[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 200480013234.4

[51] Int. Cl.
C08L 27/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
G02B 1/10 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537654C

[22] 申请日 2004.5.7
[21] 申请号 200480013234.4
[30] 优先权
[32] 2003. 5.15 [33] JP [31] 136848/2003
[32] 2003.12.22 [33] JP [31] 424975/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/006508 2004.5.7
[87] 国际公布 WO2004/101676 日 2004.11.25
[85] 进入国家阶段日期 2005.11.15
[73] 专利权人 捷时雅股份有限公司
地址 日本东京
[72] 发明人 田边隆喜 江利山祐一 山村哲也
铃木康伸 下村宏臣 土居本光伸
[56] 参考文献
JP2000171603A 2000.6.23
JP2002372601A 2002.12.26

审查员 曹敏芳
[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 朱 丹

权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

液态树脂组合物、固化膜及层叠体

[57] 摘要

一种液态树脂组合物，含有(A)含氟聚合物、(B)固化性化合物、(C)数均粒径处于 100nm 以下的金属氧化物粒子、和(D)溶剂。一旦使这种组合物固化，就能制造金属氧化物粒子(C)偏析、使折射率在膜厚方向上变化 0.05～0.8、实质上具有低折射率层和高折射率层两层结构的固化膜。

1.一种液态树脂组合物，其中含有下记成分（A）、（B）、（C）和（D）：

（A）主链中含有 0.1～20 摩尔%的聚硅氧烷片段的含氟聚合物，该含氟聚合物的氟含量为 30 重量%～60 重量%、由凝胶渗透色谱法得到的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5000～500000、且来自含有羟基的单体的结构单元的含量为 10 摩尔%～50 摩尔%

（B）固化性化合物

（C）由动态光散射法求出的数均粒径处于 100nm 以下且选自包覆有二氧化硅的氧化钛粒子、包覆有氧化铝的氧化钛粒子、包覆有氧化锆的氧化钛粒子、氧化锆粒子、含锑氧化锡粒子、含锡氧化铟粒子、氧化铝粒子、氧化铈粒子、氧化锌粒子、氧化锡粒子、含锑氧化锌粒子和含铟氧化锌粒子的粒子

（D－1）酮类溶剂

（D-2）不能溶解所述（A）含氟聚合物的、选自水、醇类、醚类中的、所述（A）含氟聚合物不析出范围的量的贫溶剂。

2. 按照权利要求 1 所述的液态树脂组合物，其中所述（D－1）溶剂选自甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮。

3.按照权利要求 1 或 2 所述的液态树脂组合物，其中所述贫溶剂（D-2）选自乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂。

4. 按照权利要求 1～3 中的任意一项所述的液态树脂组合物，其中所述（D－1）溶剂选自甲基乙基酮、甲基异丁基酮，所述贫溶剂（D-2）选自叔丁醇、异丙醇、丁基溶纤剂。

5. 一种液态树脂组合物，其中含有下记成分（A）、（B）、（C）和（D）：

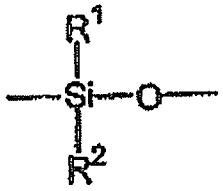
（A）由下述成分（a）、（b）、（c）以及必要时（d）活性乳化剂和/或（e）能与上述（a）成分共聚的（b）成分以外的单体化合物反应得到的含氟聚合物

（a）含氟烯烃化合物，其选自氟代烯烃类、全氟（烷基乙烯基醚）类、全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）类中的一种以上物质，

（b）可与（a）成分共聚的含有羟基的单体化合物，其选自含有

羟基的乙烯基醚类、含有羟基的烯丙基醚类、烯丙醇、羟基乙基（甲基）丙烯酸酯中的一种以上物质，

（c）含偶氮基的聚硅氧烷化合物，其含有由-N＝N-表示的容易裂解的偶氮基，同时具有由下述通式（1）表示的聚硅氧烷片段，



(1)

其中所述含氟聚合物中，来自（a）成分的结构单元为 20～70 摩尔%、来自（b）成分的结构单元为 10～50 摩尔%、来自（c）成分的结构单元为由通式（1）表示的聚硅氧烷片段达到 0.1～20 摩尔%的比例，且该含氟聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5000～500000

（B）固化性化合物

（C）由动态光散射法求出的数均粒径处于 100nm 以下的以二氧化硅为主要成分的粒子

（D）酮类溶剂。

6．按照权利要求 5 所述的液态树脂组合物，其中所述（D）溶剂选自甲基乙基酮、甲基异丁基酮以及环己酮。

7.一种固化膜，是将权利要求 1～6 中任意一项所述的液态树脂组合物固化得到的。

8．按照权利要求 7 所述的固化膜，其具有实质上仅由所述（A）、（B）成分构成的低折射率层和由所述（A）、（B）、（C）成分构成的高折射率层，其中低折射率层的折射率为 1.3～1.5，高折射率层的折射率为 1.6～2.2。

9．按照权利要求 7 所述的固化膜，是由上述（C）成分以高密度存在的层、和上述（C）成分以实质上不存在或以低密度存在的层构成。

10．一种固化膜的制造方法，包括对权利要求 1～6 中任意一项所述的液状树脂组合物加热或照射放射线而使之固化的工序。

11.一种层叠体，其中基材上至少具有一层以上由权利要求 7 所述的固化膜构成的层。

12.按照权利要求 11 所述的层叠体，其中在由所述的固化膜构成的层

与所述的基材之间具有其他层。

13. 按照权利要求 12 所述的层叠体，其中所述的其他层是包括硬涂层、折射率 1.5～1.7 的层、以及折射率 1.3～1.5 的层与折射率 1.6～2.2 的层的组合层中选出的一层或两层以上。

14. 按照权利要求 11 所述的层叠体，其中所述的基材层由三乙酰纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、丙烯—苯乙烯共聚树脂、聚烯烃树脂、降冰片烯系树脂或玻璃构成。

15. 按照权利要求 11 所述的层叠体，其特征在于是光学部件。

16. 按照权利要求 11 所述的层叠体，其特征在于用作防反射膜。

液态树脂组合物、固化膜及层叠体

技术领域

本发明涉及液态树脂组合物、固化膜及层叠体，特别涉及通过一次涂布工序就能形成具有低折射率层和高折射率层的固化膜的液态树脂组合物、固化膜及层叠体。

背景技术

现在随着多媒体的发展，在各种显示装置（显示装置）中可以看到各种进展。而且在各种显示装置中，特别是对于以便携式为中心的室外使用的显示装置而言，其可视性变得越来越重要，在大型显示装置中更容易发现用户的此项要求，所以此项要求便直接成为研究课题。

过去作为使显示装置可视性提高的一个手段，是在显示装置的基板上包覆用低折射率材料制成的防反射膜，而作为防反射膜的形成方法，已知例如有利用蒸镀法形成含氟化合物薄膜的方法。然而近年来，需要一种以液晶显示装置为中心，以低成本而且对于大型显示装置也能够形成防反射膜的技术。但是采用蒸镀法的情况下，对于大面积基板很难以高效率形成均匀的防反射膜，而且由于需要真空装置，所以也很难降低成本。

鉴于这种情况，人们研究了将折射率低的含氟聚合物溶解在有机溶剂中制成液态组合物，将其涂布在基板的表面上形成防反射膜的方法。例如有人提出在基板的表面上涂布氟代烷基甲硅烷（例如参见特开昭 61-40845 号公报和特公平 6-98703 号公报）。而且还有人提出涂布具有特定结构的含氟聚合物的方法（例如参见特开平 6-115023 号公报）。

