

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 7 月 6 日 (06.07.2006)

PCT

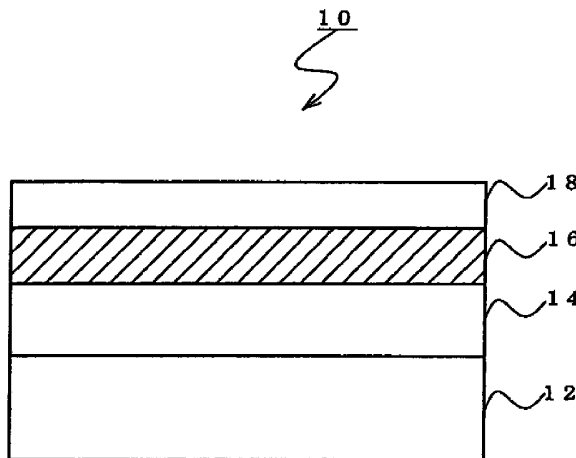
(10) 国際公開番号
WO 2006/070707 A1

- (51) 国際特許分類: 特願2005-038234 2005 年 2 月 15 日 (15.02.2005) JP
C08F 299/00 (2006.01) 特願2005-247533 2005 年 8 月 29 日 (29.08.2005) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023703 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 26 日 (26.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 多田 羅了嗣 (TATARA, Ryoji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 仁史 (KATO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 宮尾 健介 (MIYAO, Kensuke) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2004-381205 2004 年 12 月 28 日 (28.12.2004) JP 特願2005-038233 2005 年 2 月 15 日 (15.02.2005) JP

/ 続葉有 /

(54) Title: ANTIREFLECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 反射防止膜



(57) Abstract: Disclosed is an antireflective film with excellent abrasion resistance and contamination resistance which contains the following components (A) and (B1). (A) A fluorine-containing polymer having an ethylenically unsaturated group. (B1) Porous silica particles having an average particle diameter of 5-50 nm which are composed of a hydrolysis product and/or hydrolysis-condensation product of a silicon compound represented by the formula (1) below and another silicon compound represented by the formula (2) below. $R^1_h SiX_{4-h}$ (1) $R^2_j SiX_{4-j}$ (2) (In the above formulae, R^1 represents an alkyl group having 1-8 carbon atoms; X independently represents an alkoxy group having 1-4 carbon atoms, a halogeno group, an isocyanate group ($-N=C=O$), a carboxyl group, an alkyloxycarbonyl group having 2-4 carbon atoms or an alkylamino group having 1-4 carbon atoms; h represents an integer of 0-1; R^2 represents an alkenyl group having 2-8 carbon atoms, an acryloxyalkyl group having 4-8 carbon atoms or a methacryloxyalkyl group having 5-8 carbon atoms; and j represents an integer of 1-3. In this connection, X in the formula (1) and X in the formula (2) may be the same as or different from each other.)

(57) 要約: 下記成分 (A) 及び (B1): (A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、(B1) 下記式 (1) で表されるケイ素化合物及び (2) で表されるケイ素化合物の加水分解物及び/又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が 5 ~ 50 nm である多孔質シリカ粒子 $R^1_h SiX_{4-h}$ (1) $R^2_j SiX_{4-j}$ (2) (R^1

/ 続葉有 /



株式会社内 Tokyo (JP). 山田 康晴 (YAMADA, Yasuharu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 八代 隆郎 (YASHIRO, Takaro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 黒澤 孝彦 (KUROSAWA, Takahiko) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

は炭素数1～8のアルキル基、Xはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基(—N=C=O)、カルボキシル基、炭素数2～4のアルキルオキシカルボニル基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基、hは0～1の整数を示す。R²は炭素数2～8のアルケニル基、炭素数4～8のアクリロキシアルキル基又は炭素数5～8のメタクリロキシアルキル基、jは1～3の整数を示す。尚、式(1)のX及び式(2)のXは同一であっても異なってもよい)を含む耐擦傷性及び耐汚染性に優れた反射防止膜。

明 細 書

反射防止膜

技術分野

- [0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、その硬化膜及び反射防止膜に関する。より詳細には、エチレン性不飽和基を含有し、硬化させたときに、耐擦傷性、塗工性、及び耐汚染性に優れた硬化膜が得られる硬化性樹脂組成物及びその硬化膜、並びに耐擦傷性及び耐汚染性に優れた反射防止膜に関する。

背景技術

- [0002] 液晶表示パネル、冷陰極線管パネル、プラズマディスプレイ等の各種表示パネルにおいて、外光の映りを防止し、画質を向上させるために、低屈折率性、耐擦傷性、塗工性及び耐汚染性に優れた硬化物からなる低屈折率層を含む反射防止膜が求められている。

これら表示パネルにおいては、付着した指紋、埃等を除去するため表面をエタノール等を含浸したガーゼで拭くことが多く、耐擦傷性が求められている。また、付着した指紋、埃等が容易に拭き取れる耐汚染性も求められている。

特に、液晶表示パネルにおいては、反射防止膜は、偏光板と貼り合わせた状態で液晶ユニット上に設けられている。また、基材としては、例えば、トリアセチルセルロース等が用いられているが、このような基材を用いた反射防止膜では、偏光板と貼り合わせる際の密着性を増すために、通常、アルカリ水溶液でケン化を行う必要がある。

従って、液晶表示パネルの用途においては、耐久性において、特に、耐アルカリ性に優れた反射防止膜が求められている。

- [0003] 反射防止膜の低屈折率層用材料として、例えば、水酸基含有含フッ素重合体を含むフッ素樹脂系塗料が知られている(例えば、特許文献1～3)。

しかし、このようなフッ素樹脂系塗料では、塗膜を硬化させるために、水酸基含有含フッ素重合体と、メラミン樹脂等の硬化剤とを、酸触媒下、加熱して架橋させる必要があり、加熱条件によっては、硬化時間が過度に長くなり、使用できる基材の種類が限定されてしまうという問題があった。

また、得られた塗膜についても、耐候性には優れているものの、耐擦傷性や耐久性に乏しいという問題があった。

[0004] そこで、上記の問題点を解決するため、少なくとも1個のイソシアネート基と少なくとも1個の付加重合性不飽和基とを有するイソシアネート基含有不飽和化合物と水酸基含有含フッ素重合体とを、イソシアネート基の数／水酸基の数の比が0.01～1.0の割合で反応させて得られる不飽和基含有含フッ素ビニル重合体を含む塗料用組成物が提案されている(例えば、特許文献4)。

[0005] しかし、上記特許文献4では、不飽和基含有含フッ素ビニル重合体を調製する際に、水酸基含有含フッ素重合体の全ての水酸基を反応させるのに十分な量のイソシアネート基含有不飽和化合物を用いず、積極的に当該重合体中に未反応の水酸基を残存させるものであった。

このため、このような重合体を含む塗料用組成物は、低温、短時間での硬化を可能とするものの、残存した水酸基を反応させるために、メラミン樹脂等の硬化剤をさらに用いて硬化させる必要があった。さらに、上記公報で得られた塗膜は、塗工性、耐擦傷性についても十分とはいえないという課題があった。

[0006] 特許文献1:特開昭57-34107号公報
特許文献2:特開昭59-189108号公報
特許文献3:特開昭60-67518号公報
特許文献4:特開昭61-296073号公報

[0007] 本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、特に、耐擦傷性、塗工性及び耐汚染性に優れた硬化膜が得られる硬化性樹脂組成物及びその硬化膜、並びに耐擦傷性及び耐汚染性に優れた反射防止膜を提供することを目的とする。

発明の開示

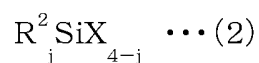
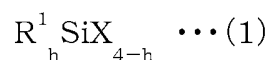
[0008] 本発明によれば、以下の硬化性樹脂組成物、その硬化膜及び反射防止膜が提供される。

1. 下記成分(A)及び(B1):

(A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、

(B1) 下記式(1)で表されるケイ素化合物及び下記式(2)で表されるケイ素化合物

の加水分解物及び／又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が5～50nmである多孔質シリカ粒子



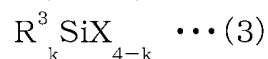
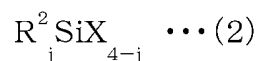
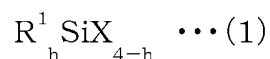
(R^1 は炭素数1～8のアルキル基、Xはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン基、イソシアネート基($-N=C=O$)、カルボキシル基、炭素数2～4のアルキルオキシカルボニル基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基、 h は0～1の整数を示す。 R^2 は炭素数2～8のアルケニル基、炭素数4～8のアクリロキシアルキル基又は炭素数5～8のメタクリロキシアルキル基、 j は1～3の整数を示す。尚、式(1)のX及び式(2)のXは、同一であっても異なってもよい。)、

を含む硬化性樹脂組成物。

2. 下記成分(A)及び(B2)：

(A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、

(B2) 下記式(1)で表されるケイ素化合物、下記式(2)で表されるケイ素化合物及び下記式(3)で表されるケイ素化合物の加水分解物及び／又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が5～50nmである多孔質シリカ粒子



(R^1 は炭素数1～8のアルキル基、Xはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン基、イソシアネート基($-N=C=O$)、カルボキシル基、炭素数2～4のアルキルオキシカルボニル基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基、 h は0～1の整数を示す。 R^2 は炭素数2～8のアルケニル基、炭素数4～8のアクリロキシアルキル基又は炭素数5～8のメタクリロキシアルキル基、 j は1～3の整数を示す。 R^3 は炭素数1～12のフッ素置換アルキル基、 k は1～3の整数を示す。尚、式(1)のX、式(2)のX及び式(3)のXは、同一であっても異なってもよい。)、

を含む硬化性樹脂組成物。

3. 前記多孔質シリカ粒子(B1)において、前記式(1)で表されるケイ素化合物及び

前記式(2)で表されるケイ素化合物の合計を100モル%としたとき、前記加水分解物及び／又は加水分解縮合物が、式(1)で表されるケイ素化合物67～99モル%及び式(2)で表されるケイ素化合物33～1モル%の反応物からなる、上記1に記載の硬化性樹脂組成物。

4. 前記多孔質シリカ粒子(B2)において、前記式(1)で表されるケイ素化合物、前記式(2)で表されるケイ素化合物及び前記式(3)で表されるケイ素化合物の合計を100モル%としたとき、前記加水分解物及び／又は加水分解縮合物が、式(1)で表されるケイ素化合物60～98モル%、式(2)で表されるケイ素化合物1～30モル%及び式(3)で表されるケイ素化合物1～20モル%の反応物からなる、上記2に記載の硬化性樹脂組成物。

5. 前記式(1)で表されるケイ素化合物において、hが0である、上記1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

6. 前記多孔質シリカ粒子(B1)又は(B2)が、水、炭素数1～3のアルコール、塩基性化合物、並びに酸アミド、ジオール及びジオールの半エーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下で加水分解及び／又は加水分解縮合されたものである上記1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

7. 前記エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A)が、
1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、
水酸基含有含フッ素重合体と、
をイソシアネート基／水酸基のモル比が1.1～1.9の割合で反応させて得られるエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体である上記1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

8. 前記水酸基含有含フッ素重合体が、下記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、構造単位(a)20～70モル%、構造単位(b)10～70モル%及び構造単位(c)5～70モル%の割合で含んでなり、かつ、

