其中将一个底层 Q 和一个压敏粘接剂层以此顺序层叠在一块透明塑料基板的至少一个面上），也需要满足上面的要求（关于与所述基板的折射率的差值的要求以及所述界面处的反射率的要求）。

上述硬涂层和基板间的界面处的所述反射率可以从所述硬涂层和所述基板的折射率来计算得出。在本发明中，一个底层位于所述界

面处。所述界面处的反射率用  $I_R/I_0$  来表示（其中  $I_0$  代表垂直入射到所述基板的光强度；而  $I_R$  代表所述基板和第一底层之间的界面处、所述第一底层和第二底层之间的界面处……第(n-1)底层和第 n 底层之间的界面处以及第 n 底层和所述硬涂层间的界面处的多次反射之和）。也即是说， $I_R$  指的是考虑到每个界面处的反射相位后的总值。所述界面处的反射率可以利用所述透明塑料基板和所述硬涂层的折射率以及所述塑料膜的膜厚和折射率来计算得出。每隔 1nm 计算所述反射率，然后将所得值求平均，这样可以确定波长在 540 到 550nm 内的平均反射率。

也可以测量出所述界面处的反射率。例如，通过在一块基板上形成折射率为 1.53 且干膜厚度为几  $\mu\text{m}$  的均匀的硬化层，并且测量在镜面反射光谱上观察到的振动（也称为条纹或者波纹）的幅度，由此可以估算所述反射率。在这种情况下如果膜厚不规则，在用于测量所述反射光谱的区域会产生相差，因此会带来估算误差。因此形成均匀的硬化层是很重要的。当用来测量所述反射光谱的所述光源的带宽更宽时，所述振幅也会变得更窄。但是，对于这种情况，通过在计算的时候考虑所述光源形状（分辨率），可以进行精确的估算。

所述压敏粘接剂层和所述基板间的界面处的反射率可以如下测量。在所述压敏粘接剂层的折射率与玻璃的折射率接近的情况下，例如可以使用一面覆盖有一个抗反射层的单侧抗反射玻璃板。具有一个压敏粘接剂层的透明塑料膜的背面经过抗反射处理，即用砂纸摩擦没有压敏粘接剂层的那一侧，然后漆上一个黑色标记。然后将该单侧抗反射玻璃板的所述抗反射层粘接到具有压敏粘接剂层的所述透明塑料膜上没有抗反射层的那一侧。因此，通过测量来自所述玻璃板具有所述抗反射层的那一侧的所述镜面反射光谱，可以确定所述反射率。本领域普遍采用的丙烯酸压敏粘结剂的应用符合这种情况。在这种情况下，随着所述低反射率玻璃板的反射率的降低，测量精度得到了提

高。这里优选采用具有一个抗反射层的低反射率玻璃板，它的平均镜面反射率为 0.50% 或者更小。

当所述压敏粘接剂层的折射率和玻璃的折射率相差很多时，使用折射率和所述压敏粘接剂层的折射率接近的透明基板来形成一个单侧抗反射板，然后如上所述测量所述反射率。由此可以确定所述反射率。

接下来，对根据本发明所述的塑料膜进行更详细地介绍。

本发明所要使用的基板最好是膜、薄片或者板形式的透明塑料膜基板。这里使用的术语“膜”不仅仅包括膜状的基板也包括薄片状和板状基板。

硬涂层和所述压敏粘接剂层的折射率一般在 1.53 左右。因此，本发明中优选采用具有高折射率（1.56 或者更大）的基板。在这种情况下，所述基板的折射率最好大于或者等于 1.56，但最好小于 1.90，大于或者等于 1.60 但小于 1.70 则更好。优选采用由高折射率的聚合物制成的塑料膜。所述具有高折射率的聚合物的例子包括聚碳酸酯、聚酯（例如，聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚-1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯、聚乙烯-1,2-二苯氧乙烷-4,4'-二羧酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯）、聚砜、多芳基化合物和聚苯乙烯（例如，间同立构聚苯乙烯）。其中，优选采用聚碳酸酯和聚对苯二甲酸乙二酯。

在使用折射率低于普通水平的低折射率硬涂层的情况下，也优选使用如上所述的高折射率基板。在这种情况下，与上述情形相比，所述折射率之差被扩大。

在折射率高于普通水平的高折射率硬涂层的情况下，可以采用具有低折射率（1.50 或更小）的基板。作为这种基板，优选采用由具有低折射率的聚合物制成的塑料膜。所述具有低折射率的聚合物的例子包括纤维素脂（纤维素乙酸酯（例如三乙酰纤维素，乙酸丁酸纤维素）、

三丁酸纤维素(cellulose tributyrate)、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、PP(聚丙烯)、FEP(四氟乙烯-六氟丙烯的聚合物)氟树脂膜，等等。其中，优选三乙酰纤维素。

透明基板中使用的术语“透明”指的是在可见光范围内具有的透光率大于或者等于80%，最好大于或等于86%。在使用具有一层用作粘着剂的压敏粘接剂层的塑料膜的情况下，在底层和压敏粘接剂层之间提供一个印刷层，这样透光率可能一定程度上低于80%。

从所述塑料膜的可视性的角度来看，所述塑料膜的霾值优选小于或者等于3.0%，更优选小于或者等于2.0%，特别优选小于或者等于1.0%。所述透明塑料基板自身的霾值优选为小于或者等于50%，更优选小于或者等于25%，特别优选小于或者等于10%。在认为线性发射光最重要并因此要求一个较低的霾值的情况下，优选小于或者等于3.0%，更优选小于或者等于2.0%，特别优选为0%。

尽管所述霾值的下限优选为0%，但是从测量等各方面来看，将其合理地设为0.01%。

在所述基板为膜的情况下，所述基板厚度优选从20到300 $\mu\text{m}$ ，更优选从80到200 $\mu\text{m}$ 。如果所述基膜太薄，膜强度会变差。另一方面，如果所述基膜太厚，硬度就会过度增加。在所述基板是薄片的情况下，所述基板厚度可以处于不破坏透明度的水平。也即，可以采用从300 $\mu\text{m}$ 到几个mm厚的基板。

在所述基板厚度小于或者等于1mm的情况下，特别是小于或者等于300 $\mu\text{m}$ 的情况下，在包含可见光范围内的明线成分的光源例如三波长荧光灯的照射下，由于所述基板的正面和背面的反射引起干涉，有时可以观察到干涉斑。在本发明中，通过在基板的两个面上形成底层可以减少所述基板的正面和背面的这些干涉斑。合成树脂透镜一般厚度较大，因而不会因为所述正面和背面的反射而产生干涉斑。这是合成树脂透镜和膜之间的根本的差别。

在本发明中，如上所述，在例如硬涂层或者压敏粘接剂层的所述功能层与所述基板间的界面处形成一个抗反射底层（底层 P 和底层 Q）。因而，所述界面处的反射率大大降低，从而几乎消除了干涉斑。

在根据本发明所述的硬涂膜中，当所述基板的所述折射率  $n_s$  和所述硬涂层的所述折射率  $n_h$  相差大于或者等于 0.03 并因此出现干涉斑的时候，所述底层 P 的效果就表现出来。当所述折射率相差大于或者等于 0.06 时可以观察到明显的效果，所述折射率相差大于或者等于 0.10 时可以观察到更明显的效果。

当所述底层 P 的所述折射率  $n_p$  满足下面的数值公式（2）并且所述膜厚  $d_p$  调整到一个特定的水平（数值公式（3））时，在所述硬涂层和所述基板间的界面处的反射率大幅降低，因而可以避免出现干涉斑。

$$\sqrt{n_s \times n_h} - \frac{|n_s - n_h|}{4} \leq n_p \leq \sqrt{n_s \times n_h} + \frac{|n_s - n_h|}{4} \quad (2)$$

为了进一步降低所述硬涂层和所述基板间的界面处的反射率，所述折射率  $n_p$  最好满足下面的数值公式（7）

$$\sqrt{n_s \times n_h} - \frac{|n_s - n_h|}{8} \leq n_p \leq \sqrt{n_s \times n_h} + \frac{|n_s - n_h|}{8} \quad (7)$$

尤其优选所述折射率  $n_p$  满足下面的数值公式（9），这是由于，结合所述底层的膜厚  $d_p$  的控制，理论上可以把所述关于特定波长的线谱的反射率置于零。

$$n_p = \sqrt{n_s \times n_A} \quad (9)$$

所述底层 P 的所述膜厚  $d_p$  应该满足下面的数值公式（3）

$$\text{数值公式 (3): } d_p = (2N-1) \times \lambda / (4n_p)$$

其中  $\lambda$  表示从 450nm 到 650nm 范围内的一个可见光波长；而 N 表示一个正整数。

下面对这些数值公式进行概略的说明。所述数值公式（9）和所述数值公式（3）通常在光学课本中都有（例如，参见 J.D.Rancourt, “OPTICAL THIN FILMS USER HANDBOOK”, Optical

