[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410062567.8

[51] Int. Cl.
B32B 7/02 (2006.01)
G02B 1/10 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100358710C

[51] Int. Cl. (续)
C08J 7/04 (2006.01)
[22] 申请日 2004.6.30
[21] 申请号 200410062567.8
[30] 优先权
[32] 2003. 6.30 [33] JP [31] 186692/2003
[32] 2003. 7. 9 [33] JP [31] 194157/2003
[32] 2004. 6. 7 [33] JP [31] 168331/2004
[73] 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 三村尚 土本达郎 小岛聪史
南口尚士 吉田实
[56] 参考文献
CN12 - 60273A 2000.7.19
CN1376575A 2002.10.30
WO02086559A1 2002.10.31
CN1140131A 1997.1.25
审查员 陈秀娟
[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 段承恩 田 欣

权利要求书 2 页 说明书 45 页 附图 5 页

[54] 发明名称

硬涂层薄膜、防反射薄膜以及图像显示装置

[57] 摘要

本发明涉及一种在基材薄膜的至少一面上层压有硬涂层，在波长 400 ~ 600nm 下的硬涂层侧的反射率的平均波动振幅在 1% 或其以下的硬涂层薄膜。 本发明提供一种减小了彩虹图样的硬涂层。此外，本发明还提供一种表面反射率低、色调呈中性的防反射薄膜，以及安装有该薄膜的图像显示装置。

1. 一种硬涂层薄膜，其特征在于：在基材薄膜的至少一面上层压有硬涂层，在基材薄膜和硬涂层的界面形成有山脉状的不连续突起，且在波长400～600nm下的硬涂层侧的反射率的平均波动振幅在1%或其以下。

2. 如权利要求1所述的硬涂层薄膜，其特征在于：该硬涂层的表面反射率为6%或其以下，且该硬涂层薄膜的浊度值为6%或其以下。

3. 如权利要求1所述的硬涂层薄膜，其特征在于：波长600～740nm下的硬涂层侧的反射率的平均波动振幅在2%或其以下。

4. 如权利要求1所述的硬涂层薄膜，其特征在于：由包含10～80重量%的至少含有1个羟基的多官能丙烯酸酯化合物、1～30重量%的多异氰酸酯化合物以及0.001～10重量%的有机金属类催化剂的组合物形成硬涂层。

5. 如权利要求4所述的硬涂层薄膜，其特征在于：有机金属类催化剂选自有机锡化合物、有机铝化合物以及有机4A族化合物。

6. 如权利要求4所述的硬涂层薄膜，其特征在于：多异氰酸酯化合物是脂肪族多异氰酸酯化合物。

7. 如权利要求1所述的硬涂层薄膜，其特征在于：基材薄膜是聚酯薄膜。

8. 一种防反射薄膜，其特征在于：在如权利要求1所述的硬涂层薄膜上，顺序层压高折射率薄膜和低折射率薄膜，且在波长400～700nm的表面反射光谱满足下述的全部3个条件：

（1）最低反射率在0.6%或其以下；

（2）波长400nm的反射率在3.5%或其以下；

（3）波长700nm的反射率在3%或其以下。

9. 如权利要求8所述的防反射薄膜，其特征在于：防反射薄膜在波长400～700nm下的表面反射光谱的波动的振幅最大值为0.5%或其以下。

10. 如权利要求 8 所述的防反射薄膜，其特征在于：防反射薄膜在波长 400～700nm 下的表面反射光谱的波动的振幅最大值为 0.2％或其以下。

11. 如权利要求 8 所述的防反射薄膜，其特征在于：表面的耐擦伤性在 3 级或其以上。

12. 如权利要求 8 所述的防反射薄膜，其特征在于：低折射率层的折射率在 1.42 或其以下，且低折射率层和高折射率层的折射率差在 0.15 或其以上。

13. 如权利要求 8 所述的防反射薄膜，其特征在于：低折射率层的空隙率在 5％或其以上。

14. 如权利要求 8 所述的防反射薄膜，其特征在于：由选自聚酯、乙酸酯、丙烯酸酯类树脂中的至少 1 种形成基材薄膜。

15. 如权利要求 8 所述的防反射薄膜，其特征在于：在基材薄膜和硬涂层薄膜的界面形成有山脉状的不连续突起。

16. 将权利要求 8 所述的防反射薄膜贴在图像显示面或前面板的表面上而形成的图像显示装置。

硬涂层薄膜、防反射薄膜以及图像显示装置

技术领域

本发明涉及硬涂层薄膜、防反射薄膜以及图像显示装置。更详细地说，涉及显示器的显示面、其偏振板之类的表面上所用的硬涂层薄膜和防反射薄膜。此外还涉及安装有防反射薄膜的图像显示装置。

背景技术

由于聚酯等的塑料薄膜在机械性能、尺寸稳定性、耐热性、透明性、电绝缘性等方面具有优良的性质，因此将其作为磁记录材料、包装材料、电绝缘材料、各种照相材料、视觉艺术材料或光学显示材料等多种用途的基材薄膜而广泛使用。

然而这种塑料薄膜，由于薄膜表面的表面硬度低，而且耐摩耗性也不足，通过和其它固体物质的接触、摩擦、划擦等其表面容易受到损伤。在表面产生的损伤会使薄膜的经济价值显著降低，使薄膜在短时间内不能使用。

因此，已知的是，在由聚酯薄膜形成基材薄膜时，在其上面设置耐擦伤性和耐摩耗性等优良的硬涂层。

然而，硬涂层的折射率经常与聚酯基材或底漆层不同，由于硬涂层和基材或底漆层之间，存在由折射率差引起的明确的交界面，会在目视性方面产生问题，也就是说，从某个角度看时，会产生耀眼的光或彩虹状的反射。为了改善这类现象，目前提出了提高涂膜厚度的精确度、增大硬涂层的折射率以减少折射率差的方法（特开 2002－241527 号公报）、对基材薄膜的表面通过热压法进行压花加工使表面粗糙化后，层压硬涂层的方法（特开平 8－197670 号公报）、用溶解基材薄膜的溶剂涂敷硬涂层剂，通过使基

材溶解或膨润以减少干涉条纹的方法（特开 2003－205563 号公报）等。

此外，虽然现有的使用硬涂层薄膜的防反射膜被用于电视、计算机监视器等的显示器的显示装置，但由于太阳光或荧光灯等的外部光在表面反射以及映出，会产生使显示图像的目视性变差的问题。

为了解决该问题，所采用的方法有：在表面设置凹凸以使外部光漫反射，交互层压高折射率的薄膜和低折射率的薄膜以防止光的反射。

然而这种使外部光漫反射的方法会使显示器上的图像看起来模糊，因此从提高目视性的角度出发是不够的。

作为对其进行改良的方法，提出了一种在表层设置低折射率层，以降低表面的反射率的方法（特开平 4－355401 号公报、特开平 11－174971 号公报）。然而对于用作低折射率层的氟类树脂来说，由于其表面硬度低、耐磨擦性不够，在对该显示器表面进行清扫时，会缓缓地划伤，从而引起图像的目视性降低的问题。

进一步，还提出了关于具有使用了中空颗粒的低折射率层的防反射方法（特开 2001－167637 号公报、特开 2003－201443 号公报）。然而这种方法具有下述这些问题：反射率的降低不充分，产生由硬涂层薄膜引起的干涉彩虹图样，而且表面的耐擦伤性也达不到可以令人满意的程度。

发明内容

本发明的目的是提供一种彩虹图样减轻了的硬涂层薄膜。

此外，本发明其它的目的是提供一种表面反射率较低的、色调呈中性的防反射薄膜以及安装有该薄膜的图像显示装置。

为了实现这些目的，本发明的发明者经过深入的研究，结果发现，通过至少在基材薄膜的一面上层压硬涂层、使其在波长 400～600nm 下的硬涂层侧的反射率的平均波动振幅在 1％或其以下的这种构造，可以得到能够实现这些目的的硬涂层薄膜。

此外，发现了这样一种防反射膜，它是至少在基材薄膜的一面上，按照硬涂层、高折射率层以及低折射率层的顺序层压的防反射膜，该防反射

薄膜在波长 400～700nm 的表面反射光谱满足下述全部条件，（1）最低反射率在 0.6％或其以下，（2）波长 400nm 的反射率在 3.5％或其以下，（3）在波长 700nm 下的反射率在 3％或其以下。

此外，本发明还包括将该防反射薄膜贴在图像显示面或前面板的表面上而形成的图像显示装置。

按照本发明，通过使硬涂层压在基材薄膜上，且使其在波长 400～600nm 下的硬涂层侧的反射率的平均波动振幅在 1％或其以下，抑制了彩虹图样的产生，可以得到目视性优异的硬涂层薄膜。此外，本发明的硬涂层薄膜可以在制膜的同时设置硬涂层，因此可以得到生产性优良、而且硬涂层和基材薄膜之间的粘合性非常良好的硬涂层薄膜。另外，由于本发明的防反射膜表面反射率低，色调呈中性，作为用于例如等离子显示器之类的大屏幕的平面电视前面板、液晶电视前面板等的防反射薄膜是合适的。

附图说明

图 1 是显示反射率的波动振幅的波长/反射率的图。

图 2 是显示比较例 6 中所述的现有的防反射薄膜的表面反射光谱的一例。

图 3 是显示实施例 19 中所述的本发明的防反射薄膜的表面反射光谱。

图 4 是显示实施例 29 中所述的本发明的防反射薄膜的表面反射光谱。

图 5 是表示本发明的防反射薄膜的剖面的示意图。

具体实施方式

本发明的硬涂层薄膜是具有至少在基材薄膜的一面上层压了硬涂层的构造的薄膜。

本发明的硬涂层薄膜在波长 400～600nm 下的硬涂层侧的反射率的平均波动振幅必须在 1％或其以下，平均波动振幅优选在 0.8％或其以下，更优选在 0.5％或其以下。

若硬涂层侧的反射率的平均波动振幅大于 1％，在荧光灯等具有波长

强度分布的光反射时产生彩虹状图样，目视性变差。进一步，当其以平均波动振幅大于1％而构成时，硬涂层和基材的粘合性下降。

本发明中所述的在波长400～600nm下的反射率的平均波动振幅是按照如下所示进行测定的。首先，将硬涂层薄膜上层压了硬涂层的那一面作为测定面，用砂纸等对其反面进行粗糙化，以使其60°光泽度（JIS Z 8741）在10或其以下。然后对粗糙化的部分用黑色着色，以使其对于波长400～600nm的可见光线的平均透射率在5％或其以下，以此作为测定样品。用分光光度计，以和测定面成10度的入射角进行测定时，从该硬涂层薄膜的测定面上观察到的结果如图1所示。在图1中，曲线（c）表示波长和所测定的反射率之间的关系。对于反射率，将在波长400～600nm下的波动、即伴随着波长的变化，反射率的上下波动变化在微积分学意义上的极大值（一次微分系数＝0、二次微分系数＜0）和极小值（一次微分系数＝0、二次微分系数＞0）的差定义为波动振幅（a）。如图1所示，波长400～600nm下与反射率的波动的波峰部分的顶点（极大点）连接的线（波峰线（b））和与波动的波谷部分（极小点）连接的线（波谷线（d））的2个反射率的折线图的差，即波动振幅（a），是通过包含边界点在内（400nm、600nm）以20nm间隔的11个取样点（波长为（400+20*i（i=0～10的整数））nm的点）而求得的，对该11个值取平均值后将其定义为平均波动振幅。本发明的硬涂层薄膜在上述的基础上，按照同样的方法测定的波长600～740nm下硬涂层侧的反射率的平均波动振幅在2％或其以下，优选在1％或其以下，这时可以进一步减少彩虹图样，所以优选。

本发明的硬涂层薄膜的表面反射率优选在6％或其以下。更优选在5.5％或其以下。希望表面反射率越低越好。若表面反射率大于6％，在用于标牌、触摸式面板等时，由于太阳光或荧光灯等的映入，目视性降低，有时会带给人不快的感觉。

优选本发明的硬涂层薄膜的浊度在6％或其以下。更优选在3％或其以下，最优选在1％或其以下。若浊度大于6％，在用于标牌、触摸式面板等时，出现透射图像不鲜明的情况。

作为本发明的基材薄膜，适合使用可以熔融制膜或者溶液制膜的薄膜。作为其具体的例子，可列举的是由聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚苯硫醚、乙酸酯、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂等形成的薄膜。其中，特别优选由透明性、机械性能、尺寸稳定性等优良的热塑性树脂形成的薄膜。为了在图像显示装置的用途中使用，希望光线透射率高，浊度值低，因此优选由选自聚酯、乙酸酯和丙烯酸类树脂中的至少 1 种而形成的薄膜。从透明性、浊度值、机械性能的角度出发，特别优选使用由聚酯形成的薄膜。

例如，基材薄膜的 400～800nm 的光线透射率优选在 40％或其以上，更优选在 60％或其以上。此外，基材薄膜的浊度值优选在 5％或其以下，更优选在 3％或其以下。若满足这两方面的条件，当其用于图像显示装置的部件时，从鲜明性的角度出发是更优选的。另外，光线透射率的上限值在 99.5％左右，还有浊度值的下限值在 0.1％左右，是实用的范围。

作为本发明中优选使用的聚酯，可以列举的是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯等。也可以是其中的 2 种或其以上的混合物。此外，也可以是由它们和其它的二羧酸成分或二醇成分共聚得到的聚酯，其共聚比例对于结晶取向后的薄膜，其结晶度优选在 25％或其以上，更优选在 30％或其以上，进一步优选在 35％或其以上的范围内。结晶度不足 25％时，容易使尺寸稳定性或机械强度不足。结晶度可以通过拉曼光谱分析法进行测定。

在使用上述的聚酯时，其极限粘度（根据 JIS K7367，在 25℃的邻氯苯酚中测定）优选在 0.4～1.2dl/g，更优选在 0.5～0.8dl/g。若极限粘度小于 0.4 dl/g，则机械强度不足，所以不优选。此外，若极限粘度超过该优选范围变大，则只会造成过剩品质，还会引起制造薄膜时的可操作性变差等在经济方面不适宜的情况。