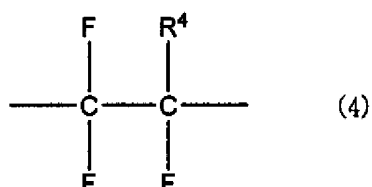
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算数平均分子量が5,000～500,000である上記7に記載の硬化性樹脂組成物。

(a) 下記式(4)で表される構造単位

(b) 下記式(5)で表される構造単位

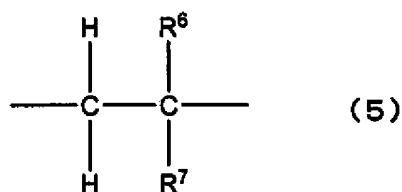
(c) 下記式(6)で表される構造単位

[化1]



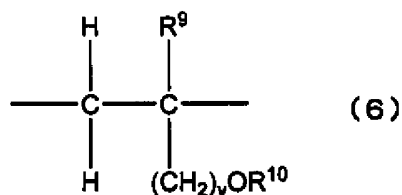
[式(4)中、 R^4 はフッ素原子、フルオロアルキル基又は $-\text{OR}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

[化2]



[式(5)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^8$ 若しくは $-\text{OCOR}^8$ で表される基(R^8 はアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基を示す]

[化3]



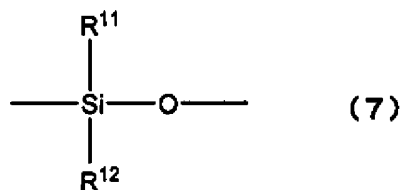
[式(6)中、 R^9 は水素原子又はメチル基を、 R^{10} は水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

9. 前記水酸基含有含フッ素重合体が、さらに、前記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル部に対して、アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する下記構造単位

(d) 0.1～10モル部を含む上記8に記載の硬化性樹脂組成物。

(d) 下記一般式(7)で表される構造単位

[化4]



[一般式(7)中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示す]

10. 上記1～9のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜。

11. 上記1～9のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物からなる低屈折率層を基材上に有する反射防止膜。

12. さらに、基材と低屈折率層との間に、ハードコート層を有する上記11に記載の反射防止膜。

13. さらに、基材と低屈折率層との間に、帯電防止層を有する上記11又は12に記載の反射防止膜。

[0009] 本発明の硬化性樹脂組成物によれば、優れた耐擦傷性、塗工性及び耐汚染性を有する硬化膜及び反射防止膜が得られる。

本発明によれば、反射防止特性に優れると共に、優れた耐擦傷性及び耐汚染性を有する反射防止膜が得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の反射防止膜の一実施形にかかる断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の硬化性樹脂組成物、その硬化膜及び反射防止膜の実施形態について以下説明する。

1. 硬化性樹脂組成物

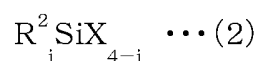
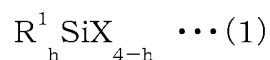
本発明の硬化性樹脂組成物は、下記の成分(A)～(F)を含み得る。これらの成分のうち、(A)及び(B)は必須成分であり、(C)～(F)は適宜含むことのできる任意成分である。

(A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体

(B) 下記第一の多孔質シリカ粒子(B1)又は下記第二の多孔質シリカ粒子(B2)

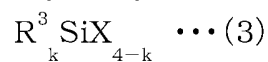
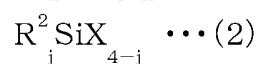
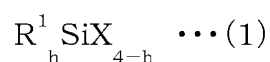
[第一の多孔質シリカ粒子(B1)]

下記式(1)で表されるケイ素化合物及び(2)で表されるケイ素化合物の加水分解物及び／又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が5～50nmである多孔質シリカ粒子



[第二の多孔質シリカ粒子(B2)]

下記式(1)で表されるケイ素化合物、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物の加水分解物及び／又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が5～50nmである多孔質シリカ粒子



上記式(1)～(3)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、X、h、j、kは上記の通りである。

[0012] (C) 少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する多官能(メタ)アクリレート化合物及び／又は少なくとも1個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する含フッ素(メタ)アクリレート化合物

(D) 活性エネルギー線の照射又は熱により活性種を発生する化合物

(E) 有機溶媒

(F) 添加剤

これらの成分について以下説明する。

[0013] (A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体は、1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、水酸基含有含フッ素重合体とを、イソシアネート基／水酸基のモル比が1.1～1.9の割合で反応させて得られる。

[0014] (1) 1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物

1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物としては、分子内に、1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含有している化合物であれば特に制限されるものではない。

尚、イソシアネート基を2個以上含有すると、水酸基含有含フッ素重合体と反応させる際にゲル化を起こす可能性がある。

また、上記エチレン性不飽和基として、後述する硬化性樹脂組成物をより容易に硬化させることができることから、(メタ)アクリロイル基を有する化合物がより好ましい。

このような化合物としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、1,1-ビス[(メタ)アクリロイルオキシメチル]エチルイソシアネートの一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

[0015] 尚、このような化合物は、ジイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートと反応させて合成することもできる。

ジイソシアネートの例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンが好ましい。

[0016] 水酸基含有(メタ)アクリレートの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが好ましい。

尚、水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、大阪有機化学(株)製 商品名 HEA、日本化薬(株)製 商品名 KAYARAD DPHA、PET-30、東亜合成(株)製 商品名 アロニックス M-215、M-233、M-305、M-400等入手することができる。

[0017] (2)水酸基含有含フッ素重合体

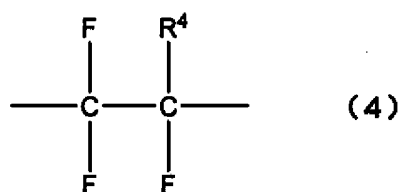
水酸基含有含フッ素重合体は、好ましくは、下記構造単位(a)、(b)及び(c)を含んでなる。

(a) 下記式(4)で表される構造単位。

(b) 下記式(5)で表される構造単位。

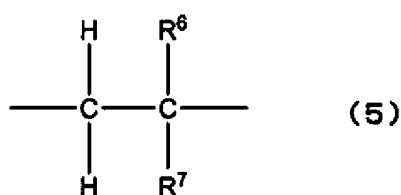
(c) 下記式(6)で表される構造単位。

[0018] [化5]



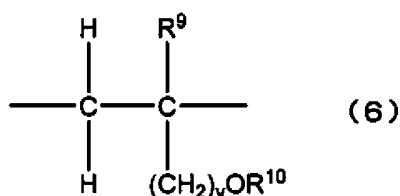
[式(4)中、 R^4 はフッ素原子、フルオロアルキル基又は $-\text{OR}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

[0019] [化6]



[式(5)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^8$ 若しくは $-\text{OCOR}^8$ で表される基(R^8 はアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を示す]

[0020] [化7]



[式(6)中、 R^9 は水素原子又はメチル基を、 R^{10} は水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

[0021] (i) 構造単位(a)

上記式(4)において、 R^4 及び R^5 のフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロシクロヘキシル基等の炭素数1~6のフルオロアルキル基が挙げられる。また、 R^5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

[0022] 構造単位(a)は、含フッ素ビニル単量体を重合成分として用いることにより導入する

ことができる。このような含フッ素ビニル単量体としては、少なくとも1個の重合性不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子とを有する化合物であれば特に制限されるものではない。このような例としてはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン等のフルオロレフィン類; アルキルパーフルオロビニルエーテル又はアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類; パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類; パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらの中でも、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)又はパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)がより好ましく、これらを組み合わせて用いることがさらに好ましい。

[0023] 尚、構造単位(a)の含有率は、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、20～70モル%である。この理由は、含有率が20モル%未満になると、本発明が意図するところのフッ素含有材料の光学的特徴である、低屈折率の発現が困難となる場合があるためであり、一方、含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性、透明性、又は基材への密着性が低下する場合があるためである。

また、このような理由により、構造単位(a)の含有率を、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、25～65モル%とするのがより好ましく、30～60モル%とするのがさらに好ましい。

[0024] (ii) 構造単位(b)

式(5)において、 R^7 又は R^8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ラウリル基等の炭素数1～12のアルキル基が挙げられ、 R^7 のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

[0025] 構造単位(b)は、上述の置換基を有するビニル単量体を重合成分として用いること

により導入することができる。このようなビニル単量体の例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(*n*-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

[0026] 尚、構造単位(b)の含有率は、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、10～70モル%である。この理由は、含有率が10モル%未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性、及び低反射率性等の光学特性が低下する場合があるためである。

また、このような理由により、構造単位(b)の含有率を、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、20～60モル%とするのがより好ましく、30～60モル%とするのがさらに好ましい。

[0027] (iii)構造単位(c)

式(6)において、 R^{10} のヒドロキシアルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基等が挙げられる。

[0028] 構造単位(c)は、水酸基含有ビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このような水酸基含有ビニル単量体の例としては、2-ヒドロキシエ

チルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類、アリルアルコール等が挙げられる。

また、水酸基含有ビニル単量体としては、上記以外にも、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等を用いることができる。

- [0029] 尚、構造単位(c)の含有率を、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、5～70モル%とすることが好ましい。この理由は、含有率が5モル%未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性、及び低反射率性等の光学特性が低下する場合があるためである。

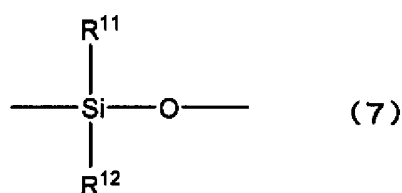
また、このような理由により、構造単位(c)の含有率を、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対して、5～40モル%とするのがより好ましく、5～30モル%とするのがさらに好ましい。

- [0030] (iv) 構造単位(d)及び構造単位(e)

水酸基含有含フッ素重合体は、さらに下記構造単位(d)を含んで構成することも好ましい。

- [0031] (d) 下記式(7)で表される構造単位。

[化8]

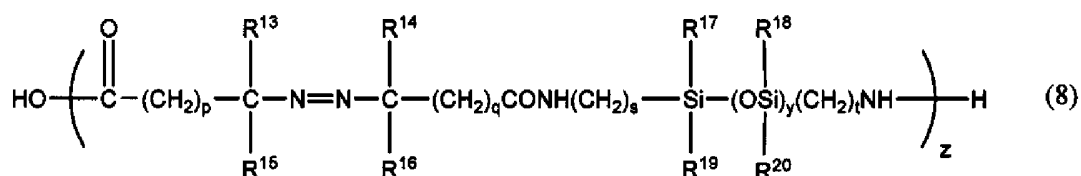


[式(7)中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示す]

[0032] 式(7)において、 R^{11} 又は R^{12} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3のアルキル基が、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基等の炭素数1～4のフルオロアルキル基等が、アリール基としてはフェニル基、ベンジル基、ナフチル基等がそれぞれ挙げられる。

[0033] 構造単位(d)は、前記式(7)で表されるポリシロキサンセグメントを有するアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いることにより導入することができる。このようなアゾ基含有ポリシロキサン化合物の例としては、下記式(8)で表される化合物が挙げられる。

[0034] [化9]

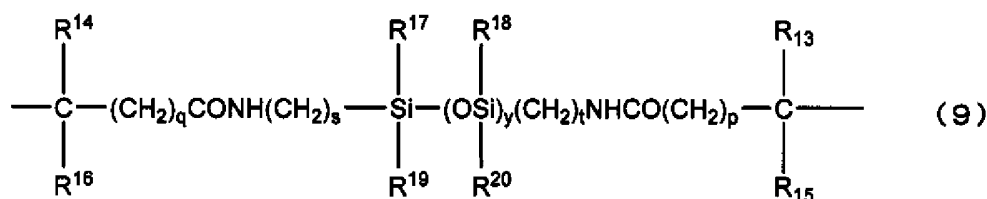


[式(8)中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基又はシアノ基を示し、 $R^{17} \sim R^{20}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を示し、 p, q は1～6の数、 s, t は0～6の数、 y は1～200の数、 z は1～20の数を示す。]