Coating Laboratory, Inc.9(1996))。当所述折射率  $n_p$  和所述膜厚  $d_p$  满足这两个公式时，理论上所述反射率为零。即使这些因子和所述数值公式 (9) 和 (3) 有一定程度的偏差，所述反射率也变得极低，因而实际上几乎没有任何明显的干涉斑。本发明给出了该偏差的容限标准。更具体地说，所述数值公式 (2) 和所述数值公式 (7) 扩展了所述数值公式 (9) 的范围，并由此规定了一个容限余量。

在折射率为 1.65 的 PET 膜上覆盖一个底层 P 和一个折射率为 1.53 的硬涂层的情况下，调整所述数值公式 (7)，以给出一个容限余量，该容限余量等于不会出现干涉斑的所述界面处的反射率，也即  $|n_s - n_h| = 0.03$ 。

在上述条件下，优选所述底层的膜厚  $d_p$  较薄，因为其越薄就能达到越好的抗反射效果。从机械强度的角度来看，较小的  $d_p$  也是有利的。由于这两个原因，优选  $N \leq 2$  ( $d_p = \lambda / (4n_p)$  或者  $d_p = 3\lambda / (4n_p)$ )，更优选为  $N = 1$  ( $d_p = \lambda / (4n_p)$ )。

考虑到人的视觉对绿色（视觉峰值为 550nm：JIS-R-3106）敏感以及三波长荧光灯的明线成分以 545nm 为中心这些情况，最好使  $\lambda$  值落在从 500nm 到 600nm 的范围内，530nm 到 580nm 更好。

最好以  $\lambda = 546nm$  来设计所述膜厚，这是荧光灯的发射光谱中可见的 546.074nm 明线（绿色）。与没有使用底层的情况相比，这种情况下对于整个可见光范围，所述界面处的平均反射率降低到大约 10%，并且基于加权平均可见度的所述反射率降低到大约 1.5%，由此对可见光显示出充分的抗反射效果。

本发明不限于在包括三波长荧光灯在内的荧光灯下使用硬涂膜。也即，对于任何光源都适用，只要它包含可见光范围内的明线光谱成分。在硬涂膜专用于钠灯来作为光源的使用场合，例如，可以设计所述膜厚，以使  $\lambda = 589nm$ 。

作为一个满足上面数值公式的具体例子，使用的底层最好具有下

述的折射率和膜厚，其中采用了 PET 基板并且所述硬涂层的折射率约为 1.53。

(e) 所述折射率大于或者等于 1.58，但不超过 1.60。

(f) 所述膜厚大于或者等于 74nm，但不超过 98nm，或者大于或者等于 222nm，但不超过 294nm。

在采用了折射率比硬涂层的折射率低的 TAC 基板并且所述硬涂层的折射率约为 1.53 的情况下，优选使用具有下面的折射率和膜厚的底层。

(g) 所述折射率大于或者等于 1.49，但不超过 1.51。

(h) 所述膜厚大于或者等于 78nm，但不超过 104nm，或者大于或者等于 235nm，但不超过 312nm。

当将所述硬涂膜粘合到例如一个图象显示单元时，一般的做法是在所述基板对着所述硬涂层的那侧表面上形成一个压敏粘接剂层，然后通过该压敏粘接剂层粘合所述硬涂膜。

在这种情况下，最好通过提供一个具有特定折射率  $n_Q$  和膜厚  $d_Q$  的底层 Q 来降低所述压敏粘接剂层和所述基板间的界面处的折射率，所述折射率  $n_Q$  和所述膜厚  $d_Q$  与所述压敏粘接剂层的折射率  $n_A$  以及所述基板的折射率  $n_S$  之间的关系正如上述底层 P 的一样。

当所述基板上没有硬涂层或者所述硬涂层的折射率和所述基板的折射率之差小于或等于 0.03 时，不管有没有所述硬涂层，在所述基板和所述压敏粘接剂层之间都会产生相同的问题。如上所述，当所述硬涂层的折射率和所述基板的折射率之差大于或者等于 0.03 时，在所述压敏粘接剂层和所述基板间的界面处得到很高的反射率，由此造成干涉斑的出现。

具有根据本发明所述的压敏粘接剂层的塑料膜是这样的膜，类似于在所述硬涂膜上形成的所述底层 P 一样，它提供了一个底层 Q 来控制所述压敏粘接剂层和所述基板之间的反射率，并由此减轻干涉

斑。

通常，存在各种压敏粘接剂，其折射率从约 1.40 到 1.70。在粘合这样的透明膜来作为根据本发明所述的塑料膜时，主要使用的是折射率从 1.50 到 1.55 的丙烯酸材料。但是，折射率不限于上述范围，通过将所述压敏粘接剂层的折射率  $n_A$  调整到被粘物（例如一个图象显示单元）表面材料的折射率（称为  $n_M$ ），就可以控制所述硬涂层和所述压敏粘接剂层的反射率，并且可以使所述压敏粘接剂层和所述被粘物间的界面处的反射率最小化。近年来，已经研制了各种压敏粘结剂和其它粘结剂（例如，参见 Fumio Ide et al.,Kogaku-yo Tomei Jushi,Gijutsu Joho Kyokai,177-180(2001)）。结合使用这些压敏粘结剂，本申请就覆盖了极宽的适用范围。

根据本发明形成在塑料膜上的所述压敏粘接剂层，其折射率与所述物体表面材料的折射率之间的差值  $|n_A-n_M|$  满足下面公式： $|n_A-n_M|\leq 0.03$ ,  $|n_A-n_M|\leq 0.02$  更好，并且特别优选  $|n_A-n_M|\leq 0.01$ 。与上述  $|n_S-n_H|$  的情况类似，所述基板和所述压敏粘接剂层之间的界面处的反射率随着  $|n_S-n_A|$  的增加而增大。也即，当  $|n_S-n_A|$  增加时，本发明的效果就会增强。因此，最好使  $|n_S-n_A|$  满足公式  $|n_S-n_A|\geq 0.03$ ,  $|n_S-n_A|\geq 0.06$  更好，并且特别优选  $|n_S-n_A|\geq 0.10$ 。

对于在单个基板的一侧形成一个底层 P 而在另一侧形成另一个底层 Q 的情形，所述底层 P 和 Q 可以依目的不同而由不同的组分来制得。如上述理由，在所述硬涂层的折射率应该不同于所述压敏粘结剂的折射率的场合，可以根据所需的折射率来设计每种组分。另一方面，从生产率的角度来看，一个优选的实施例是这两层由相同的组分制成。本发明的特点之一在于所述前后底层 P 和 Q 可以分别由固有 (original) 组分制得。对于例如合成树脂透镜的情况，在正面和背面的所述底层和硬涂层应该具有完全相同的性质。因而，这些层通常是由浸渍法形成，以使它们具有相同的组分和膜厚。这一点是根据本发

明所述的硬涂层和合成树脂透镜之间的关键不同之处。

在使用聚酯膜来作为所述基板的情况下，所述聚酯膜表现出因晶向而导致的高表面聚集性以及因此导致与各种材料之间的不良粘接性。为了增强所述聚酯膜对所述硬涂层的粘接性，可以在所述聚酯膜的一个表面或者两个表面采用氧化法或者凹凸法进行表面处理。上述氧化法的例子是电晕放电、辉光放电、铬酸处理（湿法）、喷火、热空气处理、臭氧/UV光辐射，等等。

也可以提供所述底层来作为所述基板的内涂层（undercoat）。用于所述内涂层的材料的例子包括由氯乙烯、偏二氯乙烯、丁二烯、（甲基）丙烯酸酯、乙烯基酯类等制得的共聚物或者乳胶，以及水溶性聚合物例如低分子量聚酯和凝胶。所述内涂层还可以包含抗静电剂，例如，象氧化锡这样的金属氧化物、氧化锡-氧化锑的复合氧化物或者氧化锡-氧化铟的复合氧化物、或者季铵盐。

为了改善所述基板和所述硬涂层之间的粘接性，也可以使得所述底层具有强粘接性，以便起到粘接内涂层的作用。为了使其具有强粘接性，可以涂布一个强粘接性涂层以形成该底层。

对于底层来说，存在有机溶剂类涂液和水类涂液两种。在本发明中，可以采用任何一种。从环境安全(因挥发造成的危险)、卫生和节约资源的角度来看，最好使用水类涂液。

用于形成底层的所述水类强粘接性涂液的例子包括水溶性或者水分散性聚氨基甲酸酯和共聚聚氨基甲酸酯树脂。也可以通过将JP-A-1-108037所描述的丙烯酸树脂与丙烯酸变性聚脂树脂交联作用来形成底层。也可以通过JP-B-3-22899所描述的苯乙烯-丁二烯树脂或者丙烯腈-丁二烯树脂以及一种特定的聚脂树脂来形成底层。此外，可以采用JP-A-10-166517描述的苯乙烯-丁二烯的共聚物或者丙烯酸变性聚脂树脂。