作为乙酸酯，可以列举的是三乙酰纤维素等，作为丙烯酸类树脂，可以列举的是聚甲基丙烯酸甲酯等。

此外，本发明所用的基材薄膜可以是具有 2 层或其以上的层压结构的

复合薄膜。作为复合薄膜，例如可以列举的是设置有使内层部分实质上不含有颗粒、使表层部分含有颗粒的层的复合薄膜，使内层部分含有粗大颗粒、使表层部分含有细微颗粒的复合薄膜，以及具有内层部分含有细小气泡的层的复合薄膜等。此外，上述复合薄膜，构成其内层部分和表层部分的聚合物可以是在化学上不同种的聚合物，也可以是同种的聚合物。

本发明中的基材薄膜，从制成薄膜的热稳定性、特别是足够的尺寸稳定性和机械强度的薄膜、以及良好的平坦性的角度出发，优选是在设有硬涂层的状态下通过双轴拉伸进行了结晶取向的薄膜。所谓的通过双轴拉伸而进行结晶取向，是指将未拉伸的、即完成结晶取向前的热塑性树脂薄膜沿着长度方向和宽度方向各自合适地拉伸 2.5～5 倍左右，然后通过热处理完成结晶取向，以广角 X 射线衍射显示出双轴取向的图案。

本发明中所用的基材薄膜的厚度可以根据使用本发明的硬涂层薄膜的用途而适宜地进行选择，从机械强度和操作性等角度出发，优选在 10～500 μm，更优选 20～300 μm。

本发明的基材薄膜中，在不妨碍本发明的效果的范围内可以含有各种添加剂和树脂组合物、交联剂等。例如抗氧化剂、耐热稳定剂、紫外线吸收剂、有机、无机的颗粒、颜料、染料、抗静电剂、成核剂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚烯烃树脂、聚碳酸树脂、醇酸树脂、环氧树脂、尿素树脂、酚树脂、有机硅树脂、橡胶类树脂、蜡组合物、三聚氰胺类交联剂、噁唑啉类交联剂、羟甲基化、醇化的尿素类交联剂、丙烯酰胺、聚酰胺、环氧树脂、异氰酸酯化合物、氮丙啶化合物、各种硅烷偶合剂、各种钛酸盐类偶合剂等。

其中在添加无机颗粒时，例如二氧化硅、胶体二氧化硅、氧化铝、氧化铝溶胶、高岭土、滑石、云母、碳酸钙、硫酸钡、炭黑、沸石、氧化钛、金属细粉等，从提高易滑性、抗划伤性的角度出发特别优选。无机颗粒的平均粒径优选在 0.005～5 μm 左右，更优选在 0.05～1 μm 左右。这里所谓的粒径是指通过激光衍射式粒度分布测定装置得到的值。此外，平均粒径是指 50％分布粒径。另外，50％分布粒径是指粒度分布为 50％时的粒径，

以后除非特别说明，平均粒径就是指该粒径。此外，在 100 重量份的基材薄膜中，无机颗粒的添加量为 0.05～20 重量份，优选为 0.1～10 重量份。

本发明的硬涂层薄膜至少在基材薄膜的一面上层压有硬涂层。在本发明中，硬涂层是指硬度高于基材薄膜的意思。本发明的硬涂层从实用方面考虑，优选在本申请中规定的铅笔硬度为 2H 或其以上，并且在本申请中规定的钢丝绒强度为 $2kg/cm^2$ 或其以上。

在基材薄膜和硬涂层之间，为了提高密合性可以设置易粘合层。但是若设置易粘合层，容易引起光学干涉，增大反射率的平均波动振幅，所以对于本发明的硬涂层，优选将硬涂层和基材薄膜直接粘合。

该硬涂层薄膜可以由丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、蜜胺类树脂、有机硅酸酯化合物、有机硅类树脂或金属氧化物等构成。特别是从硬度和耐久性的角度出发，优选有机硅类树脂和丙烯酸类树脂。进一步的，从硬化性、柔性以及生产性的角度出发，优选由丙烯酸类树脂、特别优选由光化射线固化型的丙烯酸类树脂、或者热固化型丙烯酸类树脂形成。

光化射线固化型的丙烯酸类树脂或热固化型丙烯酸类树脂是指，作为聚合固化成分含有多官能丙烯酸酯、丙烯酸低聚物或者反应性稀释剂的组合物。也可以使用根据需要含有光引发剂、光增感剂、热聚合引发剂或者改性剂等的树脂。

丙烯酸低聚物是指，在丙烯酸类树脂骨架上连接有反应性丙烯酸基的物质，例如聚酯丙烯酸酯、聚氨酯－丙烯酸酯、环氧基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯等、还可以使用在三聚氰胺或异氰尿酸等刚性的骨架上连接有丙烯酸基的物质。

此外，反应性稀释剂是指，作为涂敷剂的介质在涂敷工序中起到溶剂的作用，同时其自身具有可以和单官能团或多官能团的丙烯酸低聚物反应的基团、可成为涂膜的共聚成分的物质。

这些丙烯酸低聚物、反应性稀释剂、光聚合引发剂、光增感剂、热聚合引发剂、交联装置等的具体的例子，可以参考山下晋三、金子东助编的“交联剂手册”、大成社 1981 年发行，第 267 页至第 275 页、第 562 页至

第 593 页，但是本发明并不限于此。

此外，作为市售的多官能团丙烯酸类固化涂料，可以使用三菱丽阳株式会社；（商品名“ダイヤビーム（注册商标）”系列等）、长濑产业株式会社；（商品名“デナコール（注册商标）”系列等）、新中村株式会社；（商品名“NK エステル”系列等）、大日本インキ化学工业株式会社；（商品名“UNIDIC（注册商标）”系列等）、东亚合成化学工业株式会社；（商品名“アロニックス（注册商标）”系列等）、日本油脂株式会社；（商品名“ブレンマー（注册商标）”系列等）、日本化药株式会社；（商品名“KAYARAD（注册商标）”系列等）、共荣社化学株式会社；（商品名“ライトエステル（注册商标）”系列、商品名“ライトアクリレート（注册商标）”系列等）之类的产品。

如果例示作为构成硬涂层形成组合物的丙烯酸化合物的代表性的例子，从硬度、耐摩耗性以及柔性方面优良的角度出发，优选至少 1 种 1 分子中含有 3 个或其以上、更优选 4 个或其以上、进一步优选 5 个或其以上的（甲基）丙烯酰氧基的单体以及预聚物，和至少 1 种 1 分子中含有 1～2 个乙烯类不饱和双键的单体形成的混合物作为主要构成成分，通过光化射线固化或热固化得到的硬涂层。当（甲基）丙烯酰氧基过多时，单体变得高粘度而操作困难，此外由于不能避免地高分子量化，使得其难以作为涂敷液使用，因此 1 分子中的（甲基）丙烯酰氧基优选在 10 个或其以下。

另外，在本发明的说明书中，“…（甲基）丙烯酸…”是“…丙烯酸…或…甲基丙烯酸…”简略的表示。

作为 1 分子中含有 3 个或其以上的（甲基）丙烯酰氧基的单体以及预聚物，可以列举的是由 1 分子中含有 3 个或其以上醇羟基的多元醇的该羟基所形成 3 个或其以上的（甲基）丙烯酸的酯化物的化合物等。

作为其具体的例子，可以使用季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）

丙烯酸酯己二醇二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物等。可以使用这些单体和预聚物中的1种，或将2种或其以上混合使用。特别是其中至少含有1个羟基的多官能团丙烯酸酯化合物，通过和后述的异氰酸酯并用，可以提高硬涂层和基材薄膜的粘合性，因此特别优选。

相对于构成硬涂层的成分的总量，这些1分子中含有3个或其以上（甲基）丙烯酰氧基的单体和预聚物的使用比例优选为20～90重量%，更优选为30～80重量%，最优选30～70重量%。

若上述单体和预聚物的使用比例不足20重量%，则有时不足以得到具有足够耐摩耗性的固化薄膜。此外，其使用比例超过90重量%时，由于固化引起的收缩增大，在固化被膜上残留有形变，或被膜的柔性降低，会导致在固化被膜侧产生较大卷曲等不适合的情况。

此外，相对于形成硬涂层的组合物的总量，其中至少含有1个羟基的多官能团丙烯酸化合物的使用比例优选为10～80重量%，更优选为20～70重量%，最优选为30～60重量%。在使用比例不足10重量%时，提高硬涂层和基材薄膜之间的粘合性的效果较小。若使用比例超过80重量%时，有硬涂层内的交联密度降低，硬度降低的倾向。

另外，在本说明书中，形成硬涂层的组合物成分的重量%的表示方法是，在原则上是基于固化反应等结束后完成的硬涂层中的反应产物计算出的。也就是说，对于单体则记为反应产物中的聚合物中的残基。因此，在反应结束后将蒸发的溶剂等虽然在涂敷液中含有，但是不作为形成硬涂层的组合物而被计算在内。

然后，作为1分子中含有1～2个乙烯类不饱和双键的单体，只要是具有自由基聚合性的某种通常的单体，可以没有任何限制地使用。

此外，作为分子内含有2个乙烯类不饱和双键的化合物，可以使用下述（a）～（f）的（甲基）丙烯酸酯等。即（a）碳原子数2～12的亚烷基二醇的（甲基）丙烯酸二酯类：二（甲基）丙烯酸乙二醇酯；二（甲基）

丙烯酸丙二醇酯；二（甲基）丙烯酸1，4－丁二醇酯；二（甲基）丙烯酸新戊二醇酯；二（甲基）丙烯酸1，6－己二醇酯等；

（b）聚氧亚烷基二醇的（甲基）丙烯酸二酯类：二（甲基）丙烯二甘醇酸酯；二（甲基）丙烯酸三甘醇酯；二（甲基）丙烯酸四甘醇酯；二（甲基）丙烯酸一缩二丙二醇酯；聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯；聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯等；

（c）多元醇的（甲基）丙烯酸二酯类；季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯等；

（d）双酚A或双酚A的氢化物的环氧乙烷以及环氧丙烷加成物的（甲基）丙烯酸二酯类；2，2’－双（4－丙烯酰氧基乙氧基苯基）丙烷、2，2’－双（4－丙烯酰氧基丙氧基苯基）丙烷等；

（e）预先将二异氰酸酯化合物和含有2个或其以上醇羟基的化合物反应得到的末端含有异氰酸酯基的化合物，使其进一步和含有醇羟基的（甲基）丙烯酸酯反应得到的分子内具有2个或其以上的（甲基）丙烯酰氧基的聚氨酯（甲基）丙烯酸酯类等，以及；

（f）使分子内含有2个或其以上的环氧基的化合物和丙烯酸或甲基丙烯酸反应得到的分子内含有2个或其以上的（甲基）丙烯酰氧基的环氧基（甲基）丙烯酸酯等。

作为分子内含有1个乙烯类不饱和双键的化合物，可以使用（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯和异丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、仲丁酯和叔丁酯、（甲基）丙烯酸2－乙基己基酯、（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸十八烷基酯、（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯、（甲基）丙烯酸羟基乙酯、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇单（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸四氢糠酯、N－羟基乙基（甲基）丙烯酰胺、N－乙烯基吡咯烷酮、N－乙烯基－3－甲基吡咯烷酮、N－乙烯基－5－甲基吡咯烷酮等。可以使用这些单体中的1种，或混合2种或其以上。

相对于构成硬涂层成分的总量，这些1分子中含有1～2个乙烯类不饱和双键的单体的使用比例优选为10～50重量％，更优选为20～40重量％。

单体的使用比例超过50％时，会出现难以得到具有足够耐摩耗性的固化被膜的情况，此外，其使用比例不足10重量％时，会出现被膜的柔性降低，以及与基材薄膜上设置的层压膜之间的粘合性降低的情况。

在本发明中，作为使形成硬涂层的组合物固化的方法，可以用例如，用作为光化射线的紫外线进行照射的方法或高温加热法等。在应用这些方法时，优选向前述形成硬涂层的组合物中添加光聚合引发剂或热聚合引发剂。

作为光聚合引发剂的具体的例子，可以使用苯乙酮、2，2－二乙氧基苯乙酮、对－二甲基苯乙酮、对－二甲氨基丙酰苯、二苯甲酮、2－氯二苯甲酮、4，4’－二氯二苯甲酮、4，4’－双二乙基氨基二苯甲酮、米蚩酮、偶苯酰、偶苯姻、偶苯姻甲醚、偶苯姻乙醚、偶苯姻异丙醚、甲基苯酰甲酸酯、对异丙基－α－羟基异丙基苯酮、α－羟基异丁酰苯、2，2－二甲氧基－2－苯基乙酰苯、1－羟基环己基苯基酮等的羰基化合物、单硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、噻吨酮、2－氯噻吨酮、2－甲基噻吨酮等的硫化物等。这些光聚合引发剂可以单独使用，也可以将2种或其以上组合使用。此外，作为热聚合引发剂，可以使用过氧化苯甲酰或二叔丁基过氧化物等的过氧化化合物等。

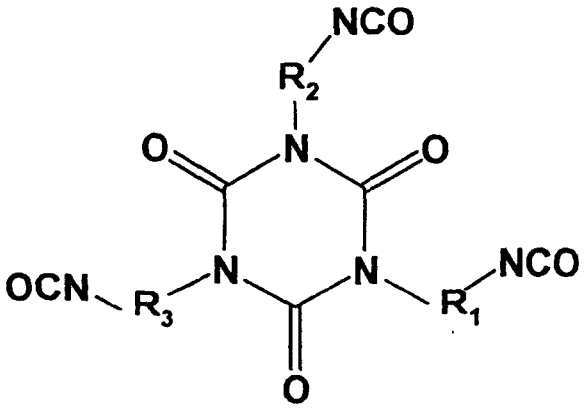
相对于100重量份的形成硬涂层的组合物，光聚合引发剂或热聚合引发剂的使用量适宜的是0.01～10重量份，在使用电子射线或γ一射线的固化方法时，不一定必须要添加聚合引发剂。此外在220℃或其以上的高温进行热固化的情况下，热聚合引发剂的添加也不一定是必须的。