[0035] 式(8)で表される化合物を用いた場合には、構造単位(d)は、下記構造単位(e)の一部として水酸基含有含フッ素重合体に含まれる。

[0036] (e) 下記式(9)で表される構造単位。

[化10]



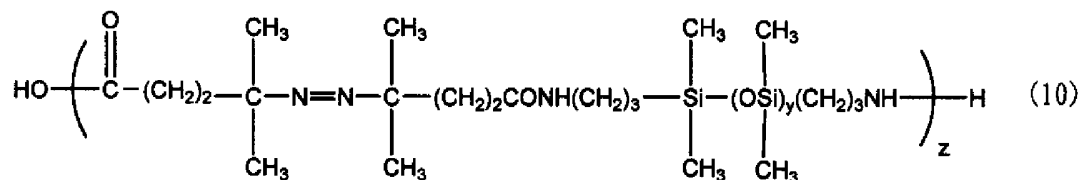
[式(9)中、 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 $R^{17} \sim R^{20}$ 、 p, q, s, t 及び y は、上記式(8)と同じである。]

[0037] 式(8), (9)において、 $R^{13} \sim R^{16}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基が挙げられ、 $R^{17} \sim R^{20}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3の

アルキル基が挙げられる。

[0038] 本発明において、上記式(8)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、下記式(10)で表される化合物が特に好ましい。

[0039] [化11]



[式(10)中、y及びzは、上記式(8)と同じである。]

[0040] 尚、構造単位(d)の含有率は、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル部に対して、0.1～10モル部とすることが好ましい。この理由は、含有率が0.1モル部未満になると、硬化後の塗膜の表面滑り性が低下し、塗膜の耐擦傷性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が10モル部を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性に劣り、コート材として使用する際に、塗布時にハジキ等が発生し易くなる場合があるためである。

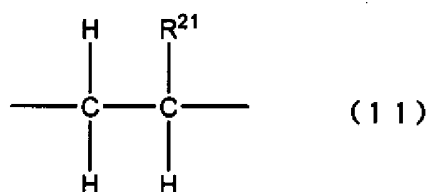
また、このような理由により、構造単位(d)の含有率を、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル部に対して、0.1～5モル部とするのがより好ましく、0.1～3モル部とするのがさらに好ましい。同じ理由により、構造単位(e)の含有率は、その中に含まれる構造単位(d)の含有率を上記範囲にするよう決定することが望ましい。

[0041] (v) 構造単位(f)

水酸基含有含フッ素重合体は、さらに下記構造単位(f)を含んで構成することも好ましい。

[0042] (f) 下記式(11)で表される構造単位。

[化12]

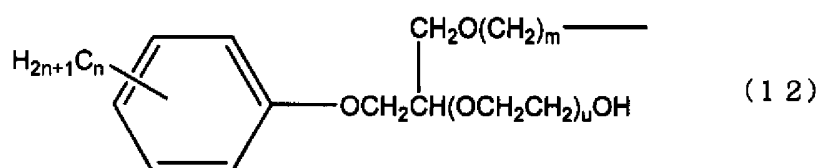


[式(11)中、R²¹は乳化作用を有する基を示す]

[0043] 式(11)において、 R^{21} の乳化作用を有する基としては、疎水性基及び親水性基の双方を有し、かつ、親水性基がポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル構造である基が好ましい。

[0044] このような乳化作用を有する基の例としては下記式(12)で表される基が挙げられる。

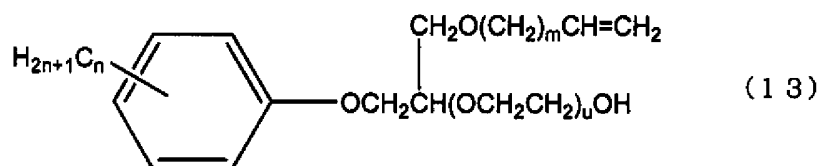
[化13]



[式(12)中、 n は1～20の数、 m は0～4の数、 u は3～50の数を示す]

[0045] 構造単位(f)は、反応性乳化剤を重合成分として用いることにより導入することができる。このような反応性乳化剤としては、下記式(13)で表される化合物が挙げられる。

[0046] [化14]



[式(13)中、 n 、 m 及び u は、上記式(12)と同様である]

[0047] 尚、前記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル部に対して、構造単位(f)の含有率を、0.1～5モル部とすることが好ましい。この理由は、含有率が0.1モル部以上になると、水酸基含有含フッ素重合体の溶剤への溶解性が向上し、一方、含有率が5モル部以下であれば、硬化性樹脂組成物の粘着性が過度に増加せず、取り扱いが容易になり、コート材等に用いても耐湿性が低下しないためである。

また、このような理由により、構造単位(f)の含有率を、前記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル部に対して、0.1～3モル部とするのがより好ましく、0.2～3モル部とするのがさらに好ましい。

[0048] (vi) 分子量

水酸基含有含フッ素重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで、テトラヒドロフランを溶剤として測定したポリスチレン換算数平均分子量が5,000～500,000であることが好ましい。この理由は、数平均分子量が5,000未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の機械的強度が低下する場合があるためであり、一方、数平均分子量が500,000を超えると、後述する硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり、薄膜コーティングが困難となる場合があるためである。

また、このような理由により、水酸基含有含フッ素重合体のポリスチレン換算数平均分子量を10,000～300,000とするのがより好ましく、10,000～100,000とするのがさらに好ましい。

[0049] (3) 反応モル比

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体は、上述した、1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、水酸基含有含フッ素重合体とを、イソシアネート基／水酸基のモル比が1.1～1.9の割合で反応させて得られる。この理由は、モル比が1.1未満になると耐擦傷性及び耐久性が低下する場合があるためであり、一方、モル比が1.9を超えると、硬化性樹脂組成物の塗膜のアルカリ水溶液浸漬後の耐擦傷性が低下する場合があるためである。

また、このような理由により、イソシアネート基／水酸基のモル比を、1.1～1.5とするのが好ましく、1.2～1.5とするのがより好ましい。

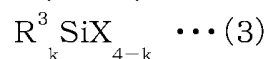
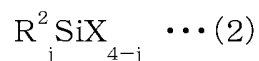
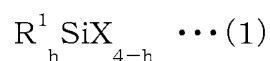
[0050] 硬化性樹脂組成物における、(A)成分の添加量については、特に制限されるものではないが、有機溶剤以外の組成物全量に対して通常1～95質量%である。この理由は、添加量が1質量%未満となると、硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の屈折率が高くなり、十分な反射防止効果が得られない場合があるためであり、一方、添加量が95質量%を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の耐擦傷性が得られない場合があるためである。

また、このような理由から、(A)成分の添加量を2～90質量%とするのがより好ましく、3～85質量%の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

[0051] (B) 多孔質シリカ粒子

本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の硬化膜の耐擦傷性、

特にスチールウールに対する耐擦傷性を改善する目的で多孔質シリカ粒子(B)を配合する。多孔質シリカ粒子(B)として、第一の多孔質シリカ粒子(B1)又は第二の多孔質シリカ粒子(B2)を使用する。第一の多孔質シリカ粒子(B1)は下記式(1)で表されるケイ素化合物及び下記式(2)で表されるケイ素化合物の、加水分解及び／又は加水分解縮合により得られる。即ち、式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合し、かつ式(2)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合することにより得られる。式(1)で表されるケイ素化合物及び式(2)で表されるケイ素化合物は、混合して同時に加水分解及び／又は加水分解縮合してもよい、式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合し、ついで、式(2)で表されるケイ素化合物を加えてさらに加水分解及び／又は加水分解縮合してもよい。第二の多孔質シリカ粒子(B2)は、下記式(1)で表されるケイ素化合物、下記式(2)で表されるケイ素化合物及び下記式(3)で表されるケイ素化合物の加水分解及び／又は加水分解縮合により得られる。即ち、式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合し、かつ式(2)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合し、かつ式(3)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合することにより得られる。式(1)で表されるケイ素化合物、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物は、混合して同時に加水分解及び／又は加水分解縮合してもよい、式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合し、ついで、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物を加えてさらに加水分解及び／又は加水分解縮合してもよい。



[0052] 式(1)中、 R^1 は炭素数1～8のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基である。

式(1)、(2)及び(3)中、Xはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン基、イソシアネート基、カルボキシ基、炭素数2～4のアルキルオキシカルボニル

基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基であり、好ましくはアルコキシ基、ハロゲノ基であり、より好ましくはアルコキシ基である。また、式(1)、(2)及び(3)のXは、同一でも異なってもよい。

式(1)中、hは0～1の整数であり、好ましくは0である。

式(1)で表される化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0053] 式(2)中、 R^2 は炭素数2～8のアルケニル基、炭素数4～8のアクリロキシアルキル基又は炭素数5～8のメタクリロキシアルキル基であり、好ましくはビニル基、アリル基、アクリロキシエチル基、アクリロキシプロピル基、アクリロキシブチル基、メタクリロキシエチル基、メタクリロキシプロピル基、メタクリロキシブチル基である。

式(2)中、jは1～3の整数であり、好ましくは1～2である。

式(2)で表される化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

式(2)で示される化合物を使用することで、多孔質シリカ粒子をエチレン性不飽和基を含むものとすることができる。エチレン性不飽和基を含むことにより、硬化性組成物を硬化せしめた硬化膜を有する本発明の反射防止膜の耐擦傷性が向上する。

[0054] 式(3)中、 R^3 は炭素数1～12のフッ素置換アルキル基であり、好ましくは炭素数3～12のフッ素置換アルキル基であり、より好ましくは炭素数3～10のフッ素置換アルキル基である。

式(3)中、kは1～3の整数であり、好ましくは1～2である。

式(3)で表される化合物としては、例えば、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、2-パーフルオロヘキシルメチルトリメトキシシラン、2-パーフルオロヘキシルエチルトリメトキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、2-パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、3, 3-ジ(トリフルオロメチル)-3-フルオロプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

式(3)で示される化合物を使用することで、多孔質シリカ粒子は含フッ素アルキル基を含むものとすることができる。含フッ素アルキル基を含むことにより、硬化性組成物を硬化せしめた硬化膜の耐汚染性を向上させることができる。

尚、式(1)で表されるケイ素化合物、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物は、それぞれ、2種以上用いてもよい。

[0055] 第一の多孔質シリカ粒子(B1)において、式(1)で表されるケイ素化合物及び式(2)で表されるケイ素化合物の合計を100モル%としたとき、式(1)で表されるケイ素化合物／式(2)で表されるケイ素化合物は、好ましくは、67～99／1～33(モル%)、より好ましくは70～98／2～30(モル%)の割合で加水分解及び／又は加水分解縮合される。

第二の多孔質シリカ粒子(B2)において、式(1)で表されるケイ素化合物、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物の合計を100モル%としたとき、式(1)で表されるケイ素化合物／式(2)で表されるケイ素化合物／式(3)で表されるケイ素化合物は、好ましくは、60～98／1～30／1～20(モル%)、より好ましくは65～96／2～20／2～15(モル%)の割合で加水分解及び／又は加水分解縮合される。