在本发明中，可以通过在树脂中添加金属氧化物的微粒来控制所

述抗反射底层的折射率。

所述金属氧化物微粒的例子包括平均颗粒直径小于或等于100nm，最好小于或等于50nm，由二氧化钛（例如，金红石、金红石/锐钛矿混合晶体、锐钛矿，非晶结构）、氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化锆和氧化铝构成，并且折射率大于或等于1.6的颗粒。使用二氧化钛比较好，因为它的折射率高并且能够以一个低附加水平（addition level）起到控制所述底层的折射率的作用。

在通过使用有机溶剂系统来形成底层的情况下，最好用包含有机链段的表面改性剂来处理所述无机微粒的表面，以增加所述无机微粒和有机成分之间的亲合力。至于所述表面改性剂，最好使用具有官能团的改性剂，它能够与所述无机微粒形成键，或者能够被所述无机微粒吸收，并且与硬化树脂之间有强亲合力，该硬化树脂在活化能量束的照射下硬化。

至于所述具有官能团并且能够与所述无机微粒粘合或者被其吸收的表面改性剂，最好使用那些具有硅烷、铝、钛、锆等的金属醇盐硬化树脂以及诸如磷酸盐、硫酸盐、磺酸盐和羧酸盐基团的阴离子基团的表面改性剂。尽管与有机成分之间具有强亲合力的所述官能团可以是那些仅仅具有带亲水性/疏水性的有机成分的官能团，但最好使用能够与有机成分化学性粘合的官能团，更好的是烯键式不饱和基团。

用于本发明中金属氧化物微粒的表面改性剂的特别好的例子包括在单个分子中具有金属醇盐或者阴离子基团以及烯键式不饱和基团的硬化树脂和具有阴离子基团例如羧酸盐的丙烯酸共聚物。

至于这些表面改性剂的典型例子，可以引用下面的含不饱和双键的偶联剂、含磷酸盐的有机硬化树脂、含硫酸盐的有机硬化树脂、含羧酸盐的有机硬化树脂，等等。



- S-2  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 S-3  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OPO(OH)}_2$   
 S-4  $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{O})_2\text{POOH}$   
 S-5  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$   
 S-6  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COO}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2\text{H}$   
 S-7  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$

(其中 X 表示 H 或者  $\text{CH}_3$ 。)

优选这些无机微粒在溶液中经过表面改性。可将所述无机微粒机械性地微弥散在所述表面改性剂中。或者，可在所述无机微粒微弥散后将所述表面改性剂添加进来并继之以搅拌。也可以采用一种步骤，即所述无机微粒经过初步表面改性（接下来可选择性地进行加热、干燥和加热，或者 pH 值调整），然后将其微弥散。

为了制备这种溶解了所述表面改性剂的溶液，最好使用具有强极性的有机溶剂。其具体的例子包括公知的溶剂例如乙醇、酮和酯。

在本发明的一个优选实施例中，采用ATO(掺锑氧化锡)、PTO(掺磷氧化锡)或者ITO(掺锡氧化铟)等来作为所述金属氧化物微粒，以便同时获得导电性和抗静电效果。含有这些导电性金属氧化物微粒的有机溶剂类透明导电性涂层的例子在 Michiro Komatsu, Hanshaboshimaku no Tokusei to Saiteki Sekkei, Maku Sekkei Gijutsu, Gijutu Joho Kyokai, 37-39(2001)中有报道。在本发明中，通过使用这些涂层可以形成底层。也可以采用JP-A-11-84573第0040到0051段中所描述的技术。

在另一种形成具有高折射率的底层的方法中，是采用具有高折射率的聚合物来作为粘合剂。不必说，可以将具有一个折射率的一种粘合剂与具有高折射率的微粒结合使用。至于用作所述底层中的粘合剂且具有高折射率的所述聚合物，最好采用具有环基的聚合物或者含有除氟之外的卤素原子的聚合物。与含有除氟之外的卤素原子的聚合物

相比，具有环基的聚合物更为可取。也可以采用既含有环基又含有除氟之外的卤素原子的聚合物。所述环基的例子包括芳基、杂环基和脂环基。特别优选的是芳环基。至于所述除氟之外的卤素原子，优选氯原子。

所述具有高折射率的聚合物的例子包括聚双(4-甲基丙烯酰基硫代苯氧基)硫化物、聚乙烯基苯基硫化物、聚-4-甲基丙烯酰基氧苯基-4'-甲氧苯基硫醚、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、三聚氰胺甲醛树脂、酚树脂、环氧树脂、由环(脂环或芳香)异氰酸酯和一种多元醇反应制得的聚氨基甲酸酯、由亚二甲苯基二异氰酸酯和苯二醇反应制得的聚硫氨酯、由三硫异氰酸酯(trithioisocyanate)和三巯基苯反应制得的聚硫氨酯、以及由亚硫酸钠、二氯代苯、二氯-quarter-苯基反应制得的聚苯硫醚。其中优选含芳基的硫化物型聚合物和含芳基的硫代氨基甲酸乙酯型聚合物。用于底层的涂液优选使用这种聚合物乳胶。所述乳胶中的聚合物颗粒的平均颗粒直径最好在从 0.01 到  $1\mu\text{m}$  的范围内， $0.02$  到  $0.5\mu\text{m}$  更好。此外对于所述聚合物乳胶，用于底层的所述涂液可以包含硅胶或者表面活性剂。

从生产率的角度来看，所述底层优选具有单层结构。但是，如果需要的话，它可以由两层或者多层构成。

在通过形成一个单层不能够建立上述这样的抗反射底层的情况下，可以选择性地覆盖两种或者多种具有不同折射率的材料以形成两层或者多层，从而提供与上述单层结构的抗反射底层等效的涂层。

本发明要降低所述界面处的反射率并由此避免出现干涉斑这个目的也可以通过在固有结构(inherent meaning)也即除上述等效于所述单层膜的多层膜之外还具有由  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/4$  这三层构成的多层结构的结构中使用一个抗反射层来实现。然而，在这种情形中，生产率有一定程度的降低。

对于形成两个或者多个底层(也即在折射率为  $n_s$  的所述透明塑

料基板的至少一个面上覆盖 k 层折射率为  $n_{Pi}$  的底层) 的情况, 从避免在各个界面处产生反射这个角度来看, 这些彼此邻近的底层应满足下面的公式:

$$|n_{P(i-1)} - n_{Pi}| \leq 0.03$$

其中 i 是从 1 到 k 的整数; 而 k 是表示层叠的所述底层总数的一个整数。

当  $i-1=0$  时,  $n_{P0}=n_s$ , 也即  $|n_s - n_{P1}| \leq 0.03$ 。

第 k 层底层与所述硬涂层或者所述压敏粘接剂层接触。因此, 以同一角度来看, 它最好满足下面的公式。

$$|n_H - n_{Pk}| \leq 0.03 \text{ 或者 } |n_A - n_{Pk}| \leq 0.03$$

每一个上面公式的右侧(也即绝对差值) 小于或等于 0.02 更好, 特别优选小于或等于 0.01。当构成所述多层结构的这些涂层的每一层的膜厚都很大的话, 这些膜易于相互牢固粘合, 并且带来了透光性降低的危险。因此, 所述膜厚优选小于或等于  $1\mu\text{m}$ , 小于或等于  $0.5\mu\text{m}$  更好。

可以在所述底层和所述硬涂层之间提供一个折射率与所述硬涂层的折射率相同的外涂层(overcoat)。也可以在所述底层和所述基板之间提供一个折射率与所述基板的折射率相同的内涂层(undercoat)。也可以在所述底层和所述压敏粘接剂层之间提供一个折射率与所述压敏粘接剂层的折射率相同的外涂层。此外, 可以在所述底层和所述基板之间提供一个折射率与所述基板的折射率相同的内涂层。在这些情况下当所述外涂层或者所述内涂层膜厚较大的话, 这些膜相互之间易于牢固粘合, 并且带来了透光率降低的危险。因此, 所述膜厚最好小于或等于  $1\mu\text{m}$ , 小于或等于  $0.5\mu\text{m}$  更好。

至于将用于底层的涂液涂布到所述透明基板上去的装置, 可以采用公知的涂布装置, 例如逆向(reverse)涂布机、照相凹版(gravure)式涂布机、辊涂机、气刀(air doctor)涂布机等等, 这由 Yuji Ozaki, Kotingu

Hoshiki, Shin-Shoten (1979 年 10 月) 作了报道。从生产率的角度来看，特别优选采用可以应用于辊对辊 (roll-to-roll) 连续塑料膜的涂布装置。这种情况下，所述辊筒长度优选大于或者等于 10m，大于或者等于 100m 更好，并且特别优选大于或者等于 500m。所述辊筒宽度优选大于或者等于 30cm，大于或者等于 60cm 更好，并且特别优选大于或者等于 1m。考虑到用公式表达的自由度，优选采用能够在所述正面和背面独立地形成底层的装置。