这些利用已有含氟材料的防反射膜，必须在基材上设置的高折射率层上形成由含氟材料构成的低折射率层，必须分别设置形成这些层用的涂布工序。

而且作为表层的低折射率层的耐擦伤性也不充分。

发明内容

本发明正是以上述情况为背景而提出的，其目的在于提供一种能够高效制造低折射率层和高折射率层的液态树脂组合物。而且本发明的其他目的在于提供一种对基材密着性强且具有优良耐擦伤性和灰尘擦去性的固

化膜。

本发明可以提供以下液态树脂组合物、固化膜、固化膜的制造方法和层叠体。

1.一种液态树脂组合物，其特征在于其中含有下记成分（A）、（B）、（C）和（D）：

（A）主链中含有 0.1～20 摩尔%的聚硅氧烷片段的含氟聚合物，该含氟聚合物的氟含量为 30 重量%～60 重量%、由凝胶渗透色谱法得到的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5000～500000、且来自含有羟基的单体的结构单元的含量为 10 摩尔%～50 摩尔%

（B）固化性化合物

（C）由动态光散射法求出的数均粒径处于 100nm 以下且选自包覆有二氧化硅的氧化钛粒子、包覆有氧化铝的氧化钛粒子、包覆有氧化锆的氧化钛粒子、氧化锆粒子、含锑氧化锡粒子、含锡氧化铟粒子、氧化铝粒子、氧化铈粒子、氧化锌粒子、氧化锡粒子、含锑氧化锌粒子和含铟氧化锌粒子的粒子（D－1）酮类溶剂

（D-2）不能溶解所述（A）含氟聚合物的、选自水、醇类、醚类中的、所述（A）含氟聚合物不析出范围的量的贫溶剂。

2.上述 1 中记载的液态树脂组合物，其特征在于其中所述的金属氧化物粒子是以从氧化钛、氧化锆、含锑氧化锡、含锡氧化铟、二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锌、氧化锡、含锑氧化锌和含铟氧化锌中选出的一种或两种以上金属氧化物作为主要成分的粒子。

3.上述 1 或 2 中记载的液态树脂组合物，其特征在于其中所述的金属氧化物粒子是具有多层结构的金属氧化物粒子。

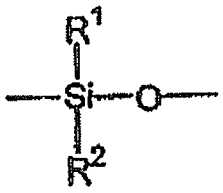
4．一种液态树脂组合物，其中含有下记成分（A）、（B）、（C）和（D）：

（A）由下述成分（a）、（b）、（c）以及必要时（d）活性乳化剂和/或（e）能与上述（a）成分共聚的（b）成分以外的单体化合物反应得到的含氟聚合物

（a）含氟烯烃化合物，其选自氟代烯烃类、全氟（烷基乙烯基醚）类、全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）类中的一种以上物质，

（b）可与（a）成分共聚的含有羟基的单体化合物，其选自含有羟基的乙烯基醚类、含有羟基的烯丙基醚类、烯丙醇、羟基乙基（甲基）丙烯酸酯中的一种以上物质，

（c）含偶氮基的聚硅氧烷化合物，其含有由-N＝N-表示的容易裂解的偶氮基，同时具有由下述通式（1）表示的聚硅氧烷片段，



(1)

其中所述含氟聚合物中，来自（a）成分的结构单元为 20～70 摩尔%、来自（b）成分的结构单元为 10～50 摩尔%、来自（c）成分的结构单元为由通式（1）表示的聚硅氧烷片段达到 0.1～20 摩尔%的比例，且该含氟聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5000～500000

（B）固化性化合物

（C）由动态光散射法求出的数均粒径处于 100nm 以下的以二氧化硅为主要成分的粒子

（D）酮类溶剂。

5.一种固化膜，其特征在于是将上述 1～4 中任何一项记载的液态树脂组合物固化得到的。

6.上述 5 中记载的固化膜，其特征在于其中所述的固化膜是由上述（C）成分以高密度存在的层、和上述（C）成分实质上不存在或以低密度存在的层构成的两层结构。

7.一种固化膜的制造方法，其特征在于其中具有通过将上述 1～4 中任何一项记载的液态树脂组合物加热，或者对其照射放射线使其固化的序。

8.一种层叠体，其特征在于其中基材上至少具有一层以上由上述 5 或 6 记载的固化膜构成的层。

9.上述 8 中记载的层叠体，其特征在于其中在由所述的固化膜构成的层与上述基材之间具有其他层。

10. 上述 9 中记载的层叠体，其特征在于其中所述的其他层是包括硬涂层、折射率为 1.5～1.7 的层、以及折射率为 1.3～1.5 的层与折射率为 1.6～2.2 的层的组合层中选出的一层或两层以上构成的。

11. 上述 8～10 中任何一项记载的层叠体，其特征在于其中所述的基材层，由三乙酰纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯树脂、丙烯—苯乙烯共聚树脂、聚烯烃树脂、降冰片烯系树脂或玻璃构成。

12. 上述 8～11 中任何一项记载的层叠体，其特征在于是光学部件。

13. 上述 8～11 中任何一项记载的层叠体，其特征在于用作防反射膜。

通过使本发明的液态树脂组合物固化得到的固化膜，由于能够采用一个涂布工序形成低折射率层和高折射率层，所以能够简化具有两层结构的

固化膜的制造工序。因此，本发明的液态树脂组合物，特别能够有利地用于形成防反射膜、光纤鞘材等光学材料，而且利用含氟量高这一点能够很好地用作要求耐气侯性的基材的涂层用材料、耐气侯膜用材料、涂敷用材料和其他材料。而且，该固化膜由于对基材的密着性优良、耐擦伤性强、能赋予良好的防反射效果，所以作为防反射膜是极为有用的，用于各种显示装置上可以提高其可视性。

具体实施方式

1. 液态树脂组合物

本发明的液态树脂组合物含有下记成分（A）、（B）、（C）和（D）：

（A）含氟聚合物

（B）固化性化合物

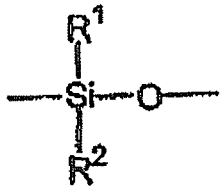
（C）数均粒径处于 100nm 以下的金属氧化物粒子

（D）溶剂。

以下说明这些成分。

（A）含氟聚合物

含氟聚合物是分子内有碳—氟键的聚合物，含氟量处于 30 重量%以上。优选的含氟聚合物，只要是分子内具有羟基的含氟聚合物就可以适当使用。作为优选的含氟聚合物的实例，可以举出含有 10 摩尔%～50 摩尔%的来自含有羟基的单体的结构单元的、主链中具有聚硅氧烷片段的聚合物。含氟聚合物优选含氟量处于 30 重量%以上，由聚苯乙烯换算的数均分子量处于 5000 以上的。这种含氟聚合物是主链上有由以下通式（1）表示的聚硅氧烷片段的烯烃系聚合物，含氟聚合物中的该聚硅氧烷片段的比例，通常被规定为 0.1～20 摩尔%。



(1)

式中 R^1 和 R^2 可以相同或不同，表示氢原子、烷基、卤代烷基或芳基。

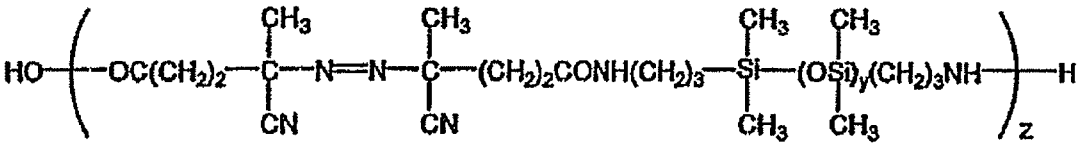
而且含氟聚合物优选含氟量处于 30 重量%以上的，更优选处于 40～60 重量%范围内的；此外经硅胶渗透色谱法得到的用聚苯乙烯换算的数均分子量，优选处于 5000 以上，更优选为 10000～500000 的。这里所述的含氟量，是指利用茜素氨羧络合法测定的数值，数均分子量是指采用四氢呋喃作为洗脱溶剂时的数值。