[0056] 本発明で使用される第一及び第二の多孔質シリカ粒子(B1)、(B2)は、平均粒径が5～50nmであり、好ましくは5～45nmであり、より好ましくは5～40nmである。平均粒径は、数平均粒径であり、透過型電子顕微鏡観察像により測定する。また、「多孔質」とは、比表面積が50～1000m²/gであること、好ましくは50～800m²/gであり、より好ましくは100～800m²/gであることを意味する。比表面積は、BET法により測定する。

平均粒径が上記範囲内であれば、得られる塗膜の可視光領域での散乱が抑制できる。また、多孔質であることにより、密度が低下し、このような多孔質シリカ粒子を含む膜の屈折率が低くなる。

[0057] 多孔質シリカ粒子(B)は、以下に説明する製造方法により得られる。

第一又は第二の多孔質シリカ粒子(B1)、(B2)は、水、炭素数1～3のアルコール、塩基性化合物、並びに酸アミド、ジオール及びジオールの半エーテルから選ばれ

る少なくとも1種の存在下で、それぞれ、上記式(1)で表されるケイ素化合物及び式(2)で表されるケイ素化合物、又は上記式(1)で表されるケイ素化合物、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物を、加水分解及び／又は加水分解縮合して製造できる。

- [0058] 塩基性化合物として、例えばアミン化合物が用いられ、具体例として、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアミン、N, N-ジプロピルアミン、N, N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等を挙げることができる。好ましくはアンモニア、エタノールアミン、水酸化テトラメチルアミン等が用いられる。

これらの塩基性化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

- [0059] 酸アミド、ジオール又はジオールの半エーテルは、水及びアルコールと相溶性を有することが好ましい。

酸アミドとして、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が用いられ、好ましくはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドが用いられる。

- [0060] ジオールとして、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール等が用いられ、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコールが用いられる。ジオールの半エーテルとして、例えばエチ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メチルエーテルが用いられる。

本発明で使用される多孔質シリカ粒子は、合成時に酸アミド、ジオール又はジオールの半エーテルを共存させることで粒子を多孔質化することができる。

- [0061] 反応液中の式(1)のケイ素化合物及び式(2)のケイ素化合物の合計濃度、又は式

(1)～(3)のケイ素化合物の合計濃度は、完全加水分解縮合物換算で通常0.5～10質量%、好ましくは1～8質量%である。ここで、「完全加水分解縮合物換算」とは、ケイ素化合物が完全に加水分解縮合したと仮定して計算した理論値であり、式(1)のケイ素化合物及び式(2)のケイ素化合物のX、又は式(1)～(3)のケイ素化合物のXを、Xの1/2モルの酸素原子に置換した場合の質量に相当する。粒子合成時のケイ素化合物の濃度を上記範囲にすることで、粒子の粗大化を防ぎ、平均粒径5～50 nmの粒子を得ることができる。

式(1)のケイ素化合物及び式(2)のケイ素化合物、又は式(1)のケイ素化合物、式(2)のケイ素化合物及び式(3)のケイ素化合物は同時に混合して加水分解及び／又は加水分解縮合させてもよく、また、水、炭素数1～3のアルコール、塩基性化合物、並びに酸アミド、ジオール及びジオールの半エーテルから選ばれる少なくとも1種の存在下で、式(1)で表されるケイ素化合物を加水分解及び／又は加水分解縮合し、ついで、それぞれ、式(2)で表されるケイ素化合物、又は式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物を加えてさらに加水分解及び／又は加水分解縮合させてもよい。

[0062] 加水分解及び／又は加水分解縮合の反応温度は、使用するアルコール及び酸アミド類の沸点及び反応時間を考慮して任意に決めることができる。反応時間は式(1)で表されるケイ素化合物、式(2)で表されるケイ素化合物及び式(3)で表されるケイ素化合物の種類、反応速度、塩基の種類と量等に依存してその最適値は変化する性質のものであり、限定されない。

得られた加水分解及び／又は加水分解縮合反応液に有機溶媒を加え、さらに必要に応じて不要な成分を蒸留や液液抽出等の方法で除去することにより、多孔質シリカ粒子が有機溶媒に分散した分散液を得ることができる。

[0063] また、分散媒は、水あるいは有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチ

ロラクトン等のエステル類;テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類等の有機溶剤を挙げることができ、これらの中で、アルコール類及びケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で、又は2種以上混合して分散媒として使用することができる。

[0064] 多孔質シリカ粒子(B)の樹脂組成物中における配合量は、有機溶剤以外の組成物全量に対して通常5～99質量%配合され、10～98質量%が好ましく、15～97質量%がさらに好ましい。5質量%未満であると、硬化膜としたときの硬度が不十分となることがあり、99質量%を超えると、十分な膜の強度が得られないことがある。尚、粒子の量は、固形分を意味し、粒子が溶剤分散液の形態で用いられるときは、その配合量には溶剤の量を含まない。

[0065] (C)少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する多官能(メタ)アクリレート化合物及び／又は少なくとも1個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する含フッ素(メタ)アクリレート化合物

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する多官能(メタ)アクリレート化合物及び／又は少なくとも1個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する含フッ素(メタ)アクリレート化合物を添加することもできる。

[0066] (1)少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する多官能(メタ)アクリレート化合物

この化合物については、分子内に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する化合物であれば特に制限されるものではない。このような例としては、ネオペンチルグリコールジ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性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、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、「

U-15HA」(商品名、新中村化学社製)等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

尚、これらのうち、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、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)アクリレート及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

- [0067] (2) 少なくとも1個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する含フッ素(メタ)アクリレート化合物

この化合物については、少なくとも1個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する含フッ素(メタ)アクリレート化合物であれば特に制限されるものではない。このような例として、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で或いは2種以上組み合わせて使用することができる。

- [0068] (C) 成分の添加量については、特に制限されるものではないが、有機溶剤以外の組成物全量100質量部に対して、通常0～90質量部である。この理由は、添加量が90質量部を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の屈折率が高くなり、十分な反射防止効果が得られない場合があるためである。

また、このような理由から、(C)成分の添加量を80質量部以下とするのがより好ましく、60質量部以下の添加量とするのがさらに好ましい。

- [0069] (D) 活性エネルギー線の照射又は熱により活性種を発生する化合物

本発明では、活性エネルギー線の照射又は熱により活性種を発生する化合物を添加することもできる。活性エネルギー線の照射又は熱により活性種を発生する化合物は、硬化性樹脂組成物を硬化させるために用いられる。

- [0070] (1) 活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物

活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物(以下「光重合開始剤」という。)としては、活性種として、ラジカルを発生する光ラジカル発生剤等が挙げられる。

尚、活性エネルギー線とは、活性種を発生する化合物を分解して活性種を発生さ

せることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等の光エネルギー線が挙げられる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が速く、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

[0071] (i) 種類

光ラジカル発生剤の例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジル、又はBTTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリン、その他の色素増感剤との組み合わせ等を挙げることができる。

[0072] これらの光重合開始剤のうち、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタノン等が好ましく、さらに好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オ

ン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタノン等を挙げることができる。

[0073] (ii) 添加量

光重合開始剤の添加量は特に制限されるものではないが、有機溶剤以外の組成物全量100質量部に対して0.01~20質量部とするのが好ましい。この理由は、添加量が0.01質量部未満となると、硬化反応が不十分となり耐擦傷性、アルカリ水溶液浸漬後の耐擦傷性が低下する場合があるためである。一方、光重合開始剤の添加量が20質量部を超えると、硬化膜の屈折率が増加し反射防止効果が低下する場合があるためである。

また、このような理由から、光重合開始剤の添加量を、有機溶剤以外の組成物全量100質量部に対して0.05~15質量部とすることがより好ましく、0.1~15質量部とすることがさらに好ましい。

[0074] (2) 熱により活性種を発生する化合物

熱により活性種を発生する化合物(以下「熱重合開始剤」という。)としては、活性種として、ラジカルを発生する熱ラジカル発生剤等が挙げられる。

[0075] (i) 種類

熱ラジカル発生剤の例としては、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーアセテート、クミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等の一種単独又は二種以上の組み合わせを挙げることができる。

[0076] (ii) 添加量

熱重合開始剤の添加量についても特に制限されるものではないが、有機溶剤以外の組成物全量100質量部に対して0.01~20質量部とするのが好ましい。この理由は、添加量が0.01質量部未満となると、硬化反応が不十分となり耐擦傷性、アルカリ水溶液浸漬後の耐擦傷性が低下する場合があるためである。一方、光重合開始剤の添加量が20質量部を超えると、硬化膜の屈折率が増加し反射防止効果が低下す

る場合があるためである。

また、このような理由から、有機溶剤以外の組成物全量に対して熱重合開始剤の添加量を0.05～15質量部とするのがより好ましく、0.1～15質量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

[0077] (E) 有機溶媒

本発明の硬化性樹脂組成物には、さらに有機溶媒を添加することが好ましい。このように有機溶媒を添加することにより、薄膜の反射防止膜を均一に形成することができる。このような有機溶媒としては、炭素数1～8のアルコール系、炭素数3～10のケトン系、炭素数3～10のエステル系の有機溶媒が好ましく使用でき、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、イソプロパノール、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が特に好ましい例として挙げられる。これらの有機溶媒は一種単独又は二種以上の組み合わせで使用できる。

[0078] 有機溶媒の添加量についても特に制限されるものではないが、有機溶剤以外の組成物100質量部に対し、100～100,000質量部とするのが好ましい。この理由は、添加量が100質量部未満となると、硬化性樹脂組成物の粘度調整が困難となる場合があるためであり、一方、添加量が100,000質量部を超えると、硬化性樹脂組成物の保存安定性が低下したり、あるいは粘度が低下しすぎて取り扱いが困難となる場合があるためである。

[0079] (F) 添加剤

本発明の硬化性樹脂組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、(B)成分以外の無機充填剤若しくは顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることもできる。

[0080] 次に、本発明の硬化性樹脂組成物の調製方法及び硬化条件を説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記(A)エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体及び上記(B)成分、又は必要に応じて上記(C)成分、(D)成分、(E)有機溶剤、

及び(F)添加剤をそれぞれ添加して、室温又は加熱条件下で混合することにより調製することができる。具体的には、ミキサ、ニーダー、ボールミル、三本ロール等の混合機を用いて、調製することができる。ただし、加熱条件下で混合する場合には、熱重合開始剤の分解開始温度以下で行うことが好ましい。

- [0081] 硬化性樹脂組成物の硬化条件についても特に制限されるものではないが、例えば活性エネルギー線を用いた場合、露光量を $0.01 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ の範囲内の値とするのが好ましい。

この理由は、露光量が 0.01 J/cm^2 未満となると、硬化不良が生じる場合があるためであり、一方、露光量が 10 J/cm^2 を超えると、硬化時間が過度に長くなる場合があるためである。

また、このような理由により、露光量を $0.1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $0.3 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ の範囲内の値とするのがより好ましい。

- [0082] また、硬化性樹脂組成物を、加熱して硬化させる場合には、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、 $1 \sim 180$ 分間加熱するのが好ましい。このように加熱することにより、基材等を損傷することなく、より効率的に耐擦傷性に優れた反射防止膜を得ることができる。

また、このような理由から、 $50 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、 $2 \sim 120$ 分間加熱するのがより好ましく、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、 $5 \sim 60$ 分間加熱するのがさらに好ましい。