为了防止本发明中所用的形成硬涂层的组合物在制备时的热聚合和贮藏中的暗反应，希望加入氢醌、氢醌一甲基醚或2，5－叔丁基氢醌等的热聚合防止剂。相对于形成硬涂层的组合物的总重量，热聚合防止剂的添加量优选为0.005～0.05重量％。

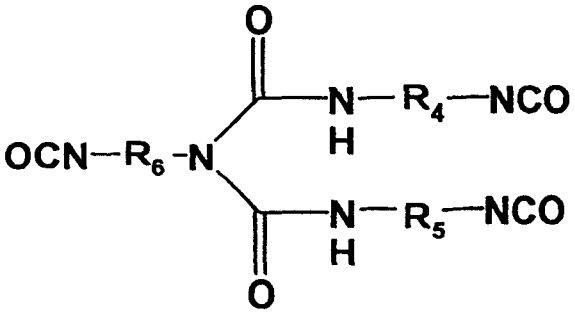
本发明中的形成硬涂层的组合物优选含有多异氰酸酯化合物。形成硬涂层的组合物中的多异氰酸酯化合物具有使硬涂层层和基材薄膜在没有底漆层的情况下直接粘合的功能以及减少彩虹图样的作用。作为多异氰酸酯

化合物，可以列举的是例如，2，4－和/或 2，6－甲苯二异氰酸酯、4，4'－二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）、聚合 MDI、1，5－亚萘基二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、1，6－己二异氰酸酯（HDI）、三甲基 1，6－己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯（XDI）、氢化 XDI、氢化 MDI、赖氨酸二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、三（异氰酸苯基）硫代磷酸盐等的至少 2 聚体或其以上的物质。这些多异氰酸酯化合物可以单独使用，也可以混合 2 种或其以上使用。特别是从粘合性、低着色以及表面硬度的角度出发，优选具有如下述通式（化学式 1）、（化学式 2）、或（化学式 3）的结构的脂肪族多异氰酸酯化合物，或者由这些化合物衍生的化合物。

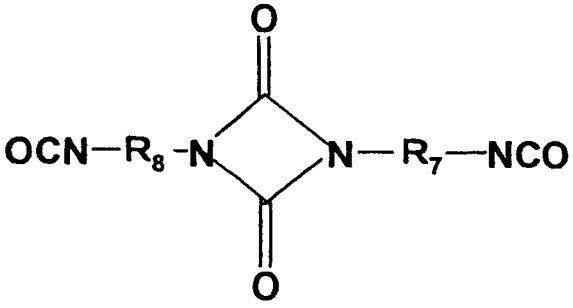
（化学式 1）



（化学式 2）



（化学式3）



（式中 R_1～R_8 表示碳原子数1～20的脂肪族亚烷基。）

这些多异氰酸酯化合物和/或其衍生物混合在前述形成硬涂层的组合物中，涂敷在基材薄膜上。从粘合性、表面硬度、耐湿热性以及减少彩虹图样的角度出发，相对于形成硬涂层的组合物，上述多异氰酸酯化合物和/或其衍生物的混合量优选为0.5～50重量%，更优选为1～30重量%，进一步优选3～20重量%。混合量不足0.5重量%时，有时出现粘合性提高的效果不足，或彩虹图样的减少不充分的情况，此外若混合量超过50重量%，则有时会产生表面硬度降低的情况。

对于上述添加了多异氰酸酯的形成硬涂层的组合物，从提高其固化效果的目的出发，优选使用有机金属催化剂。

有机金属催化剂没有特别的限制，可以列举的是有机锡化合物、有机铝化合物、有机4A族元素（钛、锆或铪）化合物等，但考虑到安全性时，从作为非锡类金属催化剂的有机锆化合物、有机铝化合物以及有机钛化合物中选择的物质较为适用。作为有机锡化合物，可例示，四丁基锡、四辛基锡、二氯化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等的二丁基锡脂肪酸盐、二月桂酸二辛基锡等的二辛基锡脂肪酸盐。

作为有机锆化合物、有机铝化合物、有机铪化合物、有机钛化合物，可以列举的是这些金属的原酸酯和β－酮酸酯（β双酮）的反应产物，具体可以列举的是，四正丙氧基锆、四异丙氧锆、四正丁氧基锆、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四正丙氧基铝、四异丙氧基铝、四正丁氧基铝等的金属原酸酯，和乙酰丙酮、乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸正丙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸叔丁酯等的β－酮酸酯（β双

酮）的反应产物。金属原酸酯和β－酮酸酯（β双酮）的混合摩尔比例优选为 4:1～1:4 左右，更优选为 2:1～1:4。在金属原酸酯多而大于 4:1 时，催化剂的反应性过高，贮存期容易变短，在β二酮酯多而大于 1:4 时，催化剂的活性降低，因此都不优选。在本发明中，有机金属类催化剂在硬涂层组合物中的含量优选在 0.001～10 重量%，更优选在 0.01～5 重量%，进一步优选在 0.01～2 重量%。低于 0.001 重量%时，催化剂的添加效果较低，大于 10 重量%时，从经济的角度出发不优选。

作为上述组合物的优选方式，希望使含有至少一个羟基的多官能团丙烯酸酯化合物在 10～80 重量%、异氰酸酯化合物在 1～30 重量%、以及根据需要有机金属类催化剂在 0.001～10 重量%的范围内。进一步，根据需要还可以添加 50 重量%或其以下的含有 1～2 个乙烯类不饱和键的单体。

在本发明所述的硬涂层中，在不损害本发明的效果的范围内，可以根据需要进一步混合各种添加剂。例如可以使用抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂等的稳定剂、表面活性剂、均化剂以及抗静电剂等。

由于可以使形成的硬涂层变平滑，因此优选使用均化剂。例如有机硅类均化剂、丙烯酸类均化剂、氟类均化剂等，特别是少量添加有机硅类均化剂是有效的。作为有机硅类均化剂，优选以聚二甲基硅氧烷作为主要骨架，加成了聚氧化烯基的均化剂，适合的是二甲基聚硅氧烷－聚氧化烯共聚物（例如东丽ダウコーニング（株）制造的 SH190）。

此外，当在硬涂层上进一步设置层压膜时，优选使用不会妨害粘合性的丙烯酸类均化剂。作为这种均化剂，优选可以使用的是（ARUFON－UP1000 系列、UH2000 系列、UC3000 系列（商品名）；东亚合成化学（株）制造）等。相对于 100 重量份的硬涂层组合物，均化剂的添加量优选在 0.01～5 重量%的范围。

为了提高涂敷时的操作性，控制涂敷膜厚，形成和基材薄膜的混合层，本发明所用的形成硬涂层的组合物中还可以混合有机溶剂。但是从由干燥引起的制膜速度降低、溶剂蒸发导致的干燥炉内的防爆性等的角度出发，有机溶剂优选尽可能地少。作为所用的有机溶剂，优选其溶解性参数尽可

能和所使用的热塑性树脂的溶解性参数近似（溶解性参数的差优选在±1.0以内，更优选在±0.8以内）的溶剂。例如，若热塑性树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯（溶解性参数 10.7），则优选是N－甲基－2－吡咯烷酮（溶解性参数 11.3）。

本发明中所述的溶解性参数是根据 Fedors 的方法计算的值。计算方法例如是在 Properties of Polymer, chapter 7 (D.W.Van Kreveren 著、1976、Elsevier)等中所示。由于结构的不同，不能求出所含的化学物质的参数，因此也有不能由 Fedors 的方法而计算的物质，这时使用近似的化学物质代替。例如，没有关于－SO_2－的参数，但可使用－S－、－O－、－O－的值代替。

本发明的硬涂层优选在基材薄膜和硬涂层之间的界面上形成细微的突起。该突起是山脉状的不连续的突起，该突起尺寸的长为 0.1～100μm、优选为 0.1μm～30μm，宽度为 0.05μm～20μm，优选 0.05μm～10μm。此外，突起的高为 0.05μm～2μm，优选为 0.1μm～1μm，更优选为 0.2μm～0.7μm，这样可以减少彩虹图样，因此优选。该细微的突起可以减小反射率的波动振幅，而且几乎不会对薄膜的透明性产生不好的影响。

这种突起的形成方法是，首先在适度结晶化（从薄膜剖面根据拉曼法测定的结晶化度为 3～25％左右）的基材薄膜表面上，涂敷含有多异氰酸酯化合物的形成硬涂层的组合物。由此，形成硬涂层的组合物会选择性地向基材薄膜上结晶化度较低的部分渗透。然后经过预热工序沿着宽度方向进行拉伸，通过拉伸，推测由于渗透部分和非渗透部分之间拉伸性的差异而形成了细微地凹凸（山脉状突起）。也就是说，本发明的发明者们通过使形成硬涂层的组合物中含有多异氰酸酯化合物，发现可以产生这种现象。这种现象在提高硬涂层和基材薄膜之间的粘合性方面是有利的。

将沿着宽度方向拉伸了的薄膜导入至连续的热处理，通过在约 220～245℃的高温进行热处理，在硬涂层固化的同时提高了其和基材薄膜之间的粘合性。热处理时间虽然优选较长，但根据温度希望在 10～30 秒左右。此外，在高速制膜、热量不足的情况下，在热处理后用紫外线等的光化射线

照射使其固化的方法是有效的。

此外，为了得到前述的适度结晶化的基材薄膜，可以使熔融挤出的未拉伸薄膜表面和高温的轧辊群接触，用辐射加热器加热薄膜表面，沿着长度方向进行拉伸而得到。拉伸倍数优选为 2.5～3.2 倍左右。此外向薄膜中添加结晶成核剂以促进结晶化、以形成微晶的方法也是有效的。

下面对本发明的硬涂层的制备方法的一例进行说明，虽然在本例中是以聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下简称为 PET）作为基材薄膜为例进行说明的，但是本发明并不限于此。

将含有 0.2 重量％平均粒径 0.3μm 的二氧化硅颗粒的 PET 颗粒（极限粘度 0.62dl/g）在 180℃下真空干燥约 2 小时以充分除去水分后，供给至挤出机，在 260～300℃的温度下熔融挤出，从 T 字型的模口成形为薄片状。将由此得到的薄片状物质在镜面的冷却滚筒上冷却固化，得到未拉伸薄膜。这时，为了提高和铸模滚筒之间的粘合性，优选使用外加静电法。然后将得到的未拉伸薄片在加热至 70～120℃的轧辊群上，沿着长度方向进行 2～5 倍的拉伸。长度方向的拉伸优选在使结晶取向降低、而且进行热结晶化的条件下，在拉伸时优选采用一边以辐射加热器加热一边拉伸的方法。接着在由此进行了 1 轴拉伸的薄膜的表面上，涂敷混合了多异氰酸酯化合物的形成硬涂层的组合物，然后用夹具夹住薄膜的两端，将其导入拉幅机。在拉幅机内预热后，在宽度方向拉伸 2～5 倍。沿着宽度方向拉伸后的层压薄膜，若将进一步一边进行 3～10％的松弛处理，一边进行热处理（大约在树脂的玻璃化转变温度～熔点的温度范围，在 PET 的情况下为 200～245℃）以完成基材薄膜的结晶化和涂膜的固化，则可以使卷曲得到显著的改善，因此优选。

作为形成硬涂层的组合物的涂敷方法，可以使用各种涂敷方法，例如逆转辊涂敷法、凹版照相印刷涂敷法、棒条涂敷法、绕线棒涂敷法、模涂法、喷涂法等。

作为本发明中所用的光化射线，可以列举的是紫外线、电子束以及放射线（α射线、β射线、γ射线等）等可以使丙烯酸类的乙烯基聚合的电

磁波，从实用的角度出发，由于紫外线比较简便，因此优选。作为紫外线源，可以使用紫外线荧光灯、低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、碳弧灯等。此外，在照射光化射线时，若在低氧浓度下进行照射，可以高效率地进行固化。还有，对于用电子束的方式，虽然其装置昂贵且必须在惰性气体的条件下进行操作，但是其在涂敷层中即使不含有光聚合引发剂和光增感剂也可以这方面是有利的。

作为本发明中热固化所必需的热量，可以列举的是用狭缝喷嘴将通过蒸气加热器、电加热器、红外加热器或远红外加热器等使温度上升到至少140℃或其以上的空气、惰性气体吹至基材、涂膜上，以提供热量，其中优选用升温至200℃或其以上的空气产生的热，更优选以升温至200℃或其以上的氮气产生的热，这样固化速度较快，因此优选。

硬涂层的厚度可以根据用途而决定，一般优选为0.1μm～30μm，更优选为1μm～15μm。硬涂层的厚度不足0.1μm时，即使充分固化还是过薄，因此表面硬度不足够，具有容易划伤的倾向。另一方面，如硬涂层的厚度超过30μm，则具有由于弯曲应力容易在固化膜上产生裂纹的倾向。

此外，在不损害本发明的效果的范围内，在硬涂层的最外层也可以设置图案等的印刷层。

另外，得到的硬涂层薄膜可以通过各种方法和各种功能薄膜贴合在一起后使用，也可以在另一面上层压粘合层，或者设置导电层。

例如，也可以在设置硬涂层的相对面上，用各种粘合剂将本发明的硬涂层薄膜与对应材料贴合，从而使该对应材料具有耐摩耗性和耐擦伤性等硬涂层的机能而使用。作为这时所使用的粘合剂，只要是可以使2个物体通过其粘合作用而粘合起来的粘合剂，则没有特别的限制，可以使用由橡胶类、丙烯酸类、有机硅类或者聚乙烯基醚类等形成的粘合剂。

进一步，粘合剂大致分为溶剂型粘合剂和无溶剂型粘合剂两种类型。在干燥性、生产性、加工性方面优良的溶剂型粘合剂仍然是目前的主流，但是近年来，从污染、节省能源、节省资源、安全性等方面出发，人们渐渐开始转而关注无溶剂型粘合剂。其中，优选使用在以光化射线的照射时

