

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2012年4月26日(26.04.2012)

(10) 国際公開番号  
WO 2012/053414 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/30 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)  
B32B 7/02 (2006.01) C08L 101/12 (2006.01)  
C08F 20/26 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)  
C08J 7/04 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073515
- (22) 国際出願日: 2011年10月13日(13.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-234092 2010年10月18日(18.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JNC株式会社(JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 夕佳 (TAKAHASHI, Yuka) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 田仲 拓郎 (TANAKA, Takuro) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 平野 幸夫 (HIRANO, Yukio) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井

海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 大熊 康之(OHGUMA, Koji) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 山廣 幹夫(YAMAHIRO, Mikio) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).

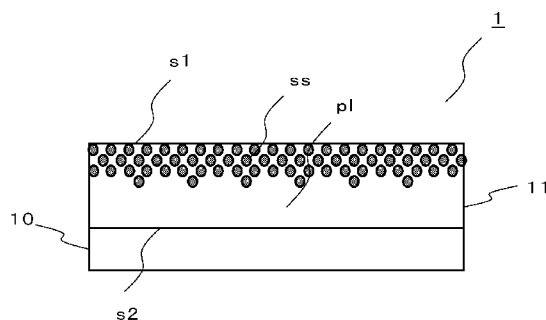
- (74) 代理人: 宮川 貞二, 外(MIYAGAWA, Teiji et al.); 〒1600005 東京都新宿区愛住町19番地 富士ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE BODY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 積層体およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a laminate body provided with a layer having antifouling function, a low refractive index and a high refractive index in one layer; also disclosed is a manufacturing method thereof. The laminate body (1) is provided with a transparent substrate (10) and a refractive layer (11) which refracts incident light towards the top of the substrate (10). The refractive layer (11) contains, at least, one kind of fluorocompound (ss) selected from a group consisting of fluoro-silsesquioxane and fluoro-silsesquioxane polymers, and a resin (pl) having a refractive index higher than that of the aforementioned fluorocompound (ss). Of the side of the substrate (10) (the side of the back surface s2) and the side opposite thereof (the side of the front surface s1), the concentration of the fluorocompound (ss) in the refractive layer (11) is higher on said opposite side (the side of the back surface s2), and the refractive layer (11) forms a graded structure layer of high refractive indices and low refractive indices inside the layer.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/053414 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

一の層で、防汚機能、低屈折率、高屈折率を有する層を備えた積層体およびその製造方法を提供する。積層体 1 は、透明な基材 10 と；基材 10 上側に、入射する光を屈折させる屈折層 11 を備える。屈折層 11 は、少なくとも、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体からなる群から選ばれる 1 種以上のフッ素化合物 (ss) と、前記フッ素化合物 (ss) よりも高い屈折率を有する樹脂 (pl) を含む。屈折層 11 内のフッ素化合物 (ss) の濃度は、基材 10 側 (裏面 s2 側) とその反対側 (表面 s1 側) では反対側 (表面 s1 側) が高く、屈折層 11 は、層内に低屈折率と高屈折率の傾斜構造層を形成する。

## 明 細 書

発明の名称：積層体およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、反射防止機能を備えた積層体に関し、特に、反射・写り込みを防止する層を備えた積層体、およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマパネルディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ（以下、FPD）などの画像表示装置やこれらに装着されるタッチスクリーンなどの情報入力装置の表面には、蛍光灯などの写りこみを防止する機能として反射防止処理が行われている。近年、携帯端末、携帯ゲーム機の大画面化に伴い、これらの機器類にも反射防止機能が要求されてきており、このように、携帯電話のウィンドウに使用されるアイコンシートには従来のハードコート機能のみならず、写り込みを防止し画面の視認性を向上させる必要がでてきた。従来技術では、太陽光や蛍光灯の光の反射・画面への写り込みは、アイコンシートを形成するフィルム表面に、屈折率を制御した層を設けることで防止してきた。

[0003] このような反射・写り込みを防止するために、屈折率を制御した層を設けた積層体としては、（１）ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモンおよび亜鉛からなる群から選択される一以上の金属元素の酸化物で被覆された酸化チタン粒子１００重量部と、（２）硬化性化合物１～３００重量部と、（３）硬化触媒０．１～３０重量部とを含有する硬化性組成物を硬化させてなる、屈折率が１．６０以上の硬化膜と；これより低屈折率の硬化膜と；基材層とを有する；反射防止用積層体がある（例えば、特許文献１（段落００３３～００３５、第１図）参照。）。特許文献１に開示された発明では、硬化膜からなる高屈折率層と、特定の低屈折率層とを組み合わせた反射防止用積層体により、より優れた反射防止性を得ることができ

る（段落0019）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-169018号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のとおり、従来技術では、高屈折率層と低屈折率層の2層を組み合わせることで、反射防止性の優れた積層体を得ていた。このように、従来の反射防止用積層体は、基材に（1）高屈折率材料（2）低屈折率材料、さらには（3）防汚材料を積層する必要があった。さらに、それぞれの膜厚は厳密にコントロールする必要があり、高度な塗工技術が必要である上に、複数の工程が高コストを招いている。特に、高屈折率層と低屈折率層の組み合わせを複数備えた反射防止用積層体を製造する場合は、より手間と時間を必要とする。

そこで本発明は、屈折率を制御した層を設けた積層体であって、防汚機能および従来よりも少ない層数で高屈折率・低屈折率を有する層を備えた積層体を提供すること、および、従来よりも容易に、防汚機能および高屈折率・低屈折率を有する層を形成可能な積層体の製造方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、フルオロシルセスキオキサンが層表面へ容易かつ迅速に集積するという特性を利用することにより、防汚機能および低屈折率・高屈折率を有する層が形成できること、および、1回のコーティング処理により当該層（すなわち防汚機能および低屈折率・高屈折率を有する層）を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] 本発明の第1の態様に係る積層体は、例えば図1に示すように、透明な基

材10と；基材10上側に、入射する光を屈折させる屈折層11を備え；屈折層11は、少なくとも、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体からなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物（ss）と、フッ素化合物（ss）よりも高い屈折率を有する樹脂（pl）とで構成され、屈折層11内のフッ素化合物（ss）の濃度は、基材10側（裏面s2側）とその反対側（表面s1側）では反対側（表面s1側）が高く、屈折層11は、層内に低屈折率と高屈折率の傾斜構造層を形成する。

「上側」とは、直接接触して上方に位置する場合に限られず、他の層を介して上方に位置する場合も含む。「傾斜構造層」とは、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物（ss）の屈折層内の濃度変化により、層内に生ずる屈折率の変化を有する層をいう。

[0008] このように構成すると、屈折層に含まれる樹脂の屈折率は、フルオロシルセスキオキサンまたはフルオロシルセスキオキサン重合体よりも低い。また、屈折層内では、フルオロシルセスキオキサンまたはフルオロシルセスキオキサン重合体が屈折層の表面側に偏って存在している。そのため、屈折層表面側は低屈折率を有し、裏面側は高屈折率を有することができる。これは、フルオロシルセスキオキサンまたはフルオロシルセスキオキサン重合体が、空気と固体の界面の境界に集まりやすい性質を持つことによる。さらに、フルオロシルセスキオキサンまたはフルオロシルセスキオキサン重合体は、優れた汚れ防止機能を有する。このように、本発明の積層体は、屈折層のみで、低屈折率機能、高屈折率機能、および汚れ防止機能を有することができる。さらに、屈折層に含まれる樹脂にハードコート性樹脂を用いると、屈折層はさらにハードコート層として機能することができる。また、フルオロシルセスキオキサン、フルオロシルセスキオキサン重合体、またはこれらの混合物を用いることにより、低屈折率値の選択肢を増やすことができる。

[0009] 本発明の第2の態様に係る積層体は、上記本発明の第1の態様に係る積層体において、屈折層11は、疎水性雰囲気下で、フッ素化合物（ss）と樹

脂（p1）とを含む塗布液を基材10上側に塗布し、得られた塗膜を硬化させることにより形成され、前記フッ素化合物は、樹脂（p1）より疎水性が高い。

なお、「疎水性雰囲気下」とは、例えば、空气中、不活性ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン等）中、または真空をいう。

[0010] このように構成すると、1回のコーティング処理で、低屈折率機能、高屈折率機能、および汚れ防止機能を有する屈折層となる。さらに、屈折層に含まれる樹脂にハードコート樹脂を用いると、1回のコーティング処理で、低屈折率機能、高屈折率機能、汚れ防止機能に加えて、強度を有する屈折層を形成することができる。

[0011] 本発明の第3の態様に係る積層体は、上記本発明の第1の態様または第2の態様に係る積層体において、前記フッ素化合物は、かご型構造を有する。

[0012] このように構成すると、フッ素化合物が、疎水性雰囲気下が空气中の場合、空気と固体の界面の境界に集まるスピードを高めることができる。

[0013] 本発明の第4の態様に係る積層体は、上記本発明の第1～第3の態様のいずれか1の態様に係る積層体において、前記フッ素化合物としての前記フルオロシルセスキオキサン重合体は、1つの付加重合性官能基を有するフルオロシルセスキオキサンの付加重合体であるか、または、1つの付加重合性官能基を有するフルオロシルセスキオキサンと、付加重合性単量体との付加重合体である。

[0014] このように構成すると、フルオロシルセスキオキサン重合体として適した付加重合体を用いることができる。

[0015] 本発明の第5の態様に係る積層体は、例えば図3に示すように、上記本発明の第1～第4の態様のいずれか1の態様に係る積層体において、基材10と屈折層11との間にハードコート層12を備える。さらに、本発明の第5の態様に係る積層体は、例えば図4に示すように、基材10の下に30～50 mN/mの範囲の表面自由エネルギーを有する印刷層13を備える。このように構成すると、印刷層が適正な表面自由エネルギーを有するため、スク

リーン印刷等により印刷層に印刷する場合の印刷性を向上させることができる。

[0016] 本発明の第6の態様に係る画像表示装置は、例えば図5に示すように、上記本発明の第1～第5の態様のいずれか1の態様に係る積層体1（1'、2、3）と；基材10の屈折層11を備える側を上側とする積層体1（1'、2、3）の下側に画像パネル15とを備える。

[0017] このように構成すると、画像表示装置は、反射・写り込みを防止し、かつ印刷性を兼ね備えた積層体を有する。よって、画面の視認性を向上させることができる。さらに、積層体は印刷層の密着性を向上させているため、画面の枠等を積層体に印刷しやすい積層体を備えた画像表示装置を得ることができる。

[0018] 本発明の第7の態様に係る積層体の製造方法は、少なくとも、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物（s s）と、樹脂（p l）とを含む塗布液を準備する工程と；前記塗布液を疎水性雰囲気下で透明な基材10上側に塗布する工程と；得られた塗膜を疎水性雰囲気下で硬化させる工程を備え；樹脂（p l）は、前記フッ素化合物よりも高い屈折率を有し、前記フッ素化合物は、樹脂（p l）より高い疎水性を有する。

[0019] このように構成すると、一回のコーティング処理により、低屈折率機能、高屈折率機能、および汚れ防止機能を有する積層体を製造することができる。さらに、屈折層に含まれる樹脂にハードコート性樹脂を用いると、屈折層はさらにハードコート層として機能することができ、一回のコーティング処理により、低屈折率機能、高屈折率機能、汚れ防止機能、さらにハードコート機能を有する積層体を製造することができる。

## 発明の効果

[0020] 本発明の積層体は、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物と、前記フッ素化合物よりも高い屈折率を有する樹脂とで構成される層により、防

汚機能を有し、従来よりも少ない層数で、高屈折率・低屈折率を有する層を備えることができる。また、従来よりも容易に、防汚機能および高屈折率・低屈折率を有する層を形成することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明の第1の実施の形態に係る積層体1の断面図である。
- [図2]本発明の第1の実施の形態に係る積層体1において、屈折層11を複数備えた積層体1'の断面図である。
- [図3]本発明の第2の実施の形態に係る積層体2の断面図である。
- [図4]本発明の第3の実施の形態に係る積層体3の断面図である。
- [図5]本発明の積層体を備えた、本発明の第4の実施の形態に係る画像表示装置4の断面図である。
- [図6]本発明の第5の実施の形態に係る積層体の製造方法を示すフロー図である。
- [図7]コーティング膜(D~IおよびL~P)の反射率と、含有する重合体(A-2およびB-2)の濃度との関係を示すグラフである。
- [図8]含有する重合体の屈折率(A-4、A-2、A-3/A-4、B-2、B-3)とコーティング膜(K、G、J/K、N、Q)の反射率との関係を示すグラフである。
- [図9]コーティング膜(G)の最表面から膜内部に対する屈折率の分布状態を示すグラフである。
- [図10]コーティング膜(G)の表面から深さ方向における珪素(Si)とフッ素(F)の濃度を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