上述含氟聚合物，可以使（a）含氟烯烃化合物（以下叫作“（a）成分”）、（b）能与此（a）成分共聚的含有羟基的单体化合物（以下叫作“（b）成分”）及（c）含有偶氮基的聚硅氧烷化合物（以下叫作“（c）成分”），以及必要时（d）活性乳化剂（以下叫作“（d）成分”）和/或（e）能与上述（a）成分共聚的（b）成分以外的单体化合物反应得到。

作为（a）成分的含氟烯烃化合物，可以举出具有至少一个聚合性不饱和双键和至少一个氟原子的化合物。作为其具体实例，例如可以举出（1）四氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯等氟代烯烃，（2）全氟（烷基乙烯基醚）类或全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）类，（3）全氟（甲基乙烯基醚）、全氟（乙基乙烯基醚）、全氟（丙基乙烯基醚）、全氟（丁基乙烯基醚）、全氟（异丁基乙烯基醚）等全氟（烷基乙烯基醚）类，（4）全氟（丙氧基丙基乙烯基醚）等全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）类，及其他。这些化合物可以单独使用或者两种以上并用。以上的物质中优选六氟丙烯、全氟（烷基乙烯基醚）或全氟（烷氧基烷基乙烯基醚），更优选将其组合使用。

作为（b）成分的含羟基的单体化合物，例如可以举出（1）2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚、6-羟基已基乙烯基醚等含有羟基的乙烯基醚类，（2）2-羟基乙基烯丙基醚、4-羟基丁基烯丙基醚、丙三醇单烯丙基醚等含有羟基的烯丙基醚类，（3）烯丙醇，（4）羟基乙基（甲基）丙烯酸酯，及其他等。这些化合物可以单独使用或者两种以上并用。优选含有羟基的烷基乙烯基醚类。

作为（c）成分的含有偶氮基的聚硅氧烷化合物，是含有由-N＝N-表示的容易裂解的偶氮基，同时具有由上述通式（1）表示的聚硅氧烷片段的化合物，例如能够采用特开平 6-93100 号公报记载的方法制造的化合物。作为（c）成分的具体实例，可以举出用下述通式（2）表示的化合物。



式中 y=10～500，z＝1～50。

上述（a）成分、（b）成分和（c）成分的优选组合，例如（1）氟代烯烃/含有羟基的烷基乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元、（2）氟代烯烃/全氟（烷基乙烯基醚）/含有羟基的烷基乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元、（3）氟代烯烃/全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）/含有羟基的烷基乙烯基醚/聚二甲

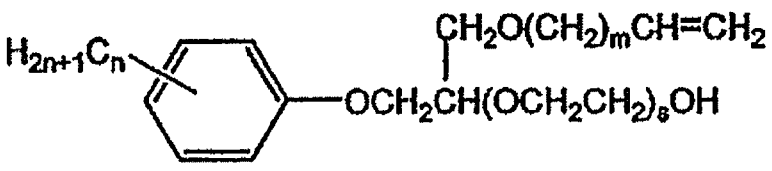
基硅氧烷单元、（4）氟代烯烃/全氟（烷基乙烯基醚）/含有羟基的烷基乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元、（5）氟代烯烃/全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）/含有羟基的烷基乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元。

这些含氟聚合物中，来自（a）成分的结构单元优选 20～70 摩尔%，更优选 25～65 摩尔%，特别优选 30～60 摩尔%。来自（a）成分的结构单元的比例低于 20 摩尔%时，所得到的含氟聚合物中含氟量容易变得过少，从而使得到液态树脂组合物固化物的折射率很难足够低。另一方面，来自（a）成分的结构单元的比例一旦超过 70 摩尔%，所得到的含氟聚合物在有机溶剂中的溶解性将会显著降低，同时使得到的液态树脂组合物的透明性和在基材上的密着性减小。

含氟聚合物中，来自（b）成分的结构单元优选 10～50 摩尔%，其下限值更优选处于 13 摩尔%以上，特别优选超过 20 摩尔%处于 21 摩尔%以上，而且优选的上限值处于 45 摩尔%以下，更优选处于 35 摩尔%以下。采用含有预定量这种（b）成分的含氟聚合物构成液态树脂组合物，能使其固化物中实现良好的耐擦伤性和灰尘擦去性。另一方面，来自（b）成分的结构单元的比例低于 10 摩尔%时，含氟聚合物在有机溶剂中的溶解性将会劣化，而一旦超过 50 摩尔%，用液态树脂组合物得到固化物的透明性和低反射率等光学特性将会恶化。

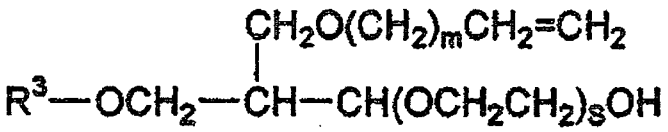
（c）成分的含偶氮基的聚硅氧烷化合物，虽然其本身是热游离基发生剂，在得到含氟聚合物的聚合反应中具有聚合引发剂的作用，但是也能与其他游离基引发剂并用。含氟聚合物中来自（c）成分的结构单元的比例，以由通式(1)表示的聚硅氧烷片段计优选 0.1～20 摩尔%，更优选 0.1～15 摩尔%，特别优选 0.1～10 摩尔%，最优选 0.1～5 摩尔%。由通式（1）表示的聚硅氧烷片段的比例超过 20 摩尔%的情况下，所得到的含氟聚合物将变成透明性劣化的，而且作为涂布剂使用的情况下，涂布时容易产生涂膜凹陷。

除上述（a）～（c）成分之外，进一步作为成分（d），优选采用活性乳化剂作为单体成分。通过采用这种（d）成分，在使用含氟聚合物作为涂布剂的情况下，能够获得良好的涂布性和流平性。这种活性乳化剂，特别优选采用非离子型活性乳化剂。非离子型活性乳化剂的具体实例，例如可以举出由下记通式（3）或通式（4）表示的化合物。



(3)

式中 n、m 和 s 表示重复单元，n=1～20，m=0～4，s=3～50。



(4)

式中 m 和 s 与通式（3）中的相同。R^3 表示直链或支链烷基，优选 1～40 个碳原子的烷基。

含氟聚合物中来自（d）成分的结构单元的比例优选 0～10 摩尔%，更优选 0.1～5 摩尔%，特别优选 0.1～1 摩尔%。此比例一旦超过 10 摩尔%，所得到的液态树脂组合物由于变成带有粘性的物质而难于处理，作涂布剂使用时耐湿性降低。

作为（e）成分的能与（a）成分共聚的（b）成分以外的单体化合物，可以举出（1）甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚、正癸基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等烷基乙烯基醚或者环烷基乙烯基醚类，（2）醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等羧酸乙烯酯类，（3）（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、2-甲氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、2-乙氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、2-（正丙氧基）乙基（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸酯类，（4）（甲基）丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等含有羧基的单体化合物等，不含羟基的。优选烷基乙烯基醚。

含氟聚合物中，来自（e）成分的结构单元的比例优选 0～70 摩尔%，更优选 5～35 摩尔%。此比例一旦超过 70 摩尔%，所得到的液态树脂组合物由于变成带有粘性的物质而难于处理，作涂布剂使用时耐湿性降低。

含有（d）成分时的（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分和（e）成分的优选组合如下。

（1）氟代烯烃/含有羟基的乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元/非离子型活性乳化剂/烷基乙烯基醚、（2）氟代烯烃/全氟（烷基乙烯基醚）/含有羟基的乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元/非离子型活性乳化剂/烷基乙烯基醚、（3）氟代烯烃/全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）/含有羟基的乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元/非离子型活性乳化剂/烷基乙烯基醚、（4）氟代烯烃/全氟（烷基乙烯基醚）/含有羟基的乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元/非离子型活性乳化剂/烷基乙烯基醚、（5）氟代烯烃/全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）/含有羟基的乙烯基醚/聚二甲基硅氧烷单元/非离子型活性乳化剂/烷基乙烯基醚。