可以以秒为单位固化，在柔性、粘合性、耐化学腐蚀性等方面具有优良特性的粘合剂，即光化射线固化型粘合剂。

作为光化射线固化型丙烯酸类粘合剂的具体例子，可以参考日本接着学会编集的《粘合剂资料手册》，日刊工业新闻社 1990 年发行，第 83 页至第 88 页，但是并不限定于此。作为市售的多官能团丙烯酸类紫外线固化涂料，可以使用日立化成ポリマー株式会社;（商品名“XY”系列等）、东邦化学株式会社;（商品名“ハイロック”系列等）、株式会社スリーボンド;（商品名“スリーボンド（注册商标）”系列等）、东亚合成化学工业株式会社;（商品名“アロンタイト（注册商标）”系列等）、セメダイン株式会社;（商品名“セメロック（注册商标）”系列等）的产品，但是并不限定于此。

将这种粘合剂涂敷在一般的双轴拉伸聚酯薄膜上时，粘合性不充分，可以通过各种底漆处理，例如通过设置由丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂等形成的层压膜，可以提高聚酯薄膜和粘合剂层之间的粘合性。

另外，在本发明中，可以在硬涂层的对侧面上形成提高与粘合剂层的粘合性的底漆层。该底漆层当然也可以在涂敷形成硬涂层的含有光化射线固化性或热固化性组合物的涂敷液时，同时涂敷在其背面，进行涂布、干燥，根据需要进行拉伸而设置。

由此得到的本发明的硬涂层薄膜，由于可以在制膜工序中一口气地设置硬涂层，所以生产性良好，表面硬度高，耐摩耗性优良，硬涂层和基材薄膜之间的密合性优良，而且抑制了彩虹图样的产生使得目视性良好，因此可以用于广泛的用途。特别适用于防反射薄膜基材、用于触摸式面板的基材、用于裱糊窗户的基材，用于标牌的基材等。

下面对本发明的防反射薄膜进行说明。

本发明的防反射薄膜是至少在基材薄膜的一面上，按照硬涂层、高折射率层、低折射率层的顺序层压的防反射膜，该防反射薄膜在波长 400～700nm 的表面反射光谱满足下述全部 3 个条件，（1）最低反射率在 0.6％或其以下，（2）波长 400nm 下的反射率在 3.5％或其以下，（3）波长 700nm

下的反射率在3%或其以下。若最低反射率超过0.6%，则防反射功能够不充分，所以不优选。此外，在400nm的反射率若超过3.5%，则反射光的色调带有蓝色，所以不优选。同样的，在700nm的反射率若超过3%，则反射光的色调带有红色，所以不优选。另外，作为最低反射率优选在0.5%或其以下，在400nm的反射率优选在3.0%或其以下，更优选在2.5%或其以下，在700nm的反射率优选在2.5%或其以下，更优选在2.0%或其以下。图2是现有的防反射薄膜的表面反射光谱的一例，图3和图4是本发明的防反射薄膜的表面反射光谱的代表性的例子。图2的最低反射率高，作为防反射的性能也不足，而且由于在400nm的反射率也高，反射光的色调带有蓝色，而不是中性的。

进一步，本发明的防反射薄膜在波长400～700nm下的表面反射光谱的波动的振幅最大值在0.5%或其以下，这样使得干涉条纹不明显，因此优选。更优选在0.2%或其以下，进一步优选在0.1%或其以下，则观察不到干涉条纹。

在此，用图2对本发明中所述的在波长400～700nm下的波动的振幅最大值进行说明。对测定面（防反射层侧表面）的反面进行粗糙化，以使其60°光泽度（JIS Z 8741）在10或其以下，然后用黑色着色，以使其对可见光线的透射率在5%或其以下，以此作为测定样品。用分光光度计，以和测定面成5度的入射角，测定波长380～800nm的表面反射光谱，如图2所示，观察到具有波动的光谱曲线。此处的波动是指伴随着波长的变化反射率在上下的振动，也称为波纹。波动的振幅值越小则干涉条纹越不明显。从一个波动的波峰（极大点A）向连接与其相邻的两个波谷（极小点B、C）而成的线段BC向下作垂线，将前述波峰到该垂线和线段BC正交的点D的距离AD定义为振幅值。波动的振幅最大值是指在波长400～700nm的范围内求得的波动的振幅的最大值。图2中观察到的波动是由在基材薄膜和设置在其上面的硬涂层之间的界面上产生的干涉条纹而引起的。因此，通过使在基材薄膜和设置在其上面的硬涂层之间的界面上产生的干涉条纹变得不明显，可以减小振幅。详细的情况如后面所述。

本发明的防反射薄膜一般常被用于设置在显示器的最表面。这时，当用布擦拭以除去在薄膜表面付着的粉尘等的时候，如果产生划伤则会很麻烦，因此耐擦伤性优选在3级或其以上。更优选在4级或其以上。在防反射薄膜的防反射层侧表面上，在#0000的钢丝绒上加以250g的负重，以10cm的行程宽度、30mm/sec的速度来回摩擦10次以后，通过目视观察其表面，根据划伤的情况分为5个等级，由此进行耐擦伤性的评价。5级：完全没有划伤。4级：划伤在1条~5条。3级：划伤在6条~10条。2级：划伤在11条或其以上。1级：整个表面上有无数的划伤。

图5例示的是本发明的防反射薄膜的一个优选方式的示意剖面图。在基材薄膜（h）上设有硬涂层（g）的硬涂层薄膜（j）上，层压有由高折射率层（f）和低折射率层（e）形成的防反射层（i），进而在基材薄膜（h）的与防反射层（i）的相反侧的面上层压有粘合层（k）。

在本发明的防反射薄膜中，为了使其在波长400~700nm下的表面反射光谱的最低反射率、波长400nm下的反射率、以及波长700nm下的反射率在前述的范围内，优选将低折射率层（e）和高折射率层（f）的折射率和厚度按照下述进行调整。低折射率层（e）的折射率（n_e）优选在1.42或其以下，且低折射率层（e）和高折射率层（f）的折射率差在0.15或其以上。进一步的，高折射率层（f）的折射率（n_f）优选在1.50~1.70，更优选在1.55~1.69。此外，低折射率层（e）的折射率（n_e）在优选在1.25~1.42，更优选在1.30~1.38。

进一步的，优选还对硬涂层（g）的折射率进行调整。硬涂层（g）的折射率（n_g）优选在1.45~1.55。其中，低折射率层（e）的折射率（n_e）和高折射率层（f）的折射率（n_f）满足下述式（1）和式（2），则可以进一步降低最低反射率，因此优选。

$$(n_f) = (n_e) \times (n_g)^{1/2} \pm 0.02 \quad \cdots \text{式（1）}$$

$$(n_e) = (n_f) / (n_g)^{1/2} \pm 0.02 \quad \cdots \text{式（2）}$$

进一步的，本发明的防反射薄膜，优选使高折射率层（f）和低折射率层（e）的折射率和厚度的积为对象光线（通常是可见光线）的波长的1/4。

在高折射率层（f）和低折射率层（e）中，优选使各层的厚度 d 和折射率 n 的积的 4 倍在 400～700nm 的范围内，优选该高折射率层（f）和低折射率层（e）的厚度可以使它们各自的折射率 n 和厚度 d 的关系分别位于满足下式（3）的范围内，因为这样可以使波长 400～700nm 下的表面反射光谱的最低反射率在 0.6％或其以下、波长 400nm 下的反射率在 3.5％或其以下、且波长 700nm 下的反射率在 3％或其以下。

$n \cdot d = \lambda / 4$ … 式（3）

（其中，λ在可见光线的波长范围内，一般在 380nm≤λ≤780nm 的范围内。）

为了使本发明的层压薄膜具有低反射性，高折射率层（f）的厚度优选为 0.01～1.0μm，更优选为 0.06～0.12μm。此外，低折射率层（e）的优选的厚度范围为 0.01～1.0μm，更优选为 0.07～0.12μm。若高折射率层（f）和低折射率层（e）的厚度在该优选范围内，则可以比较容易地满足上述式（1），低折射率层（e）侧的该薄膜表面反射率成为低反射性。

作为低折射率层（e）的一例，优选含有硅烷偶合剂[1]、具有烷氧基甲硅烷基的氟树脂[2]。作为硅烷偶合剂[1]成分，是如通式 $R(1)_a R(2)_b SiX_{4-(a+b)}$ 所示的化合物或其水解产物。其中 $R(1)_a$、$R(2)_b$ 分别是具有烷基、烯基、烯丙基、或卤素基、环氧基、氨基、巯基、甲基丙烯酰氧基、以及氰基的烃基。X 是选自烷氧基、烷氧基烷氧基、卤素基以及酰氧基中的可水解取代基。a、b 各自为 0、1 或 2，且 a+b 为 1、2 或 3。具有烷氧基甲硅烷基的氟树脂[2]是如通式 $R(3)_c R(4)_d SiX_{4-(c+d)}$ 所示的化合物或其水解产物。其中 $R(3)_c$、$R(4)_d$ 分别是具有氟取代的烷基、烯基、烯丙基、甲基丙烯酰氧基、以及（甲基）丙烯酰基的烃基。X 是选自烷氧基、烷氧基烷氧基、卤素基以及酰氧基中的可水解的取代基。c、d 各自为 0、1、2 或 3，且 c+d 为 1、2 或 3。根据本发明，在形成低折射率层（e）时，进而可以根据需要含有例如聚合抑制剂、抗氧化剂、分散剂、均化剂等的各种添加剂。

此外，在本发明的低折射率层（e）中，为了提高硬度，也可以使用二

氧化硅颗粒[3]。二氧化硅颗粒[3]成分可以列举的是干式二氧化硅、湿式二氧化硅、分散为胶体状的二氧化硅颗粒等，优选含有粒度分布一致的球状二氧化硅颗粒。一般可以使用该二氧化硅颗粒[3]的粒径的平均1次粒径(球相当直径：BET法）为0.001～0.2μm的颗粒，优选使用0.005～0.15μm粒径的颗粒。

通过使其含有这些颗粒，低折射率层（e）的表面具有来自颗粒引起的凹凸。由于该凹凸，不但可以防止由于干涉引起的反射，还具有可以防止由于散射引起的反射的效果，可以使波长400～700nm下的表面反射光谱整体低反射率化。低折射率层（e）的表面粗糙度优选中心线平均粗糙度Ra为0.5～15.0nm，进而最大高度Rmax优选为5～150nm。若Ra和Rmax低于该范围，则防止由于散射引起的反射的效果降低，相反，若超过该范围，浊度和耐擦伤性变差，而且指纹变得难以擦除，因此不优选

作为低折射率化的方法，优选使上述组成中含有气泡。在这种情况下，低折射率层（e）的空隙率优选在5％或其以上，更优选在10％或其以上。作为使其含有气泡的方法，可以列举的有，在干燥涂膜时使其发泡的方法，预先使其含有有机颗粒和无机颗粒、利用干燥时的固化收缩在颗粒界面形成空隙的方法，混合中空的或内含气泡的有机颗粒和无机颗粒的方法等，但是并不限定于此。此外，从控制空隙率以控制折射率的角度出发，优选混合中空的或内含气泡的有机颗粒和无机颗粒的方法。

特别的，作为前述二氧化硅颗粒[3]，优选使用多孔状、或者中空状二氧化硅颗粒。在这种情况下，作为颗粒的空隙率优选在5％或其以上，更优选在30％或其以上。

作为这类中空颗粒，记载在例如，特开2001－233611号公报、J.Am.Chem.soc. 2003, 125, 316－317等公知的文献中。此外，通过组合粒径不同的颗粒，进而增加中空颗粒的浓度，可使折射率降低。

此外，在形成低折射率层（e）时，优选的方法是：将含有硅烷偶合剂[1]、具有烷氧基甲硅烷基的氟树脂[2]、或者预先使它们的混合物共聚而得的聚合物、以及根据需要含有二氧化硅颗粒[3]的组合物分散至选自甲醇、

乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、乙二醇单甲醚、1－甲氧基－2－丙醇、丙二醇单甲醚、环己酮、乙酸丁酯、异丙基丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、二乙酰基丙酮、乙酰丙酮中的一种或其以上的溶剂中，涂敷该液体后，使其干燥·固化，以形成低折射率层（e）。由此，可以提高耐擦伤性。

在这种情况下的溶剂的量可以根据必要的组合物粘度、希望的固化被膜的厚度、干燥温度条件等适宜地进行变更。一般相对于 1 重量份作为涂覆液中有效成分的硅烷偶合剂[1]、具有烷氧基甲硅烷基的氟树脂[2]、二氧化硅颗粒[3]等的构成组分的合计量，优选使用 0.05～100 倍重量份、更优选 0.1～50 重量份，进一步优选 1～40 重量份的溶剂。

作为固化催化剂，优选是促进硅烷偶合剂[1]的缩合反应的催化剂，作为这类物质可以列举的是酸化合物。其中优选路易斯酸化合物，作为路易斯酸化合物的例子，可以列举的是乙酰基乙酰氧基铝等的金属醇盐或金属螯合物。该固化催化剂的量可以适宜地决定，例如相对于 100 重量份硅烷偶合剂[1]，一般为 0.1～10 重量份。

作为低折射率层（e）的构成比例，以固态成分比例计，硅烷偶合剂[1]为 0.2～0.4、具有烷氧基甲硅烷基的氟树脂[2]为 0.2～0.4，二氧化硅颗粒[3]为 0.2～0.6，从反射率等的光学特性、表面硬度等方面出发，上述范围也是优选的。此外，从耐擦伤性和防污性的角度出发，涂膜表面的 F 元素和 Si 元素的原子比 F/Si 优选为 0.5～5.0，更优选为 0.7～3.0。原子比是通过 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis（ESCA 分析）而求得的。