- [0022] この出願は、日本国で2010年10月18日に提出された特願2010-234092号に基づいており、その内容は本出願の内容として、その一部を形成する。本発明は以下の詳細な説明によりさらに完全に理解できるであろう。本発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明により明らかとなろう。しかしながら、詳細な説明および特定の実例は、本発明の望ましい実

施の形態であり、説明の目的のためにのみ記載されているものである。この詳細な説明から、種々の変更、改変が、本発明の精神と範囲内で、当業者にとって明らかであるからである。出願人は、記載された実施の形態のいずれをも公衆に献上する意図はなく、改変、代替案のうち、特許請求の範囲内に文言上含まれないかもしれないものも、均等論下での発明の一部とする。

[0023] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、各図において互いに同一または相当する部分には同一あるいは類似の符号を付し、重複した説明は省略する。また、本発明は、以下の実施の形態に制限されるものではない。

[0024] [積層体 1]

図 1 を参照して、本発明の第 1 の実施の形態に係る積層体としての積層フィルム 1 について説明する。なお、図 1 は多層に構成された積層フィルム 1 の層構成を説明するものであり、各層の厚みは誇張されている。積層フィルム 1 は、透明なフィルム状の基材 10 と、入射する光を屈折させる屈折層 11 を備える。図 1 に示すように、透明な基材 10 の一方の面（図 1 では基材 10 の上）に屈折層 11 が積層される。

[0025] [基材 10]

基材 10 には、透明性を有するフィルム状の各種のプラスチックやガラスを用いることができる。透明性を有するプラスチックフィルムの材料としては、例えば、ポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ノルボルネン系樹脂等の樹脂が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン等が好ましい。なお、ポリエチレンテレフタレートおよびポ

リエチレンナフタレートは、機械的強度、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等、およびフィルム表面の平滑性やハンドリング性に優れているためより好ましい。ポリカーボネートは、透明性、耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性、燃焼性に優れているためより好ましい。価格・入手の容易さをも考慮すると、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。透明性を有するガラスフィルムの材料としては、LCDディスプレイやタッチパネルなどに使用される寸法安定性、光学特性に優れるガラスであれば制限されない。たとえばソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、アルカリバリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルカリホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウ酸塩ガラス、シリカガラス、鉛ガラス等が挙げられる。

[0026] 基材10の膜厚は特に制限するものではないが、本願発明を積層フィルムとして用いる場合には、基材10の膜厚は好ましくは50~300 $\mu$ mであり、より好ましくは80~200 $\mu$ mである。基材10の膜厚が50 $\mu$ m以上であると基材の機械的強度が充分であり、基材上に層を形成することが可能になる。また、膜厚が300 $\mu$ m以下であると、積層フィルム1の厚みが厚くなりすぎず、本積層フィルムを用いた製品（例えば後述の画像表示装置）がコンパクトである。

[0027] [屈折層11]

屈折層11は、図1に示すように、少なくとも、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物（ss）と、樹脂としての硬化性樹脂（pl）とを含んだ層として形成される。すなわち、屈折層11は、透明なフィルム状の基材10上に、フッ素化合物（ss）と硬化性樹脂（pl）とを含む塗布液を塗布し、得られた塗膜を硬化させることで形成される。なお、上記のとおり、本明細書において、「フッ素化合物」とは、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上の化合物をいう。

- [0028] 屈折層 11 は、フッ素化合物 (s s) を硬化性樹脂 (p l) に対して、0.01~20 重量%含むとよい。好ましくは、0.1~10 重量%であり、より好ましくは 1~5 重量%である。0.01 重量%以上であると、屈折層 11 に十分に低屈折率を持たせることができ、20 重量%以下であると、屈折層 11 の膜の均質性が損なわれない。なお、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体の種類や構造については後述する。また、本発明の効果を得るためには、硬化性樹脂 (p l) に対して、フッ素 (F) を 0.001~4 重量%含むとよい。好ましくは、0.01~2 重量%であり、より好ましくは 0.1~1 重量%である。
- [0029] 屈折層 11 の積層には、溶液状のフッ素化合物と硬化性樹脂を均一にコーティングするウェットコーティング法を用いることが好ましい。ウェットコーティング法としては、グラビアコート法やダイコート法等を用いることができる。なお、本願において塗布液は、溶媒を含まずフッ素化合物と硬化性樹脂のみであってもよく、また溶媒との混合物であってもよい。
- [0030] グラビアコート法は、表面に凸凹の彫刻加工が施されたグラビアロールを塗布液に浸し、グラビアロール表面の凸凹部に付着した塗布液をドクターブレードで掻き落とし凹部に液を貯めることで正確に計量し、基材に転移させる方式である。グラビアコート法により、低粘度の液を薄くコーティングすることができる。
- [0031] ダイコート法は、ダイと呼ばれる塗布用ヘッドから液を加圧して押し出しながらコーティングする方式である。ダイコート法により、高精度なコーティングが可能となる。さらに、塗布時に液が外気にさらされないため、乾きによる塗布液の濃度変化などが起こりにくい。
- [0032] その他のウェットコーティング法としては、スピンコート法、バーコート法、リバースコート法、ロールコート法、スリットコート法、ディッピング法、スプレーコート法、キスコート法、リバースキスコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ロットコート法などを挙げることができる。積層する方法は、これらの方法から必要とする膜厚に応じて適宜選択する

ことができる。さらに、ウェットコーティング法を用いることにより、毎分数十メートルのライン速度（例えば約20m/分）で積層できるため、大量に製造でき、生産効率を上げることができる。

[0033] ここで硬化性樹脂とは、紫外線照射、電子線照射、加熱などにより硬化する樹脂である。硬化性樹脂としては、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、フェノール樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂などが挙げられる。これらの硬化性樹脂の中で好ましくは、生産性上の観点から、活性エネルギー線により短時間で成膜硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂が好適である。ここで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をいう。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、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線などの光エネルギー線が挙げられる。より好ましくは、紫外線硬化性樹脂が好ましい。紫外線硬化性樹脂は、通常、光重合開始剤を添加して使用される。光重合開始剤としては、例えば、各種のベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、フェニルケトン誘導体などが挙げられる。光重合開始剤の添加量は、紫外線硬化性樹脂100重量部に対して、1～10重量部とすることが好ましい。

[0034] さらに、屈折層11に用いる硬化性樹脂は、硬化性樹脂と共に屈折層11に含まれるフッ素化合物よりも高く、高屈折率層になり得る屈折率を有する硬化性樹脂を用いる。硬化性樹脂の屈折率は、1.50～2.20であり、好ましくは1.60～1.68である。屈折率が1.50以上の場合、フッ素化合物との屈折率差があり、十分に反射・写り込みを防止することができる。一方で、屈折率が2.20以下の場合、例えば基材10にポリエチレンテレフタレート（PET）を用いた場合に、基材10との屈折率差が大きくなることなく、干渉等により積層フィルム1の視認性が低下することがない。なお、硬化性樹脂としてハードコート樹脂を用いてもよい。ハード

コート樹脂を用いることにより、積層フィルム中に別途ハードコート層を備えることなく、フィルムの強度を上げることができる。

[0035] 紫外線硬化性樹脂の具体例として、(メタ)アクリレートモノマー、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂などのラジカル重合が可能な不飽和結合を有する樹脂を挙げることができる。

[0036] 前記(メタ)アクリレートモノマーとしては、多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物が挙げられる。例えば、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレンポリトリメチロールプロパンジ(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、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物で、官能基に(メタ)アクリレートを有する化合物も挙げられる。

[0037] 前記不飽和ポリエステル樹脂としては、多価アルコールと不飽和多塩基酸(および必要に応じて飽和多塩基酸)とのエステル化反応による縮合生成物(不飽和ポリエステル)を、重合性モノマーに溶解したものが挙げられる。

前記不飽和ポリエステルとしては、無水マレイン酸などの不飽和酸とエチレングリコールなどのジオールとを重縮合させて製造できる。具体的にはフ

マル酸、マレイン酸、イタコン酸などの重合性不飽和結合を有する多塩基酸またはその無水物を酸成分とし、これとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの多価アルコールをアルコール成分として反応させ、また、必要に応じてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの重合性不飽和結合を有していない多塩基酸またはその無水物も酸成分として加えて製造されるものが挙げられる。

[0038] 前記ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂としては、(1)飽和多塩基酸および/または不飽和多塩基酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシルのポリエステルに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを含有するエポキシ化合物を反応して得られる(メタ)アクリレート、(2)飽和多塩基酸および/または不飽和多塩基酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシルのポリエステルに水酸基含有アクリレートを反応させて得られる(メタ)アクリレート、(3)飽和多塩基酸および/または不飽和多塩基酸と多価アルコールから得られる末端水酸基のポリエステルに(メタ)アクリル酸を反応して得られる(メタ)アクリレートが挙げられる。

ポリエステル(メタ)アクリレートの原料として用いられる飽和多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸などの重合性不飽和結合を有していない多塩基酸またはその無水物とフマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの重合性不飽和多塩基酸またはその無水物が挙げられる。さらに多価アルコール成分としては、前記不飽和ポリエステルと同様である。

[0039] 前記エポキシ(メタ)アクリレート樹脂としては、グリシジルを有する化

合物と、アクリル酸などの重合性不飽和結合を有するカルボキシル化合物のカルボキシルとの開環反応により生成する重合性不飽和結合を持った化合物（ビニルエステル）を、重合性モノマーに溶解したものが挙げられる。

前記ビニルエステルとしては、公知の方法により製造されるものであり、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、例えばアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートが挙げられる。

また、各種エポキシ樹脂をビスフェノール（例えばA型）またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸（ハリダイマー270S：ハリマ化成（株））などの二塩基酸で反応させ、可撓性を付与してもよい。

原料としてのエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびその高分子量同族体、ノボラック型グリシジルエーテル類などが挙げられる。

[0040] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物あるいは多価アルコール類とを反応させた後、更に水酸基含有（メタ）アクリル化合物および必要に応じて水酸基含有アリルエーテル化合物を反応させることによって得ることができるラジカル重合性不飽和基含有オリゴマーが挙げられる。

前記ポリイソシアネートとしては、具体的には2,4-トリレンジイソシアネートおよびその異性体、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシ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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ナフタリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、バノックD-750、クリスボンNK（商品名；DIC（株）製）、デスモジュールL（商品名；住友バイエルウレタン（株）製）、コロネートL（商品名；日本ポリウレタン工業（株）製）、タケネートD102（商品名；三井化学（株）製）、イソネート143L（商品名；三菱化学（株）製）などが挙げられる。

前記ポリヒドロキシ化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエー

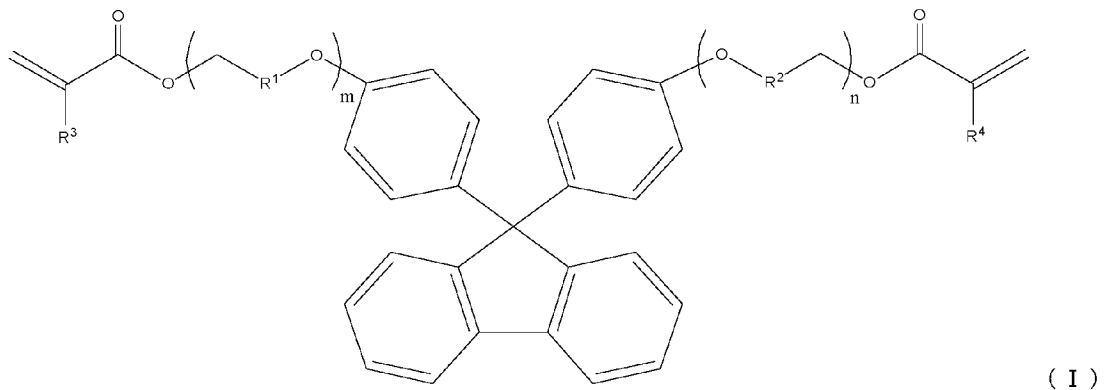
テルポリオールなどが挙げられ、具体的にはグリセリン-エチレンオキシド付加物、グリセリン-プロピレンオキシド付加物、グリセリン-テトラヒドロフラン付加物、グリセリン-エチレンオキシド-プロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパン-エチレンオキシド付加物、トリメチロールプロパン-プロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパン-テトラヒドロフラン付加物、トリメチロールプロパン-エチレンオキシド-プロピレンオキシド付加物、ジペンタエスリトール-エチレンオキシド付加物、ジペンタエスリトール-プロピレンオキシド付加物、ジペンタエスリトール-テトラヒドロフラン付加物、ジペンタエスリトール-エチレンオキシド-プロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