作为能与（c）成分并用的游离基聚合引发剂，例如可以举出（1）过氧化乙酰、过氧化苯甲酰等过氧化二酰类，（2）过氧化甲乙酮、过氧化环己酮等过氧化酮类，（3）过氧化氢、过氧化氢叔丁基、过氧化氢枯烯等过氧化氢类，（4）过氧化二叔丁基、过氧化二异丙苯、过氧化二月桂酰等过氧化二烷基类，（5）过乙酸叔丁酯、过氧新戊酸叔丁酯等过氧化酯类，（6）偶氮双异丁腈、偶氮双异戊腈等偶氮系化合物类，（7）过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐类，以及其他等等。

作为上述游离基聚合引发剂的具体实例，例如可以举出全氟乙基碘酸盐、全氟丙基碘酸盐、全氟丁基碘酸盐、（全氟丁基）乙基碘酸盐、全氟己基碘酸盐、2-（全氟己基）乙基碘酸盐、全氟庚基碘酸盐、全氟辛基碘酸盐、2-（全氟辛基）乙基碘酸盐、全氟癸基碘酸盐、2-（全氟癸基）乙基碘酸盐、七氟-2-碘代丙烷、全氟-3-甲基丁基碘酸盐、全氟-5-甲基己基碘酸盐、2-（全氟-5-甲基己基）乙基碘酸盐、全氟-7-甲基辛基碘酸盐、2-（全氟-7-甲基辛基）乙基碘酸盐、全氟-9-甲基癸基碘酸盐、2-（全氟-9-甲基癸基）乙基碘酸盐、2,2,3,3-四氟丙基碘酸盐、1H，1H，5H-八氟戊基碘酸盐、1H，1H，7H-十二氟庚基碘酸盐、四氟-1,2-二碘代乙烷、八氟-1,4-二碘代丁烷、十二氟-1,6-二碘代己烷等含碘含氟化合物。含碘含氟化合物可以单独使用，或者与上述的有机过氧化物、偶氮系化合物或过硫酸盐并用。

制造含氟聚合物的聚合方式，可以采用使用了游离基聚合引发剂的乳液聚合法、悬浮聚合法、块状聚合法或溶液聚合法中任何聚合方法，作为聚合操作可以选择间歇式、半连续式或连续式操作等。

获得含氟聚合物用的聚合反应，优选在采用溶剂的溶剂体系中进行。这里所述的优选有机溶剂，例如可以举出（1）乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸甘醇单乙醚酯等酯类，（2）丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类，（3）四氢呋喃、二噁烷等环状醚类，（4）N,N-二甲基甲酰胺、N,N－二甲基乙酰胺等酰胺类，（5）甲苯、二甲苯等芳香族烃类，和其他等等。此外，必要时还可以使用醇类、脂肪族烃类等。

按照上述方式得到的含氟聚合物，虽然有时也可以直接将该聚合反应得到的反应溶液作为液态树脂组合物使用，但是也可以自由地对聚合反应溶液进行适当的后处理。作为这种后处理，例如可以进行一般的再沉淀处理，即将聚合反应溶液滴加在由醇等组成的该含氟聚合物的不溶溶剂中，使该含氟聚合物凝固的精制方法为代表的一般再沉淀处理。然后将得到的固体共聚物溶解在溶剂中，制成含氟聚合物的溶液。而且，也可以从聚合反应溶液中除去残留的单体后，直接作为含氟聚合物溶液使用。

（B）固化性化合物

在液态树脂组合物中，固化性化合物既可以以简单与含氟聚合物混合的方式含有，也可以含有使含氟聚合物与固化性化合物全体反应后的反应生成物或者含有仅使其一部分反应后的状态的物质。

作为固化性化合物，例如可以举出各种氨基化合物，以及季戊四醇、多元酚、乙二醇等各种含羟基化合物、以及其他等等。

用作固化性化合物的氨基化合物，是总计含有两个以上的能够与在含氟聚合物中存在的羟基反应的氨基的化合物，例如是总计含有两个以上的羟基烷基氨基和烷氧基烷基氨基中任何一种或两种的化合物，具体讲可以举出例如蜜胺系化合物、尿素系化合物、苯鸟粪胺系化合物、甘脲系化合物等。

蜜胺系化合物，已知是一般具有氮原子与三嗪环结合骨架的化合物，具体讲虽然可以举出蜜胺、烷基化蜜胺、羟甲基蜜胺、烷氧基化蜜胺等，但是优选的却是一个分子中总计具有两个以上羟甲基和烷氧基化甲基中一种或两种的。具体讲，优选使蜜胺与甲醛在碱性条件下反应得到的羟甲基化蜜胺、烷氧基化甲基蜜胺、或者其衍生物，特别是从使液态树脂组合

物获得良好的保存稳定性以及良好的反应性能的观点来看，优选烷氧基化的甲基蜜胺。对于作为固化性化合物使用的羟甲基化蜜胺以及烷氧基化甲基蜜胺并无特别限制，可以使用例如采用文献“塑料材料讲座（8）尿素-蜜胺树脂”（日刊工业新闻社）中记载的方法得到的各种树脂状物质。

而且作为尿素系化合物，除尿素以外还可以举出作为聚羟甲基尿素衍生物的烷氧基化甲基脲、具有糖醛酸内酯环的羟甲基化糖醛酸内酯和烷氧基化甲基糖醛酸内酯等。而且关于尿素衍生物等化合物也可以使用上述文献中记载的各种树脂状物质。

在液态树脂组合物的100重量份固形分中所含的固化性化合物的使用量，优选处于 70 重量份以下，更优选为 3～50 重量份，特别优选 5～30 重量份。固化性化合物的使用量一旦过少，用得到的液态树脂组合物形成的薄膜的耐久性有时不充分，而一旦超过 70 重量份，则在与含氟聚合物的反应中就很难回避凝胶化的问题，固化物有时变脆。

含氟聚合物与固化性化合物的反应，例如将固化性化合物添加到使含氟聚合物溶解后的有机溶剂溶液中，一边通过适当时间的加热、搅拌等使反应体系均匀，一边进行反应即可。此反应所需的加热温度，优选处于30～150℃范围内，更优选处于 50～120℃范围内。这种加热温度低于 30℃的情况下，反应进行得极慢，而一旦超过 150℃，则除了目的反应以外，由于固化性化合物中的羟甲基和烷氧基化的甲基之间产生交联反应而生成凝胶，所以不好。反应的进行，采用红外分光光度计法定量测定羟甲基或烷氧基化甲基的方法，或者采用再沉淀法将溶解的聚合物回收后，测定其增加量的方法，能够进行定量确认。

而且对于含氟聚合物与固化性化合物之间的反应而言，优选采用有机溶剂，例如与含氟聚合物制造时使用的有机溶剂相同的有机溶剂。本发明中，既可以将这样得到的含氟聚合物与固化性化合物的反应溶液直接作为液态树脂组合物的溶液使用，也可以在必要时配入了各种添加剂之后使用。

（C）数均粒径处于100nm以下的金属氧化物粒子

作为金属氧化物粒子，优选使用将氧化钛、氧化锆（氧化锆）、含锑氧化锡、含锡氧化铟、二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锌、氧化锡、含

锑氧化锌和含铟氧化锌中选出的一种或两种以上金属氧化物作为主要成分的粒子。这里，可以使用金属氧化物粒子被该金属氧化物之外的所述一种或两种金属氧化物所覆盖的、具有多层结构的金属氧化物粒子。作为具有多层结构的金属氧化物粒子的具体实例，可以举出包覆二氧化硅的氧化钛粒子、包覆氧化铝的氧化钛粒子、包覆氧化锆的氧化钛粒子等。这种金属氧化物粒子中，特别优选以二氧化硅作为主要成分的粒子、以氧化钛作主要成分的粒子或包覆二氧化硅的氧化钛粒子。