作为高折射率层（f）的构成成分的一个例子，虽然也可以单纯地由粘合剂成分（A）构成，但是为了使最终得到的防反射薄膜表面具有抗静电性能，优选和金属化合物颗粒（B）联用。粘合剂成分（A）可以使用（甲基）丙烯酸酯化合物。（甲基）丙烯酸酯化合物通过光化射线照射而发生自由基聚合，提高了所形成的膜的耐溶剂性和硬度，因此优选。进而，在分子内具有 2 个或其以上（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯化合物，由于提高耐溶剂性等，因此在本发明中特别优选。可以列举的是例如，季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、甘油

三（甲基）丙烯酸酯、乙烯改性三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三－（2－羟乙基）异氰尿酸酯三（甲基）丙烯酸酯等的3官能基（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯等4官能基或其以上的（甲基）丙烯酸酯等。

为了提高金属化合物颗粒的分散性，粘合剂成分（A）可以使用含有羧基、磷酸基、磺酸基等酸性官能基的（甲基）丙烯酸酯化合物。作为含有酸性官能基的单体，具体可以列举的是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2－甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2－甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸等的不饱和羧酸，单（2－（甲基）丙烯酰氧基乙基）酸式磷酸酯，二苯基－2－（甲基）丙烯酰氧基乙基磷酸酯等的磷酸（甲基）丙烯酸酯、2－磺基（甲基）丙烯酸乙酯等。还可以使用含有其它的酰胺键、氨基甲酸酯键、醚键等的具有极性的键的（甲基）丙烯酸酯化合物。

作为这里所用的金属化合物颗粒（B），优选使用有导电性的各种金属氧化物颗粒。特别优选含锡的氧化锑颗粒（ATO）、含锌的氧化锑颗粒、含锡的氧化铟颗粒（ITO）、氧化锌/氧化铝颗粒，氧化锑颗粒等。进一步优选含锡的氧化铟颗粒（ITO）。

关于形成导电性的导电性金属化合物颗粒（B），合适的是平均1次粒径（由BET法测定的球相当直径）为0.5μm或其以下的颗粒。更优选粒径为0.001～0.3μm，进一步优选0.005～0.2μm的颗粒。该平均粒径若超过此范围，则生成的被膜（高折射率层（f））的透明性降低，若不足该范围，该金属化合物颗粒容易凝聚使生成的薄膜（高折射率层（f））的浊度值增大。在任何一种情况下，都难以得到所希望的浊度值。

在本发明中，为了进一步提高导电性的效果，在高折射率层（f）的构成成分中还可以进一步包含聚吡咯、聚噻吩、以及聚苯胺等的导电性聚合物，金属醇盐以及螯合物等的有机金属化合物。

在形成本发明的高折射率层（f）时，为了促进涂敷的粘合剂成分的固化，可以使用引发剂。作为该引发剂，是可以引发或促进涂布的粘合剂成

分进行自由基反应、阴离子反应、阳离子反应等的聚合和/或交联反应的物质，可以使用到以前公知的噻吨酮衍生物、偶氮化合物、重氮化合物、芳香族羰基化合物，二烷基氨基苯甲酸酯、过氧化物、吖啶衍生物、吩嗪化合物、喹喔啉衍生物等的各种光聚合引发剂。相对于 100 重量份的粘合剂成分（A），该光聚合引发剂的量一般在 0.1～20 重量份、更优选在 1～15 重量份的范围内添加。若在该优选范围内，则光聚合足够快，只要短时间的光照射即可满足硬度和耐摩擦性，另一方面，涂膜的导电性、耐摩耗性、耐气候性等的机能也没有降低。

此外，在形成本发明的高折射率层（f）时，为了防止由于上述引发剂的氧抑制而产生的敏感度下降，可以使胺化合物共存于光聚合引发剂中。进而根据需要，可含有聚合抑制剂、固化催化剂、抗氧化剂、分散剂、均化剂、硅烷偶合剂等的各种添加剂。此外，为了提高表面硬度，可以进一步含有烷基硅酸盐类及其水解物、胶体二氧化硅、干式二氧化硅、湿式二氧化硅、氧化钛等的无机颗粒、分散为胶体状的二氧化硅颗粒等。

在本发明中，高折射率层（f）的构成成分的混合比例为，粘合剂成分（A）和金属氧化物颗粒（B）的重量比例[（A）/（B）]优选为 10/90～30/70，更优选为 15/85～25/75。若金属氧化物颗粒（B）在该优选的范围内，则得到的膜具有足够的透明性，导电性也良好，另一方面，得到的膜的各种物理的、化学的强度也没有变差。

为了通过本发明的高折射率层（f）使其具有所希望的抗静电性能，优选控制添加量以使该层（f）的表面电阻值在 $1\times10^{11}\Omega/\square$ 或其以下，更优选控制添加量以使该层（f）的表面电阻值在 $1\times10^{10}\Omega/\square$ 或其以下。

从鲜明性、透明性的角度出发，本发明的高折射率层（f）优选是全光线透过率在 40％或其以上，更优选在 50％或其以上的层。

本发明的高折射率层（f）优选通过如下的方法形成：对用溶剂分散的涂敷液进行调整，将该涂敷液涂敷在硬涂层（g）上以后，使其干燥·固化而形成。

在形成本发明的高折射率层（f）时所使用的溶剂是为了改善涂敷或印

刷操作性，以及改善金属化合物颗粒的分散性而使用的，只要是溶解粘合剂成分（A）的物质，可以使用到目前为止公知的各种有机溶剂。特别的，在本发明中，从组合物的粘度的稳定性、干燥性的角度出发，优选沸点 60～180℃的有机溶剂，进而，由于含有氧原子的有机溶剂和金属化合物颗粒之间的亲和性较好，因此是更合适的。作为这种溶剂，具体可以合适列举的是，例如，甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、乙二醇单甲醚、1－甲氧基－2－丙醇、丙二醇单甲醚、环己酮、乙酸丁酯、异丙基丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、二乙酰基丙酮、乙酰丙酮等。这些可以单独使用，也可以混合 2 种或其以上使用。

此外，有机溶剂的量可以根据涂敷方法、印刷方法，以形成其粘度状态具有良好操作性的组合物为目的，可以以任意的量混合，一般组合物的固态成分浓度合适的是在 60 重量％或其以下，优选在 50 重量％或其以下。对于本发明的用于形成光固化性导电膜的组合物的调制，可以采用任意的方法，一般合适的方法是，在以有机溶剂使粘合剂成分（A）溶解的溶液中，添加金属化合物颗粒（B），通过涂料振荡机、球磨机、砂磨机、三辊机、立式球磨机、均质混合器等的分散机进行分散，然后添加光聚合引发剂，使其均匀溶解的方法。

为了使本发明的防反射薄膜具有高透明性，浊度优选在 1～3％，更优选在 1.05～2.95％，若浊度在该范围内，则具有足够的透明性。

硬涂层（g）没有特别的限制，可以列举的是含有（甲基）丙烯酸酯的组合物。具体的可以是（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、聚酯（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯等的单官能丙烯酸酯化合物，进一步的，从提高耐溶剂性的角度出发，特别优选在 1 分子内含有 2 个或其以上（甲基）丙烯酰氧基的多官能（甲基）丙烯酸酯化合物。作为多官能（甲基）丙烯酸酯化合物，具体可以列举的是，季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）

丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯等。这些单体可以使用 1 种，也可以将 2 种或其以上混合使用。进一步的，还可以含有二氧化硅等的颗粒、四乙氧基硅烷等的反应性硅化合物。其中，从生产性和硬度的角度出发，优选使用含有紫外线固化型的多官能（甲基）丙烯酸酯化合物的组合物。

如前所述，为了减小波动振幅，减少在基材薄膜（h）和硬涂层（g）的界面上产生的干涉条纹是重要的。

在基材薄膜和硬涂层之间设置易粘合层可以提高密合性，因此优选。这时，如前所述，由于易粘合层产生干涉条纹，因此必须要下功夫使其减小。易粘合层的折射率优选为 1.52～1.66，进一步的若满足（易粘合层的折射率）＝{（基材薄膜的折射率）×（硬涂层的折射率）}$^{1/2}$ ± 0.02 可以减小干涉条纹，因此优选。易粘合层只要是与基材薄膜和硬涂层的密合性优良，且具有上述的折射率的物质，则没有特别的限定，一般优选使用水分散性聚酯类树脂、水分散性聚氨酯类树脂。此外，易粘合层优选用下述的方法形成，在基材薄膜的制膜工序中涂敷易粘合层，使其在制膜的同时形成，其厚度为 0.08～0.20μm。

进一步的，如在前述内容中详述过的，由于本发明的硬涂层薄膜即使没有易粘合层密合性也较高，而且没有干涉条纹，因此特别优选将其作为硬涂层薄膜用于本发明的防反射薄膜。

本发明的防反射薄膜可以在具有基材薄膜（h）的硬涂层（g）的面的反面设置粘合层（k）。作为粘合层（k）只要是可以使 2 个物体通过其粘合作用而粘合起来的物质，则没有特别的限制，作为形成粘合层（k）的粘合剂，可以使用橡胶类、乙烯基聚合物类、缩聚物类、热固化树脂类、有机硅类等。其中，作为橡胶类的粘合剂，可以列举的是丁二烯－苯乙烯共聚物类（SBR）、丁二烯－丙烯腈共聚物类（NBR）、氯丁二烯聚合物类、异丁烯－异戊二烯共聚物类（丁基橡胶）等。作为乙烯基聚合物类的粘合剂，可以列举的是丙烯酸树脂类、苯乙烯树脂类、乙酸乙烯酯－乙烯共聚物类、氯乙烯－乙酸乙烯酯共聚物类等。作为缩聚物类的粘合剂，可以列

举的是聚酯类树脂类。作为热固化树脂类的粘合剂，可以列举的是环氧树脂、聚氨酯树脂类、甲醛树脂类等。这些树脂可以单独使用，也可以将 2 种或其以上混合使用。

进一步的，粘合剂可以使用溶剂型粘合剂和无溶剂型粘合剂中的任何一种。粘合层（k）的形成可以通过使用上述的粘合剂，采用涂敷等通常的技术而实施。粘合层（k）中还可以进一步含有着色剂。这可以通过在粘合剂中混合使用颜料或染料等的着色剂而容易地实现。在含有着色剂时，作为层压薄膜其在 550nm 的光线透过率优选在 40～80％的范围内。

本发明的防反射薄膜，由于表面硬度高，具有耐摩擦性，可以用于广泛的用途。例如可以适用于膜片开关、曲面镜、后视镜、护目镜、窗玻璃、海报、广告塔、标牌和仪器的面板、以及其它各种商业显示器等的表面。特别是对于液晶显示装置（LCD）、等离子体显示面板（PDP）、电致发光显示器（ELD）和阴极射线管显示装置（CRT）、个人数字助理（PDA）等的图像显示部件，其可以通过粘合层或粘合剂层，贴在图像显示面和/或其前面板的表面而形成图像显示装置。

[特性的测定方法以及效果的评价方法]

本发明中的特性测定方法以及效果的评价方法如下所示。

1. 硬涂层薄膜的评价方法

（1） 粘合性（常态）

在常态下（23℃、相对湿度 65％RH），在硬涂层薄膜的硬涂层上刻画 100 个 1mm^2 的格，将ニチバン株式会社制造玻璃胶带贴在其上面，用橡胶辊以 19.6N 的负重来回施压 3 次后，沿着 90 度的方向剥离，根据硬涂层层的残留个数进行 4 阶段的评价（A: 100、B: 80～99、C: 50～79、D: 0～49）.（A）和（B）的粘合性是良好的。

（2）粘合性（摩耗）

在常态下（23℃、相对湿度 65％RH）静置 24 小时。在该样品的硬涂层面上用钢丝绒＃0000 以 1kg/cm^2 压力来回摩擦（速度 20cm/秒）20 次后，

在硬涂层层面上刻画 100 个 1mm^2 的格，将ニチバン株式会社制造玻璃胶带贴在其上面，用橡胶辊以 19.6N 的负重来回施压 3 次后，沿着 90 度的方向进行剥离，重复 3 次“玻璃胶带剥离”后，根据硬涂层层的残留的个数进行 4 个等级的评价（A: 100、B: 80～99、C: 50～79、D: 0～49）.（A）和（B）的粘合性是良好的。

（3）粘合性（湿热）

将硬涂层薄膜在湿热（80℃、相对湿度 85%）下静置 48 小时。处理后立刻取出，在常态下（23℃、相对湿度 65%）放置 5 分钟后，按照和上述（1）粘合性（常态）同样的方法进行评价。

（4）耐摩耗性

改变硬涂层表面的负重，在各自的负重下，用钢丝绒＃0000 以一定的负重来回摩擦（速度 10cm/秒）10 次，测定耐划伤性（没有划伤）的最大负重。2kg/cm^2 或其以上是在实际应用中不会有问题的程度，评为合格。

（5）铅笔硬度

用 HEIDON（新东科学株式会社制造）根据 JIS K－5400 进行测定。2H 或其以上评为合格。

（6）表面反射率和平均波动振幅的测定

使用日立制作所制造的装有 60mmφ积分球的 U－3410 型分光光度计，以和测定面成 10 度的入射角测定反射率。

为了消除测定样品的背面反射的影响，测定面（设有硬涂层一侧的面）的反面的表面（背面）用 240 号的砂纸粗糙化，用黑色标记油墨着色使其对波长 400～600nm 的可见光线平均透过率在 5%或其以下。背面反射有无的判定为，若处理后的背面的光泽度（入射角 60°、受射角 60°）在 10 或其以下，则可以判断为没有背面反射的影响。光泽度用数字偏转光泽计 UGV－5B（スガ试验株式会社制造）根据 JIS Z 8741 进行测定。

测定波长 400～600nm 下的反射率，在连接该波动的波峰部分的线（波峰线）和连接波谷部分的线（波谷线）上，求出 20nm 间隔的取样点在各波长（波长为 400＋20＊i（i=0～10 的整数）nm 的地方）的差（波峰线－