前記多価アルコール類としては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、ビスフェノールAとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドとの付加物、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3-ブタンジオール、1, 2-シクロヘキサングリコール、1, 3-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、パラキシレングリコール、ビスシクロヘキシル-4, 4-ジオール、2, 6-デカリングリコール、2, 7-デカリングリコールなどが挙げられる。

前記水酸基含有（メタ）アクリル化合物としては、特に限定されるものではないが、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチル（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、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌルサンノジ（メタ）アクリレート、ペンタエスリトールトリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0041] 必要に応じて屈折率を調整するために、上記の紫外線硬化性樹脂にチタン、ジルコニウム、亜鉛、アンチモン、インジウム、スズ、セリウム、タンタル、イットリウム、ハフニウム、アルミニウム、マグネシウムなどの金属からなる酸化物または複合酸化物など公知の無機微粒子を分散させたり、下記式(1)で示されるフルオレン化合物を用いたり、チオウレタン系樹脂、臭素などのハロゲンを含む芳香族系樹脂なども屈折率向上の観点から好ましい。

[化1]



式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素数2~4のアルキレンであり、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に、水素またはメチルであり、 $m$ および $n$ は、整数であり、 $m+n=0\sim 24$ であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、そしてフルオレン骨格は、炭素数1~28の置換基を有していてもよい。

[0042] 活性エネルギー線硬化性樹脂以外の樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン樹脂、アクリロニトリルーブタジエンスチレン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂、超高分子量ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアミド(ナイロン6:デュポン社商品名、ナイロン6, 6:デュポン社商品名、ナイロン6, 10:デュポン社商品名、ナイロン6, T:デュポン社商品名、ナイロンMXD6:デュポン社商品名など)、ポリエステル(ポリエチレンテレフ

タレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート、など)、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、フッ素樹脂(ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、など)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレートなどが含まれる。これらの樹脂を単独で用いてもよいし、複数の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 一方で、フルオロシルセスキオキサン等の屈折率は、1.20~1.50であり、好ましくは1.39~1.48である。屈折率が1.50以下であると、前述の硬化性樹脂との屈折率差が小さくなりすぎることがないために、十分に反射・写り込みを防止することができる。なお、シルセスキオキサン等の屈折率は、硬化性樹脂の屈折率よりも低くなるように調整することは必須である。

[0044] 屈折層11に用いる硬化性樹脂は、透明なフィルム状の基材等に塗布するために塗布液の状態を用いる。そのため、硬化性樹脂は液状であることが好ましい。硬化性樹脂が固体である場合には、溶媒で溶解して用いればよい。

また、塗布液中の硬化性樹脂の濃度は、塗布液の粘度がウェットコーティング法等の積層方法に応じた粘度になるように選択することができる。前記濃度は、1~80重量%が好ましく、より好ましくは、3~60重量%である。塗布液中の硬化性樹脂の濃度は、溶媒を用いることで調整することができる。溶媒には、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の一般的な有機溶剤を用いることができる。なお、屈折層11に硬化性樹脂と共に含まれるフッ素化合物が有するフルオロアルキル基の長さにより、溶剤への溶解性が低下した場合には、フッ素系の有機溶剤を用いてもよい。また、塗布液には、必要に応じて公知の他の添加剤、例えば、界面活性剤などのレベリング剤を添加してもよい。レベリング剤を添加すると、塗布液の表面張力をコントロールすることができ、ハジキ、クレーター等の層形成時に生ずる表面欠陥を抑制することができる。

[0045] 硬化性樹脂を硬化させるための硬化処理としては、紫外線照射、加熱、電子線照射等の硬化処理が挙げられる。なお、塗膜に溶媒を含む場合には、通常、70～200℃の範囲内で数十分、塗膜を加熱し、塗膜中に残留している溶媒を除いた後に、硬化処理を行なうことが好ましい。紫外線照射による硬化としては、UVランプ（例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ）から200～400nmの波長の紫外線を塗布液に短時間（数秒～数十秒の範囲内）照射すればよい。また、加熱による硬化としては、例えば、通常、180～250℃、好ましくは200～250℃の温度で加熱すればよい。このとき、オーブンを用いた場合には、30～90分間、ホットプレートを用いた場合には、5～30分間加熱すればよい。また、電子線照射による硬化としては、300keV以下の自己遮蔽型の低エネルギー電子加速器から低エネルギー電子線を塗布液に照射すればよい。

[0046] 屈折層11の膜厚は0.1～20μmであり、好ましくは0.5～10μmである。膜厚が0.1μm未満の場合には、硬化性樹脂の架橋構造が形成されにくくなるため、耐久性や耐薬品性の低下が起こる。一方で、膜厚が20μmを超える場合には、膜厚が厚くなり過ぎるために、全光線透過率などの透明性の低下が起こる。

[0047] 屈折層11は、フッ素化合物を含み、さらにフッ素化合物よりも高い屈折率を有する硬化性樹脂を含む。フッ素化合物は、疎水性雰囲気下（例えば空气中）において、空気と固体の界面に集積しやすい性質を有する。これは、フッ素基を含むフッ素化合物は、樹脂よりも高い疎水性を有するため、空気側に引き寄せられることによると考えられる。このため、コーティング処理の過程において、フッ素化合物が屈折層11の表面s1側（図1参照）に集積し、屈折層11内のフッ素化合物の濃度は表面s1側に偏る。この結果、屈折層11は、フッ素化合物（低屈折率）と硬化性樹脂（高屈折率）との傾斜構造層を形成する。すなわち、屈折層11は、単層であるが低屈折率と高屈折率を有することができる。

また、フッ素化合物は、防汚材料として優れた特性を有するため、屈折層 11 の表面 s1 の防汚性を高めることができる。

[0048] 以上のとおり、本発明では、基材 10 と屈折層 11 を備えるだけで、低屈折率層と高屈折率層の 2 層を備えることなく、反射防止性の優れた積層フィルム 1 を得ることができる。なお、図 2 に示すように、積層フィルム 1 は、屈折層 11 を 2 層以上備えた積層フィルム 1' とすることもできる。屈折層 11 を 2 層以上備えることにより、反射を抑える光の波長の範囲を広くすることができる。

[0049] [積層体 2]

図 3 を参照して、本発明の第 2 の実施の形態に係る積層体としての積層フィルム 2 について説明する。積層フィルム 2 は、基材 10 と屈折層 11 との間にハードコート層 12 を備える。すなわち、基材 10 上に硬化性ハードコート樹脂を含む塗布液を塗布し、得られた塗膜を硬化させることにより、ハードコート層 12 を形成する。その後、ハードコート層 12 上に、屈折層 11 を形成する。図 3 に示すように、ハードコート層 12 は、屈折層 11 の下層（最表面ではない）であっても、積層フィルム 2 の強度を高めることができる。

ハードコート層に用いる硬化性樹脂の種類、硬化性樹脂の積層方法、硬化処理方法は、屈折層 11 について記載した硬化性樹脂の種類、積層方法、硬化方法を用いることができる。なお、屈折層 11 とハードコート層 12 に用いる硬化性樹脂の種類は、同一でもよく、異なってもよい。同一の硬化性樹脂を用いると、同一の材料を使用できるため、生産性を向上させることができる。異なる硬化性樹脂を用いると、選択可能な硬化性樹脂の種類を増やすことができる。

ハードコート層 12 を備えることにより、積層フィルム 2 の強度を高めることができる。また、別途ハードコート層を備えることにより、強度を維持しつつ、屈折層 11 で用いる硬化性樹脂にハードコート樹脂以外の樹脂を選択でき、屈折層 11 に用いる硬化性樹脂の選択肢を増やすことができる。

[0050] ハードコート層12の膜厚は0.1~20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.5~10 $\mu\text{m}$ である。膜厚が0.1 $\mu\text{m}$ 以上の場合には、硬化性樹脂の架橋構造が形成されやすいため、耐久性や耐薬品性の低下が起こりにくい。一方、膜厚が20 $\mu\text{m}$ 以下の場合には、膜厚が厚くなり過ぎることがなく、全光線透過率などの透明性の低下が起こらない。なお、ハードコート層12の屈折率は特に限定はしない。しかし、必要に応じて干渉縞を抑制させるために屈折率を調整してもよい。

[0051] [積層体3]

図4を参照して、本発明の第3の実施の形態に係る積層体としての積層フィルム3について説明する。積層フィルム3は、基材10の下(図4では、屈折層11とは反対側)に印刷層13を備える。

[印刷層13]

印刷層13は、基材10の下に、硬化性樹脂を含む塗布液を塗布し、得られた塗膜を硬化させることで形成される。印刷層13に用いる硬化性樹脂の積層方法、硬化処理方法は、屈折層11について記載した積層方法、硬化方法を用いることができる。

[0052] 印刷層13は、硬化性樹脂であって、水酸基、カルボキシル基、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖のうち少なくとも1つを有するアクリル系化合物から形成される。例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の水酸基を有するアクリル系化合物、2-メタクリロイルオキシエチルサクシネート等のカルボキシル基を有するアクリル系化合物、エトキシ化グリセリントリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等のポリエチレングリコール鎖を有するアクリル系化合物、ポリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジメタクリレート等のポリプロピレングリコール鎖を有するアクリル系化合物が挙げられる。

[0053] 印刷層13を形成する硬化性樹脂中に含まれる官能基(または高分子鎖)により、印刷層13は、30~50mN/m、好ましくは35~45mN/m

mの表面自由エネルギーを有するように形成される。印刷層13に印刷するインクは特に問わないが、本願発明の効果を十分に発揮させるためには、スクリーン印刷に適したインクを用いることが好ましい。表面自由エネルギーが30 mN/m以上の場合、コート層C13は、印刷層との密着性が十分になる。一方、表面自由エネルギーが50 mN/m以下の場合、印刷層を形成するインクの有する表面張力との差が大きくなりすぎずに、印刷しやすい。

なお、印刷層13の表面自由エネルギーは、2種類以上のアクリル系化合物をブレンドすることにより調整してもよい。このようにすると、所望の数値の表面自由エネルギーをより容易に得ることができる。また、印刷層13に界面活性剤等を含有させることにより、表面自由エネルギーを調整してもよい。

[0054] 印刷層の屈折率は、1.30～1.70であり、好ましくは1.40～1.60である。屈折率が1.30以上の場合、干渉等により積層フィルム1の視認性が低下することがない。一方、屈折率が1.70以下の場合、例えば基材10にPETを用いた場合に、基材10との屈折率差が大きくなりすぎることがないため、干渉等により積層フィルム1の視認性が低下することがない。

[0055] 印刷層13の膜厚は0.5～5.0 μmであり、好ましくは2.0～4.0 μmである。膜厚が0.5 μm以上の場合には、硬化性樹脂の架橋構造が形成されやすいため、耐久性や耐薬品性の低下が起こらない。一方、膜厚が5.0 μm以下の場合には、膜厚が厚くなりすぎずに、全光線透過率などの透明性の低下が起こらない。

[0056] なお、図4に示す本発明の第3の実施の形態に係る積層フィルム3は、図3に示すハードコート層12をさらに備えてもよい。

[0057] [画像表示装置4]

図5を参照して、本発明の第4の実施の形態に係る画像表示装置4について説明する。画像表示装置4は、本発明に係る積層フィルム1（または、1

、2、3）と、機械的処理により映し出された像を表示する画像パネル15とを備える。画像パネル15には、例えば、CRT、PDPまたはLCDなどのフラットパネルやディスプレイを挙げることができる。図4に示すように、画像パネル15上に、屈折層11（図1参照）が上側になるように積層フィルム1が載置される。積層フィルム1の下側には、画像パネル15の画面の窓枠14等が印刷される。

なお、図4では、窓枠14を誇張しているため、画像表示装置4の中央部分、すなわち積層フィルム1と画像パネル15の間に空間があるが、実際には積層フィルム1は画像パネル15上に密着して載置される。

[0058] [積層体の製造方法]

図6を参照して、本発明の第5の実施の形態に係る積層体の製造方法について説明する。まず、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物と硬化性樹脂とを含む塗布液を製造する（S01）。すなわち、例えば、溶媒に溶解させたフルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物と、溶媒に溶解させた硬化性樹脂を混合し、攪拌する。または、溶液状の樹脂にフルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物を直接溶解させて、塗布液を製造してもよい。次に、前記塗布液を疎水性雰囲気下としての大気中で透明な基材上側に塗布する（S02）。次に、前記塗布液に含まれる前記フルオロシルセスキオキサンおよび前記フルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物と前記樹脂を疎水性雰囲気下としての大気中で硬化させる（S03）。なお、塗布液に有機溶剤を使用した場合は、さらに有機溶剤を蒸発させる工程（以下、乾燥工程）を備える。例えば、活性エネルギー線（紫外線や電子線など）で硬化させる場合であって、塗布液が無溶剤の場合は、塗布工程→（乾燥工程なし→）活性エネルギー線による硬化工程を備える。塗布液が有機溶剤を含む場合は、塗布工程→乾燥工程→活性エ