采用具有多层结构的金属氧化物粒子，能够抑制氧化氧化钛的光催化活性，抑制固化物的分解。其结果能以高折射率得到耐光性优良的固化膜。

而且通过采用含锑氧化锡粒子（ATO）等，能够对固化膜赋予带电防止性。这种情况下，正如后述那样，因 ATO 粒子偏析，能以更少量的粒子添加量同时获得有效的带电防止性和良好的透明性。

作为以二氧化硅为主要成分的粒子，可以使用公知品，而且其形状若呈球状，则并不限于通常的胶体二氧化硅，也可以是空心粒子、多孔粒子、芯壳形粒子等。而且并不限于球状，还可以是无定形的粒子。优选利用动态光散射法求出的数均粒径为 1～100 纳米，固形分为 10～40 重量%，pH 为 2.0～6.5 的胶体二氧化硅。

而且分散剂优选水或有机溶剂。作为有机溶剂可以举出甲醇、异丙醇、乙二醇、丁醇、乙二醇单丙基醚等醇类，甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类，甲苯、二甲苯等芳香族烃类，二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类，乙酸乙酯、乙酸丁酯、γ-丁内酯等酯类，四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚类等有机溶剂。其中优选醇类和酮类。这些有机溶剂可以单独使用，或者将两种以上混合后作为分散剂使用。

以二氧化硅作主要成分的粒子的市售品，例如可以举出日产化学工业株式会社制造的スノーテックス O（用动态光散射法求出的数均粒径为 7 纳米，固形分为 20 重量%，pH2.7）、スノーテックス OL（用动态光散射法求出的数均粒径为 15 纳米，固形分为 20 重量%，pH2.5）等。

而且可以使用对胶体二氧化硅表面进行了化学修饰等表面处理的物质，例如能够使含有一个分子中有一个以上烷基的水解性硅化合物或其水解物的物质等进行反应。作为这种水解性硅化合物，可以举出三甲基甲氧

基硅烷、三丁基甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、1,1,1-三甲氧基-2,2,2-三甲基二硅烷、六甲基-1,3-二硅氧烷、1,1,1-三甲氧基-3,3,3-三甲基-1,3-二硅氧烷、α-三甲基甲硅烷基-ω-二甲基甲氧基甲硅烷-聚二甲基硅氧烷、α-三甲基甲硅烷基-ω-三甲氧基甲硅烷-聚二甲基硅氧烷六甲基-1,3-二硅氨烷等。而且还可以使用分子中有一个以上反应性基团的水解性硅化合物。分子中有一个以上反应性基团的水解性硅化合物，其中例如作为反应性基团具有 NH_2 的可以举出尿素丙基三甲氧基硅烷、N-（2-氨基乙基）-3-氨基丙基甲氧基硅烷等，作为具有 OH 基团的可以举出双（2一羟基乙基）一3一氨基三丙基甲氧基硅烷等，作为具有异氰酸酯基的可以举出 3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等，作为具有硫氰酸酯基的可以举出 3-硫氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等，作为具有环氧基的可以举出（3-环氧丙氧基丙基）三甲氧基硅烷、2-（3,4-环氧基环己基）乙基三甲氧基硅烷等，作为具有硫醇基的可以举出 3-巯醇基丙基三甲氧基硅烷等。作为优选的化合物可以举出 3-巯醇基丙基三甲氧基硅烷等。

在100重量份液态树脂组合物的固形分中所含的金属氧化物粒子的使用比例，优选为 10～100 重量份，更优选 10～80 重量份。

金属氧化物粒子的数均粒径处于 100 纳米以下。数均粒径一旦超过 100 纳米，有时很困难使金属氧化物粒子均匀分散。而且金属氧化物粒子变得容易沉降，有时缺乏保存稳定性。此外，还有时使得到的固化膜的透明性降低，或者使浊度（灰雾值）上升。

数均粒径更优选为 10～80 纳米，特别优选 20～50 纳米。

此外，当金属氧化物粒子产生凝聚时“数均粒径”是指初级粒径，当金属氧化物粒子不呈球形时（例如针状 ATO 等）是指长径（纵向长度）与短径（横向长度）的平均值。

（D）溶剂

液态树脂组合物的溶剂，通常可以直接含有制造含氟聚合物时使用的溶剂。

而且在改善液态树脂组合物的涂布性等其他目的下，也可以添加、配

入另外的溶剂。本发明的液态树脂组合物所含的优选溶剂，可以举出甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类，乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类。此外本发明的液态树脂组合物溶液中，在含氟聚合物不析出的范围内，可以并用不能溶解含氟聚合物的溶剂，例如水、醇类、醚类等贫溶剂。这样一来，该含氟聚合物的溶液有时具有良好的保存性和适当的涂布性。作为这种贫溶剂，可以举出乙醇、异丙醇、叔丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等。

（E）添加剂

为了改善该液态树脂组合物的涂布性和固化后薄膜的物性、对涂膜赋予感光性等，例如可以使本发明的液态树脂组合物中包含具有羟基的各种聚合物和单体、颜料或染料等着色剂、防老剂和紫外线吸收剂等稳定剂、热酸发生剂、感光性酸发生剂、表面活性剂、阻聚剂等各种添加剂。特别是在改善所形成固化膜的硬度和耐久性的目的下，优选添加热酸发生剂或光酸发生剂，特别优选使用不会使液态树脂组合物固化后的透明性降低而且在其溶液中能均匀溶解的添加剂。

（1）具有羟基的聚合物

作为能配入本发明的液态树脂组合物中的具有羟基的聚合物， 例如可以举出将羟基乙基（甲基）丙烯酸酯等含有羟基的共聚性单体共聚得到的聚合物，作为酚醛清漆树脂或可溶酚醛树脂可以举出公知的具有苯酚骨架的树脂等。

（2）颜料或染料等着色剂

能够配入本发明的液态树脂组合物中的着色剂，例如可以举出（1）氧化铝白、粘土、碳酸钡、硫酸钡等填充颜料，（2）氧化锌、铅白、铬黄、四氧化三铅、群青、普鲁士蓝、氧化钛、铬酸锌、氧化铁红、炭黑等无机颜料，（3）亮胭脂红 6B、永久红 6B、永久红 R、联苯胺黄、酞菁蓝、酞菁绿等有机颜料，（4）品红、罗丹明等碱性染料，（5）直接猩红、直接橙等直接染料，（6）罗色灵、米塔尼尔黄等酸性染料等等。

（3）防老剂、紫外线吸收剂等稳定剂

能够配入本发明的液态树脂组合物中的防老剂、紫外线吸收剂，可以使用公知品。

作为防老剂的具体实例，例如可以举出二叔丁基苯酚、焦棓酚、苯醌、

氢醌、亚甲基蓝、叔丁基邻苯二酚、单苄基醚、甲基氢醌、戊基苯醌、戊氧基氢醌、正丁基苯酚、苯酚、氢醌单丙基醚、4,4’—[1-〔4-（1-（4-羟基苯基）-1-甲基乙基）苯基〕乙叉]联苯酚、1,1,3-三（2,5-二甲基-4-羟基苯基）-3-苯基丙烷、二苯胺类、亚苯基二胺类、吩噻嗪、巯基苯并咪唑等。

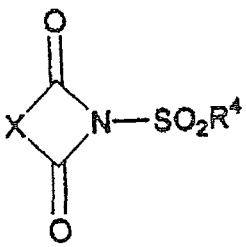
而且作为紫外线吸收剂的具体实例，例如可以使用以水杨酸苯酯为代表的水杨酸系紫外线吸收剂，二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系紫外线吸收剂，苯并三唑系紫外线吸收剂，氰基丙烯酸酯紫外线吸收剂等作为各种塑料添加剂使用的紫外线吸收剂。