- [0083] 2. 硬化膜

本発明の硬化膜は、本発明の硬化性樹脂組成物を、上述の方法により硬化させることにより得られる。この硬化膜は、耐擦傷性、耐水性、耐光性の特性に優れており、反射防止膜の低屈折率層に好適に使用することができる。

- [0084] 3. 反射防止膜

基材上に、上記本発明の硬化性樹脂組成物の硬化膜からなる低屈折率層を含んで、本発明の反射防止膜を作製できる。さらに、この反射防止膜は、低屈折率層の下に、高屈折率層、中屈折率層、ハードコート層、帯電防止層等を含むことができる。

図1に、かかる反射防止膜10を示す。図1に示すように、基材12の上に、帯電防止層14、ハードコート層16及び低屈折率層18が積層されている。

このとき、基材12の上に、帯電防止層14を設けずに、直接、ハードコート層16を形成してもよい。

また、ハードコート層16と低屈折率層18の間に、さらに、高屈折率層(図示せず。)を設けてもよい。

さらに、ハードコート層16を設けずに、帯電防止層14の上に、直接、低屈折率層18を形成してもよい。

上記層構造の他、本発明の硬化膜を、反射防止膜を構成する低屈折率層18として含む限り、本発明の反射防止膜は、公知の如何なる層構成をとっていてもよい。

[0085] (1)低屈折率層

低屈折率層は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜から構成される。硬化性樹脂組成物の構成等については、上述の通りであるため、ここでの具体的な説明は省略するものとし、以下、低屈折率層の屈折率及び厚さについて説明する。

[0086] 硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜の屈折率(Na-D線(589nm)の屈折率、測定温度25℃)、即ち、低屈折率膜の屈折率を1.45以下とすることが好ましい。この理由は、低屈折率膜の屈折率が1.45を超えると、高屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合があるためである。

従って、低屈折率膜の屈折率を1.44以下とするのがより好ましく、1.43以下とするのがさらに好ましい。

尚、低屈折率膜を複数層設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していればよく、従って、その他の低屈折率膜は1.45を超えた値であってもよい。

[0087] また、低屈折率層を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、高屈折率層との間の屈折率差を0.05以上の値とするのが好ましい。この理由は、低屈折率層と、高屈折率層との間の屈折率差が0.05未満の値となると、これらの反射防止膜層での相乗効果が得られず、却って反射防止効果が低下する場合があるため

ある。

従って、低屈折率層と、高屈折率層との間の屈折率差を0.1～0.5の範囲内の値とするのがより好ましく、0.15～0.5の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

- [0088] 低屈折率層の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば、50～300nmであることが好ましい。この理由は、低屈折率層の厚さが50nm未満となると、下地としての高屈折率膜に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、厚さが300nmを超えると、光干渉が生じて反射防止効果が低下する場合があるためである。

従って、低屈折率層の厚さを50～250nmとするのがより好ましく、60～200nmとするのがさらに好ましい。

尚、より高い反射防止性を得るために、低屈折率層を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計した厚さを50～300nmとすればよい。

- [0089] (2) 高屈折率層

高屈折率層を形成するための硬化性組成物としては、特に制限されるものでないが、被膜形成成分として、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、アルキド系樹脂、シアネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、シロキサン樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせを含むことが好ましい。これらの樹脂であれば、高屈折率層として、強固な薄膜を形成することができ、結果として、反射防止膜の耐擦傷性を著しく向上させることができるためである。

しかしながら、通常、これらの樹脂単独での屈折率は1.45～1.62であり、高い反射防止性能を得るには十分でない場合がある。そのため、高屈折率の無機粒子、例えば金属酸化物粒子を配合することがより好ましい。金属酸化物粒子の具体例としては、アンチモンドープ酸化錫(ATO)粒子、錫ドープ酸化インジウム(ITO)粒子、ZnO粒子、アンチモンドープZnO、AlドープZnO粒子、リンドープ酸化錫(PTO)粒子、ZrO₂粒子、TiO₂粒子、シリカ被覆TiO₂粒子、Al₂O₃/ZrO₂被覆TiO₂粒子、CeO₂粒子等を挙げることができる。好ましくは、アンチモンドープ酸化錫(ATO)粒子、錫ドープ酸化インジウム(ITO)粒子、AlドープZnO粒子、リンドープ酸化錫(PTO)粒子、Al₂O₃/ZrO₂被覆TiO₂粒子である。これらの金属酸化物粒子は、一種単独又は

二種以上の組み合わせで 사용할 ことができる。

また、高屈折率層にハードコート層や帯電防止層の機能を持たせることもできる。また、硬化形態としては、熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化できる硬化性組成物を用いることができるが、より好適には生産性の良好な紫外線硬化性組成物が用いられる。

[0090] 高屈折率層の厚さは特に制限されるものではないが、例えば、50～30,000nmであることが好ましい。この理由は、高屈折率層の厚さが50nm未満となると、低屈折率層と組み合わせた場合に、反射防止効果や基材に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、厚さが30,000nmを超えると、光干渉が生じて逆に反射防止効果が低下する場合があるためである。

従って、高屈折率層の厚さを50～1,000nmとするのがより好ましく、60～500nmとするのがさらに好ましい。

また、より高い反射防止性を得るために、高屈折率層を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計した厚さを50～30,000nmとすれば良い。

尚、高屈折率層と基材との間にハードコート層を設ける場合には、高屈折率層の厚さを50～300nmとすることができる。

[0091] (3) ハードコート層

本発明の反射防止膜に用いるハードコート層の構成材料については特に制限されるものでない。このような材料としては、シロキサン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせを挙げることができる。

[0092] また、ハードコート層の厚さについても特に制限されるものではないが、1～50 μm とするのが好ましく、1～10 μm とするのがより好ましい。この理由は、ハードコート層の厚さが1 μm 未満となると、反射防止膜の基材に対する密着力を向上させることができない場合があるためであり、一方、厚さが50 μm を超えると、均一に形成するのが困難となる場合があるためである。

[0093] (4) 帯電防止層

帯電防止層の具体例としては、アンチモンドープ酸化錫(ATO)粒子、錫ドープ酸化インジウム(ITO)粒子、AlドープZnO粒子、リンドープ酸化錫(PTO)粒子等の導

電性を有する金属酸化物粒子、あるいは有機、又は無機の導電性化合物を添加した硬化性膜、前記金属酸化物を蒸着あるいはスパッタリングすることで得られる金属酸化物膜、導電性有機高分子からなる膜を挙げることができる。導電性有機高分子としては、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリアニリン系導電性高分子、ポリチオフェン系導電性高分子、ポリピロール系導電性高分子、ポリフェニレンビニレン系導電性高分子等を例示することができる。尚、高屈折率層に含まれる金属酸化物として、ATO粒子、ITO粒子、アンチモンドープZnO粒子、AlドープZnO粒子、PTO粒子等の導電性粒子を添加すれば、得られる金属酸化物を高密度に含む層が帯電防止性を有する膜となる。この場合、別途の帯電防止膜の形成を省略できる。

帯電防止層は、積層体に導電性を付与し、静電気が生じて埃等が付着するのを防止する。

また、帯電防止層の厚さについても特に制限されるものではないが、0.005～5 μ mとするのが好ましい。

[0094] (5) 基材

反射防止膜に用いる基材の種類は特に制限されるものではないが、例えば、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂(東レ(株)製ルミラー等)、ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルネン系樹脂(JSR(株)製アートン、日本ゼオン(株)製ゼオネックス等)、メチルメタクリレート/スチレン共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂等の各種透明プラスチック板、フィルム等を挙げることができる。好ましくは、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂(東レ(株)製ルミラー等)、ノルボルネン系樹脂(JSR(株)製アートン等)を例示できる。これらの基材を含む反射防止膜とすることにより、カメラのレンズ部、テレビ(CRT)の画面表示部、あるいは液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を得ることができる。

[0095] [実施例]

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り、「部」は質量部を、「%」は質量%を意味している。

[0096] (製造例1)

水酸基含有含フッ素重合体1の合成

内容積2.0リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル400g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)53.2g、エチルビニルエーテル36.1g、ヒドロキシエチルビニルエーテル44.0g、過酸化ラウロイル1.00g、上記式(8)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサン(VPS1001(商品名)、和光純薬工業(株)製)6.0g及びノニオン性反応性乳化剤(NE-30(商品名)、旭電化工業(株)製)20.0gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

[0097] 次いでヘキサフルオロプロピレン120.0gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は 5.3×10^5 Paを示した。その後、70℃で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.7×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、固形分濃度26.4%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い220gの水酸基含有含フッ素重合体を得た。これを水酸基含有含フッ素重合体1とする。使用した単量体と溶剤を表1に示す。

得られた水酸基含有含フッ素重合体1に付き、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算数平均分子量及びアリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量をそれぞれ測定した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ の両NMR分析結果、元素分析結果及びフッ素含量から、水酸基含有含フッ素重合体1を構成する各単量体成分の割合を決定した。結果を表2に示す。

[0098] 尚、VPS1001は、数平均分子量が7～9万、ポリシロキサン部分の分子量が約10,000の、上記式(8)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンである。NE-30は、上記式(13)において、nが9、mが1、uが30であるノニオン性反応性乳化剤である。

さらに、表2において、単量体と構造単位との対応関係は以下の通りである。

単量体	構造単位
-----	------

- ヘキサフルオロプロピレン (a)
- パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) (a)
- エチルビニルエーテル (b)
- ヒドロキシエチルビニルエーテル (c)
- NE-30 (f)
- ポリジメチルシロキサン骨格 (d)

[0099] (製造例2)

水酸基含有含フッ素重合体2の合成

エチルビニルエーテル及びヒドロキシエチルビニルエーテルの使用量を表1のように変えた以外は、製造例1と同様にして水酸基含有含フッ素重合体を合成した。これを水酸基含有含フッ素重合体2とする。各単量体成分の割合を表2に示す。

[0100] [表1]

	単量体及び溶剤	水酸基含有 含フッ素 重合体1	水酸基含有 含フッ素 重合体2
仕 込 み 重 量 (g)	ヘキサフルオロプロピレン	120.0	120.0
	パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)	53.2	53.2
	エチルビニルエーテル	36.1	64.9
	ヒドロキシエチルビニルエーテル	44.0	8.8
	過酸化ラウロイル	1.0	1.0
	VPS1001	6.0	6.0
	NE-30	20.0	20.0
	酢酸エチル	400.0	400.0

[0101] [表2]

	単 量 体	水酸基含有 含フッ素 重合体1	水酸基含有 含フッ素 重合体2
(モル%) 単量体組成	ヘキサフルオロプロピレン	42.5	42.5
	パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)	10.3	10.3
	エチルビニルエーテル	21.6	41.9
	ヒドロキシエチルビニルエーテル	25.6	5.3
NE-30		0.8	0.8
ポリジメチルシロキサン骨格 (モル%)		2.5	2.5
数平均分子量		34,000	35,000

[0102] (製造例3)

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A-1)の合成

電磁攪拌機、ガラス製冷却管及び温度計を備えた容量1リットルのセパラブルフラスコに、製造例1で得られた水酸基含有含フッ素重合体1を50.0g、重合禁止剤として2,6-ジ-*t*-ブチルメチルフェノール0.01g及びメチルイソブチルケトン(以下、MIBK)370gを仕込み、20℃で水酸基含有含フッ素重合体1がMIBKに溶解して、溶液が透明、均一になるまで攪拌を行った。