エネルギー線による硬化工程を備える。また、熱で硬化させる場合であって、塗布液が無溶剤の場合は、塗布工程→熱硬化工程を備える。塗布液が有機溶剤を含む場合は、塗布工程→乾燥工程（＝熱硬化工程）を備える。

[0059] 本発明の積層体としての積層フィルムは、基材の一方の面にはフッ素化合物に起因する低屈折率および硬化性樹脂に起因する高屈折率を有する屈折層を備え、基材の他方の面には表面自由エネルギーがコントロールされた印刷層を備える。そのため、反射防止機能に優れ、さらに印刷性能を向上させた積層フィルムとなる。このような積層フィルムは、携帯電話、タッチパネル、液晶ディスプレイ等の反射防止フィルムとして有用である。さらに本発明の積層体は、上記のような極薄の積層フィルムに限られず、反射防止膜として厚手のアクリル板やめがねレンズ等にも用いることができる。

このように、本発明によって従来のような高度な塗工技術を必要としないため、煩雑であったコーティング処理の工程の簡略化が可能となり、大幅なコストダウンを実現することができる。

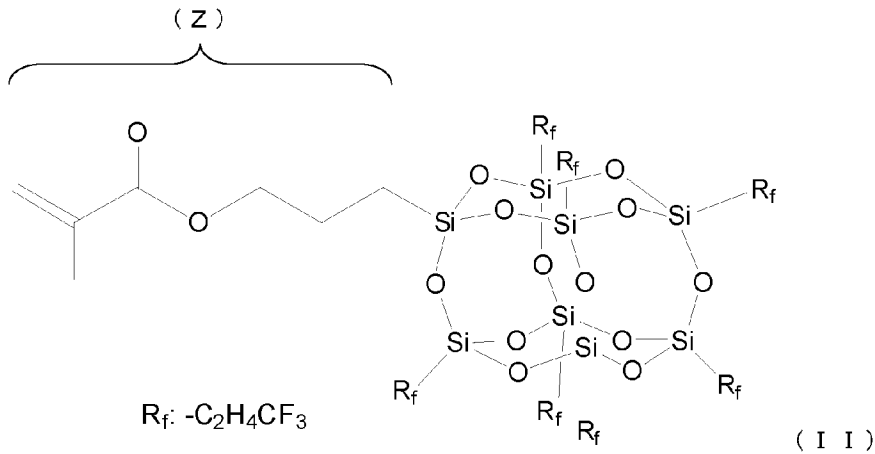
[0060] [フルオロシルセスキオキサン]

シルセスキオキサンとは、 $[(R-SiO_{1.5})_n]$ で示される（Rは任意の置換基である）ポリシロキサンの総称である。このシルセスキオキサンの構造は、そのSi-O-Si骨格に応じて、一般的にランダム型構造、ラダー型構造、かご型構造に分類される。さらに、かご型構造は含まれるSiの数に応じてT8、T10、T12型などに分類される。

本願の積層体に用いるフルオロシルセスキオキサンは、疎水性雰囲気下（例えば、空气中）において、空気と固体の界面に集積しやすい性質を有するものであればよい。界面に集積するフルオロシルセスキオキサンであれば、本願発明の効果を十分に発揮することができる。

[0061] 中でも、一例として下記式（I）に示される分子構造を有するフルオロシルセスキオキサンが特に好ましい。

[化2]



[0062] すなわち、シルセスキオキサンの構造であるランダム型構造、ラダー型構造、かご型構造のうち、特にかご型構造であることが好ましい。かご型構造のフルオロシルセスキオキサンを用いると、界面に集積するスピードを他の構造のものに比べ高めることができる。

さらに、入手のし易さを考慮すると、T8型、T10型、T12型のいずれか1の型であることが好ましい。

さらに、置換基 (R) は、フルオロアルキル基 ( $R_f$ ) であることが好ましい。溶媒への溶解性を考慮すると、 $R_f$  の炭素数は、1~8であることが好ましい。また、 $R_f$  は、直鎖の基であってもよく、分岐した基であってもよい。具体的には、直鎖の基として、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、分岐した基として $-CH_2CH_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CH(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2CF_3$ 、 $-C(CF_3)_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CF(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2C(CF_3)_2CF_3$ 等を例示することができる。なお、 $R_f$  は、それぞれ相違する基であっても、すべて同一の基であってもよい。

[0063] さらに、上記式 (I I) には、1つのSiに「3-(メタクリロイルオキ

シ) プロピル」を有するフルオロシルセスキオキサンを例示しているが、この官能基に限られるものではない。例えば、「3-(メタクリロイルオキシ)プロピル」の位置をZとした場合、この位置を他の官能基に置き換えることができる。具体的には、Zとして、水素、水酸基、アルケニル、またはハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素)、アルコキシ、フェノキシ、ポリアルキレンオキシ、 $-COOH$ 、2-オキサプロパン-1,3-ジオール、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、オキシラニル、3,4-エポキシシクロヘキシル、オキセタニル、オキセタニレン、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、アルケニル、アルキニル、シクロアルケニル、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、ウレタンアクリロイル、ウレタンメタクリロイル、 $-SH$ および $-PH_2$ のいずれかの基とすることができる。さらに、Zとして、アルキレンを介した上記基(水素 ~  $-PH_2$ )としてもよい。Siに結合するアルキレンは特に限定されないが、炭素数が1~8のアルキレンが好ましく、炭素数が3のプロピレンが特に好ましい。但し、選択範囲には、アルカノイルオキシを有する基、ハロゲン化スルフォニルを有する基および $\alpha$ -ハロエステル基を有する基は含まれない。

[0064] なお、官能基が重合性の基である場合には、フルオロシルセスキオキサンの単一重合体とすることができるし、他の一般的な単量体(例えば、付加重合性単量体)との共重合体とすることもできる。異なる重合性の基を有するフルオロシルセスキオキサン同士の共重合体としてもよい。このとき、重合の方法は公知の方法のいずれであっても採用できる。このように、本願の積層体に用いるフルオロシルセスキオキサンは、フルオロシルセスキオキサン重合体であってもよい。

[0065] [フルオロシルセスキオキサン重合体]

すなわち、上記式(11)のフルオロシルセスキオキサンは、Zとして付加重合性官能基を有してもよい。または、Zとしてアルキレンを介して付加重合性官能基を有してもよい。付加重合性官能基の例としては、末端オレフィン型または内部オレフィン型のラジカル重合性官能基を有する基；ビニル

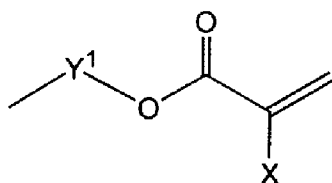
エーテル、プロペニルエーテルなどのカチオン重合性官能基を有する基；およびビニルカルボキシル、シアノアクリロイルなどのアニオン重合性官能基を有する基が含まれるが、好ましくはラジカル重合性官能基が挙げられる。

[0066] 上記のラジカル重合性官能基には、ラジカル重合する基であれば特に制限はなく、例えばメタクリロイル、アクリロイル、アリル、スチリル、 $\alpha$ -メチルスチリル、ビニル、ビニルエーテル、ビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルアミド、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、N-置換マレイミドなどが含まれ、中でも（メタ）アクリルまたはスチリルを含む基が好ましい。ここに（メタ）アクリルとは、アクリルおよびメタクリルの総称であり、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。以下、同様とする。

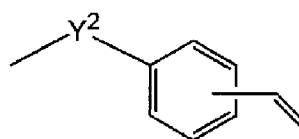
[0067] 上記の（メタ）アクリルを有するラジカル重合性官能基の例には、以下の式（I I I）に示される基が含まれる。式（I I I）において $Y^1$ は、炭素数2～10のアルキレンを示し、好ましくは炭素数2～6のアルキレンを示し、さらに好ましくはプロピレンを示す。またXは、水素または炭素数1～3のアルキルを示し、好ましくは水素またはメチルを示す。

[0068] また、上記のスチリルを有するラジカル重合性官能基の例には、以下の式（I V）に示される基が含まれる。式（I V）において $Y^2$ は、単結合または炭素数1～10のアルキレンを示し、好ましくは単結合または炭素数1～6のアルキレンを示し、より好ましくは単結合またはエチレンを示す。またビニルは、ベンゼン環のいずれかの炭素に結合しており、好ましくは $Y^2$ に対してパラ位の炭素に結合している。

[0069] [化3]



( I I I )



( I V )

[0070] [付加重合性単量体]

付加重合性単量体には、架橋性官能基を有するものと架橋性官能基を有さないものがある。前記の架橋性官能基を有する付加重合性単量体は、1つまたは2つ以上の付加重合性二重結合を有する化合物であればよく、例えば、ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物のいずれでもよく、さらに具体的には、(メタ)アクリル酸化合物またはスチレン化合物などが例示される。

[0071] 上記の(メタ)アクリル酸化合物の例には、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステルその他、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリルなどが含まれる。

[0072] 前記の付加重合性単量体の(メタ)アクリル酸化合物の例として架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートがある。かかる架橋性官能基の例には、グリシジルおよびエポキシシクロヘキシルなどのエポキシ、オキセタニル、イソシアナト、酸無水物、カルボキシル、ならびにヒドロキシルなどが含まれるが、好ましくはグリシジルなどのエポキシやオキセタニルである。上記の架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートの具体例には、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ含有(メタ)アクリレート；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどの脂環式エポキシ含有(メタ)アクリレート；3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキセタンなどのオキセタニル含有(メタ)アクリレート；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート； $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン；(メタ)アクリレート-2-アミノエチル、2-(2-ブロモプロピオニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート；1-(メタ)アクリロキシ-2-フェニル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、1

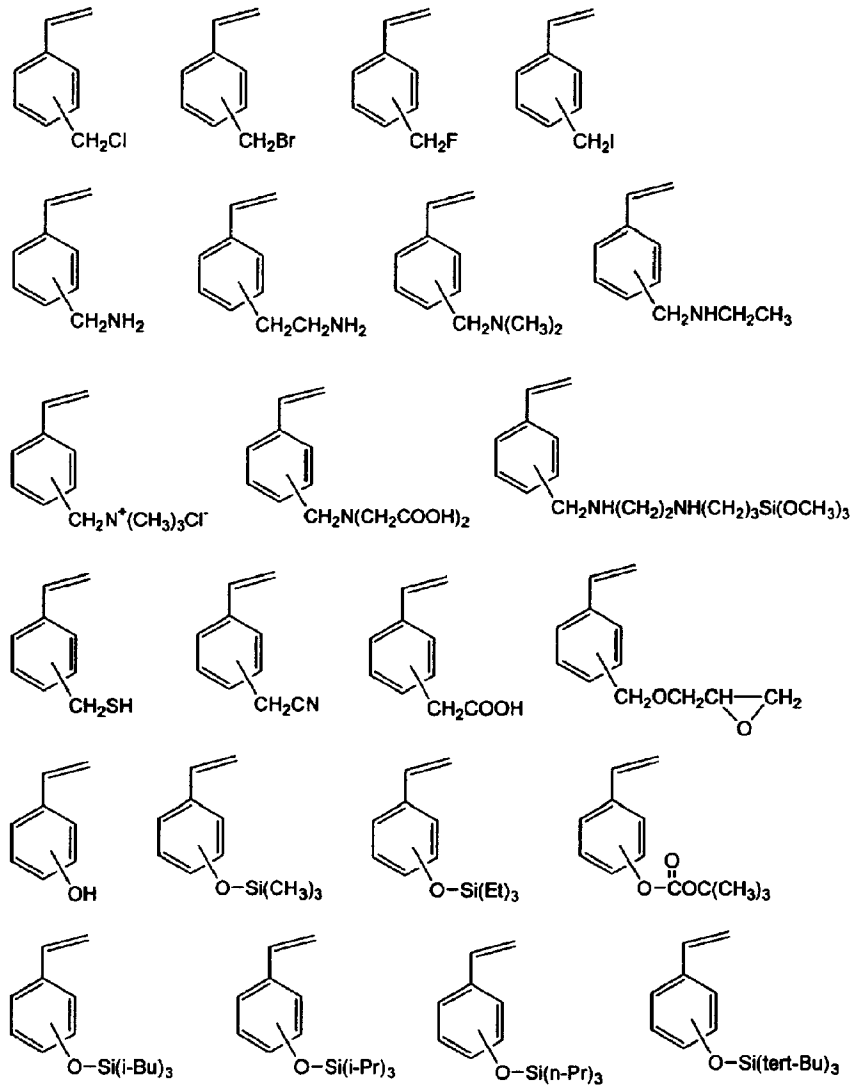
， 2， 2， 6， 6－ペンタメチル－4－ピペリジル（メタ）アクリレート、  
2， 2， 6， 6－ペンタメチル－4－ピペリジル（メタ）アクリレート；な  
どが含まれる。