（4）热酸发生剂

能够配入本发明的液态树脂组合物中的热酸发生剂，是在将该液态树脂组合物的涂膜等加热固化的情况下，能将该加热条件改善得更加温和的物质。作为这种热酸发生剂的具体实例，例如可以举出各种脂肪族磺酸及其盐，枸橼酸、乙酸、马来酸等各种脂肪族羧酸及其盐，苯甲酸、苯二甲酸等各种芳香族羧酸及其盐，烷基苯磺酸及其氨盐，各种金属盐，磷酸和有机酸的磷酸酯等。在液态树脂组合物的 100 重量份固形物中所含这种热酸发生剂的使用比例，优选为 0～10 重量份，更优选 0.1～5 重量份。此比例一旦过大，液态树脂组合物的保存稳定性就会劣化，因而不好。

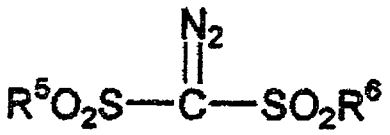
（5）感光性酸发生剂

能够配入本发明的液态树脂组合物中的感光性酸发生剂，是对该液态树脂组合物的涂膜能够赋予感光性，例如通过照射光线等放射线能使该树脂组合物的涂膜光固化的物质。作为这种感光性酸发生剂，例如可以举出（1）碘鎓盐、锍盐、鏻盐、重氮鎓盐、铵盐、吡啶鎓盐等各种鎓盐，（2）β-酮酯、β-磺酰砜及其α-二偶氮化合物等的砜化合物，（3）烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、酰亚胺基磺酸酯等磺酸酯类，（4）由以下通式（5）表示的砜酰亚胺化合物类，（5）由以下通式（6）表示的二偶氮甲烷化合物类等。



(5)

式中，X 表示亚烷基、亚芳基、亚烷氧基等二价基团，R^4表示烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基等一价基团。



(6)

式中，R^5和 R^6可以相同或不同，表示烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基等一价基团。

感光性酸发生剂，可以单独使用或者两种以上并用，而且还可以与上述的热酸发生剂并用。在液态树脂组合物的 100 重量份固形物中所含这种感光性酸发生剂的使用比例，优选为 0～20 重量份，更优选 0.1～10 重量份。此比例一旦过大固化膜的强度就会劣化，而且透明性也会降低因而不好。

（6）表面活性剂

为了改善该液态树脂组合物的涂布性，可以在本发明的液态树脂组合物中配入表面活性剂。这种表面活性剂可以使用公知品。具体讲例如可以使用各种阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂，但是为使固化膜具有优良的强度，而且具有良好的光学特性，特别优选使用阳离子系表面活性剂。此外更优选使用季胺盐，其中若采用聚醚季胺盐，则还能改善灰尘擦去性，从这一点来看特别优选。作为聚醚季胺盐的阳离子系表面活性剂，可以举出旭电化工业株式会社制造的アデカコールCC-15、CC-36、CC-42 等。表面活性剂的使用比例，在 100 重量份液态树脂组合物中优选处于 5 重量份以下。

（7）阻聚剂

本发明的液态树脂组合物中能够配入的阻聚剂，例如可以举出焦棓酚、苯醌、氢醌、亚甲基蓝、叔丁基邻苯二酚、单苄基醚、甲基氢醌、戊基苯醌、戊氧基氢醌、正丁基苯酚、苯酚、氢醌单丙基醚、4,4’—[1-〔4-（1-（4-羟基苯基）-1-甲基乙基）苯基〕乙叉]联苯酚、1,1,3-三（2,5-二甲基-4-羟基苯基）-3-苯基丙烷等。这种热阻聚剂相对于 100 重量份液态树脂组合物而言优选使用 5 重量份以下。

2. 固化膜

用本发明的液态树脂组合物形成固化膜的情况下，优选在基材（采用材料）上涂敷。作为这种涂敷方法，可以使用浸涂法、喷涂法、棒涂法、辊涂法、旋涂法、帘涂法、凹版印刷法、丝网印刷法或喷墨法等方法。

而且对于使液态树脂组合物固化的手段虽然并无特别限制，但是优选加热法。这种情况下，优选在 30～200℃下加热 1～180 分钟。通过这样加热，能够在基材和所形成的固化膜不会产生损伤的情况下，更加有效地获得防反射性优良的固化膜。优选在 50～180℃下加热 2～120 分钟,更优选在 80～150℃下加热 5～60 分钟。

而且通过照射放射线也能固化。这种情况下，例如可以采用紫外线照射装置（金属卤化物灯、高压汞灯等），在 0.001～10J/cm^2 光照条件下进行，对于照射条件并无特别限制。光照条件优选 0.01～5J/cm^2,更优选 0.1～3J/cm^2。

此外，例如采用蜜胺化合物作为固化性化合物的情况下，通过对蜜胺化合物的羟甲基或烷氧基化甲基的数量进行红外分光分析，或者用索格利特提取器测定凝胶化率，能够定量确定固化膜的固化程度。

将液态树脂组合物涂布后，在组合物中的溶剂进行蒸发干燥的过程中，金属氧化物粒子（C）在涂布基底一侧（与相邻层的边界附近）或其对侧偏析。因此，金属氧化物粒子在固化膜的一侧附近以高密度存在，由于金属氧化物粒子在固化膜的另一面附近实质上不存在，或者以更低密度存在，所以形成低折射率的树脂层。因此，通过使一个液态树脂组合物固化，可以得到实质上具有两层结构的固化膜。

本发明的固化膜能够制成具有作为实质上仅由上述（A）、（B）成分构成的层的低折射率层、和作为由上述（A）、（B）、（C）成分构成的层的高折射率层。

所得到的固化膜，在其厚度方向上折射率优选在 0.05～0.8 内变化，更优选在 0.1～0.6 内变化。此外上述折射率变化优选在上述实质性两层结构的边界附近具有主要的变化。

折射率的变化程度，可以根据金属氧化物粒子含量、种类、含氟聚合物含量、组成及固化性化合物的含量、种类等调整。

而且固化膜中低折射率部分的折射率，例如为 1.3～1.5，高折射率部分的折射率为 1.6～2.2。

3. 层叠体

本发明的液态树脂组合物，能以溶液状涂布在各种基材上，通过将得到的涂膜固化能够得到层叠体。例如当基材是透明基材的情况下，可以形成优良的防反射膜。

防反射膜的具体结构，通常为依次将基材、高折射率膜和低折射率膜层叠而成的。将本发明的液态树脂组合物固化得到的固化膜，通过一个工序就能在基材上形成高折射率层和低折射率层，因而能够简化制造工序。

防反射膜中本发明的固化膜的膜厚，例如为 0.05～50 微米，但是并不限于此。

透明基材的具体实例，例如可以举出三乙酰纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂（东レ株式会社制造的ルミラ-等）、玻璃、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸酯树脂、降冰片烯树脂（JSR 株式会社制造的アートン等）、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物树脂、聚烯烃树脂（日本ゼオン株式会社制造的ゼオネックス等）等各种透明塑料板、膜等。其中优选三乙酰纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂（东レ株式会社制造的ルミラ-等）、降冰片烯树脂（JSR 株式会社制造的アートン等）。

此外在基材与固化膜之间也可以插入其他层，例如可以设置硬涂层、中折射率层（折射率 1.5～2.2）、以及低折射率层（1.3～1.5）与高折射率层（1.6～2.2）的组合层等。