根据本发明所述的抗反射底层对所述基板的折射率大大高于所述硬涂层的折射率的情形特别有效。但是，它对所述基板的折射率低于所述硬涂层折射率的情形自然也是有效的。这对位于所述压敏粘接剂层和所述基板之间的所述底层同样适用。也就是说，它对于所述压敏粘接剂层的折射率高于或者低于所述基板的折射率的情形也有效。

根据本发明所述的硬涂膜指的是如下文将要描述的在铅笔硬度测试中表现出的表面硬度大于或者等于 H 的膜。所述硬涂层是达到了这种铅笔硬度的涂层。在所述硬涂膜中，最好通过形成所述硬涂层，将所述硬涂层一侧的表面的所述铅笔硬度调整到大于或者等于 3H，大于或者等于 4H 更好，并且特别优选大于或者等于 5H。

在本发明中，可以通过任何方法形成所述硬涂层。从生产率的角度来看，涂布的最好是在活化能量束照射下硬化的一种硬化组分，以形成一个由可以在所述活化能量束照射下硬化的硬化树脂制得硬涂层。

对于采用折射率较高的基板的情形，构成所述硬涂层的树脂的折射率最好是从 1.45 到 1.6，更优选为从 1.50 到 1.55。

至于所述可以在活化能量束照射下硬化的树脂，最好使用在一个分子中具有两个或者多个丙烯酰基团的硬化树脂。其具体的例子包括聚丙烯酸多元醇酯，例如二丙烯酸乙二醇酯、1,6-己二醇二丙烯酸脂、双酚 A 二丙烯酸脂、三羟甲基丙烷三丙烯酸脂、双三羟甲基丙烷四

丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯、由聚异氰酸酯硬化树脂与含羟基丙烯酸酯例如丙烯酸羟乙基酯反应得到的多官能氨基甲酸乙酯丙烯酸酯、以及由聚环氧硬化树脂与含羟基丙烯酸酯（异丁烯酸）反应得到的多官能环氧丙烯酸酯。也可以采用在一个侧链具有烯键式不饱和基团的聚合物。

在本发明中，使用放射性射线、伽马射线、 $\alpha$  射线、电子束、紫外射线等作为所述活化能量束来硬化所述硬涂层。其中，特别优选采用一种方法，即添加在紫外射线照射下产生自由基的聚合引发剂，然后由紫外射线将所述硬涂层硬化。

可以使用单独一种聚合引发剂或者组合使用多种引发剂。基于所述硬化组分中包含的含烯键式不饱和基团的硬化树脂和含开环可聚合基团的硬化树脂的总质量，优选添加 0.1 到 15% 份质量的聚合引发剂，1 到 10% 份质量更好。

在一些情况下，所述硬涂层是采用具有低折射率的材料形成的。

例如，众所周知的一种方法是，将硅石的微细无机填充物颗粒添加到一种有机粘合剂化合物中，以便增加硬涂层的硬度。但是，所述硅石填充物的折射率较低，为 1.46，因而含有它的硬涂层也表现出较低的折射率（大约 1.48 到 1.51）。

已经报道了具有低折射率（1.49 的折射率）的硬涂层组分的一个例子，它是把极其微细的硅胶颗粒散布在 UV 硬化有机化合物中（Takashi Ukada, Purasutikku Hado Koto-Zai, CMC, 71-77(2000)）。也可以使用这种具有低折射率的硬涂层。

在一些情况下，所述硬涂层是采用具有高折射率的材料形成的。

例如，众所周知的一种方法是，将氧化铝、氧化钛、氧化锆等的微细无机填充物颗粒添加到一种有机粘合剂化合物中，以便增加硬涂层的硬度。这些无机填充物微粒的折射率较高，为 1.6 到 2.7，因而

含有它们的硬涂层也表现出较高的折射率（大约 1.55 到 1.7）。

当在 TAC 膜上覆盖仅仅由一种有机化合物制成的硬涂层时，由于在这样的硬涂膜中折射率之差较小，因此通常不会观察到明显的干涉斑。在覆盖含有如上所述的无机填充物微粒的一个硬涂层，以提升硬度的情况下，其中的折射率之差增大，因而产生了强烈的干涉斑。在这种情形中，采用根据本发明所述的底层可以减轻所述干涉斑。

作为形成如上所述具有高折射率的所述硬涂层的组分的例子，日本专利 No.1815116 公开了含有由多功能丙烯酸酯单体来作为所述硬涂层树脂构成成分和例如氧化铝、氧化钛的粉状无机填充物的涂层组分。此外，日本专利 No.1416240 公开了含有由氧化铝制成的无机填充物材料的一种光可聚合组分。

众所周知，也可以通过添加一种导电材料来使硬涂层具有抗静电特性。使用 ATO(掺锑氧化锡)、PTO(掺磷氧化锡)或者 ITO(掺锡氧化铟)的金属氧化物微粒可以获得导电性。由于这些导电性金属氧化物的微粒具有高折射率，因此也会产生上述问题。Michiro Komatsu, Hanshaboshimaku no Tokusei to Saiteki Sekki, Maku Sekkei Gijutsu, Gijutu Joho Kyokai, 37-39(2001)中引证了有机溶剂型透明导电涂层的例子。

虽然上面参照例子讨论了一些要求具有高折射率的这些硬涂层的情况，但是应该理解本发明不限于此。对于为了另外的目的而需要具有高折射率的硬涂层并由此使得所述硬涂层的折射率和所述基板的折射率不同的情况，干涉斑问题会变得明显。本发明所述的塑料膜对于这种情况是有效的。

或者，可以通过使用具有高折射率的聚合物来形成具有高折射率的硬涂层。至于所述具有高折射率的聚合物，可以采用具有环基的聚合物或者包含一种除了氟之外的卤素原子的聚合物。也可以采用既具有环基又具有除了氟之外的卤素原子的聚合物。所述环基的例子包括

芳基、杂环基和脂环族基团。

尽管对于所述硬涂层的膜厚没有特别限制，但是由于与相干长度的上述关系，膜厚超过  $10\mu\text{m}$  时干涉斑变细。膜厚大于或者等于  $20\mu\text{m}$  时，结合使用本发明所述的底层，干涉斑可以容易地消除。从这一点来看，所述硬涂层的膜厚最好大于或等于  $10\mu\text{m}$ ，大于或等于  $20\mu\text{m}$  更好，并且特别优选大于或等于  $30\mu\text{m}$ 。尽管所述干涉斑随着所述膜厚的增加而变细，但是所述膜几乎不能被弯曲，因此由于要求经常弯曲而会发生断裂。因此，所述膜厚最好不超过  $60\mu\text{m}$ ，不超过  $50\mu\text{m}$  更好。

优选，所述硬涂层的膜厚为  $10$  到  $60\mu\text{m}$ ， $20$  到  $50\mu\text{m}$  更好，并且特别优选  $30$  到  $50\mu\text{m}$ 。尽管所述硬涂层具有单层结构，但是也可以形成两层或者多层。

通过在一块透明基板上涂布一种活化能量束硬化型涂液，可以形成本发明所述的硬涂层，这可以采用公知的成膜方法如浸渍法、旋涂法、喷涂法、辊涂法、印刷凹版法、拉丝锭（wire bar）法、缝口模头挤塑（slot extrusion）法（单层、多层）或者滑涂（slide coater）法，然后干燥，接着用活化能量束照射使之硬化。

干燥最好是在这样的条件下进行，即把涂布液膜中的有机溶剂浓度控制在干燥后其质量小于或者等于  $5\%$ ，小于或者等于  $2\%$  更好，并且特别优选小于或者等于  $2\%$ 。尽管所述干燥条件受到热强度和所述基板的移动速度以及干燥时间长度等影响，但是使所述有机溶剂的含量最小化以便提高聚合率是比较有利的。

所述硬涂层可以具有多层结构，该多层结构是按照一定的硬度顺序适当地层叠所述硬涂层而形成的。

在本发明中，在这样形成的所述硬涂层上形成一个抗反射层，以避免来自所述硬涂层表面的反射，该抗反射层包括一个低折射率层和一个高折射率层，并且具有一个高耐摩擦牢度。因而，可以得到一个

具有高的表面硬度的抗反射硬涂层。

本发明所述的低折射率层和高折射率层最好包含这样的层，即其主要由可以在主动光束照射下硬化的硬化树脂制得。或者，所述低折射率层和所述高折射率层最好包含这样的层，即其主要由可以在主动光束照射下硬化的硬化树脂以及金属氧化物微粒制得。