[0073] 上記の1つの付加重合性二重結合を有するスチレン化合物の例には、架橋  
性官能基を有するスチレン化合物がある。かかる架橋性官能基の具体例には  
、グリシジルなどのエポキシ、オキセタニル、ハロ、アミノ、イソシアナト  
、酸無水物、カルボキシル、ヒドロキシル、チオール、シロキシなどが含ま  
れる。

架橋性官能基を有するスチレン化合物の例には、*o*－アミノスチレン、*p*  
－スチレンクロロスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、ビニルフ  
ェニルメチルジチオカルバメート、2－（2－ブロモプロピオニルオキシ）  
スチレン、2－（2－ブロモイソブチリルオキシ）スチレン、1－（2－（  
（4－ビニルフェニル）メトキシ）－1－フェニルエトキシ）－2， 2， 6  
， 6－テトラメチルピペリジンや、下記式に示される化合物が含まれる。

[0074]

[化4]



[0075] 前記の付加重合性単量体に加え、硬化性樹脂との相溶性、レベリング性、共重合体中の架橋性官能基量などをコントロールするため、必要に応じて前記付加重合性単量体以外の付加重合性単量体も併用することができる。

[0076] 架橋性官能基を有さない付加重合性単量体としては、1つの付加重合性二重結合を有し、架橋性官能基を有さない（メタ）アクリル酸化合物および1つの付加重合性二重結合を有し、架橋性官能基を有さないスチレン化合物が挙げられる。かかる（メタ）アクリル酸化合物の具体例には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレ

ート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレートなどのアリール（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレートなどのアリールアルキル（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物；などが含まれる。

[0077] 上記の1つの付加重合性二重結合を有し、架橋性官能基を有さない（メタ）アクリル酸化合物の具体例には、さらに、トリフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル（メタ）アクリレート、2-パーフルオロエチルエチル（メタ）アクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、ジパーフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル（メタ）アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル（メタ）アクリレート、および2-パーフルオロヘキサデシルエチル（メタ）アクリレートなどのフルオロアルキル（メタ）アクリレートなどが含まれる。

[0078] さらに、1つの付加重合性二重結合を有し、架橋性官能基を有さない（メタ）アクリル酸化合物の例には、シルセスキオキサン骨格を有する（メタ）アクリル酸化合物がある。かかるシルセスキオキサン骨格を有する（メタ）

アクリル酸化合物の具体例には、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチル-ペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレートなどが含まれる。上記の1つの付加重合性二重結合を有し、架橋性官能基を有さないスチレン化合物の具体例には、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロルスチレン；などが含まれ

る。

[0079] 上記の1つの付加重合性二重結合を有し、架橋性官能基を有さないスチレン化合物の例としては、さらに、シルセスキオキサンを含むスチレン化合物が含まれる。かかるシルセスキオキサンを含むスチレン誘導例には、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、および1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサンなどの、4-ビニルフェニル基を有するオクタシロキサン (T8型シルセスキオキサン) ; および、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン-1

ーイルオキシ)ジメチルシリル)エチルスチレン、3-( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>, 1<sup>5,15</sup>, 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ)ジメチルシリル)エチルスチレン、3-( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>, 1<sup>5,15</sup>, 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ)ジメチルシリル)エチルスチレン、3-( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>, 1<sup>5,15</sup>, 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ)ジメチルシリル)エチルスチレン、および3-( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>, 1<sup>5,15</sup>, 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ)ジメチルシリル)エチルスチレンなどの、4-ビニルフェニルエチル基を有するオクタシロキサン (T8型シルセスキオキサン) ; などが含まれる。

[0080] さらに、前記付加重合性単量体以外の付加重合性単量体として、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、シロキサン、およびアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどから誘導された主鎖を有し、一つの重合性二重結合を有するマクロ単量体も例示される。

[0081] 付加重合性単量体の例には、二つの付加重合性二重結合を有する化合物も含まれる。二つの付加重合性二重結合を有する化合物の例には、1, 3-ブタンジオール=ジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオール=ジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオール=ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール=ジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール=ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール=ジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール=ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコール=ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステル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=ジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラブ

ロモビスフェノールA、ビス〔(メタ)アクロキシポリエトキシ〕ビスフェノールA、1,3-ビス(ヒドロキシエチル)5,5-ジメチルヒダントイン、3-メチルペンタンジオール=ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール化合物のジ(メタ)アクリレートおよびビス〔(メタ)アクリロイルオキシプロピル〕テトラメチルジシロキサン等のジ(メタ)アクリレート系単量体、ジビニルベンゼンが含まれる。

さらに、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、シロキサン、およびアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどから誘導された主鎖を有し、二つの重合性二重結合を有するマクロ単量体も例示される。

[0082] 付加重合性単量体の例には、付加重合性二重結合を三つ以上有する化合物も含まれる。付加重合性二重結合を三つ以上有する化合物の例には、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、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=モノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチルイソシアネート)=トリ(メタ)アクリレート、トリス(ジエチレングリコール)トリメレート=トリ(メタ)アクリレート、3,7,14-トリス〔((メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ〕-1,3,5,7,9,11,14-ヘプタエチルトリシクロ〔7.3.3.1<sup>5,11</sup>〕ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス〔((メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ〕-1,3,5,7,9,11,14-ヘプタイソブチルトリシクロ〔7.3.3.1<sup>5,11</sup>〕ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス〔((メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ〕-1,3,5,7,9,11,14-ヘプタイソオクチルトリシクロ〔7.3.3.1<sup>5,11</sup>〕ヘプタシロキサン、3,7,14-トリス〔((メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ〕-1,3,5,7,9,11,14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ〔7.3.3.1<sup>5,11</sup>〕ヘプタシロキサン、3,7,14-トリ

リス [ ( ( (メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ) ] - 1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタフェニルトリシクロ [7. 3. 3. 1<sup>5,11</sup>] ヘプタシロキサン、オクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサンおよびオクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル) オクタシルセスキオキサンが含まれる。

さらに、スチレン、(メタ) アクリル酸エステル、シロキサン、およびアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどから誘導された主鎖を有し、重合性二重結合を三つ以上有するマクロ単量体も例示される。

[0083] 付加重合性単量体は、好ましくは(メタ) アクリル酸化合物であり、より好ましくは(メタ) アクリル酸エステルであり、さらに好ましくは(メタ) アクリル酸の、低級アルキル(例えば炭素数1~3) エステルや、架橋性官能基を有するエステルなどである。

[0084] 重合体は、フルオロシルセスキオキサンの付加重合体または、他の付加重合性単量体との付加共重合体であり、共重合体である場合は、ブロック共重合などの定序性共重合体であっても、ランダム共重合体であってもよいが、好ましくはランダム共重合体である。また、重合体は架橋構造を有していてもよく、グラフト共重合体であってもよい。

## 実施例

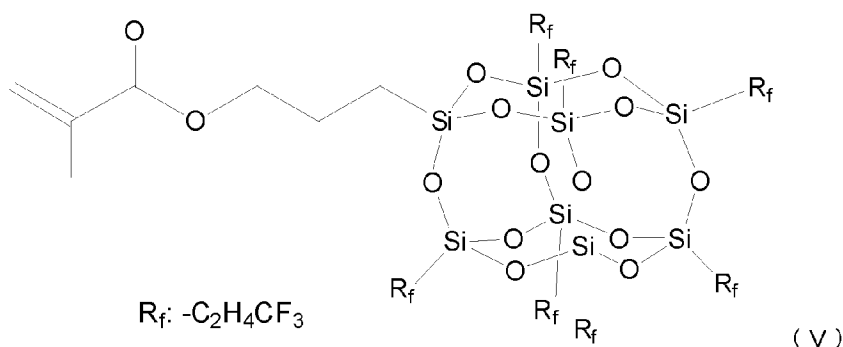
[0085] [製造例1: 重合体A-1の合成]

窒素シールされたリフラックスコンデンサー、温度計、攪拌羽根およびセプタムが装着された四ツ口フラスコ(300ml)に、化合物(A)(11.25g)、メチルメタクリレート(33.75g)および2-ブタノン(MEK、104.41g)を導入した。その後、オイルバスにて加温し、15分間還流させた後、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)/MEK溶液(10重量%、5.8683g)を投入し、重合を開始させた。5時間反応を行った後、AIBN/MEK溶液(10重量%、5.8683g)

をさらに添加し、3時間熟成させた。ガスクロマトグラフィーにより、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体A-1のMEK溶液を得た。得られた重合体A-1のモノマー組成、フッ素濃度、重量平均分子量：M<sub>w</sub>、多分散指数：M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は表1に示す通りであった。重量平均分子量、多分散指数はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、型番：アライアンス2695、ウォーターズ社製、カラム：Shodex GPC KF-804L × 2本（直列）、ガードカラム：KF-G）を用いて測定した。

[0086] 化合物（A）は、下記式（V）に示される分子構造を有する。

[化5]



[0087] [製造例1：コーティング膜の作製および評価]

4-メチル-2-ペンタノン（MIBK、9g）と重合体A-1のMEK溶液（1g）を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液（A-1）を得た。コーティング液（A-1）を用い、ガラス基板（50×50×0.7（mm））上にスピコート（回転数：2000rpm × 15秒 → 4000rpm × 60秒）し、加熱乾燥することで、透明なコーティング膜（A-1）を得た。接触式段差計（α-STEP IQ、KLAテンコール社製）を用いて膜厚測定を行った結果、約80nmであった。

[0088] [製造例2：重合体A-2の合成]

化合物（A）（22.5g）、メチルメタクリレート（22.5g）、MEK（103.46g）、AIBN/MEK溶液（10重量%、15.3551g）に変えた以外は、製造例1と同様の操作を行った。5時間反応を行

った後、AIBN/MEK溶液（10重量%、15.3551g）をさらに添加し、3時間熟成させた。ガスクロマトグラフィー（GC、型番：GC-14B、島津製作所社製）により、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体A-2のMEK溶液を得た。得られた重合体A-2のモノマー組成、フッ素濃度、重量平均分子量：M<sub>w</sub>、多分散指数：M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は表1に示す通りであった。

[0089] [製造例2：コーティング膜の作製および評価]

MIBK（9g）と重合体A-2のMEK溶液（1g）を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液（A-2）を得た。コーティング液（A-2）を用いて、製造例1と同様の操作を行い、透明なコーティング膜（A-2）を得た（膜厚：80nm）。

[0090] [製造例3：重合体A-3の合成]

化合物（A）（33.75g）、メチルメタクリレート（11.25g）、MEK（103.91g）、AIBN/MEK溶液（10重量%、10.9739g）に変えた以外は、製造例1と同様の操作を行った。5時間反応を行った後、AIBN/MEK溶液（10重量%、10.9739g）をさらに添加し、3時間熟成させた。ガスクロマトグラフィー（GC、型番：GC-14B、島津製作所社製）により、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体A-3のMEK溶液を得た。得られた重合体A-3のモノマー組成、フッ素濃度、重量平均分子量：M<sub>w</sub>、多分散指数：M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は表1に示す通りであった。

[0091] [製造例3：コーティング膜の作製および評価]

MIBK（9g）と重合体A-3のMEK溶液（1g）を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液（A-3）を得た。コーティング液（A-3）を用いて、製造例1と同様の操作を行い、透明なコーティング膜（A-3）を得た（膜厚：80nm）。

[0092] [製造例4：重合体A-4の合成]

メチルメタクリレート（45g）、MEK（104.63g）およびA I

BN/MEK溶液（10重量%、3.6719g）に変えた以外は、製造例1と同様の操作を行った。5時間反応を行った後、AIBN/MEK溶液（10重量%、3.6719g）をさらに添加し、3時間熟成させた。ガスクロマトグラフィー（GC、型番：GC-14B、島津製作所社製）により、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体A-4のMEK溶液を得た。得られた重合体A-4の重量平均分子量：Mw、多分散指数：Mw/Mnは表1に示す通りであった。

[0093] [製造例4：コーティング膜の作製および評価]