波谷线），将其平均值作为平均波动振幅。此外，对于波长 600～740nm 也是按照同样的方法求得平均波动振幅。

另外，将波长 550nm 的波峰线和波谷线的平均值作为表面反射率。

表面反射率在 6％或其以下评为合格。

（7）浊度

用スガ试验株式会社制造的直读式浊度计算机，根据 JIS K－7105 进行测定。

浊度在 6％或其以下为合格。

（8）彩虹图样的有无

为了消除背面反射的影响，和测定表面反射率和平均波动振幅时同样地用 240 号的砂纸将测定面（设有硬涂层一侧的面）的背面粗糙化，用黑色标记油墨色以调整样品。将样品在暗室内，放置在 3 波长荧光灯（松下电器产业株式会社制造的 ナショナル パルック 3 波长形昼白色（F.L 15EX-N 15W））的正下方 30cm 处，一边改变视点一边目视观察样品，对是否可目视看到彩虹图样进行评价。

没有看到彩虹图样 ：A

可看到非常弱的彩虹图样 ：B

可看到弱的彩虹图样 ：C

可清楚地看到较强的彩虹图样 ：D

（9）目视性

将照片放在硬涂层薄膜下面，在透过硬涂层薄膜观察照片时对是否可以清楚地看到图像作出评价。

可以看到鲜明的图像 ：A

图像有少许模糊 ：B

图像模糊，难以看清 ：C

看不到图像 ：D

（10）山脉状突起的观察

将要测定的硬涂层薄膜在常态下（23℃、相对湿度 65％RH）静置 24

小时。在该样品的硬涂层面上用钢丝绒＃0000以1kg/cm^{2}压力来回摩擦（速度20cm/秒）20次后，在硬涂层薄膜的硬涂层上刻画100个1mm^{2}的格。将ニチバン株式会社制造的玻璃胶带贴在其上面，用橡胶辊以19.6N的负重来回施压3次后，沿着90度的方向进行剥离，重复该“玻璃胶带剥离”几次～几十次以剥离硬涂层。在该薄膜的硬涂层剥离面上蒸镀铝，以此作为样品，用微分干涉显微镜（倍数×500）进行观察，由此观察了基材薄膜和硬涂层界面的山脉状突起的状态。从屏幕上读出200μm×200μm见方内的突起的长度以及宽度，测定了其平均值。此外，用激光显微镜（超深度形状测定显微镜VK－8500:（株）キーエンス制造）以1000倍的倍数对剥离了硬涂层的样品的基材薄膜的剥离面进行观察，对在100μm×100μm见方内观察到的突起进行图像分析，求出其平均值。

2. 防反射薄膜的评价方法

（1）耐擦伤性；钢丝绒硬度评价

在防反射薄膜的防反射层表面上，对＃0000的钢丝绒加以250g的负重，以10cm的行程宽度、30mm/sec的速度来回摩擦10次以后，通过目视观察其表面，根据划伤的情况分为5个等级，由此进行耐擦伤性的评价。5级：完全没有划伤。4级：划伤在1条～5条。3级：划伤在6条～10条。2级：划伤在11条或其以上。1级：整个表面上有无数的划伤。

（2）浊度测定

用スガ试验株式会社制造的直读浊度计算机进行测定。

（3）表面电阻值（抗静电性能）评价

用三菱油化（株）制造的HIRESTA测定表面电阻值。

（4）反射率测定

用320～400号的耐水砂纸对测定面（设有防反射层一侧的面）的反面的表面均匀地粗糙化，使其在60°的光泽度（JIS Z 8741）在10或其以下，涂敷黑色涂料着色，使其可见光线透过率在5％或其以下。对测定面用岛津制作所制造的分光光度计（UV－3150），以和测定面成5度的入射角，测定在波长区域380nm～800nm内的绝对反射光谱，求出在波长400nm

和 700nm 的反射率以及波长 400nm～700nm 区域内的最低反射率。另外，在测定反射光谱有波动的情况下，根据连结波动的波峰（极大点）和波谷（极小点）的中间地带的曲线求出各自的反射率。

（5）波动振幅最大值

在由反射率测定求得的波长区域 400～700nm 的绝对反射光谱中，从一个波动的波峰（极大点 A）向连接与其相邻的两个波谷（极小点 B、C）而成的线段 BC 向下作垂线，将从该波峰到该垂线和线段 BC 正交的点 D 的距离 AD 定义为振幅值(单位和反射率同样为[%])。求出波长区域 400～700nm 的范围内波动的振幅值的最大值，将其定义为波动振幅最大值。

（6）折射率测定

根据 JIS K 7105，用阿贝折射计测定。

（7）表面粗糙度测定

用 Digital Instruments 公司制造的原子力显微镜观察薄膜表面形状，求出中心线平均表面粗糙度 Ra 以及最大高度 Rmax。

下面基于实施例对本发明进行说明，但是本发明并不一定只限于这些。

<形成硬涂层的组合物的调制>

<涂剂 A>

配制含有 85 重量份不含羟基的多官能丙烯酸酯：DPHA（二季戊四醇六丙烯酸酯）和含有羟基的多官能丙烯酸酯 DPPA（二季戊四醇五丙烯酸酯）的混合物（商品名：KAYARAD（注册商标）DPHA：日本化药株式会社制造。DPHA/DPPA 重量比例：50/50）、5 重量份聚酯型丙烯酸酯（M－7100：东亚合成株式会社制造）、10 重量份多异氰酸酯（スミジュール（注册商标）N3300：住化バイエルウレタン株式会社制造）的混合涂敷组合物。

<涂剂 B>

在涂剂 A 中，除了不添加多异氰酸酯以外，按照和涂剂 A 同样的方法制成涂剂 B。

<涂剂 C>

以甲苯和甲乙酮的重量比调整为 50 比 50 的混合溶剂，将涂剂 A 配制成浓度为 60 重量％的涂剂，以此作为涂剂 C。

<涂剂 D>

配制含有 85 重量份 KAYARAD（注册商标）DPHA（日本化药株式会社制造）、5 重量份聚酯型丙烯酸酯（M－7100：东亚合成株式会社制造）、10 重量份多异氰酸酯（スミジュール（注册商标）I：住化バイエルウレタン株式会社制造）的混合涂敷组合物。

<涂剂 E>

配制含有 80 重量份 KAYARAD（注册商标）DPHA（日本化药株式会社制造）、5 重量份聚酯型丙烯酸酯（M－7100：东亚合成株式会社制造）、10 重量份多异氰酸酯（スミジュール（注册商标）I：住化バイエルウレタン株式会社制造）、5 重量份多孔二氧化硅（サイロホービック（注册商标）100：富士シリシア化学株式会社制造）的混合涂敷组合物。

（实施例 1）

将含有 0.015 重量％的平均粒径为 0.4μm 的胶体二氧化硅和 0.005 重量％的平均粒径为 1.5μm 的胶体二氧化硅的聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下称为 PET）（极限粘度 0.62dl/g）碎片在 180℃下充分真空干燥后，供给至挤出机，在 285℃熔融后，从 T 字型的模口以薄片状挤出。挤出的薄片用外加静电模塑法，卷绕在表面温度为 20℃的镜面铸模滚筒上冷却固化，得到未拉伸薄膜。将得到的未拉伸薄片在加热至 105℃的轧辊群上，沿着长度方向拉伸 3.0 倍，得到 1 轴拉伸薄膜。接着在该 1 轴拉伸薄膜的一面上，以模涂的方式涂敷 20μm 厚度的上述的涂剂 A。然后用夹具夹住涂敷了涂剂 A 的薄膜的两端，将其导入至 90℃的预热区域，接着在 100℃的加热区域沿着宽度方向拉伸 3.3 倍。进一步，一边连续进行 3％的宽度方向的松弛处理一边在 230℃的热处理区域内进行 17 秒钟的热处理，进行涂膜固化以及薄膜的热固定。由此得到的硬涂层薄膜，总厚度为 125μm，硬涂层厚度为 6μm，透明性良好。结果如表 1 所示。如表 1 所示，显示出 400～600nm

的反射率的平均波动振幅为 0.2%，表面反射率为 5.2%，浊度为 0.8%，常态下粘合性为 A，湿热下粘合性为 A，耐摩耗性为 3kg/cm^2，铅笔硬度为 3H，没有彩虹图样，目视性为 A 的优良的特性。

（比较例 1）

除了在实施例 1 中使用不含多异氰酸酯的涂剂 B 代替涂剂 A 以外，按照和实施例 1 同样的方法制成硬涂层薄膜。结果如表 1 所示。如表 1 所示，平均波动振幅为 1.7%，表面反射率为 5.2%，浊度为 0.8%，常态下粘合性为 C，湿热下粘合性为 C，耐摩耗性为 3kg/cm^2，铅笔硬度为 3H，有彩虹图样。

（比较例 2）

在切割为 A4 大小的厚度为 150μm 的双轴取向 PET 薄膜（“ルミラー”（注册商标）T60（东丽株式会社制造））的表面上，涂敷水性聚氨酯树脂使其干燥后的厚度为 1μm，在 150℃干燥 1 分钟设置底漆层。在该底漆层上涂敷涂剂 C 使其最终层压厚度为 6μm，然后在 120℃加热 1 分钟进行热处理，接着将薄膜固定在金属框上，在 230℃进行 1 分钟的热处理，使涂膜固化，制成硬涂层薄膜。如表 1 所示，平均波动振幅为 2.4%，表面反射率为 5.2%，浊度为 0.8%，常态下粘合性良好，但是湿热下粘合性不足。此外也有彩虹图样。

（比较例 3）

在切割为 A4 大小的厚度为 150μm 的双轴取向 PET 薄膜（“ルミラー”（注册商标）T60（东丽株式会社制造））上，不设置硬涂层，将其直接用于评价。如表 1 所示，平均波动振幅为 0%，表面反射率为 7.2%，浊度为 0.8%，由于没有硬涂层，耐摩耗性和铅笔硬度都较差。

（实施例 2）

在实施例1中，除了用变更了多异氰酸酯的涂剂D代替涂剂A以外，其余按照和实施例1同样的方法制得硬涂层薄膜。结果如表1所示。如表1所示，显示出平均波动振幅为0.2%，表面反射率为5.2%，浊度为0.8%，常态下粘合性为B，湿热下粘合性为B，耐摩耗性为3kg/cm^2，铅笔硬度为3H，没有彩虹图样，目视性为A的优良的特性。

（实施例3）

在实施例1中，除了用涂剂E代替涂剂A以外，其余按照和实施例1同样的方法制得硬涂层薄膜。结果如表1所示。如表1所示，显示出平均波动振幅为0.1%，表面反射率为3.3%，浊度为5.4%，常态下粘合性为A，湿热下粘合性为A，耐摩耗性为3kg/cm^2，铅笔硬度为3H，没有彩虹图样，目视性为B的优良的特性。

表1

	400～600nm反射率的平均波动振幅(%)	反射率(%)	浊度(%)	铅笔硬度	耐摩耗性(kg/cm^2)	常态下粘合性	湿热下粘合性
实施例1	0.2	5.2	0.8	3H	3	A	A
比较例1	1.7	5.2	0.8	3H	3	C	C
比较例2	2.4	5.2	0.8	3H	3	A	D
比较例3	0	7.2	0.8	HB	0.1	–	–
实施例2	0.2	5.2	0.8	2H	2	B	B
实施例3	0.1	3.3	5.4	3H	3	A	A

表1（续）

	彩虹图样	目视性	600～740nm反射率的平均波动振幅(%)	山脉状突起（μm）		
				长	宽	高
实施例1	A	A	0.5	21	1.2	0.2
比较例1	C	A	2.8	4	0.2	0.03
比较例2	D	A	4.2	0	0	0
比较例3	A	A	–	–	–	–
实施例2	A	A	0.6	24	1.4	0.4
实施例3	A	B	0.6	18	0.8	0.6

进一步的按照如下所述变更涂剂组成以进行评价。

表2

涂剂名	DPHA重量%	DPPA重量%	NVA重量%	多异氰酸酯化合物品名/重量%	有机金属类催化剂品名/重量%	NMP重量份
涂剂1	44.6	39.6	4.9	N3300/9.9	XC-4205/1.0	99
涂剂2	44.6	39.6	4.9	N3300/9.9	XC-5218/1.0	99
涂剂3	44.6	39.6	4.9	N3300/9.9	XC-6212/1.0	99
涂剂4	45	40	4.99	N3300/10	DBT/0.01	100
涂剂5	49.5	42.5	5	N3300/2	XC-4205/1.0	99
涂剂6	44.6	39.6	4.9	N3200/9.9	XC-4205/1.0	99
涂剂7	44.6	39.6	4.9	N3300/9.9	XC-4205/1.0	0
涂剂8	48.4	43	5.4	N3300/2.1	XC-4205/1.1	0
涂剂9	44.6	39.6	4.9	N3300/9.9	XC-5218/1.0	0
涂剂10	44.6	39.6	4.9	N3300/9.9	XC-6212/1.0	0
涂剂11	39.6	34.6	5	N3300/19.8	XC-4205/1.0	0
涂剂12	44.5	29.7	0	N3300/24.8	XC-4205/1.0	0
涂剂13	9.9	79.2	0	N3300/9.9	XC-4205/1.0	0
涂剂14	74.2	14.9	0	N3300/9.9	XC-4205/1.0	0
涂剂15	42	40	0	N3300/10	XC-4205/8	0
涂剂16	49.2	43.7	5.5	N3300/0.5	XC-4205/1.1	0