至于所述可以在主动光束照射下硬化的硬化树脂，最好采用在一个分子里具有两个或者多个丙烯酸基团的硬化树脂。其具体的例子包括聚丙烯酸多元醇酯 (polyol polyacrylate)，例如二丙烯酸乙二醇酯、1,6-己二醇二丙烯酸脂、双酚 A 二丙烯酸脂、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯、由聚异氰酸酯硬化树脂与含羟基丙烯酸酯例如丙烯酸羟乙基酯反应得到的多官能氨基甲酸乙酯丙烯酸酯、以及由聚环氧硬化树脂与含羟基丙烯酸酯（异丁烯酸）反应得到的多官能环氧丙烯酸酯。也可以采用在一个侧链具有烯键式不饱和基团的聚合物。

所述金属氧化物微粒的例子包括平均颗粒直径小于或等于 100nm，最好小于或等于 50nm，由二氧化钛（例如，金红石、金红石/锐钛矿混合晶体、锐钛矿、非晶结构）、氧化锡，氧化铟、氧化锌、氧化锆和氧化铝制成，并且折射率大于或等于 1.6 的颗粒。使用二氧化钛比较好，因为它的折射率高并且即使在低附加水平下也可用。

最好使用包含一个有机链段的表面改性剂来处理所述无机微粒的表面，以增加所述无机微粒和有机成分之间的亲合力。至于所述表面改性剂，最好使用具有官能团的改性剂，它能够和所述无机微粒形成键，或者能够被所述无机微粒吸收，并且与硬化树脂之间有强粘接性，该硬化树脂在活化能量束的照射下硬化。

至于所述具有官能团并且能够与所述无机微粒粘合或者被其吸收的表面改性剂，最好使用那些具有硅烷、铝、钛、锆等的金属醇盐

硬化树脂以及诸如磷酸盐、硫酸盐、磺酸盐和羧酸盐基团的阴离子基团的表面改性剂。尽管与有机成分之间具有强亲合性的官能团可以是那些仅仅具有带亲水性/疏水性的有机成分的官能团，但最好使用与有机成分能够化学性粘合的官能团，更好的是烯键式不饱和基团。

用于本发明中的所述金属氧化物微粒的表面改性剂的特别好的例子包括在单个分子中具有金属醇盐或者阴离子基团以及烯键式不饱和基团的硬化树脂和具有阴离子基团例如羧酸盐的丙烯酸共聚物。

作为这些表面改性剂的典型例子，可以采用下面的含不饱和双键的偶联剂、含磷酸盐的有机硬化树脂、含硫酸盐的有机硬化树脂、含羧酸盐的有机硬化树脂，等等。



(其中 X 表示 H 或者  $\text{CH}_3$ 。)

优选这些无机微粒优选在溶液中经过表面改性。可将所述无机微粒机械性地散布在所述表面改性剂中。或者，可在所述无机微粒微散布后将所述表面改性剂添加进来并继之以搅拌。也可以采用一种步骤，即所述无机微粒经过初步表面改性(接下来可选择性地进行加热、干燥和加热或者调整 pH 值)，然后将其微散布。

为了制备这种溶解了所述表面改性剂的溶液，最好使用具有强极性的有机溶剂。其具体的例子包括公知的溶剂例如乙醇、酮和酯。

在本发明中，使用放射性射线、伽马射线、 $\alpha$  射线、电子束、紫外射线等作为所述活化能量束来硬化所述高折射率层。其中，特别优

选采用一种方法，即添加在紫外射线照射下产生自由基的聚合引发剂，然后由紫外射线将所述层硬化。

至于所述利用紫外射线产生自由基的聚合引发剂，可以采用公知的自由基产生剂例如苯乙酮、二苯甲酮、米蚩酮、苯甲酰基苯甲酸（benzoyl benzoate）、安息香、 $\alpha$ -acylohexime 酯、四甲基秋兰姆一硫化物和噻吨酮。如上面所讨论的，通常用来作为光致产酸剂的硫鎓盐和碘鎓盐，它们作为 UV 照射后的自由基产生剂。因此，这样的化合物可以在本发明中单独使用。为了增加敏感性，也可以使用增感剂。所述增感剂的例子包括正丁胺、三乙胺、三正丁基磷和噻吨酮衍生物。

可以使用单独一种聚合引发剂或者组合使用多种聚合引发剂。基于所述硬化组分中含有的含烯键式不饱和基团的硬化树脂和含开环可聚合基团的硬化树脂的总质量，优选添加 0.1 到 15% 份质量的所述聚合引发剂，1 到 10% 份质量更好。

包含可以在活化能量束照射下硬化的所述硬化树脂和所述金属氧化物微粒的所述高折射率层，其折射率最好大于或者等于 1.6，大于或等于 1.65 更好，并且最好比所述低折射率层的折射率高 0.2 或者更多。

在所述低折射率层中，可以采用与所述高折射率层中所采用的能在活化能量束照射下可以硬化的硬化树脂相似的硬化树脂。该硬化树脂的折射率最好小于或者等于 1.6。至于所述金属氧化物微粒，最好采用具有低折射率的二氧化硅。

所述低折射率层的折射率最好大于或者等于 1.45 但小于或者等于 1.6，小于或者等于 1.55 更好。

所涂布的所述高折射率层和所述低折射率层的每一个都在 50 到 100nm 的范围内。为了达到高抗反射效果，最好将光程（折射率 $\times$ 厚度）控制为所述测量波长（特定地为 580nm）的 1/4。

在本发明中，按照高折射率层和低折射率层的顺序，涂布上述活

化能量束硬化涂液，可以形成所述高折射率层和所述低折射率层，这可以采用公知的成膜方法如旋涂法、印刷凹版法或拉丝锭（wire bar）法，然后将其干燥，接着用活化能量束照射使之硬化。

包含上述高折射率层和低折射率层的所述抗反射层最好具有小于或者等于 3.0% 的反射率（正规（regular）反射率），小于或者等于 1.5% 更好。对于在折射率为 1.65 的 PET 膜上形成折射率为 1.53 的硬涂层这种情况，在所述 PET 膜和所述硬涂层之间的所述界面处的反射率为 0.15%。根据本发明，可以将所述反射率降低到 0.02%，也即反射率减小 0.13%。由于所述抗反射膜的反射率的降低，因此增加了这种减小的重要性。

在本发明所述的抗反射硬涂层中，所述低折射率层可以包含含有氟和/或硅的硬化树脂，或者可以在所述低折射率层上形成一个包含含有氟和/或硅的硬化树脂的涂层，以改善所述抗反射层的防污性能。

至于所述将要添加到低折射率层中的硬化树脂，可以采用公知的硬化氟树脂和硬化硅树脂以及具有含氟/硅块（block）的硬化树脂。采用的硬化树脂最好包含两个链段，其中一个链段与树脂或者金属氧化物高度相容，而另一个链段含有氟或者硅。通过将这样的硬化树脂添加到所述低折射率层中，能将氟或者硅定位在表面。

所述硬化树脂的具体例子包括嵌段共聚物和接枝共聚物，这些共聚物是由含有氟或者硅的单体与亲水性或者亲脂性单体形成的。所述含氟单体的例子包括丙烯酸六氟异丙酯、丙烯酸十七氟癸酯、以及由全氟烃基磺酰胺丙烯酸乙酯和全氟烃基酰胺丙烯酸乙酯所代表的含全氟烃基的（甲基）丙烯酸酯。所述含硅单体的例子包括通过聚二甲基硅氧烷和（甲基）丙烯酸反应得到的具有硅氧烷基团的单体。所述亲水性或者亲脂性单体的例子包括例如丙烯酸甲酯这样的（甲基）丙烯酸酯、其末端具有羟基的聚酯的（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸酯聚乙二醇酯等等。在市场上，硬化树脂的

例子包括，具有全氟烃基链这样的微畴（microdomain）结构的丙烯酸低聚物，例如 DEFENSAMCF-300, 312 和 323，具有全氟烃基和亲脂性基团的低聚物，例如 MEGAFAC F-170,F-173 和 F-175,具有全氟烃基和亲水性基团的低聚物，例如 MEGAFAC F-171（由 Dainippon Ink&Chemicals 生产），以及由乙烯型单体制得的全氟烃基类嵌段聚合物，它的一个链段具有良好的表面迁移性，一个链段与树脂相容，这样的聚合物如 MODIPER FS-700 和 710（由 NOF 公司生产）。

为了在所述低折射率层上形成一个防污层，最好采用含有氟并具有低表面能的硬化树脂。其具体例子包括具有氟化烃基的硬化硅树脂和具有氟化烃基的聚合物，JP-A-57-34526、JP-A-2-19801、JP-A-3-170901 等公开了这些内容。

除上述抗反射层之外，本发明所述的塑料膜还可以具有例如紫外线/红外线吸收层、着色层、波长选择性吸收层以及电磁波屏蔽层这样的功能层，它们层叠在一起，以提供来作为具有高硬度的功能塑料膜。