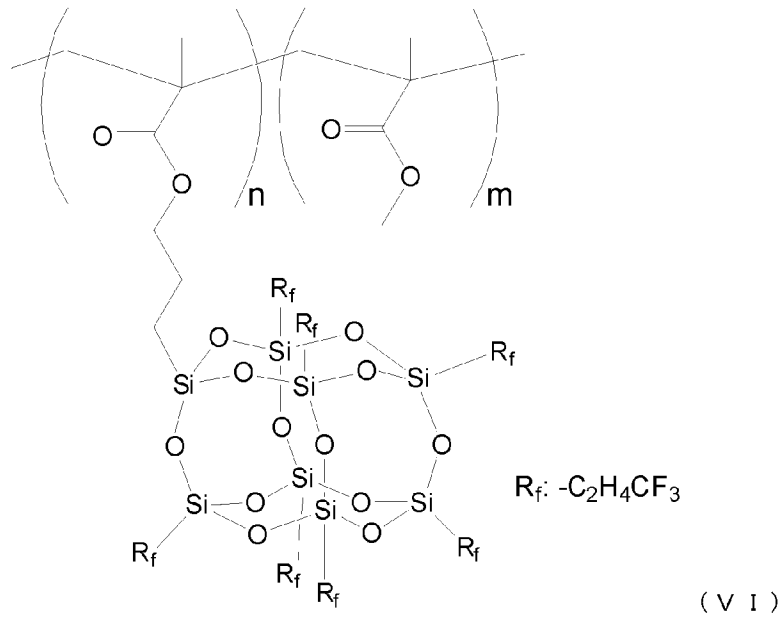
MIBK（9g）と重合体A-4のMEK溶液（1g）を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液（A-4）を得た。コーティング液（A-4）を用いて、製造例1と同様の操作を行い、透明なコーティング膜（A-4）を得た（膜厚：80nm）。

[0094] [表1]

製造例	重合体	共重合体組成(重量%)		F濃度(%)	Mw(Mw/Mn)
		化合物(A)	MMA		
1	A-1	25	75	8.2	21000(1.7)
2	A-2	50	50	16.3	17200(1.9)
3	A-3	75	25	24.5	16800(1.5)
4	A-4	0	100	0.0	27700(2.3)

[0095] 重合体A-1、A-2、A-3は、下記式(VI)に示される分子構造を有する。なお、式中のnおよびmは重量比を表す。

[化6]



[0096] [製造例5：重合体B-1の合成]

化合物(B)としてのトリフルオロエチルメタクリレート(10.83g)、メチルメタクリレート(34.17g)、MEK(104.64g)およびAIBN/MEK溶液(10重量%、3.6443g)に変えた以外は、製造例1と同様の操作を行った。5時間反応を行った後、AIBN/MEK溶液(10重量%、3.6443g)をさらに添加し、3時間熟成させた。ガスクロマトグラフィー(GC、型番：GC-14B、島津製作所社製)により、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体B-1のMEK溶液を得た。得られた重合体B-1の重量平均分子量：M<sub>w</sub>、多分散指数：M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は表2に示す通りであった。

[0097] [製造例5：コーティング膜の作製および評価]

MIBK(9g)と重合体B-1のMEK溶液(1g)を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液(B-1)を得た。コーティング液(B-1)を用いて、製造例1と同様の操作を行い、透明なコーティング膜(B-1)を得た(膜厚：80nm)。

[0098] [製造例6：重合体B-2の合成]

化合物(B)としてのトリフルオロエチルメタクリレート(21.65g)

)、メチルメタクリレート (23.35 g)、MEK (104.62 g) および AIBN/MEK 溶液 (10 重量%、3.8390 g) に変えた以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。5 時間反応を行った後、AIBN/MEK 溶液 (10 重量%、3.8390 g) をさらに添加し、3 時間熟成させた。ガスクロマトグラフィー (GC、型番: GC-14B、島津製作所社製) により、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体 B-2 の MEK 溶液を得た。得られた重合体 B-2 の重量平均分子量:  $M_w$ 、多分散指数:  $M_w/M_n$  は表 2 に示す通りであった。

[0099] [製造例 6: コーティング膜の作製および評価]

MIBK (9 g) と重合体 B-2 の MEK 溶液 (1 g) を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液 (B-2) を得た。コーティング液 (B-2) を用いて、製造例 1 と同様の操作を行い、透明なコーティング膜 (B-2) を得た (膜厚: 80 nm)。

[0100] [製造例 7: 重合体 B-3 の合成]

化合物 (B) としてのトリフルオロエチルメタクリレート (32.48 g)、メチルメタクリレート (12.52 g)、MEK (104.61 g) および AIBN/MEK 溶液 (10 重量%、3.8906 g) に変えた以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。5 時間反応を行った後、AIBN/MEK 溶液 (10 重量%、3.8906 g) をさらに添加し、3 時間熟成させた。ガスクロマトグラフィー (GC、型番: GC-14B、島津製作所社製) により、モノマー転化率が飽和に達したところを反応終点とし、目的とする重合体 B-3 の MEK 溶液を得た。得られた重合体 B-3 の重量平均分子量:  $M_w$ 、多分散指数:  $M_w/M_n$  は表 2 に示す通りであった。

[0101] [製造例 7: コーティング膜の作製および評価]

MIBK (9 g) と重合体 B-3 の MEK 溶液 (1 g) を攪拌・混合し、無色透明なコーティング液 (B-3) を得た。コーティング液 (B-3) を用いて、製造例 1 と同様の操作を行い、透明なコーティング膜 (B-3) を得た (膜厚: 80 nm)。

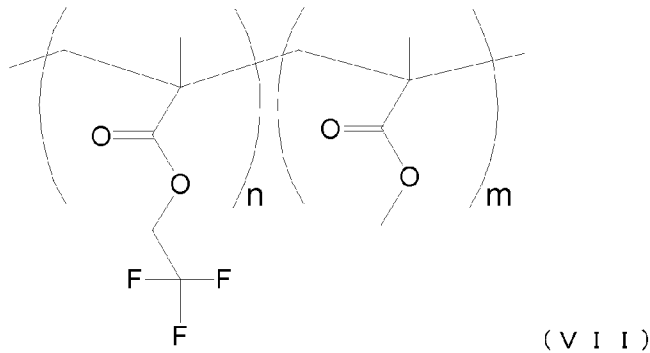
[0102] [表2]

製造例	重合体	共重合体組成(重量%)		F濃度(%)	Mw(Mw/Mn)
		化合物(B)	MMA		
5	B-1	24	76	8.2	29700(2.5)
6	B-2	48	52	16.3	26700(2.5)
7	B-3	72	28	24.5	26000(2.3)

[0103] 重合体 B-1、B-2、B-3 は、下記式 (V I I) に示される分子構造を有する。

なお、式中の n および m は重量比を表す。

[化7]



[0104] [製造例 8 : コーティング剤の調製]

フルオレン系アクリレート (商品名 : オグソール EA-0200、大阪ガスケミカル製、61g)、トルエン (15.26g)、MEK (63g) および 2-プロパノール (IPA、9g) を遮光されたプラスチックボトルに導入し、攪拌・混合させた。透明な溶液になったのを確認した後、光重合開始剤 (商品名 : イルガキュア 184、BASF 社製、1.75g) を追加し、さらに攪拌・混合させたものをコーティング剤 (C) とした。

[製造例 8 : コーティング膜の作製および評価]

前記コーティング剤 (C) を用いて、製造例 1 と同様の操作を行い透明なコーティング膜 (C-1) を得た (膜厚 : 約 3 μm)。

[0105] [評価]

[屈折率]

製造例 1 ~ 8 のコーティング膜 (A-1 ~ 4、B-1 ~ 3 および C-1)

について、分光エリプソメータ（J. A. Woollam社製）にて屈折率を測定した。589nmにおける屈折率の測定結果を表3に示す。表3の結果より、コーティング膜（C-1）は、コーティング膜（A-1～4およびB-1～3）に比べて高い屈折率をもつことがわかる。

[表面自由エネルギー]

製造例1～8のコーティング膜（A-1～4、B-1～3およびC-1）上で、水とジヨードメタンの接触角を測定し、表面自由エネルギーを算出した。その結果を表3に示す。表3の結果より、コーティング膜（C-1）は、コーティング膜（A-1～3およびB-1～3）に比べて表面自由エネルギーが高いことがわかる。すなわち、コーティング膜（C-1）は、コーティング膜（A-1～3およびB-1～3）に比べて疎水性が低い。

[0106] [表3]

製造例	コーティング膜	屈折率	表面自由エネルギー(mN/m)
1	A-1	1.473	27.8
2	A-2	1.454	26.6
3	A-3	1.414	26.6
4	A-4	1.491	44.6
5	B-1	1.473	36.6
6	B-2	1.454	30.8
7	B-3	1.423	27.6
8	C-1	1.636	42.3

[0107] [実施例1：コーティング剤の調整]

[製造例8：コーティング剤の調製]により、コーティング剤（C）を得た。

[実施例1：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（C）を用い、ポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：コスモシャインA2401、東洋紡製100 $\mu$ m）にコーティングロッドNo. 10（R. D. S. Webster社製）によりウエット膜を形成させ、80 $^{\circ}$ C $\times$ 3分の条件で乾燥に付した。その後、高圧水銀灯を備えたコンベアー式紫外線照射装置を用いて（積算光量：400mJ/cm<sup>2</sup>）光

硬化させ、透明なコーティング膜（D）（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）を得た。

得られたコーティング膜（D）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表4に示す通りであった。

なお反射率の測定は紫外／可視分光光度計（型番：UV-2450、島津製作所社製）、ヘイズおよび全光線透過率はヘイズメーター（型番：HDN5000、日本電飾工業社製）を用いて測定した。

[0108] [実施例2：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体A-2の濃度が0.1重量%となるように、コーティング剤（C）（19.98g）と重合体A-2のMEK溶液（0.02g）をプラスチックボトルに導入し、攪拌・混合させたものをコーティング剤（E）とした。

[実施例2：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（E）を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜を得た（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）。得られたコーティング膜（E）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表4に示す通りであった。

[0109] [実施例3：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体A-2の濃度が0.5重量%となるように調製した以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、コーティング剤（F）を得た。

[実施例3：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（F）を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜を得た（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）。得られたコーティング膜（F）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表4に示す通りであった。

[0110] [実施例4：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体A-2の濃度が2重量%となるように調製した以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、コーテ

ィング剤（G）を得た。

[実施例4：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（G）を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜を得た（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）。得られたコーティング膜（G）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表4に示す通りであった。

[0111] [実施例5：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体A-2の濃度が3重量%となるように調製した以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、コーティング剤（H）を得た。

[実施例5：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（H）を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜を得た（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）。得られたコーティング膜（H）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表4に示す通りであった。

[0112] [実施例6：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体A-2の濃度が5重量%となるように調製した以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、コーティング剤（I）を得た。

[実施例6：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（I）を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜を得た（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）。得られたコーティング膜（I）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表4に示す通りであった。

[0113]

[表4]

実施例	コーティング膜	組成(重量%)		反射率 (550nm,%)	T.T. (%)	ヘイズ (%)
		重合体 A-2	オグソール			
1	D	0	100	3.77	90.36	0.68
2	E	0.1	99.9	3.38	90.38	1.02
3	F	0.5	99.5	3.16	90.52	0.74
4	G	2	98	2.99	90.22	0.72
5	H	3	97	3.07	89.71	1.12
6	I	5	95	3.13	89.38	2.27

## [0114] [実施例7：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体 A-3 の濃度が 2 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (J) を得た。

## [実施例7：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (J) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (J) を得た (膜厚：約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (J) の反射率、全光線透過率 (T. T.)、ヘイズの測定結果は表 5 に示す通りであった。

## [0115] [実施例8：コーティング剤の調製]

コーティング剤の固体成分中における重合体 A-4 の濃度が 2 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (K) を得た。

## [実施例8：コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (K) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (K) を得た (膜厚：約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (K) の反射率、全光線透過率 (T. T.)、ヘイズの測定結果は表 5 に示す通りであった。

## [0116] [表5]

実施例	コーティング膜	重合体	組成(重量%)		反射率 (550nm,%)	T.T. (%)	ヘイズ (%)
			重合体	オグソール			
7	J	A-3	2	98	2.45	90.20	1.59
8	K	A-4	2	98	3.28	90.41	0.52

## [0117] [比較例 1 : コーティング剤の調製]

コーティング剤の固形分中における重合体 B-2 の濃度が 0.1 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (L) を得た。

## [比較例 1 : コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (L) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (L) を得た (膜厚 : 約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (L) の反射率、全光線透過率 (T. T.)、ヘイズの測定結果は表 6 に示す通りであった。

## [0118] [比較例 2 : コーティング剤の調製]

コーティング剤の固形分中における重合体 B-2 の濃度が 0.5 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (M) を得た。

## [比較例 2 : コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (M) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (M) を得た (膜厚 : 約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (M) の反射率、全光線透過率 (T. T.)、ヘイズの測定結果は表 6 に示す通りであった。