表2中的简称如下所示，NMP的添加量为相对于100重量份的其它添加物的合计量的量。

DPHA：二季戊四醇六丙烯酸酯

DPPA：二季戊四醇五丙烯酸酯

NVA：N－乙烯基吡咯烷酮

NMP：N－甲基－2－吡咯烷酮

N3300：“スミジュール（注册商标）N3300”（住化バイエルウレタン株式会社制造）以（化学式4）的化合物为主要成分

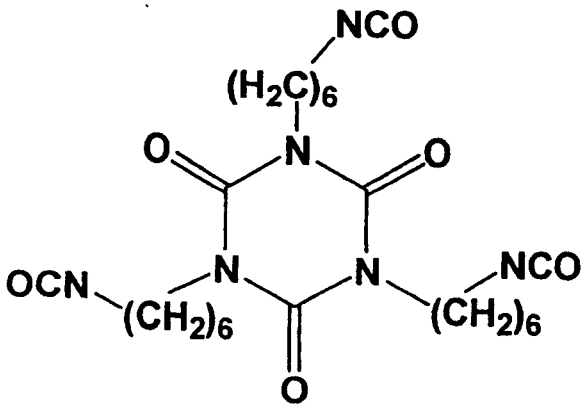
N3200：“スミジュール（注册商标）N3200”（住化バイエルウレタン株式会社制造）以（化学式5）的化合物为主要成分

XC-4205：“K-KAT XC-4205”锆类催化剂（King Industries inc制造）

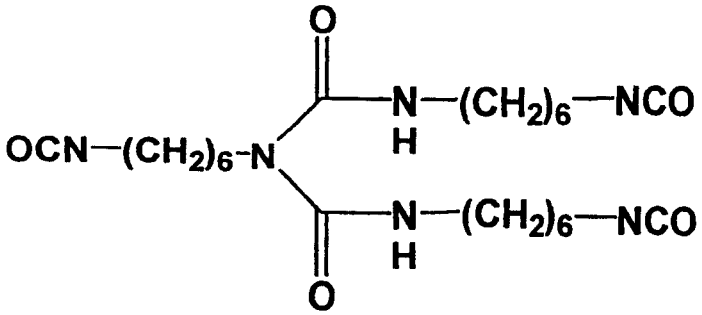
XC-5218：“K-KAT XC-5218”铝类催化剂（King Industries inc制造）

XC-6212：“K-KAT XC-6212”锆类催化剂（King Industries inc制造）

（化学式4）



（化学式5）



（实施例 4～18）

将含有 0.015 重量％的平均粒径为 0.4μm 的胶体二氧化硅和 0.005 重量％的平均粒径为 1.5μm 的胶体二氧化硅的聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下称为 PET)（极限粘度 0.63dl/g）碎片在 180℃下充分真空干燥，供给至挤出机，用通常的方法在 285℃熔融后从 T 模的多层模口挤出得到未拉伸薄膜。将该未拉伸薄片用加热至 100℃的轧辊群，沿着长度方向拉伸 3.0 倍，得到 1 轴拉伸薄膜。在该 1 轴拉伸薄膜的一面上，如表 3 所示，分别以模涂的方式涂敷 20μm 厚度的具有如表 2 所示组成的涂剂 1～15。然后用夹具夹住涂敷后的薄膜的两端，将其导入至 90℃的预热区域，接着在 100℃的加热区域沿着宽度方向拉伸 3.3 倍，进一步，一边连续进行 5％的松弛处理一边在 220℃的热处理区域内进行 12 秒钟的热处理，在使基材薄膜完成结晶化的同时使硬涂层固化，得到在 PET 薄膜上具有硬涂层的硬涂层薄膜。

这些层压硬涂层薄膜的厚度为 100μm，硬涂层的厚度为 6μm，任何一个的透明性都是优良的。这些样品虽然通过比较短的热处理形成硬涂层，但也显示出优良的耐摩耗性、粘合性、硬度以及较低的平均波动振幅。评价结果如表 3 所示。

（比较例 4）

在比较例 4 中，除了用涂剂 16 代替实施例 4 的涂剂 1 以外，按照和实施例 4 同样的方法得到的硬涂层薄膜。结果如表 3 所示。由于多异氰酸酯成分较少，平均波动振幅较大，发现彩虹图样，粘合性也较差。

表 3

	涂剂	常态粘合性	湿热粘合性	摩耗粘合性	耐摩耗性(kg)	平均波动振幅		反射率(%)	浊度(%)	铅笔硬度	彩虹图样	目视性
						400~600nm	600~740nm					
实施例 4	涂剂 1	A	A	A	3	0.7	1.8	5.4	0.8	3H	B	A
实施例 5	涂剂 2	A	A	A	3	0.7	1.7	5.2	0.8	3H	B	A
实施例 6	涂剂 3	A	A	A	3	0.7	1.8	5.2	0.8	3H	B	A
实施例 7	涂剂 4	A	A	A	3	0.8	1.8	5.3	0.8	3H	B	A
实施例 8	涂剂 5	A	A	A	4	0.9	2	5.1	0.8	3H	B	A
实施例 9	涂剂 6	A	A	A	3	0.7	1.8	5.3	0.8	3H	B	A
实施例 10	涂剂 7	A	A	A	3	0.3	0.8	5	0.8	3H	A	A
实施例 11	涂剂 8	A	A	B	4	0.9	1.8	5.2	0.8	3H	B	A
实施例 12	涂剂 9	A	A	A	3	0.3	0.7	5.2	0.8	3H	A	A
实施例 13	涂剂 10	A	A	A	3	0.3	0.7	5.1	0.8	3H	A	A
实施例 14	涂剂 11	A	A	A	3	0.2	0.5	5.2	0.8	3H	A	A
实施例 15	涂剂 12	A	A	A	3	0.2	0.5	5.3	0.8	3H	A	A
实施例 16	涂剂 13	A	A	A	3	0.3	0.7	5.2	0.8	3H	A	A
实施例 17	涂剂 14	A	A	B	4	0.3	0.7	5.3	0.8	3H	A	A
实施例 18	涂剂 15	A	A	A	4	0.4	0.8	5.3	0.8	3H	A	A
比较例 4	涂剂 16	C	C	D	3	1.3	2.4	5.5	0.8	3H	C	A

下面，列举防反射薄膜的实施例进一步对本发明进行具体的说明。

[涂料的调制]

A. 高折射率涂料－1

搅拌 6 重量份含锡氧化铟颗粒（ITO）、2 重量份多官能丙烯酸酯、18 重量份甲醇和 54 重量份聚丙二醇单乙醚、20 重量份异丙醇的混合物，调制涂膜折射率为 1.67 的涂料。

B. 高折射率涂料－2

搅拌 6 重量份含锑氧化锡颗粒（ATO）、2 重量份多官能丙烯酸酯、54 重量份甲基醚酮、38 重量份异丙醇的混合物，调制涂膜折射率为 1.65 的涂料。

C. 低折射率涂料－1 的调制

将 219 重量份甲基三甲氧基硅烷（信越シリコーン制造 KBM－13）在 20±5℃下搅拌，同时用 89 重量份 0.5N 的甲酸水解。60 分钟后混合 412 重量份异丙醇，调制处理液（X1）。

同样的将 158 重量份 3，3，3－三氟丙基三甲氧基硅烷（信越シリコーン制造 KBM－7103）在 30±10℃下搅拌，同时用 41 重量份 1N 的甲酸水解。60 分钟后混合 521 重量份异丙醇，调制处理液（X2）。

然后，准备由 144 重量份具有一次粒径 50nm 的外壳的多孔二氧化硅颗粒（空隙率 40％）、560 重量份异丙醇形成的二氧化硅浆液（X3）。

搅拌混合 720 重量份处理液（X1）、720 重量份处理液（X2）、704 重量份二氧化硅浆液（X3）、356 重量份甲醇、4272 重量份异丙醇、713 重量份聚丙二醇单乙醚后，添加 15 重量份作为固化催化剂的乙酰乙酰氧基铝，再次搅拌混合，调制折射率为 1.37 的涂料。

D. 低折射率涂料－2 的调制

将 50 重量份处理液（X1）、50 重量份处理液（X2）、在 80℃下搅拌混合 1 小时，得到 100 重量份共聚率为 1:1 的低聚物（X4）。

然后搅拌混合 720 重量份处理液（X1）、720 重量份处理液（X2）、704 重量份二氧化硅浆液（X3）、100 重量份低聚物（X4）、356 重量份甲醇、

4172 重量份异丙醇、713 重量份聚丙二醇单乙醚后，添加 15 重量份作为固化催化剂的乙酰乙酰氧基铝，再次搅拌混合，调制折射率为 1.36 的涂料。

E. 低折射率涂料－3 的调制

搅拌混合 219 重量份甲基三甲氧基硅烷、158 重量份 3，3，3－三氟丙基三甲氧基硅烷、704 重量份二氧化硅浆液（X3）、713 重量份聚丙二醇单乙醚，混合 1 重量份磷酸和 130 重量份水，在 30±10℃下搅拌，同时水解 60 分钟，进一步升温至 80±5℃搅拌 60 分钟的同时进行聚合，得到含有二氧化硅颗粒的低聚物（X5）。

然后搅拌混合 1200 重量份含有二氧化硅颗粒的低聚物（X5）、5244 重量份异丙醇后，添加 15 重量份作为固化催化剂的乙酰氧基铝，再次搅拌混合，调制折射率为 1.35 的涂料。

F. 低折射率涂料－4 的调制

除了多孔二氧化硅颗粒的空隙率为 50％以外，其余按照和 E 同样的条件调制折射率为 1.31 的涂料。

G. 低折射率涂料－5 的调制

除了多孔二氧化硅颗粒的空隙率为 30％以外，其余按照和 E 同样的条件调制折射率为 1.37 的涂料。

H. 低折射率涂料－6 的调制

除了多孔二氧化硅颗粒的混合量为 14.4 重量份以外，其余按照和 C 同样的条件调制折射率为 1.45 的涂料。

[实施例 19]

用显微照相凹版涂料器将高折射率涂料－1 涂敷在实施例 1 中得到的硬涂层薄膜的硬涂层面上，在 80℃干燥后，以 1.0J/cm^2 照射紫外线，使涂敷层固化，形成厚度为约 0.1μm 的高折射率层。然后用显微照相凹版涂料器将低折射率涂料－1 涂敷在该高折射率层上，在 80℃干燥后，在 130℃进行热处理，使涂敷层固化，形成厚度为约 0.1μm 的低折射率层，制得防反射薄膜。得到的防反射薄膜如图 3 所示，显示出其最低反射率在波长

580nm 时为 0.35%，波长 400nm 的反射率为 1.0%，波长 700nm 的反射率为 1.1%，400～700nm 的波动的振幅最大值在 0.1%或其以下，没有观察到干涉条纹，耐擦伤性为 3 级的良好特性。

[实施例 20～28]

除了将高折射率涂料的种类、低折射率涂料的种类按照如表 4 所示进行变化以外，按照和实施例 19 同样的方法制得防反射薄膜。薄膜的特性如表 4 所示，任何一个都是良好的。

[实施例 29]

用显微照相凹版法将市售的硬涂层剂（JSR 制造 デソライト Z7528）涂敷在市售的光学用易粘合聚酯薄膜（东丽制造 ルミラー（注册商标）QT63、厚度 100μm）的易粘合面上，在 80℃干燥后，以 1.0J/cm^2 照射紫外线使其固化，设置厚度为 5μm 的硬涂层。基材薄膜（聚酯）的折射率为 1.66，易粘合层的折射率为 1.58，硬涂层的折射率为 1.52，满足（易粘合层的折射率）={（基材薄膜的折射率）×（硬涂层的折射率）}$^{1/2}$±0.02。然后，除了使用该硬涂层薄膜以外，其余按照和实施例 19 同样的方法制得防反射薄膜。得到的薄膜如图 4 所示，最低反射率的波长为 570nm、这时的反射率在 0.1%或其以下，得到具有优良防反射特性的薄膜。此外，还显示波长 400nm 的反射率为 1.6%，波长 700nm 的反射率为 1.4%，400～700nm 的波动的振幅最大值为约 0.1%，几乎观察不到干涉条纹，耐擦伤性为 3 级，显示良好的特性。

[实施例 30～38]

除了将高折射率涂料的种类、低折射率涂料的种类按照表 4 所示进行变化以外，按照和实施例 29 同样的方法制得防反射薄膜。薄膜的特性如表 4 所示，任何一个都是良好的。

[比较例 5]

除了使用低折射率涂料－6 以外，其余按照和实施例 19 同样的方法制得防反射薄膜。得到的防反射薄膜，最低反射率的波长为 590nm，这时的反射率为 1.5％，波长 400nm 的反射率为 4.3％，波长 700nm 的反射率为 2.6％，400～700nm 的波动的振幅最大值为约 0.1％或其以下，没有观察到干涉条纹。耐擦伤性为 2 级，反射率特性和耐擦伤性较差。

[比较例 6]

除了使用在比较例 2 中得到的薄膜以外，其余按照和比较例 5 同样的方法制得防反射薄膜。得到的防反射薄膜如图 2 所示，最低反射率的波长为 590nm，这时的反射率为 1.2％，波长 400nm 的反射率为 4.0％，波长 700nm 的反射率为 2.4％，400～700nm 的波动的振幅最大值为约 0.8％，干涉条纹明显，且耐擦伤性为 1 级，反射率特性、干涉条纹、耐擦伤性都较差。

表 4

	高折射率涂料	低折射率涂料	反射率（%）			波动振幅最大值（%）
			最小反射率(( )内为波长)	400nm	700nm	
实施例 19	1	1	0.35（580nm）	1.0	1.1	<0.1
实施例 20	1	2	0.36（590nm）	1.1	1.1	<0.1
实施例 21	1	3	0.31（600nm）	0.9	0.9	<0.1
实施例 22	1	4	0.26（580nm）	0.9	0.8	<0.1
实施例 23	1	5	0.40（580nm）	1.2	1.1	<0.1
实施例 24	2	1	0.38（590nm）	0.9	0.9	<0.1
实施例 25	2	2	0.39（570nm）	1.1	1.0	<0.1
实施例 26	2	3	0.33（590nm）	0.9	0.9	<0.1
实施例 27	2	4	0.28（600nm）	1.0	0.7	<0.1
实施例 28	2	5	0.44（600nm）	1.3	1.2	<0.1
实施例 29	1	1	<0.1（570nm）	1.6	1.4	0.1
实施例 30	1	2	<0.1（580nm）	1.7	1.3	0.1
实施例 31	1	3	<0.1（590nm）	1.4	1.2	0.2
实施例 32	1	4	<0.1（580nm）	1.6	1.3	0.1
实施例 33	1	5	<0.1（600nm）	1.9	1.7	0.4
实施例 34	2	1	<0.1（610nm）	1.6	0.6	0.2
实施例 35	2	2	<0.1（600nm）	1.7	0.8	0.3
实施例 36	2	3	<0.1（590nm）	1.3	1.2	0.1
实施例 37	2	4	<0.1（590nm）	1.8	1.3	0.1
实施例 38	2	5	<0.1（580nm）	2.0	1.4	0.3
比较例 5	1	6	1.5（590nm）	4.3	2.6	<0.1
比较例 6	1	6	1.2（590nm）	4.0	2.4	0.8