次いで、この系に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを15.1g添加し、溶液が均一になるまで攪拌した後、ジブチルチンジラウレート0.1gを添加して反応を開始し、系の温度を55～65℃に保持し5時間攪拌を継続することにより、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A-1)のMIBK溶液を得た。

この溶液をアルミ皿に2g秤量後、150℃のホットプレート上で5分間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、15.2質量%であった。使用した化合物、溶剤及び固形分含量を表3に示す。

[0103] (製造例4)

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A-2)の合成

表3に示すように、製造例3において、水酸基含有含フッ素重合体の種類、並びに2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、MIBK及びイソシアネート基/水酸基

のモル比を変えた以外は、製造例3と同様にしてエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A-2)のMIBK溶液を得た。

[0104] [表3]

	組 成	エチレン性 不飽和基含 有含フッ素 重合体 A-1	エチレン性 不飽和基含 有含フッ素 重合体 A-2
仕 込 み 量 (g)	水酸基含有含フッ素重合体1	50.0	—
	水酸基含有含フッ素重合体2	—	50.0
	2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート	15.1	3.5
	2,6-ジ-tert-ブチルメチルフェノール	0.01	0.01
	ジブチルチンジラウレート	0.1	0.1
	メチルイソブチルケトン	370	304
	2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基/水酸基含有含フッ素重合体の水酸基 (モル比)	1.1	1.2
	固形分含量(重量%)	15.2	15.3

[0105] (製造例5)

多孔質シリカ微粒子(B-1)の合成

石英製セパラブルフラスコ中に、テトラエトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、AY43-101)64.85g、エタノール692.72g、N,N-ジメチルアセトアミド40.00gを加え、均一に混合した後、アンモニアの25%水溶液200.00gを添加した。その後、溶液を攪拌しながら50℃で6時間反応させ、さらにビニルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、SZ6300)2.43gを添加し50℃で2時間反応させた。反応液を室温まで冷却後、MIBK1000.00gとシュウ酸の0.1%水溶液1000.00gとを加え、攪拌、静置した。2層に分離した上層を取り分け、ロータリーエバポレーターで固形分濃度5%となるまで濃縮し、多孔質シリカ粒子溶液(B-1)を得た。

得られた溶液(B-1)の1gにエタノール10gを加えて混合後、透過型電子顕微鏡用カーボングリッド上に1滴を滴下し、次いで室温で24時間乾燥し、日本電子社製フィールドエミッション電子顕微鏡JEM-2010Fを用いて観察を行い、多孔質シリカ粒

子の平均粒径を測定した。

得られた溶液(B-1)の10gをアルミ皿に取り、150℃のホットプレート上で1時間乾燥し、多孔質シリカ粒子(B-1)の粉末サンプルを得た。得られた多孔質シリカ粒子粉末のBET比表面積をQuantachrome Instruments社製AUTOSORB-1を用いて測定した。

測定結果を表4に示す。

[0106] (製造例6)

多孔質シリカ微粒子(B-2)の合成

石英製セパラブルフラスコ中に、テトラメトキシシラン(信越化学工業(株)製、KBM-04)48.58g、ビニルトリメトキシシラン20.28g、エタノール328.14g、エチレングリコール300.00gを加え、均一に混合した後、テトラメチルアンモニウムハイドロキシドの1%水溶液303.00gを添加した。その後、溶液を攪拌しながら60℃で4時間反応させた。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチル1000.00gとシュウ酸の0.1%水溶液1000.00gとを加え、攪拌、静置した。2層に分離した上層を取り分け、プロピレングリコールモノエチルエーテル500.00gを加えた後、ロータリーエバポレーターで固形分濃度5%となるまで濃縮し、多孔質シリカ粒子溶液(B-2)を得た。

製造例5と同様に平均粒径と比表面積を測定した。測定結果を表4に示す。

[0107] (製造例7)

多孔質シリカ微粒子(B-3)の合成

石英製セパラブルフラスコ中に、テトラエトキシシラン27.99g、メタノール838.05g、プロピレングリコール30.00gを加え、均一に混合した後、アンモニアの1%水溶液101.00gを添加した。その後、溶液を攪拌しながら40℃で8時間反応させ、さらにビニルトリメトキシシラン1.11g、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、SZ-6030)1.85gを添加し40℃で2時間反応させた。反応液を室温まで冷却後、MIBK1000.00gとシュウ酸の0.1%水溶液1000.00gとを加え、攪拌、静置した。2層に分離した上層を取り分け、ロータリーエバポレーターで固形分濃度5%となるまで濃縮し、多孔質シリカ粒子溶液(B-3)を得た。

製造例5と同様に平均粒径と比表面積を測定した。測定結果を表4に示す。

[0108] (製造例8)

多孔質シリカ微粒子(B-4)の合成

石英製セパラブルフラスコ中に、テトラエトキシシラン106.24g、メタノール420.49g、1,2-ブタンジオール200.00gを加え、均一に混合した後、アンモニアの10%水溶液100.00gと超純水160.00gを添加した。その後、溶液を攪拌しながら30℃で12時間反応させ、さらにアクリロキシプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、AY43-310M)13.28gを添加し60℃で1時間反応させた。反応液を室温まで冷却後、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート1000.00gとシュウ酸の0.1%水溶液1000.00gとを加え、攪拌、静置した。2層に分離した上層を取り分け、ロータリーエバポレーターで固形分濃度5%となるまで濃縮し、多孔質シリカ粒子溶液(B-4)を得た。

製造例5と同様に平均粒径と比表面積を測定した。測定結果を表4に示す。

[0109] (製造例9)

多孔質シリカ微粒子(B-5)の合成

石英製セパラブルフラスコ中に、テトラエトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製AY43-101)50.96g、エタノール700.98g、N,N-ジメチルアセトアミド40.00gを加え、均一に混合した後、アンモニアの25%水溶液200.00gを添加した。その後、溶液を攪拌しながら50℃で6時間反応させ、さらにビニルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製SZ6300)2.11gと3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製KBM7103)5.95gを添加し50℃で2時間反応させた。反応液を室温まで冷却後、MIBK1000.00gとシュウ酸の0.1%水溶液1000.00gとを加え、攪拌、静置した。2層に分離した上層を取り分け、ロータリーエバポレーターで固形分濃度5%となるまで濃縮し、多孔質シリカ粒子溶液(B-5)を得た。

製造例5と同様に平均粒径と比表面積を測定した。測定結果を表4に示す。

[0110] [表4]

製造例	多孔質シリカ微粒子	粒径 [nm]	比表面積 [m ² /g]	ケイ素化合物			反応液中 のケイ素 化合物の 全体濃度* [質量%]
				(1) [モル%]	(2) [モル%]	(2) + (3) [モル%]	
製造例 5	B-1	20	150	95	5	—	2
製造例 6	B-2	15	300	70	30	—	3
製造例 7	B-3	20	200	90	10	—	1
製造例 8	B-4	30	250	90	10	—	4
製造例 9	B-5	20	120	86	—	14	2

*: 「完全加水分解縮合物換算」の濃度

[0111] (製造例10)

特定有機化合物(S-1)の合成

攪拌機付きの容器内のメルカプトプロピルトリメトキシシラン221部及びジブチルスズジラウレート1部の混合溶液に、イソホロンジイソシアネート222部を、乾燥空气中、50℃で1時間かけて滴下した後、さらに70℃で3時間攪拌した。

続いて、この反応溶液中に新中村化学製NKエステルA-TMM-3LM-N（ペンタエリスリトールトリアクリレート60質量%とペンタエリスリトールテトラアクリレート40質量%からなる。このうち、反応に関与するのは、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレートのみである。）549部を30℃で1時間かけて滴下した後、さらに60℃で10時間攪拌して反応液を得た。

この反応液中の生成物、即ち、重合性不飽和基を有する有機化合物における残存イソシアネート量をFT-IRで測定したところ、0.1質量%以下であり、各反応がほぼ定量的に行われたことを確認した。生成物の赤外吸収スペクトルは原料中のメルカプト基に特徴的な2550カイザーの吸収ピーク及び原料イソシアネート化合物に特徴的な2260カイザーの吸収ピークが消失し、新たにウレタン結合及びS(C=O)NH-基に特徴的な1660カイザーのピーク及びアクリロキシ基に特徴的な1720カイザーのピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロキシ基と-S(C=O)NH-、ウレタン結合を共に有するアクリロキシ基修飾アルコキシシランが生成していることを示した。以上により、チオウレタン結合と、ウレタン結合と、アルコキシシリル基と、重合性不飽和基とを有する化合物773部と反応に関与しなかったペンタエリスリトールテトラアクリレート220部の組成物(S-1)を得た。

[0112] (製造例11)

ウレタンアクリレートの合成

攪拌機付きの容器内のイソホロンジイソシアネート18.8部と、ジブチル錫ジラウレート0.2部とからなる溶液に対し、新中村化学製NKエステルA-TMM-3LM-N（反応に関与するのは、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレートのみである。）93部を、10℃、1時間の条件で滴下した後、60℃、6時間の条件で攪拌し、反応液とした。

製造例10と同様にしてこの反応液中の残存イソシアネート量をFT-IRで測定したところ、0.1質量%以下であり、反応がほぼ定量的に行われたことを確認した。また、分子内に、ウレタン結合、及びアクリロイル基(重合性不飽和基)とを含むことを確認した。

以上により、ウレタンヘキサアクリレート化合物が75部得られたほか、反応に関与し

なかったペンタエリスリールテトラアクリレート37部が混在している組成物(S-2)を得た。

[0113] (製造例12)

ジルコニア含有ハードコート層用組成物(H-1)の調製

第一稀元素化学工業(株)製、UEP-100(一次粒径10~30nm)300部をメチルエチルケトン(MEK)700部に添加し、ガラスビーズにて168時間分散を行い、ガラスビーズを除去してジルコニア分散ゾル950部を得た。ジルコニア分散ゾルをアルミ皿に2g秤量後、120℃のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ30%であった。このジルコニア分散ゾル100gに、製造例10で合成した特定有機化合物を含む組成物(S-1)0.86g、ジペンタエリスリールヘキサアクリレート(DPHA)13.4g、p-メトキシフェノール0.016g、イオン交換水0.033gの混合液を60℃、3時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル0.332gを添加してさらに1時間同一温度で加熱攪拌することで、表面変性ジルコニア粒子の分散液114.6gを得た。この分散液114.6g、製造例11で合成した組成物(S-2)1.34g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1.26g、イルガキュア907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)0.76g、MEK42gを混合攪拌し、ジルコニア粒子含有ハードコート用組成物(H-1:固形分濃度30%)を160g得た。

[0114] (製造例13)

シリカ粒子含有ハードコート層用組成物(H-2)の調製

製造例10で製造した重合性不飽和基を含む組成物(S-1)2.32部、シリカ粒子ゾル(メチルエチルケトンシリカゾル、日産化学工業(株)製MEK-ST、数平均粒子径0.022 μ m、シリカ濃度30%)91.3部(シリカ粒子として27部)、イオン交換水0.12部、及びp-ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル0.01部の混合液を、60℃、4時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル1.36部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子(分散液(S-3))を得た。この分散液(S-3)をアルミ皿に2g秤量後、175℃のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、30.7%であった。また、分散液(S-3)を磁性ろつばに2g秤量後、80