而且还能设置带电防止层。这种情况下，在本发明的液态树脂组合物固化得到的固化膜中即使不添加 ATO 粒子等导电性粒子，也能够获得具有带电防止性的防反射膜。对于带电防止层而言，可以举出添加了具有 ATO 等导电性的金属氧化物粒子、或者有机或无机导电性化合物的固化膜，将上述金属氧化物蒸镀或溅射得到的金属氧化物膜，以及由导电性有机高分子组成的膜等。作为导电性有机高分子，虽然可以举出聚乙炔系导电性高分子、聚苯胺系导电性高分子、聚噻吩系导电性高分子、聚吡咯系导电性高分子、聚亚苯基亚乙烯系导电性高分子等，但是其中优选聚噻吩等聚噻吩系导电性高分子。

这些层既可以仅仅形成一层，也可以形成两层以上不同层。

这些层的涂布方法，可以采用公知的涂布方法，特别是浸涂法、涂布法和印刷法等各种涂布法。

而且涂布形成的液态树脂组合物的涂膜，为了形成一种因固化而具有优良光学特性和耐久性的固化膜，特别优选使之具有加热的热过程。当然，即使在常温下放置，随着时间推移也会同时进行固化反应，形成所需的固化膜，但是实际上采用加热固化的方法具有缩短所需时间的效果。而且通过添加热酸发生剂作为固化催化剂，能够进一步促进固化反应。对于这种固化催化剂没有特别限制，可以使用一般用作尿素树脂、蜜胺树脂等的固化剂的上述各种酸类及其盐类，特别优选使用铵盐。固化反应的加热条件可以适当选择，但是加热温度必须处于作为涂布对象的基材的耐热极限温度以下。

将本发明的液态树脂组合物固化而得到的固化膜，由于利用一个涂布工序就能形成高折射率层和低折射率层，所以能够简化固化膜的制造工序。

而且通过使金属氧化物粒子偏析，能够提高固化膜的耐擦伤性。

本发明的层叠体，除了在防反射膜中使用以外，例如还可以用于透镜、选择性透过膜滤光片等光学部件。

[实施例]

以下说明本发明的实施例，但是本发明并不限于这些实施例。而且在以下的说明中，关于“份”和“%”，只要不进行特别说明分别指重量份和重量%。

制造例 1

二氧化硅包覆二氧化钛粒子分散液（S-1）

加入 350 重量份被氧化硅包覆的氧化钛微粉、80 重量份环氧乙烷-环氧丙烷共聚物（平均聚合度约为 20）、1000 重量份异丙醇和 1000 重量份丁基溶纤剂，用玻璃珠分散 10 小时，除去玻璃珠，得到了 2430 重量份氧化硅包覆的氧化钛粒子分散液（S-1）。其中在氧化铝皿上称量所得到的氧

化硅包覆的氧化钛粒子分散液，在 120℃电热板上干燥 1 小时后，求出全部固形分浓度为 17 重量%。而且用瓷坩埚称量该氧化硅包覆的氧化钛粒子分散液-1，在 80℃电热板上预干燥 3 小时后，在 750℃马弗炉中进行 1 小时烧成，由得到的无机残渣量、以及全部固形分浓度求出全部固形分中的无机含量为 82 重量%。

制造例 2

以二氧化硅为主要成分的粒子的制备

将固形分为 20 重量%、pH2.7、BET 法求出的比表面积为 226 平方米/克、利用甲基红吸附法求出的二氧化硅粒子上的硅烷醇浓度为 4.1×10^{-5} 摩尔/克、用原子吸收法法求出的溶剂中金属含量为 Na4.6ppm、Ca0.013ppm、K0.011ppm 的水分散性胶体二氧化硅（日产化学工业株式会社制造，商品名：スノ-テックス-O）30 千克加入罐中，加热至 50℃，在循环流量 50 升/分钟、压力 1 千克/平方厘米下利用超滤膜组件（株式会社トライテック制造）及氧化铝超滤膜（日本碍子株式会社制造，商品名：陶瓷 UF 元件，规格：直径 4 毫米、19 孔、长 1 米、截留分子量＝15 万、膜面积＝0.24 平方米）进行浓缩。0.5 小时后排出 10 千克滤液，固形分变成 30 重量%。浓缩开始前的平均透过流速（与超滤膜的单位面积、单位时间相当的膜透过重量）为 90 千克/平方米/小时，浓缩终止时为 55 千克/平方米/小时。利用动态光散射法求出的数均粒径为 11 纳米，在浓缩前后没有变化。

上述工序终止后加入 14 千克甲醇，在温度 50℃、循环流量 50 升/分钟、压力 1 千克/平方厘米下，利用上述的超滤膜组件及超滤膜浓缩，排出 14 千克滤液，将该操作重复六次，制成了固形分浓度 30 重量%、用卡尔-费歇法求出的水份量为 1.5 重量%、用动态光散射法求出的数均粒径为 11 纳米的甲醇分散的胶体二氧化硅 20 千克。六次平均透过流速为 60 千克/平方米/小时，所需时间为 6 小时。对于所得到的甲醇分散的胶体二氧化硅而言，利用 BET 法求出的比表面积为 237 平方米/克，利用甲基红吸附法求出的二氧化硅粒子上的硅烷醇浓度为 3.5×10^{-5} 摩尔/克。

制造例 3

二氧化硅粒子溶胶的制造

向制造例 2 中制备的 20 千克甲醇分散的胶体二氧化硅中，加入 0.6 千克三甲基甲氧基硅烷（东レダウコーニング株式会社制造），在 60℃加热下搅拌 3 小时。用动态光散射法求出的数均粒径为 11 纳米，没有发现与处理前有任何变化。所得到的甲醇分散的疏水胶体二氧化硅，其 BET 法求出的比表面积为 240 平方米/克，利用甲基红吸附法求出的二氧化硅粒子上的硅烷醇浓度为 2.1×10^{-5} 摩尔/克。

上述工序终止后，加入 14 千克甲基乙基酮（MEK），在温度 50℃、循环流量为 50 升/分钟、压力为 1 千克/平方厘米下，使用上述超滤膜进行浓缩，排出 14 千克滤液，将该操作重复五次，制成了固形分浓度 30 重量%、用卡尔-费歇法求出的水份量为 0.3 重量%、用气相色谱法求出的甲醇量为 3.2 重量%、用动态光散射法求出的数均粒径为 11 纳米的 MEK 分散疏水性胶体二氧化硅 20 千克。五次平均透过流速为 70 千克/平方米/小时，所需时间为 4 小时。对于所得到的 MEK 分散胶体二氧化硅而言，利用 BET 法求出的比表面积为 230 平方米/克，利用甲基红吸附法求出的二氧化硅粒子上的硅烷醇浓度为 1.8×10^{-5} 摩尔/克。而且利用原子吸收法求出的 MEK 分散疏水性胶体二氧化硅在溶剂中的金属含量极微小（Na：0.05ppm、Ca、K：0.001ppm）。

制造例 4

反应性二氧化硅粒子溶胶（S-2）的制备

60℃下将 3.7 重量份 3-巯醇基丙基三甲氧基硅烷、93.2 重量份（相当于 28 重量份二氧化硅粒子）在制造例 3 中制造的二氧化硅粒子溶胶、和 0.25 重量份离子交换水的混合液搅拌 3 小时后，加入 2.9 重量份原甲酸甲酯，在于相同温度下加热搅拌 1 小时得到了反应性粒子（分散液（S-2））。将 2 克该分散液（S-2）用氧化铝皿称量后，在 175℃电热板上干燥 1 小时，称量求出固形分含量后为 31 重量%。

制造例 5

含氟聚合物的制备

利用氮气将内容积1.5升的带有电磁搅拌器的不锈钢高压釜充分置换后，加入500克乙酸乙酯、43.2克全氟（丙基乙烯基醚）、41.2克乙基乙烯基醚、21.5克羟基乙基乙烯基醚、40.5克作非离子型活性乳化剂的“アデカリアソープNE-30”（旭电化工业株式会社制造）、6.0克作为含有偶氮基的聚二甲基硅氧烷的“VPS-1001”（和光纯药工业株式会社制造）和1.25克过氧化月桂酰，利用干冰—甲醇混合物冷却至-50℃后，再用氮气除去系统内的氧。