## [0119] [比較例 3 : コーティング剤の調製]

コーティング剤の固形分中における重合体 B-2 の濃度が 2 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (N) を得た。

## [比較例 3 : コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (N) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (N) を得た (膜厚 : 約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (N) の反射率、全光線透過率 (T. T.)、ヘイズの測定結果は表 6 に示す通りであった。

## [0120] [比較例 4 : コーティング剤の調製]

コーティング剤の固形分中における重合体 B-2 の濃度が 3 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (O) を得た。

[比較例 4 : コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (O) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (O) を得た (膜厚 : 約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (O) の反射率、全光線透過率 (T. T. )、ヘイズの測定結果は表 6 に示す通りであった。

[0121] [比較例 5 : コーティング剤の調製]

コーティング剤の固形分中における重合体 B-2 の濃度が 5 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (P) を得た。

[比較例 5 : コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤 (P) を用い、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜 (P) を得た (膜厚 : 約 4  $\mu\text{m}$ )。得られたコーティング膜 (P) の反射率、全光線透過率 (T. T. )、ヘイズの測定結果は表 6 に示す通りであった。

[0122] [表6]

比較例	コーティング膜	組成 (重量%)		反射率 (550nm,%)	T.T. (%)	ヘイズ (%)
		重合体 B-2	オグソール			
1	L	0.1	99.9	3.42	90.62	0.78
2	M	0.5	99.5	3.38	90.38	0.65
3	N	2	98	3.17	90.01	0.66
4	O	3	97	3.19	89.80	1.02
5	P	5	95	3.37	89.40	2.27

[0123] [比較例 6 : コーティング剤の調製]

コーティング剤の固形分中における重合体 B-3 の濃度が 2 重量%となるように調製した以外は、実施例 2 と同様の操作を行うことにより、コーティング剤 (Q) を得た。

[比較例 6 : コーティング膜の作製および評価]

コーティング剤（Q）を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、透明なコーティング膜（Q）を得た（膜厚：約4  $\mu\text{m}$ ）。得られたコーティング膜（Q）の反射率、全光線透過率（T. T.）、ヘイズの測定結果は表7に示す通りであった。

[0124] [表7]

比較例	コーティング膜	重合体	組成(重量%)		反射率 (550nm,%)	T.T. (%)	ヘイズ (%)
			重合体	オグソール			
6	Q	B-3	2	98	3.04	90.02	2.77

[0125] コーティング膜（D～I）の反射率と、含有する重合体A-2の濃度との関係を図7に示した。なおここでは、比較例として、コーティング膜（L～P）の反射率と、重合体A-2と同じフッ素濃度を有する重合体B-2の濃度との関係についてもプロットした。重合体A-2のいずれの濃度においても、比較例のそれとくらべ明らかに反射率が低下していることがわかる。

[0126] さらに含有する重合体の屈折率（A-4、A-2、A-3/A-4、B-2、B-3）とコーティング膜（K、G、J/K、N、Q、）の反射率との関係を図8に示した。本発明で得られた重合体は、比較例と同じ屈折率を有する重合体（表3参照）であるにもかかわらず、いずれも低い反射率を示していることがわかる。なお、A-4（グラフの重なり）は、MMA（100重量%）の重合体であり化合物（A）および化合物（B）を含まない。

[0127] [実施例9]

前記コーティング剤（G）を用い、ガラス基板（50×50×0.7（mm））上にスピコート（回転数：2000rpm×15秒→4000rpm×60秒）し、80℃×3分の条件で乾燥に付した。その後、高圧水銀灯を備えたコンペアー式紫外線照射装置を用いて（積算光量：400mJ/cm<sup>2</sup>）光硬化させ、透明なコーティング膜（G）を得た。接触式段差計（ $\alpha$ -STEP IQ、KLAテンコール社製）を用いて膜厚測定を行った結果、約3  $\mu\text{m}$ であった。コーティング膜（G）において、最表面から膜内部に対する屈折率の分布状態を分光エリプソメータ（J. A. Woollam

社製)を用いて解析した。

その結果を図9に示す。最表面から20nmの領域において屈折率が1.539~1.546の屈折率勾配を有する層が存在し、さらに深い領域(20nm~基材界面)において屈折率が1.634の層が存在していることがわかる。

[0128] [実施例10]

コーティング膜(G)において、X線光電子分光法(Quantera SXM アルバックファイ社製)による表面分析を行った。表面からAryoによるエッチングを行い、深さ方向における珪素(Si)とフッ素(F)の濃度を検出した。その結果を図10に示す。図10の結果より、表面にSiとFが高濃度にて存在していることがわかる。FとSiは低屈折率材料に起因する成分であることから、表面に低屈折率材料が偏在していることがわかる。

[0129] 本発明の説明に関連して(特に以下の請求項に関連して)用いられる名詞および同様な指示語の使用は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、単数および複数の両方に及ぶものと解釈される。語句「備える」、「有する」、「含む」および「包含する」は、特に断りのない限り、オープンエンドターム(すなわち「~を含むが限定しない」という意味)として解釈される。本明細書中の数値範囲の具陳は、本明細書中で特に指摘しない限り、単にその範囲内に該当する各値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことだけを意図しており、各値は、本明細書中で個々に列挙されたかのように、明細書に組み込まれる。本明細書中で説明されるすべての方法は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、あらゆる適切な順番で行うことができる。本明細書中で使用するあらゆる例または例示的な言い回し(例えば「など」)は、特に主張しない限り、単に本発明をよりよく説明することだけを意図し、本発明の範囲に対する制限を設けるものではない。明細書中のいかなる言い回しも、本発明の実施に不可欠である、請求項に記載されていない要素を示すもの

とは解釈されないものとする。

[0130] 本明細書中では、本発明を実施するため本発明者が知っている最良の形態を含め、本発明の好ましい実施の形態について説明している。当業者にとっては、上記説明を読んだ上で、これらの好ましい実施の形態の変形が明らかとなろう。本発明者は、熟練者が適宜このような変形を適用することを期待しており、本明細書中で具体的に説明される以外の方法で本発明が実施されることを予定している。従って本発明は、準拠法で許されているように、本明細書に添付された請求項に記載の内容の修正および均等物をすべて含む。さらに、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、すべての変形における上記要素のいずれの組合せも本発明に包含される。

### 符号の説明

- [0131] 1、1'、2、3 積層体、積層フィルム
- 4 画像表示装置
- 10 基材
- 11 屈折層
- 12 ハードコート層
- 13 印刷層
- 14 窓枠
- 15 画像パネル
- s1 表面
- s2 裏面
- ss フルオロシルセスキオキサン、フルオロシルセスキオキサン重合体
- p1 樹脂、硬化性樹脂

## 請求の範囲

- [請求項1] 透明な基材と；  
前記基材上側に、入射する光を屈折させる屈折層を備え；  
前記屈折層は、少なくとも、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体からなる群から選ばれる1種以上のフッ素化合物と、前記フッ素化合物よりも高い屈折率を有する樹脂とで構成され、  
前記屈折層内の前記フッ素化合物の濃度は、前記基材側とその反対側では前記反対側が高く、  
前記屈折層は、層内に低屈折率と高屈折率の傾斜構造層を形成する、  
積層体。
- [請求項2] 前記屈折層は、疎水性雰囲気下で、前記フッ素化合物と前記樹脂とを含む塗布液を前記基材上側に塗布し、得られた塗膜を硬化させることにより形成され、  
前記フッ素化合物は、前記樹脂より疎水性が高い、  
請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記フッ素化合物は、かご型構造を有する、  
請求項1または請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記フッ素化合物において、前記フルオロシルセスキオキサン重合体は、1つの付加重合性官能基を有するフルオロシルセスキオキサンの付加重合体であるか、  
または、1つの付加重合性官能基を有するフルオロシルセスキオキサンと、付加重合性単量体との付加共重合体である、  
請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記基材と前記屈折層との間にハードコート層と；、  
前記基材の下に30～50 mN/mの範囲の表面自由エネルギーを有する印刷層を備える；

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項6]

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の積層体と；

前記基材の前記屈折層を備える側を上側とする前記積層体の下側に  
画像パネルを備える；

画像表示装置。

[請求項7]

少なくとも、フルオロシルセスキオキサンおよびフルオロシルセスキオキサン重合体とからなる群から選ばれる 1 種以上のフッ素化合物と、樹脂とを含む塗布液を準備する工程と；

前記塗布液を疎水性雰囲気下で透明な基材上側に塗布する工程と；

得られた塗膜を疎水性雰囲気下で硬化させる工程を備え；

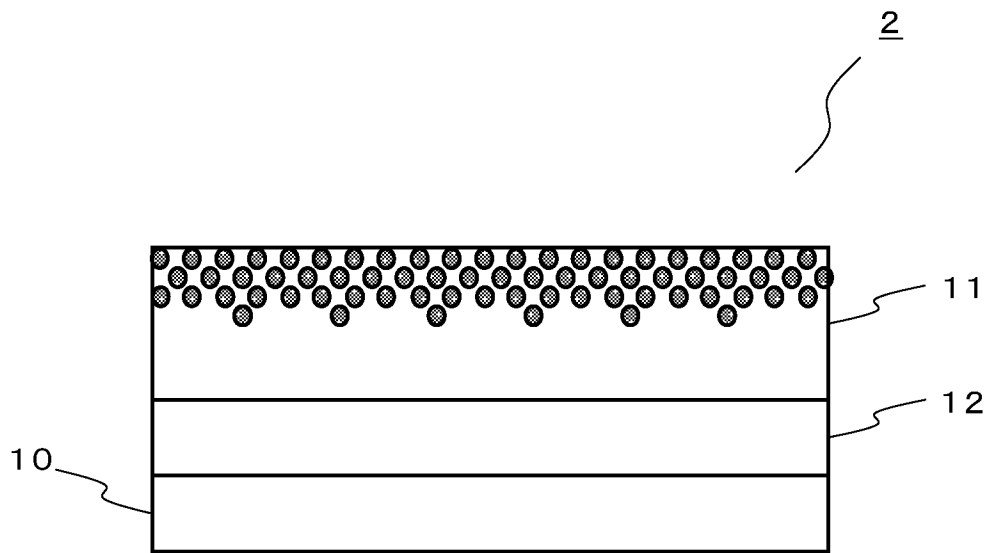
前記樹脂は、前記フッ素化合物よりも高い屈折率を有し、

前記フッ素化合物は、前記樹脂より高い疎水性を有する、

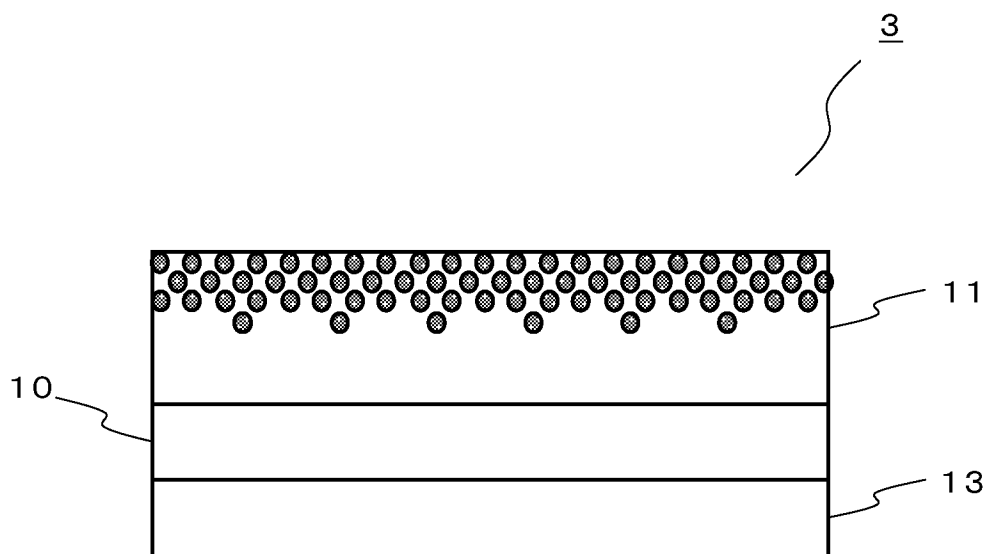
積層体の製造方法。



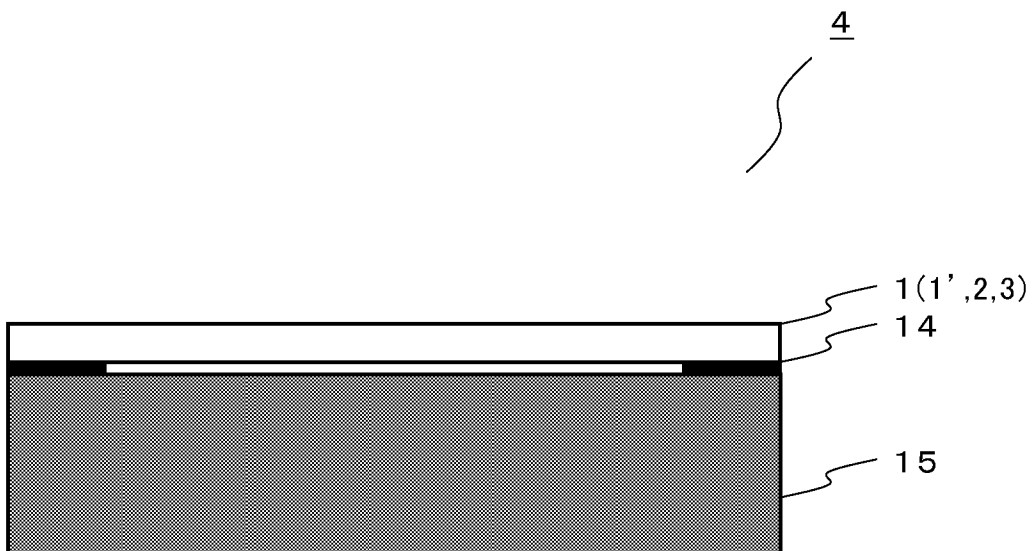
[図3]