表 4（续）

	耐擦伤性	浊度（%）	表面电阻（Ω/□）	表面粗糙度（nm）	
				Ra	Rmax
实施例 19	3 级	1.25	1 E 9	12.2	111.3
实施例 20	3 级	1.34	2 E 9	9.8	102.2
实施例 21	4 级	1.07	9 E 8	3.3	79.4
实施例 22	3 级	1.32	1 E 9	14.1	125.1
实施例 23	4 级	1.45	1 E 9	5.4	77.4
实施例 24	3 级	1.26	7 E 9	12.5	103.1
实施例 25	3 级	1.34	8 E 9	10.2	114.9
实施例 26	4 级	1.05	7 E 9	2.7	65.3
实施例 27	3 级	1.33	1 E 10	13.8	112.0
实施例 28	4 级	1.45	1 E 10	6.2	89.2
实施例 29	3 级	0.99	1 E 9	12.7	113.1
实施例 30	3 级	0.87	2 E 9	8.8	98.2
实施例 31	4 级	0.63	1 E 9	3.1	70.1
实施例 32	3 级	1.02	1 E 9	14.3	120.2
实施例 33	4 级	0.75	2 E 9	6.5	90.1
实施例 34	3 级	0.94	3 E 9	10.3	104.2
实施例 35	3 级	0.83	4 E 9	8.6	94.1
实施例 36	4 级	0.59	3 E 9	1.8	59.4
实施例 37	3 级	0.98	5 E 9	11.3	95.9
实施例 38	4 级	0.77	4 E 9	5.3	68.5
比较例 5	2 级	1.52	1 E 10	1.1	20.6
比较例 6	1 级	0.65	7 E 9	0.9	16.4

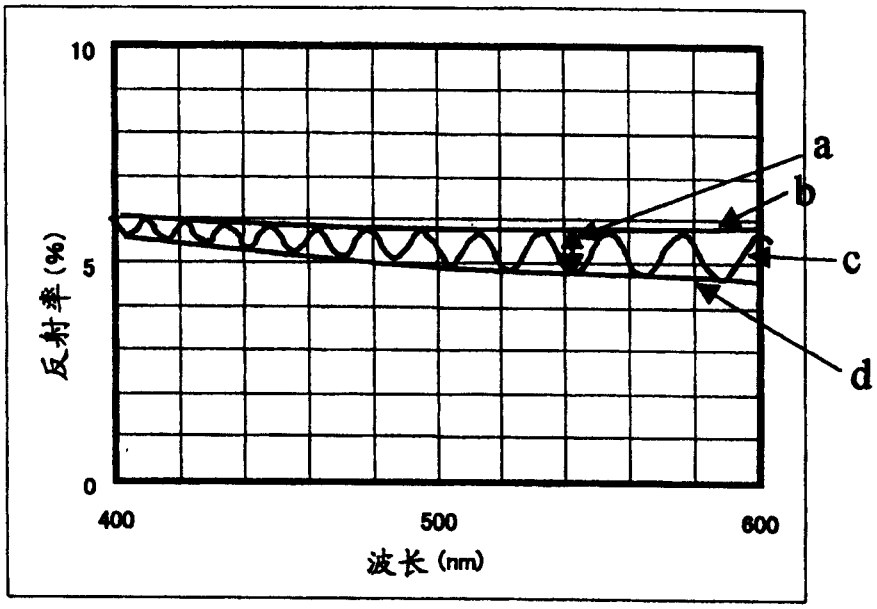


图 1

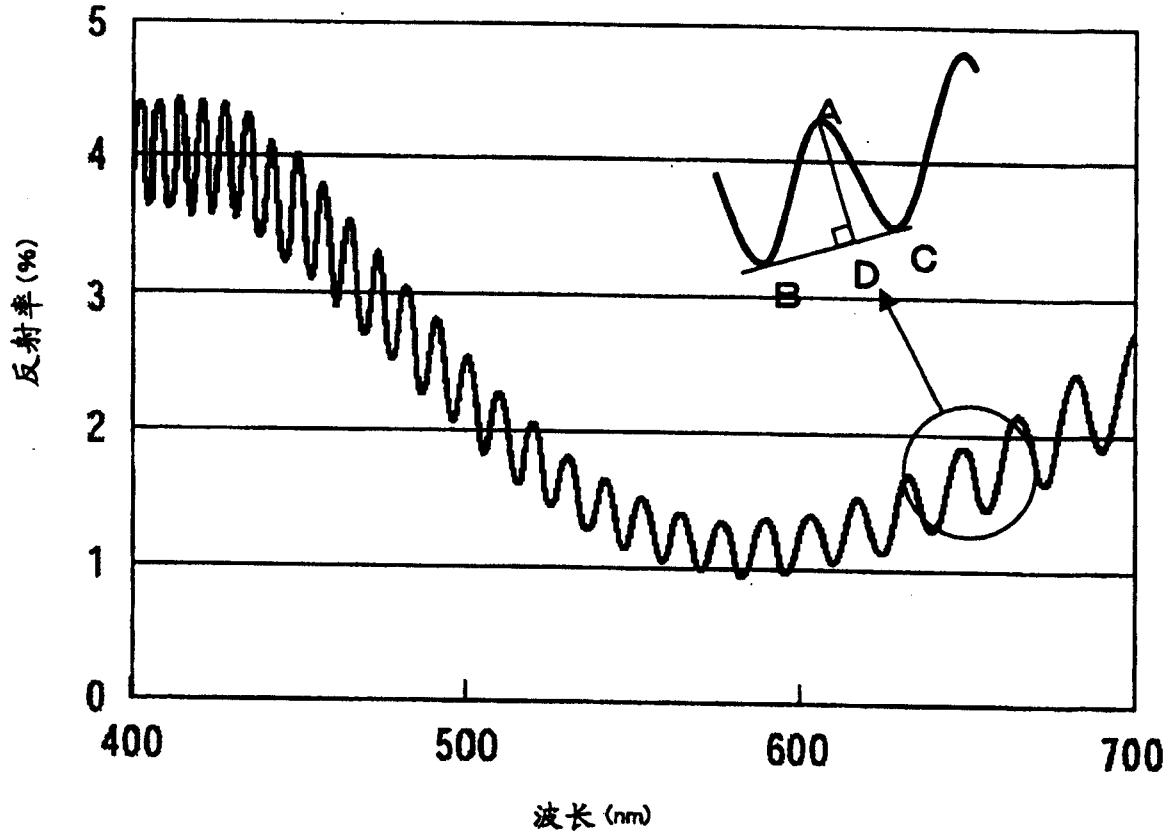


图 2

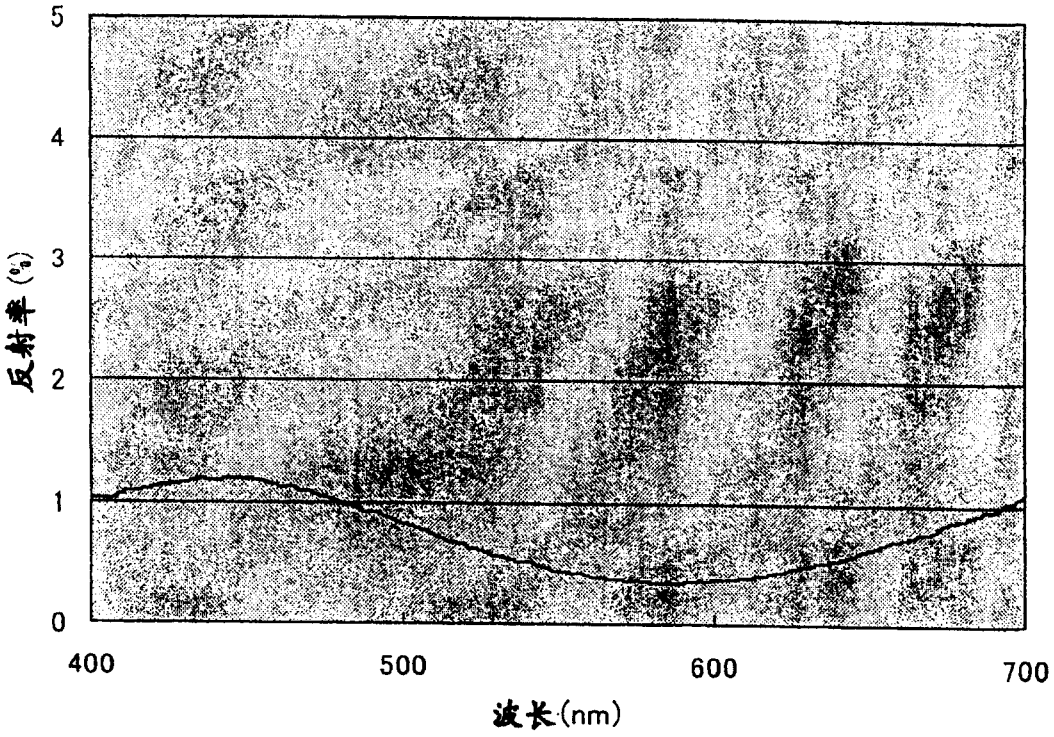


图 3

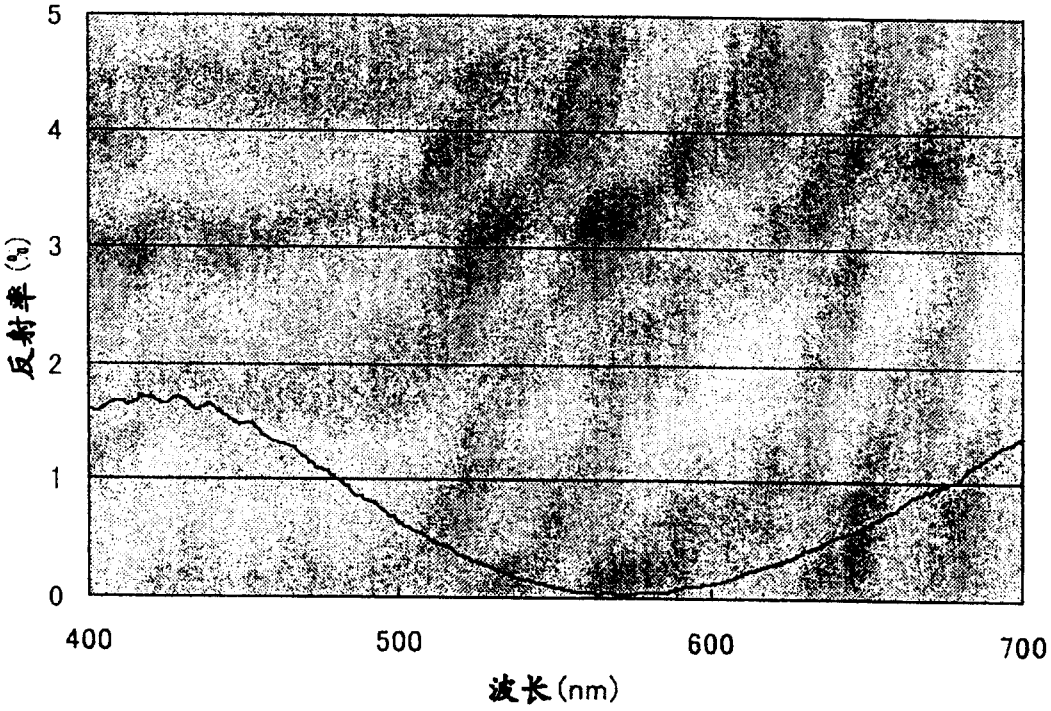


图 4

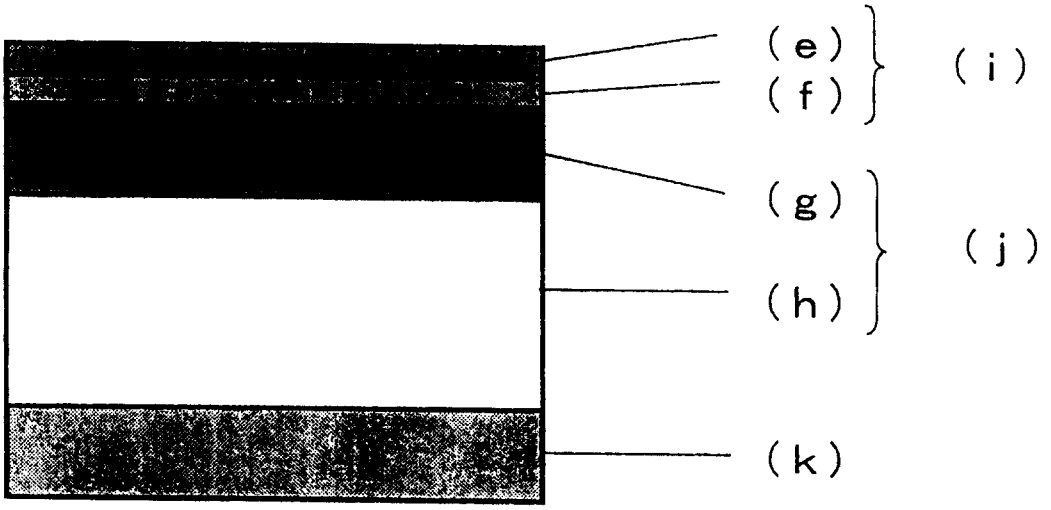


图 5