然后加入97.4克六氟丙烷，开始升温。高压釜内温度达到60℃时的压力显示为5.3×10^5Pa。然后在70℃搅拌下继续反应20小时，当压力降低至1.7×10^5Pa时将高压釜水冷，使反应停止。达到室温后，放出未反应的单体，打开高压釜，得到了固形分浓度为26.4重量%的聚合物溶液。将得到的聚合物溶液投入甲醇中，使聚合物析出后，用甲醇洗涤，在50℃下进行真空干燥后，得到了220克含氟聚合物。

关于得到的聚合物，采用凝胶渗透色谱法以聚苯乙烯换算的数均分子量（Mn）为48000，利用DSC求出的玻璃化转变点（Tg）为26.8℃,而且利用茜素氨羧络合法求出的含氟量为50.3重量%。

以下,在实施例1～2中表示了本发明的液态树脂组合物的制备实例。

实施例1

液态树脂组合物1的制备

将24克在制造例1中得到的二氧化硅包覆氧化钛分散液（S-1）、2克在制造例5中得到的含氟聚合物、1.2克作为交联性化合物的甲氧基化甲基蜜胺“サイメル303”（三井サイテック株式会社制造）、和0.68克作固化催化剂用的キャタリスト4050（三井サイテック株式会社制造，芳香族磺酸化合物），溶解在作为溶剂的32克甲基乙基酮、24克甲基异丁基酮、16克叔丁醇中，得到了液态树脂组合物1。与制造例1同样地测定这种液态树脂组合物中的全部固形分浓度后，结果为7.5重量%。

实施例2

液态树脂组合物 2 的制备

将 4.3 克在制造例 4 得到的反应性二氧化硅微粉溶胶（S-2）、5.6 克在制造例 5 得到的含氟聚合物、1.7 克作为交联性化合物的甲氧基化甲基蜜胺“サイメル 303”（三井サイテック株式会社制造）、和 0.63 克作固化催化剂用的キャタリスト 4050（三井サイテック株式会社制造，芳香族磺酸化合物），溶解在溶剂 208 克甲基乙基酮中，得到了液态树脂组合物 2。与制造例 1 同样地测定该液态树脂组合物中的全部固形分浓度后，结果为 4 重量%。

表 1 示出了实施例 1～2 的液态树脂组合物的组成及全部固形分浓度。

以下在实施例 3～4 中说明本发明的固化膜的制造例。

实施例 3

用三号金属丝棒涂器将实施例 1 中制备的液态树脂组合物涂布在一面容易粘着的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 A4100（东洋纺织株式会社制造，膜厚 188 微米）的易粘着处理面或未处理面上，在烘箱中于 120℃下干燥 10 分钟后，得到了膜厚 0.2 微米的固化膜。

实施例 4

用三号金属丝棒涂器将实施例 2 中制备的液态树脂组合物涂布在一面容易粘着的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 A4100（东洋纺织株式会社制造，膜厚 188 微米）的易粘着处理面或未处理面上，在烘箱中于 120℃下干燥 10 分钟后，得到了膜厚 0.1 微米的固化膜。

表 1

		实施例 1	实施例 2
组成	二氧化硅包覆的氧化钛粒子分散液（固形分）	24（4.08）	0
	活性二氧化硅粒子分散液（固形分）	0	4.3（1.3）
	含氟聚合物	2	5.6
	サイメル 303	1.2	1.7
	キャタリスト 4050	0.68	0.63
	甲基乙基酮	32	208
	甲基异丁基酮	24	0
	叔丁醇	16	0
固形分		7.5%	4%

评价实例

用以下基准评价了实施例 3、4 中得到的固化膜。结果示于表 2 之中。

（1）层分离

用得到的层叠体制成厚度 70 纳米的断面切片，利用透过型电子显微镜（日本电子株式会社制造，JEM-2010F 型）放大三万倍后观察，按以下基准进行了评价。得到的结果示于表 2 之中。

○：本申请发明的液态树脂组合物的固化层，明确分离成具有高密度金属氧化物粒子的层和实质上不存在金属氧化物粒子的层。

△：在层厚方向上虽然有金属氧化物粒子的密度差，但是这两层的分离不明显。

×：金属氧化物粒子实质上均匀分布。

（2）浊度

利用浊度计测定了所得到层叠体的浊度（灰雾值），按以下基准进行了评价。得到的结果示于表 2 之中。

○：灰雾值处于 1%以下。

△：灰雾值处于 3%以下。

×：灰雾值处于 5%以上。

（3）密着性

就得到的固化膜进行了准照 JIS K5400 的方格试验，按以下基准进行了评价。得到的结果示于表 2 之中。

○：在 100 个方格中没有观察到剥离。

△：在 100 个方格中观察到 1～3 个方格剥离。

×：在 100 个方格中观察到 4 个以上方格剥离。

（4）防反射性

利用分光反射率测定装置（组装有带大型试样室积分球的装置 150－09090 的自记分光光度计 U－3410、日立制作所制），在波长 340～700nm 范围内，就得到的防反射用层叠体测定和评价了防反射性。具体讲，以氧化铝蒸镀膜的反射率作为基准（100%），测定各种波长下防反射用层叠体（防反射膜）的反射率，按照以下基准用波长 550nm 下的光线反射率评价了防反射性。

○：反射率处于 0.5%以下。

△：反射率处于 1%以下。

×：反射率处于 2%以下。

（5）耐擦伤性试验（钢丝绒耐性试验）

按照以下所示的方法进行了固化膜的钢丝绒耐性试验。也就是说，将钢丝绒（ボンスター No.0000,日本钢丝绒株式会社制造）安装在学振型摩擦坚牢度试验机（AB-301,试验机株式会社制造）上，在固化膜表面有 200 克载荷的条件下反复擦过 10 次,目视观察该固化膜表面上是否产生伤痕，按以下基准评价。

◎：几乎没有发现固化膜剥离和伤痕。

○：发现固化膜有细微伤痕。

×：一部分固化膜产生剥离，或者固化膜表面上产生条状伤痕。

（6）灰尘擦去性评价

在 23℃和 30%相对湿度下，用无纺布（旭化成工业株式会社制造，BEMCOT S-2）在固化膜表面全体均匀移动五次后，使切碎的纤维素纤维散布附着在其上，然后用清洁的无纺布擦拭样品表面。目视观察该固化膜表面上附着的切碎纤维的残存量，并且按照以下基准进行了评价。

◎：断裂的细纤维完全被擦去。

○：未被擦去而残存在样品表面上的断裂细纤维少。

×：大半断裂的细纤维未被擦去而残存在样品表面上。

表 2

		实施例 3	实施例 4
液态固化性树脂组合物		实施例 1	实施例 2
固化膜评价	膜厚	0.2 微米	0.1 微米
	层分离	○	○
	浊度	○	○
	密着性	○	○
	防反射性	○	△
	灰尘擦去性	◎	◎
	耐擦伤性	○	◎

使本发明的液态树脂组合物固化而得到的固化膜，由于通过一次涂布就能形成低折射率层和高折射率层，所以能使具有两层结构的固化膜制造工序简化。因此，本发明的液态树脂组合物，特别能够有利于形成防反射膜、光纤鞘材等光学材料，而且利用含氟量高这一点，能够适当地用于要求耐气侯性基材的涂料材料、耐气侯性膜用材料、涂层用材料及其他材料。此外，该固化膜由于与基材的密着性优良、耐擦伤性强、并能赋予良好的防反射效果，所以是作防反射膜用极为有用的材料，用于各种显示装置上能够提高其可视性。