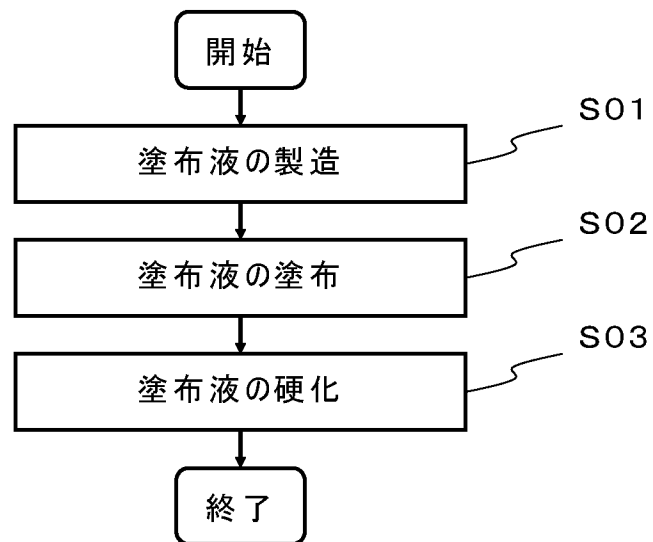
[図4]



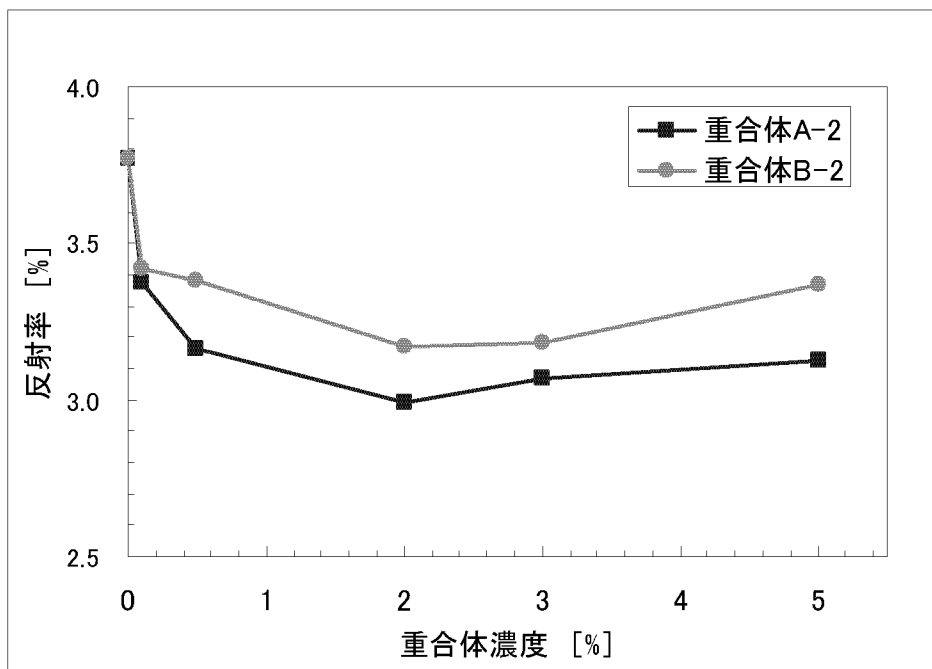
[図5]



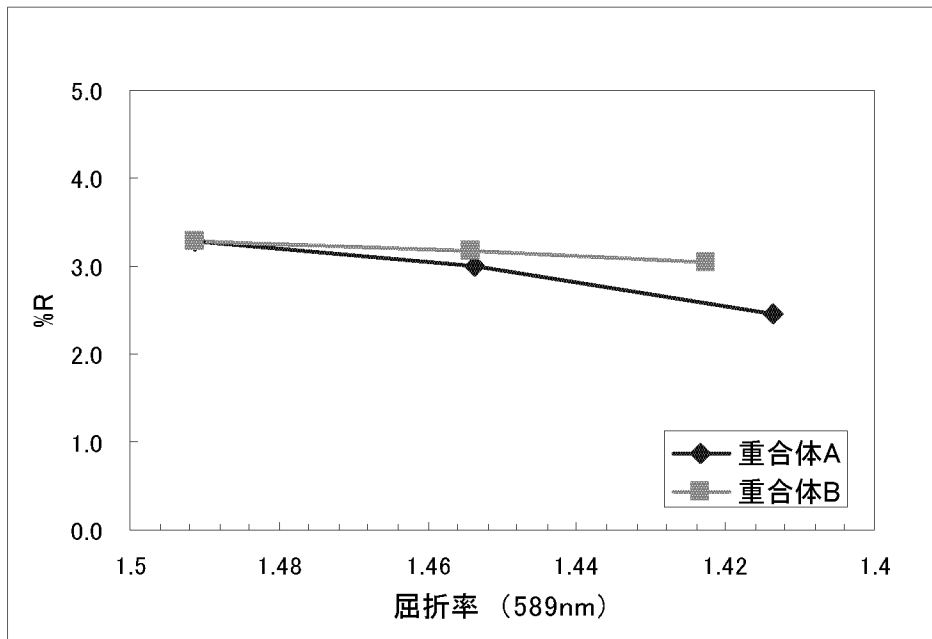
[図6]



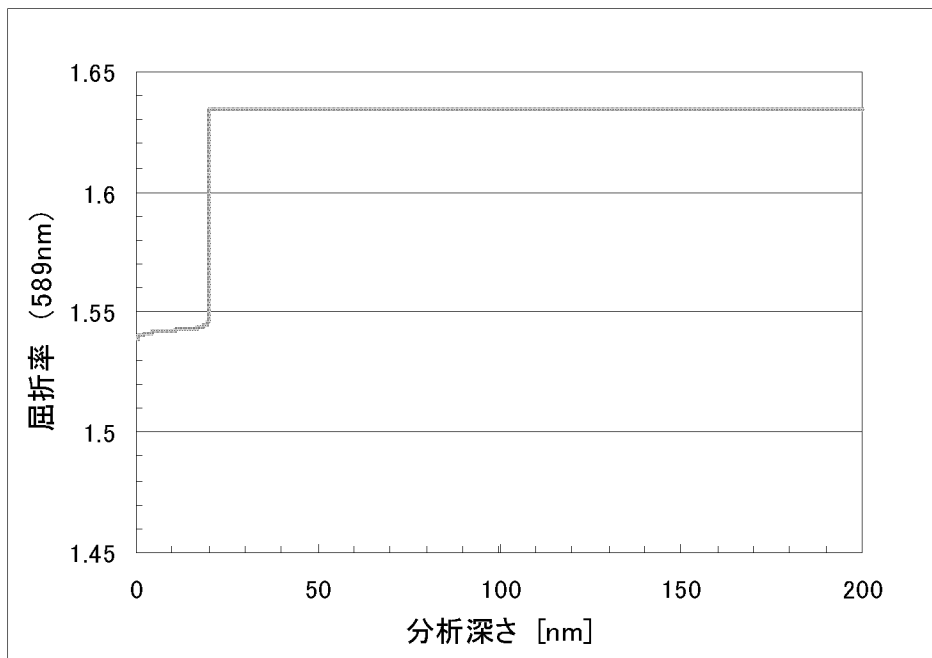
[図7]



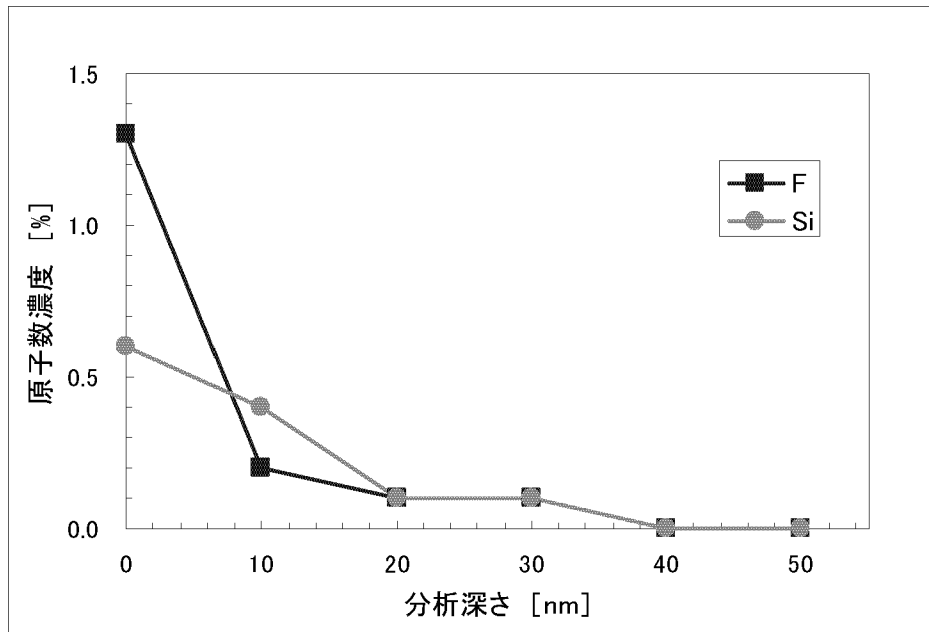
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073515

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

B32B27/30, B32B7/02, C08F20/26, C08J7/04, C08L33/14, C08L101/12, G02B1/10, G02B1/11

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y	JP 2009-197071 A (Chisso Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), 0005 to 0007. 0070 to 0086; examples (Family: none)	1-4, 6-7 5
X Y	JP 2009-197070 A (Chisso Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), 0007. 0050 to 0060; examples (Family: none)	1-4, 6-7 5
Y	WO 2002/077116 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), page 27 & EP 1389634 A1	5

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

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 January, 2012 (12.01.12)Date of mailing of the international search report  
24 January, 2012 (24.01.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-211101 A (Kyodo Printing Co., Ltd.), 31 July 2002 (31.07.2002), 0005 to 0007. 0070 to 0086; examples (Family: none)	5
A	JP 2005-15310 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 January 2005 (20.01.2005), entire text (Family: none)	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/073515

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*B32B27/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i,  
C08J7/04(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i,  
G02B1/10(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照		
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 (IPC)) Int.Cl. B32B27/30, B32B7/02, C08F20/26, C08J7/04, C08L33/14, C08L101/12, G02B1/10, G02B1/11		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 請求項の番号
X Y	J P 2 0 0 9 - 1 9 7 0 7 1 A (チッソ株式会社) 2 0 0 9 . 0 9 . 0 3 0 0 0 5 - 0 0 0 7 . 0 0 7 0 - 0 0 8 6 , 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
X Y	J P 2 0 0 9 - 1 9 7 0 7 0 A (チッソ株式会社) 2 0 0 9 . 0 9 . 0 3 0 0 0 7 . 0 0 5 0 - 0 0 6 0 , 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-7 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 1 2 . 0 1 . 2 0 1 2	国際調査報告の発送日 2 4 . 0 1 . 2 0 1 2	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S   9 8 4 3

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 請求項の番号
Y	WO 2002/077116 A (ダイキン工業株式会社) 2002.10.03 27頁 & EP 1389634 A1	5
Y	JP 2002-211101 A (共同印刷株式会社) 2002.07.31 0005-0007.0070-0086, 実施例 (ファミリーなし)	5
A	JP 2005-15310 A (三菱化学株式会社) 2005.01.20 全文 (ファミリーなし)	1-7

## 発明の属する分野の分類

B32B27/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i,  
C08L33/14(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i