℃のホットプレート上で30分予備乾燥し、750℃のマッフル炉中で1時間焼成した後の無機残渣より、固形分中の無機含量を求めたところ、90%であった。

[0115] この分散液(S-3) 98.6g、組成物(S-2) 3.4g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.1g、イルガキュア907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) 1.2g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA) 33.2g、シクロヘキサノン7gを混合攪拌し、シリカ粒子含有ハードコート層用組成物(H-2: 固形分濃度50%)を145g得た。

[0116] (製造例14)

錫ドーパ酸化インジウム(ITO)粒子含有帯電防止層用組成物(M-1)の調製

富士化学株式会社製ITOゾル(10wt% IPAゾル) 700g、DPHA 29.5g、イルガキュア907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン) 1g、イソプロピルアルコール(IPA) 1769.5gを混合し固形分濃度4%のITO粒子含有組成物(M-1)を得た。

[0117] (製造例15)

アンチモンドーパ酸化錫(ATO)粒子含有帯電防止層用組成物(M-2)の調製

ATO粒子(石原テクノ(株)製、SN-100P、一次粒径10~30nm)、分散剤(旭電化工業(株)製、アデカブルロニックTR-701)、及びメタノールを、90/2.78/211(質量比)の配合量で混合した(全固形分含量31%、全無機含量29.6%)。ペイントシェーカーの50mlポリ瓶に、ガラスビーズ40g(TOSHINRIKO製、BZ-01)(ビーズ径0.1mm)(体積約16ml)と上記混合液(30g)を入れて、3時間分散しメジアン径80nmの分散ゾルを得た。このゾル304gに組成物(S-1) 5.7g、p-メトキシフェノール0.01g、イオン交換水0.12gの混合液を60℃、3時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル1.3gを添加してさらに1時間同一温度で加熱攪拌することで、表面変性ATO粒子の分散液を311g得た。この分散液278.3g、組成物(S-2) 1.7g、ペンタエリスリトールトリアクリレート8.59g、イルガキュア907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン) 0.88g、メタノール33g、プロピレングリコールモノメチルエーテル1675を混合攪拌し、ATO粒子含有組成物

(M-2:固形分濃度5%)を2000g得た。

[0118] (製造例16)

アンチモンドープ酸化錫(ATO)粒子含有帯電防止層用組成物(M-3)の調製

ATO粒子(石原テクノ(株)製、SN-100P、一次粒径10~30nm)、分散剤(旭電化工業(株)製、アデカブルロニックTR-701)、及びメタノールを、90/2.78/211(質量比)の配合量で混合した(全固形分含量31%、全無機含量29.6%)。ペイントシェーカの50mlポリ瓶に、ガラスビーズ40g(TOSHINRIKO製、BZ-01)(ビーズ径0.1mm)(体積約16ml)と上記混合液(30g)を入れて、3時間分散しメジアン径80nmの分散ゾルを得た。このゾル304gに組成物(S-1)5.7g、p-メトキシフェノール0.01g、イオン交換水0.12gの混合液を60℃、3時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル1.3gを添加してさらに1時間同一温度で加熱攪拌することで、表面変性ATO粒子の分散液を311g得た。この分散液278.3g、組成物(S-2)1.7g、ペンタエリスリトールトリアクリレート8.59g、イルガキュア907(2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)0.88g、プロピレングリコールモノメチルエーテル41.3gを混合攪拌し、ATO粒子含有組成物(M-3:固形分濃度30%)を331g得た。

[0119] (製造例17)

AlドープZnO粒子含有帯電防止層用組成物(M-4)の調製

酸化亜鉛粒子(堺化学製AlドープZnO粒子、一次粒径10~20nm)、分散剤(楠本化成(株)製、ハイブラッドED151)及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを、27.6/4.8/67.6(質量比)の配合量で混合した(全固形分含量30%、全無機含量27.6%)。ペイントシェーカの50mlポリ瓶に、ジルコニアビーズ40g(ビーズ径0.1mm)と上記混合液(30g)を入れて、8時間分散しメジアン径40nmの分散ゾルを得た。このゾル290gにペンタエリスリトールトリアクリレート10g、イルガキュア907(2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)0.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2138gを加え混合攪拌し、酸化亜鉛粒子含有組成物(M-4:固形分濃度4%)を2438g得た。

[0120] (製造例18)

硬化性樹脂組成物塗工用ベース(b-1)の作製

片面易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムA4100(東洋紡績(株)製、膜厚 $18\mu\text{m}$)の易接着処理面に、製造例13で調製したシリカ粒子含有ハードコート層用組成物(H-2:固形分濃度50%)をワイヤーバーコータ(#12)を用いて塗工し、オープン中、 80°C で1分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、空気下、高圧水銀ランプを用いて、 $0.6\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光照射条件で紫外線を照射し、ハードコート層を形成した。この基材上のハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器により測定したところ、 $5\mu\text{m}$ であった。

上記で形成したハードコート層上に、製造例14で調製したITO粒子含有組成物(M-1:固形分濃度4%)を、ワイヤーバーコーター(#3)を用いて塗工した後、オープン中 80°C で1分間乾燥した。続いて、窒素雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ の光照射条件で紫外線を照射することにより、帯電防止層を形成した。帯電防止層の膜厚を反射分光計にて算出したところ 65nm であった。

上記操作により、基材上にハードコート層、帯電防止層が形成されたベース(b-1)を作製した。

[0121] (製造例19)

硬化性樹脂組成物塗工用ベース(b-2)の作製

製造例15で調製したATO粒子含有組成物(M-2:固形分濃度5%)を、ワイヤーバーコーター(#3)を用いて、トリアセチルセルロースフィルム(LOFO製、膜厚 $80\mu\text{m}$)上に塗工した後、オープン中 80°C で1分間乾燥した。続いて、窒素雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ の光照射条件で紫外線を照射することにより、帯電防止層を形成した。帯電防止層の膜厚を反射分光計にて算出したところ 65nm であった。

上記で形成した帯電防止層上に、製造例12で調製したジルコニア含有ハードコート層用組成物(H-1:固形分濃度30%)を、ワイヤーバーコータ(#7)を用いて塗工した後、オープン中 80°C で1分間乾燥した。続いて、空気下、高圧水銀ランプを用いて、 $0.9\text{J}/\text{cm}^2$ の光照射条件で紫外線を照射することにより、ハードコート層を形成した。ハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器にて測定したところ、 $3\mu\text{m}$ で

あった。

上記操作により、基材上に帯電防止層、ハードコート層が形成されたベース(b-2)を作製した。

[0122] (製造例20)

硬化性樹脂組成物塗工用ベース(b-3)の作製

製造例17で調製したAlドープZnO粒子含有組成物(M-4:固形分濃度4%)を、ワイヤーバーコーター(#3)を用いて、トリアセチルセルロースフィルム(LOFO製、膜厚80 μ m)上に塗工した後、オーブン中80°Cで1分間乾燥した。続いて、窒素雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、0.6J/cm²の光照射条件で紫外線を照射することにより、帯電防止層を形成した。帯電防止層の膜厚を反射分光計にて算出したところ65nmであった。

上記で形成した帯電防止層上に、製造例12で調製したジルコニア含有ハードコート層用組成物(H-1:固形分濃度30%)を、ワイヤーバーコーター(#7)を用いて塗工した後、オーブン中80°Cで1分間乾燥した。続いて、空気下、高圧水銀ランプを用いて、0.9J/cm²の光照射条件で紫外線を照射することにより、ハードコート層を形成した。ハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器にて測定したところ、3 μ mであった。

上記操作により、基材上に帯電防止層、ハードコート層が形成されたベース(b-3)を作製した。

[0123] (製造例21)

硬化性樹脂組成物塗工用ベース(b-4)の作製

トリアセチルセルロースフィルム(LOFO製、膜厚80 μ m)上に、製造例12で調製したジルコニア含有ハードコート層用組成物(H-1:固形分濃度30%)をワイヤーバーコーター(#7)を用いて塗工し、オーブン中、80°Cで1分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、空気下、高圧水銀ランプを用いて、0.9mJ/cm²の光照射条件で紫外線を照射し、ハードコート層を形成した。この基材上のハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器により測定したところ、3 μ mであった。

上記操作により、基材上にハードコート層が形成されたベース(b-4)を作製した。

[0124] (製造例22)

硬化性樹脂組成物塗工用ベース(b-5)の作製

トリアセチルセルロースフィルム(LOFO製、膜厚 $80\mu\text{m}$)上に、製造例16で調製したATO粒子含有組成物(M-3:固形分濃度30%)をワイヤーバーコータ(#7)を用いて塗工し、オーブン中、 80°C で1分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、空気下、高圧水銀ランプを用いて、 $0.6\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光照射条件で紫外線を照射し、帯電防止層を形成した。この基材上のハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器により測定したところ、 $3\mu\text{m}$ であった。

上記操作により、基材上に帯電防止層が形成されたベース(b-5)を作製した。

[0125] (実施例1)

硬化性樹脂組成物の作製

表5に示すように、製造例3で得たエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A-1)のMIBK溶液を197g(A-1として30g)、製造例5で得られた多孔質シリカ粒子分散液を1440g(B-1として70g)、光重合開始剤としてイルガキュア907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)2g及びMIBK903g(上記A-1、B-1に含まれる溶媒として添加したMIBKと合せて2400g)を、攪拌機をつけたガラス製セパラブルフラスコに仕込み、 23°C にて1時間攪拌し均一な硬化性樹脂組成物を得た。また、製造例3の方法により固形分含量を求めた。

この硬化性樹脂組成物をスピンコーターによりシリコンウェハー上に、乾燥後の厚さが約 $0.1\mu\text{m}$ となるように塗布後、窒素下、高圧水銀ランプを用いて、 $0.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光照射条件で紫外線を照射して硬化させた。得られた硬化膜について、エリプソメーターを用いて 25°C での波長589nmにおける屈折率(n_D^{25})を測定した。結果を表5に示す。

[0126] (実施例2～7、比較例1、2)

硬化性樹脂組成物の作製

表5の組成に従った他は、実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。さらに得られた硬化性樹脂組成物を硬化させて得た硬化膜について実施例1と同様に屈

折率を測定した。結果を表5に示す。

[0127] (実施例8～14、比較例3、4)

反射防止膜の作製

表5に示すように、製造例18～22で作製した硬化性樹脂組成物塗工用ベース(b-1～b-5)上に、実施例1～7及び比較例1、2で作製した硬化性樹脂組成物を、ワイヤーバーコータ(#3)を用いて塗工し、オーブン中、80℃で1分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、窒素下、高圧水銀ランプを用いて、0.5mJ/cm²の光照射条件で紫外線を照射し、反射防止膜を作製した。ベース上の硬化物層の膜厚を反射率測定により概算したところ約100nmであった。

[0128] 得られた反射防止膜について以下の評価を行った。

(1)耐擦傷性テスト1(布擦り耐性テスト)

実施例8～14及び比較例3、4で作製した反射防止膜の表面を、エタノールを染み込ませたセルロース製不織布(商品名ベンコット S-2、旭化成工業(株))を用いて往復200回手で擦り、反射防止膜表面の耐擦傷性を、以下の基準により目視にて評価した。結果を表5に示す。

◎:評価用試料表面が無傷。

○:評価用試料表面に細かい傷がついている。

△:評価用試料表面に傷がついている。

×:塗膜の剥離が見られる。

[0129] (2)耐擦傷性テスト2(スチールウール耐性テスト)