具有本发明所述的塑料膜的图象显示单元的优选例包括，例如 CRT，LCD，FED 和 EI 这样的显示器、移动游戏机的触摸面板和显示屏幕。其更好的例子是平面 CRT 电视和 PDP，前者的基板从防止破损的角度来看应该由 PET 制成，后者的基板部分地由 PET 制成。

## 例子

下面，参照后面的例子对本发明做更详细的解释。但是应该理解，本发明并不限于这些例子。

### **<预备实验>**

下面所要描述的预备实验研究了基板折射率和硬涂层折射率之差 ( $|n_s - n_h|$ ) 与干涉斑的产生两者之间的关系。

(硬涂层的涂液)

将 30.0 份质量的二氧化钛微粒 (ISHIHARA SANGYO 生产的 TTO-55B)、4.5 份质量的具有羧酸盐基团的单体 (TOA GOSEI 生产的 Aronix M-5300) 以及 65.5 份质量的环己酮分散在粉碎机中，得到质量平均直径 (mass-average diameter) 为 55nm 的二氧化钛分散剂。在该二氧化钛分散剂中混合一缩二季戊四醇六丙烯酸酯 (NIPPON KAYAKU 生产的 DPHA) 和占这些单体的总量 (也即，一缩二季戊四醇六丙烯酸酯、阴离子单体和阳离子单体的总和) 的 5% 的光自由基聚合引发剂 (CIBA-GEIGY 生产的 IRGACURE 184)。然后将所述折射率调整到表 1 所指出的水平。

#### (硬涂层的涂布)

对厚度为 100 $\mu\text{m}$  的 PET 膜 (在表面方向上折射率为 1.65 的双轴定向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜) 的两个表面进行电晕处理。然后将上述涂液涂布到一个表面上，以便得到一个 5 $\mu\text{m}$  厚的干膜。

[表 1]

	硬涂层的折射率 $n_H$	$ n_S - n_H $	干涉斑
预备实验 1	1.65	0	◎
预备实验 2	1.62	0.03	○
预备实验 3	1.60	0.05	△
预备实验 4	1.53	0.12	××

用下面的方法来评估所述干涉斑。

干涉斑的评估：用砂纸摩擦背面，然后漆上一个黑色标记，以避免所述背面的反射。然后将该样品放在桌上，用三波长荧光灯 (NATIONAL PANAC FLUORESCENT LAMP FL20SS EX-D/18) 来照射。按照下面的标准来评估这样观察到的干涉斑。

◎：观察不到干涉斑。

○：观察到很少的干涉斑。

△：观察到弱干涉斑。

×：观察到较强的干涉斑。

××：观察到极强的干涉斑。

根据上述结果，发现，当所述基板的折射率和所述硬涂层的折射率之差达到 0.03 时会出现干涉斑，并且随着折射率差值增大，干涉斑变得更为明显。

#### <例子>

##### (具有底层的 PET 基底的形成：基板 1 到 6)

对厚度为 100 $\mu\text{m}$  的 PET 膜（折射率为 1.65 的双轴定向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜）的两个表面进行电晕处理。将含有折射率为 1.53 且玻璃转变温度为 55°C 的聚酯树脂的乳胶（TAKAMATSU OIL&FAT 生产的 PES RESIN A-520）和氧化锡-氧化锑的复合氧化物（SN-38, ISHIHARA SANGYO 生产）以这样的方式混合在一起，即，使得在干燥之后得到如表 2 所列出的折射率和膜厚度。将所得到的混合物涂布到所述膜的一个表面（A）或者两个表面（B）上来形成底层。

##### (具有底层的 PET 基底的形成：基板 7)

###### (1) 用于底层的有机溶剂型涂液 (p-1) 的制备

将 30.0 份质量的二氧化钛微粒（ISHIHARA SANGYO 生产的 TTO-55B）、4.5 份质量的具有羧酸盐基团的单体（TOA GOSEI 生产的 Aronix M-5300）以及 65.5 份质量的环己酮分散在粉砂机中，以得到质量平均直径为 55nm 的二氧化钛分散剂。在该二氧化钛分散剂中混合一缩二季戊四醇六丙烯酸酯（NIPPON KAYAKU 生产的 DPBA）和占这些单体的总量（也即，一缩二季戊四醇六丙烯酸酯和阴离子单体的总和）的 5% 的光自由基聚合引发剂（CIBA-GEIGY 生产的

IRGACURE 184)。然后将所述折射率调整到 1.59。

## (2) 基底的形成

对厚度为 100 $\mu\text{m}$  的 PET 膜 (折射率为 1.65 的双轴定向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜) 的两个表面进行电晕处理。然后, 将该涂液 (p-1) 涂布到一个表面 (基板-7A) 或者两个表面 (基板-7B), 得到 86nm 厚的干膜。

## (具有底层的 TAC 基底的形成: 基板 9)

### (1) 用于底层的有机溶剂型涂液的制备 (p-2)

按照制备上述底层涂液 (p-1) 采取的步骤来实施, 但将所述底层的折射率调整到 1.54。

## (2) 基底的形成

采用 80 $\mu\text{m}$  厚的 TAC 膜 (三乙酰纤维素膜 (Fuji Photo Film 生产的 TAC-TD80U, 其折射率为 1.48)), 将上述涂液 (p-2) 涂布到一个表面 (基板-9A) 或者两个表面 (基板-9B) 上, 得到 89nm 厚的干膜。

[表 2]

	基板	底层的 折射率	底层的 膜厚	形成底 层 P	形成底 层 Q	设定的 $\lambda$
基板-0	100 $\mu\text{m}$ PET	-	-	No	No	-
基板-1A		1.59	86nm	Yes	No	547nm
基板-1B		1.59	86nm	Yes	Yes	547nm
基板-2A		1.57	86nm	Yes	No	540nm
基板-2B		1.57	86nm	Yes	Yes	540nm
基板-3A		1.59	76nm	Yes	No	483nm
基板-3B		1.59	76nm	Yes	Yes	483nm
基板-4A		1.59	96nm	Yes	No	611nm

基板-4B		1.59	96nm	Yes	Yes	611nm
基板-5A		1.59	130nm	Yes	No	827nm
基板-5B		1.59	130nm	Yes	Yes	827nm
基板-6A		1.55	200nm	Yes	No	1240nm
基板-6B		1.55	200nm	Yes	Yes	1240nm
基板-7A		1.59	86nm	Yes	No	547nm
基板-7B		1.59	86nm	Yes	Yes	547nm
基板-8	80μm TAC	-	-	No	No	-
基板-9A		1.54	89nm	Yes	No	547nm
基板-9B		1.54	89nm	Yes	Yes	547nm

表 2 所列的设定的  $\lambda$  指的是按照公式 (3) 确定所述底层膜厚度时采用的值  $\lambda$ ，其中公式 (3) 中的所述整数 N 指定为 1。

#### (硬涂层的涂液 (h-1) 的制备)

将甲基丙烯酸缩水甘油酯溶解在甲基·乙基酮 (MEK) 中，同时在 80°C 时滴下热聚合引发剂，它们相互反应。将这样得到的反应溶液滴入己烷，并且在减压条件下将沉淀物干燥。将由此获得的甲基丙烯酸缩水甘油酯(按照聚苯乙烯，其分子重量为 12,000)溶解在甲基·乙基酮中，使其质量浓度为 50%，这样制备了一种溶液。将 150 份质量的三羟甲基丙烷(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY 生产的 VISCOAT #295)、6 份质量的光自由基聚合引发剂(CIBA-GEIGY 生产的 IRGACURE 184) 和溶解在 30 份质量的甲基·异丁基(甲)酮中的 6 份质量的光阳离子聚合引发剂(RHODIA 生产的 RHODOSIL 1074) 在搅拌的情况下添加到 100 份质量的上述溶液中，这样得到一种硬涂层涂液。待硬化之后，将该硬涂层的折射率调整到 1.53。

### (用于硬涂层的涂液 (h-2) 的制备)

将 30.0 份质量的二氧化钛微粒 (ISHIHARA SANGYO 生产的 TTO-55B)、4.5 份质量的具有羧酸盐基团的单体 (TOA GOSEI 生产的 Aronix M-5300) 以及 65.5 份质量的环己酮分散在粉碎机中，以得到质量平均直径为 55nm 的二氧化钛分散剂。在该二氧化钛分散剂中混合一缩二季戊四醇六丙烯酸酯 (NIPPON KAYAKU 生产的 DPHA) 和占这些单体的总量 (也即，一缩二季戊四醇六丙烯酸酯和阴离子单体的总和) 的 5% 的光自由基聚合引发剂 (CIBA-GEIGY 生产的 IRGACURE 184)。