実施例8～14及び比較例3、4で作製した反射防止膜のスチールウール耐性テストを、次に示す方法で実施した。即ち、スチールウール(ボンスターNo. 0000、日本スチールウール(株)製)を学振型摩擦堅牢度試験機(AB-301、テスター産業(株)製)に取り付け、硬化膜の表面を荷重200gの条件で10回繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を、以下の基準により目視で確認した。結果を表5に示す。

◎:硬化膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。

○:硬化膜に細い傷が認められる。

×:硬化膜の一部に剥離が生じ、又は硬化膜の表面に筋状の傷が発生した。

[0130] (3)耐汚染性

実施例8～14及び比較例3、4で作製した反射防止膜の塗膜表面に指紋をつけ、不織布(商品名ベンコット S-2、旭化成工業(株))にて塗膜表面を拭き取った。耐汚染性を、以下の基準により評価した。結果を表5に示す。

◎:きれいに拭き取られ塗膜表面の指紋跡が目視で確認できなかった。

○:塗膜表面の指紋跡がほぼ完全に拭き取られた。

×:拭き取られずに指紋跡が試料表面に残存した。

[0131] (4)反射率

実施例8～14及び比較例3、4で作製した反射防止膜の反射防止性を、分光反射率測定装置(大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ自記分光光度計U-3410、日立製作所(株)製)により、波長550nmの反射率を測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準(100%)として、反射防止膜の反射率を測定した。その結果、何れの反射防止膜も波長550nmにおける反射率が1%以下であった。

[0132] [表5]

[illegible]

産業上の利用可能性

[0133] 本発明の硬化性樹脂組成物は、屈折率が低く、耐擦傷性、塗工性及び耐汚染性に優れた硬化膜を与えるため、特に反射防止膜の低屈折率層形成用材料として有用である。

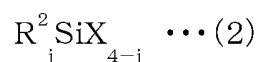
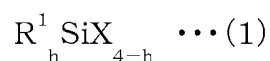
本発明の反射防止膜は、耐擦傷性及び耐汚染性に優れた反射防止膜として有用である。

請求の範囲

[1] 下記成分(A)及び(B1):

(A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、

(B1) 下記式(1)で表されるケイ素化合物及び下記式(2)で表されるケイ素化合物の加水分解物及び／又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が5～50nmである多孔質シリカ粒子

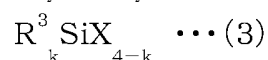
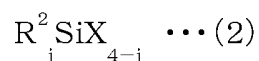
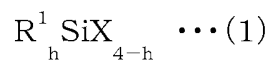


(R^1 は炭素数1～8のアルキル基、Xはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基($-N=C=O$)、カルボキシ基、炭素数2～4のアルキルオキシカルボニル基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基、hは0～1の整数を示す。 R^2 は炭素数2～8のアルケニル基、炭素数4～8のアクリロキシアルキル基又は炭素数5～8のメタクリロキシアルキル基、jは1～3の整数を示す。尚、式(1)のX及び式(2)のXは、同一であっても異なってもよい。)、を含む硬化性樹脂組成物。

[2] 下記成分(A)及び(B2):

(A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、

(B2) 下記式(1)で表されるケイ素化合物、下記式(2)で表されるケイ素化合物及び下記式(3)で表されるケイ素化合物の加水分解物及び／又は加水分解縮合物からなり、平均粒径が5～50nmである多孔質シリカ粒子



(R^1 は炭素数1～8のアルキル基、Xはそれぞれ独立に炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲノ基、イソシアネート基($-N=C=O$)、カルボキシ基、炭素数2～4のアルキルオキシカルボニル基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基、hは0～1の整数を示す。 R^2 は炭素数2～8のアルケニル基、炭素数4～8のアクリロキシアルキル基又は炭素数5～8のメタクリロキシアルキル基、jは1～3の整数を示す。 R^3 は炭素数1～12の

フッ素置換アルキル基、 k は1～3の整数を示す。尚、式(1)のX、式(2)のX及び式(3)のXは、同一であっても異なってもよい。)、
を含む硬化性樹脂組成物。

- [3] 前記多孔質シリカ粒子(B1)において、前記式(1)で表されるケイ素化合物及び前記式(2)で表されるケイ素化合物の合計を100モル%としたとき、前記加水分解物及び／又は加水分解縮合物が、式(1)で表されるケイ素化合物67～99モル%及び式(2)で表されるケイ素化合物33～1モル%の反応物からなる、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [4] 前記多孔質シリカ粒子(B2)において、前記式(1)で表されるケイ素化合物、前記式(2)で表されるケイ素化合物及び前記式(3)で表されるケイ素化合物の合計を100モル%としたとき、前記加水分解物及び／又は加水分解縮合物が、式(1)で表されるケイ素化合物60～98モル%、式(2)で表されるケイ素化合物1～30モル%及び式(3)で表されるケイ素化合物1～20モル%の反応物からなる、請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。
- [5] 前記式(1)で表されるケイ素化合物において、 h が0である、請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [6] 前記多孔質シリカ粒子(B1)又は(B2)が、水、炭素数1～3のアルコール、塩基性化合物、並びに酸アミド、ジオール及びジオールの半エーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下で加水分解及び／又は加水分解縮合されたものである請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [7] 前記エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A)が、
1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、
水酸基含有含フッ素重合体と、
をイソシアネート基／水酸基のモル比が1.1～1.9の割合で反応させて得られるエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体である請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [8] 前記水酸基含有含フッ素重合体が、下記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モ

ル%に対して、構造単位(a) 20～70モル%、構造単位(b) 10～70モル%及び構造単位(c) 5～70モル%の割合で含んでなり、かつ、

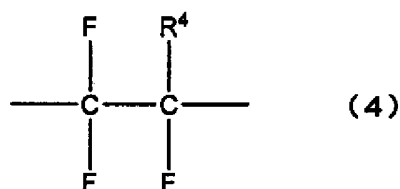
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算数平均分子量が5,000～500,000である請求項7に記載の硬化性樹脂組成物。

(a) 下記式(4)で表される構造単位

(b) 下記式(5)で表される構造単位

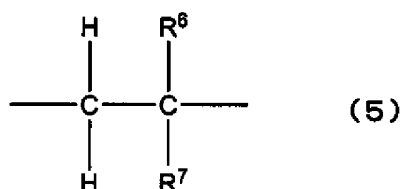
(c) 下記式(6)で表される構造単位

[化15]



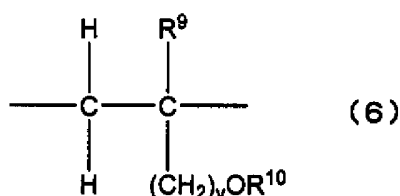
[式(4)中、 R^4 はフッ素原子、フルオロアルキル基又は $-\text{OR}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

[化16]



[式(5)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を、 R^7 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^8$ 若しくは $-\text{OCOR}^8$ で表される基(R^8 はアルキル基又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基を示す]

[化17]

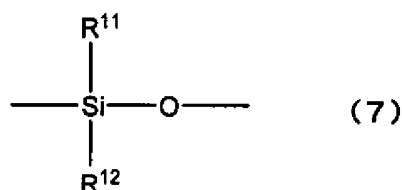


[式(6)中、 R^9 は水素原子又はメチル基を、 R^{10} は水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

- [9] 前記水酸基含有含フッ素重合体が、さらに、前記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100モル部に対して、アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する下記構造単位(d)0.1～10モル部を含む請求項8に記載の硬化性樹脂組成物。

(d) 下記一般式(7)で表される構造単位

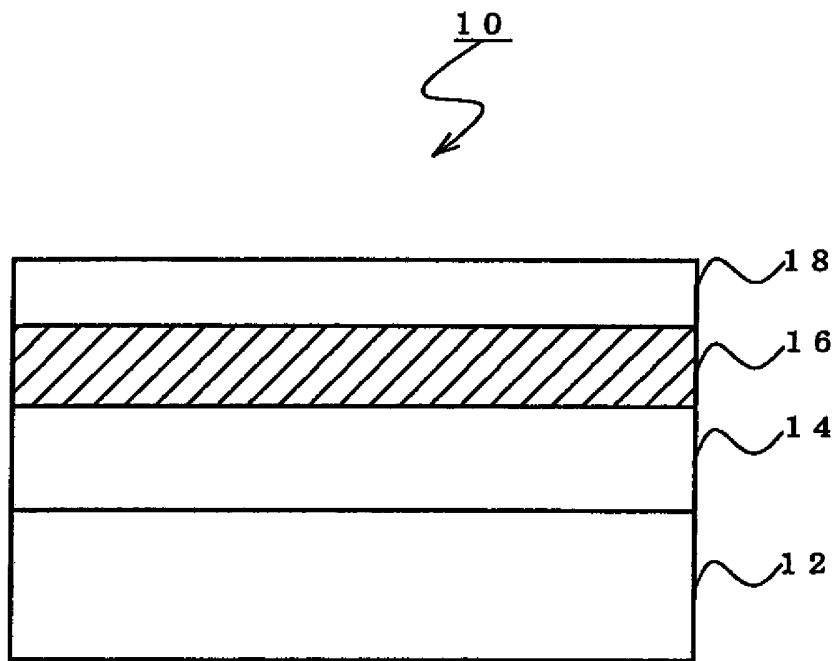
[化18]



[一般式(7)中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示す]

- [10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜。
- [11] 請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物からなる低屈折率層を基材上に有する反射防止膜。
- [12] さらに、基材と低屈折率層との間に、ハードコート層を有する請求項11に記載の反射防止膜。
- [13] さらに、基材と低屈折率層との間に、帯電防止層を有する請求項11又は12に記載の反射防止膜。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F299/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F299/00-299/08, C08F290/00-290/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2005-89536 A (JSR Corp.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims; examples (Family: none)	1-13
P, X	JP 2005-153390 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 June, 2005 (16.06.05), Claims; examples (Family: none)	1-13
E, A	JP 2006-63147 A (JSR Corp.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims; examples (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2006 (24.03.06)Date of mailing of the international search report
04 April, 2006 (04.04.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2006-36835 A (JSR Corp.), 09 February, 2006 (09.02.06), Claims; examples (Family: none)	1-13
P, A	JP 2005-290133 A (JSR Corp.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2003-183322 A (JSR Corp.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims; examples & EP 1460091 A1 & WO 03/54031 A1 & US 2005-38187 A & CN 1609094 A	1-13
A	JP 2004-346231 A (Daikin Industries, Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; example (Family: none)	1-13
A	JP 2003-192749 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F299/00 (2006. 01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F 299/00-299/08, C08F290/00-290/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P 2 0 0 5 - 8 9 5 3 6 A (J S R株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 0 7, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 3
P, X	J P 2 0 0 5 - 1 5 3 3 9 0 A (富士写真フイルム株式会社) 2 0 0 5 . 0 6 . 1 6, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 3 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小 野 寺 務

4 J

8 1 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	J P 2006-63147 A (J S R株式会社) 2006.03.09, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-13
E, A	J P 2006-36835 A (J S R株式会社) 2006.02.09, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-13
P, A	J P 2005-290133 A (J S R株式会社) 2005.10.20, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 2003-183322 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.07.03, 特許請求の範囲及び実施例 & E P 1460091 A1 & W O 03/54031 A1 & U S 2005-38187 A & C N 1609094 A	1-13
A	J P 2004-346231 A (ダイキン工業株式会社) 2004.12.09, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 2003-192749 A (関東電化工業株式会社) 2003.07.09, 特許請求の範囲及び実施例 (ファミリーなし)	1-13