然后，待其硬化之后将所述折射率调整到 1.60。

### (硬涂膜的形成)

将上述硬涂层涂液通过压涂法以这种方式涂布到具有底层的上述膜的底层 P 上，即，使其得到表 3 所列出的各个厚度。然后，将其干燥，并用 UV 射线 ( $700\text{mJ/cm}^2$ ) 照射，由此硬化该硬涂层。这样就形成了一个硬涂膜。

以下面方式评估所得到的硬涂膜。表 3 概括了评估结果。

铅笔硬度测试：如下面的方式来确定铅笔划擦测试中的硬度。将如上获得的硬涂膜置于温度为  $25^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 60% 的条件下，经过 2 个小时，然后按照 JIS-K-5400 的规定，采用 JIS-S-6006 所述的测试铅笔，进行铅笔硬度评估测试。铅笔硬度用在 9.8N 的负重下不会产生划擦痕迹的铅笔硬度来表示。

霾值评估：采用霾值计 MODEL 1001DP(由 NIPPON DENSHOKU 生产) 来测量这样形成的硬涂膜的霾值。

干涉斑的评估所采用的方法与预备实验中所采用的方法相同。

[表 3]

	基板	硬涂层 涂液	硬涂层 膜厚	界面处 的反射 率(%)	铅笔硬 度	霾值	干涉斑
例 1A	基板 1A	h-1	40μm	0.0001	5H	0.4%	◎
例 1B	基板 1B	h-1	40μm	0.0001	5H	0.6%	◎
例 2A	基板 2A	h-1	40μm	0.014	5H	0.3%	○
例 3A	基板 3A	h-1	40μm	0.0045	5H	0.3%	◎
例 4A	基板 4A	h-1	40μm	0.0051	5H	0.5%	◎
例 5B	基板 1B	h-1	5μm	0.0001	2H	0.6%	○
例 6A	基板 3A	h-1	5μm	0.0045	2H	0.6%	○
例 7A	基板 7A	h-1	40μm	0.0001	5H	0.4%	◎
例 8A	基板 3A	h-1	20μm	0.0045	2H	0.6%	◎
例 9A	基板 9A	h-2	5μm	0.0001	H	0.6%	◎
对比例 1	基板 0	h-1	40μm	0.14	5H	0.2%	×
对比例 2	基板 0	h-1	5μm	0.14	2H	0.4%	xx
对比例 3A	基板 5A	h-1	40μm	0.075	5H	0.4%	△
对比例 4B	基板 6B	h-1	40μm	0.13	5H	0.6%	×
对比例 5B	基板 6B	h-1	5μm	0.13	2H	0.6%	xx
对比例 8	基板 8	h-2	5μm	0.15	H	0.6%	xx

表 3 所示出的界面处的反射率指的是所述硬涂层和所述基板间的界面处的平均反射率。也即，它是按照菲涅耳公式计算所述底层的顶表面和底表面上的场反射率、考虑到由所述底层膜厚和波长导致的相位差后合成两个反射波、并计算在 540 到 550nm 范围内每 nm 的能

量反射率的平均值来确定的。

表 3 给出的数据表明以下事实。

在以 PET 膜作为所述基板并且具有由折射率为 1.53 的有机化合物制成的硬涂层的硬涂膜中，具有本发明所述的底层的例 1A 到 7A 中的硬涂膜在三波长荧光灯下也不显示干涉斑。相反，那些没有底层（对比例 1 和 2）以及那些具有常规底层（对比例 4B 和 5B）的硬涂膜显示出极强的干涉斑。

在以 TAC 膜作为所述基板并且具有所述高折射率（1.60）硬涂层的硬涂膜中，具有本发明所述的底层的例 9A 中的硬涂膜在三波长荧光灯下也不显示干涉斑。相反，没有底层（对比例 8）的硬涂膜显示出极强的干涉斑。

当设定的  $\lambda$  为 540nm 时（例 1A、1B、7A 和 9A），观察不到干涉斑，这表明设计底层时，最好使其适合于可见光中的绿光。

在使用相同的基板的情况下，随着所述硬涂层膜厚的增加，将会观察到更少的干涉斑。对于克服所述干涉斑的问题，将本发明所述的底层与 10 $\mu\text{m}$  或更厚的硬涂层相结合是有效的（例 3A 和实施例 6A、8A 对比，对比例 1 和对比例 2 对比）。

### [将硬涂膜涂布到抗反射膜上]

#### （抗反射层的形成）

##### （1）高折射率层的涂液（a-1）的制备

将 30.0 份质量的二氧化钛微粒（ISHIHARA SANGYO 生产的 TTO-55B）、4.5 份质量的具有羧酸盐基团的单体（TOA GOSEI 生产的 Aronix M-5300）以及 65.5 份质量的环己酮分散在粉碎机中，得到质量平均直径为 55nm 的二氧化钛分散剂。在该二氧化钛分散剂中混合一缩二季戊四醇六丙烯酸酯（NIPPON KAYAKU 生产的 DPHA）和占这些单体的总量（也即，一缩二季戊四醇六丙烯酸酯、阴离子单

体和阳离子单体的总和)的 5% 的光自由基聚合引发剂 (CIBA-GEIGY 生产的 IRGACURE 184)。然后将所述折射率调整到 1.85。

### (2) 低折射率层的涂液 (a-2) 的制备

将 60 份质量的四丙烯酸季戊四醇酯 (NIPPON KAYAKU 生产的 PETA)、2 份质量的光自由基聚合引发剂 (CIBA-GEIGY 生产的 IRGACURE 184)、9 份质量的 MEGAFAC 531A (Dainippon Ink & Chemicals 生产的  $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ ) 以及甲基·乙基酮混合, 同时搅拌, 来制备低折射率层的涂液。

将 30.0 份质量的二氧化硅微粒 (NIPPON AEROSIL 生产的 AEROSIL 200)、4.5 份质量的含羧酸盐基团的单体 (TOA GOSEI 生产的 Aronix M-5300) 以及 65.5 份质量的环己酮分散到粉碎机中, 来制备质量平均颗粒直径 (mass-average diameter) 为 12nm 的微细二氧化硅颗粒的分散剂, 添加该分散剂就可以控制所述折射率为 1.53。

接下来, 制备该涂液后, 将其涂布并暴露在所述硬涂膜的硬涂层上, 使其得到表 4 所列出的各种膜厚和折射率。这样就形成了抗反射硬涂膜 A 到 D (C 和 D 提供来作为对比)。表 4 概括了这些抗反射硬涂膜的特性。所述涂液的涂布和曝光与形成所述硬涂层的情形相同。

[表 4]

抗反射膜	硬涂膜	高折射率层		低折射率层		表面反 射率	干涉斑
		厚度 nm	折射率	厚度 nm	折射率		
A	例 1B	75	1.85	90	1.53	1.2	◎
B	例 5B	75	1.85	90	1.53	1.2	○
C	对比例 4B	75	1.85	90	1.53	1.3	×
D	对比例 5B	75	1.85	90	1.53	1.3	××

表 4 所列的表面反射率是以下面的方式测量的。

表面反射率的测量：用砂纸摩擦背面，然后漆上一个黑色标记，这样来形成 A 样品，以避免背面的反射。然后将 450nm 到 650nm 波长范围内的光以 5°角入射，进行单向反射，利用分光光谱计（JASCO 生产的）测量其表面反射率。

如表 4 所示，使用了本发明所述的硬涂膜的抗反射膜中，在三波长荧光灯下观察不到干涉斑。另一方面，对于使用了对比例所示的普通硬涂膜的情形，在所述三波长荧光灯下，即使在所述硬涂层上提供该抗反射层后，仍然能观察到强烈的干涉斑。

#### [两面粘接了抗反射硬涂膜的玻璃板的结构]

如表 5 所示，将表 4 所列的抗反射硬涂膜粘接到 3mm 厚的一块玻璃板的正面和背面，在所述基板上与具有该抗反射层的面相对的那个面上提供折射率为 1.52 的丙烯酸压敏粘结剂。表 5 概括了使用这些玻璃板后反射率测量和干涉斑评估的结果。

[表 5]

	粘接膜（正面）	粘接膜（背面）	平均综合反射率	干涉斑
S-1	A	A	4.0%	◎
S-2	B	B	4.0%	○
S-3	C	C	4.8%	×
S-4	D	D	4.8%	××

表 5 所示的平均综合反射率按照 JIS-R-3106 的方法来确定。干涉斑的评估与上述预备实验中的一样。

根据表 5 所示的结果，可以理解下面的事实。

两面都粘接了抗反射硬涂膜并具有本发明所述的底层的玻璃板

表现出低的折射率，并且不会出现干涉斑。另一方面，具有普通底层的样品（S-3）和(S-4)表现出高的折射率，并且可以观察到强烈的干涉斑。

#### [将抗反射膜涂布到 PDP 前面板]

将附着在等离子体显示器（Pioneer 生产的 PDP-433HD-U）前面板表面上的抗反射膜剥掉。然后以在每种情况下所述抗反射层都作为最上层的方式，将表 4 所示的硬涂膜 A 和 C (10cm×10cm) 用折射率为 1.52 的丙烯酸压敏粘结剂粘接到彼此相邻的显示器面板的中间位置。随后，在采用荧光灯（NATIONAL PALOOK FLUORESCENT LAMP FL40SS EX-D/37）作为室内灯的一个房间里观察该装置。具有所述抗反射硬涂膜 A 的显示器显示了良好的可视性，没有干涉斑，而在具有所述抗反射硬涂膜 C 的显示器中观察到强烈的干涉斑。根据这些结果，就可以理解，根据本发明得到的抗反射硬涂膜适用于图象显示单元 PDP 的前面板。

#### [具有压敏粘接剂层的透明塑料膜的结构]

（用于例 21 到 26 和对比例 23 和 24 的具有底层的 PET 膜的形成）

对 100 $\mu\text{m}$  或者 50 $\mu\text{m}$  厚的 PET 膜（折射率为 1.65 的双轴定向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜）的两个表面进行电晕处理。将含有折射率为 1.53 且玻璃转变温度为 55°C 的聚脂树脂的乳胶（TAKAMATSU OIL&FAT 生产的 PES RESIN A-520）和氧化锡-氧化锑的复合氧化物（SN-38, ISHIHARA SANGYO 生产）以这样的方式混合在一起，即，使得在干燥之后得到如表 6 所列出的折射率和膜厚度。将所得到的混合物涂布到所述膜的一个表面，以形成一个底层，由此得到用于例 21 到 26 以及对比例 23 和 24 的具有所述底层的 PET 膜。

(用于例 27 的具有底层的 PET 膜的形成)

对 100 $\mu\text{m}$  厚的 PET 膜（折射率为 1.65 的双轴定向聚对苯二甲酸乙二醇酯膜）的两个表面进行电晕处理。然后，将上述涂液（p-1）以这样的方式涂布到该膜的一个表面，即，使得干燥后膜厚为 86nm，由此得到了用于例 27 的具有所述底层的 PET 膜。

(用于例 28 的具有底层的 PET 膜的形成)

和例 21 到 24 类似，对 100 $\mu\text{m}$  厚的 PET 膜的一个面进行涂布，以使干燥后折射率为 1.65，膜厚为 200nm。然后，进一步以这样的方式涂布上述涂液（p-1），即，使得干燥后膜厚为 86nm，由此得到了用于例 28 中的膜。

(用于例 29 和对比例 26 的具有底层的 PET 膜的形成)

(1) 用于底层的有机溶剂型涂液（P-2）的制备

将一缩二季戊四醇六丙烯酸酯（NIPPON KAYAKU 生产的 DPHA），占一缩二季戊四醇六丙烯酸酯份量的 5% 的光自由基引发剂（CIBA-GEIGY 生产的 IRGACURE 184）混合到环己酮中。（调整环己酮的粘度以得到一个合适的涂布性能）

(2) 具有底层的 PET 膜的形成

在 100 $\mu\text{m}$  厚的 PET 膜上，如例 21 和对比例 24 中的方式形成用作第一层的底层。接下来，在其上涂布所述涂液 P-2，以得到 2 $\mu\text{m}$  厚的干膜，这样就制得了用于例 29 和对比例 26 的 PET 膜。

将具有离型纸的丙烯酸压敏粘接剂层（折射率 1.53、厚 30 $\mu\text{m}$ 、霾值 0.1%）在其上具有所述底层的那一侧粘接到上述用于例 21 到 29 和对比例 21 到 26 的具有所述底层的每一个 PET 膜上。因而，就得到了具有所述压敏粘接剂层的透明塑料膜。

(干涉斑的评估)

按照下面的方法来评估干所述涉斑。

干涉斑的评估：将所述离型纸剥离后，将如上所述用于例 21 到

28 以及对比例 21 到 25 的具有所述压敏粘接剂层的每一个所述透明膜都粘接到 1mm 厚的一块玻璃板上，然后将其放置在桌上的一张黑纸片上，使玻璃板面向下。然后用位于上方 30cm 处的三波长荧光灯 (NATIONAL PALOOK FLUORESCENT LAMP FL20SS EX-D/18) 照射该样品。按照下面的标准来评估这样观察到的干涉斑。

◎：观察不到干涉斑。

○：观察到很少的干涉斑。

△：观察到弱干涉斑。

×：观察到强干涉斑。

××：观察到极强的干涉斑。

(霾值的评估)

霾值评估：将所述离型纸剥离后，将每一个如上所述具有所述压敏粘接剂层（例 21 到 28 以及对比例 21 到 25）的所述透明膜粘接到 1mm 厚的玻璃板上。然后用霾值计 MODEL 1001DP (NIPPON DENSHOKU 生产的) 来测量所述霾值。

[表 6]

	基板		底层		设定的 $\lambda$	界面处的反射率(%)	霾值(%)	干涉斑
	基板	厚度	折射率	膜厚				
例 21	PET	100 $\mu$ m	1.59	86nm	547nm	0.0001	0.3	◎
例 22	PET	50 $\mu$ m	1.59	86nm	547nm	0.0001	0.3	◎
例 23	PET	100 $\mu$ m	1.57	86nm	540nm	0.014	0.3	○
例 24	PET	100 $\mu$ m	1.59	76nm	483nm	0.0045	0.3	◎

		m			m			
例 25	PET	50μm	1.59	76nm	483n m	0.0045	0.3	○
例 26	PET	100μ m	1.59	96nm	611n m	0.0051	0.3	◎
例 27	PET	100μ m	1.59	86nm	547n m	0.0001	0.3	◎
例 28	PET	100μ m	1.65/1 .59	200n m/86n m	547n m	0.0001	0.4	◎
例 29	PET	100μ m	1.59/1 .53	86nm/ 2μm	547n m	0.0001	0.4	◎
对比 例 21	PET	100μ m	-	-	-	0.014	0.3	×
对比 例 22	PET	50μm	-	-	-	0.014	0.3	xx
对比 例 23	PET	100μm	1.59	130nm	827nm	0.075	0.3	△
对比 例 24	PET	100μm	1.55	200nm	1240n m	0.13	0.3	×
对比 例 25	PET	100μm	1.55/1. 59	200nm /86nm	1240n m	0.14	0.3	×
对比 例 26	PET	100μm	1.55/1. 53	200nm /2μm	1240n m	0.14	0.3	×

在例 28 和 29 以及对比例 25 和 26 中，所述折射率和所述膜厚是以靠近所述基板的顺序来表示的。

表 6 所给出的设定的  $\lambda$  指的是按照公式 (6) 确定所述底层的膜

厚时采用的值  $\lambda$ ，其中所述公式（6）中的整数 N 指定为 1。

所述界面处的反射率指的是所述压敏粘接剂层和所述基板间的界面处的平均反射率。也即，它是按照菲涅耳公式计算所述底层的顶表面和底表面上的场反射率、考虑到由所述底层膜厚和所述波长导致的相差后综合了两个反射波、并计算在 540 到 550nm 范围内每 nm 的能量反射率的平均值来确定的。

表 6 所示的干涉斑的结果清楚地表明了下面的事实。

根据本发明所述的粘接到所述玻璃板的透明塑料膜在三波长荧光灯下不会显示干涉斑。相反，对于用没有底层（对比例 21 和 22）或者具有普通底层（对比例 24）的膜来作为所述基板的情形，可以观察到非常强的干涉斑。

所述透明塑料膜基板的厚度越薄，观察到的干涉斑越强（将例 24 和例 25 以及对比例 21 和对比例 22 进行比较）。

在设定的  $\lambda$  为 547nm（例 21、22、27 和 28）的情况下，观察不到干涉斑，这表明最好将底层设计为适合于可见光中的绿光。

在例 28 和 29 中，在三波长荧光灯下观察不到干涉斑。当在所述基板上覆盖一层折射率为 1.55 的底层且在其上进一步提供另一个底层时（对比例 25 和 26），会观察到非常强的干涉斑。

根据本发明，通过在一个高折射率基板膜上形成一个具有某一特定折射率的底层和一个功能层，可以获得即使在三波长荧光灯下也不会出现干涉斑并且显示出良好可视性的塑料膜。使用根据本发明所述的塑料膜就可以提供一种透明功能膜，即使在三波长荧光灯下也没有任何干涉斑。根据本发明所述的塑料膜适宜用作用于玻璃、压敏粘接带和透明粘结板中的抗散射膜基板。上述透明功能膜适宜作为保护膜，用于图象显示单元例如 CRT、LCDs、PDP 和 FED 的表面和接触面板，以及用于玻璃板、塑料板等等。

本申请是以 2003 年 3 月 26 日提交的日本专利申请 JP2003-085460

为基础，这里将其全文内容引入作为参考，如同已经详细阐述的。