（此處由本局於收文時黏貼條碼）

公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：94108478

※申請日期：94年03月18日　　※IPC分類：B05D 5/06, G02B 1/11

一、發明名稱：

(中) 液狀硬化性樹脂組成物及使用其之層合體的製造方法

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) ＪＳＲ股份有限公司
(英) JSR CORPORATION
代表人：(中) 1.吉田淑則
(英) 1.YOSHIDA, YOSHINORI
地　址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號
(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0045 Japan
國籍：(中英) 日本　　JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

1.姓　名：(中) 下村宏臣
(英) SHIMOMURA, HIROOMI
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2.姓　名：(中) 土居本光伸
(英) DOIMOTO, MITSUNOBU
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3.姓　名：(中) 鈴木康伸
(英) SUZUKI, YASUNOBU
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓　名：(中) 山村哲也
(英) YAMAMURA, TETSUYA
國　籍：(中) 日本

（英）JAPAN

5.姓　名：（中）江利山祐一
（英）ERIYAMA, YUICHI
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

6.姓　名：（中）田邊隆喜
（英）TANABE, TAKAYOSHI
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

7.姓　名：（中）高瀨英明
（英）TAKASE, HIDEAKI
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

四、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　；2004/03/18；2004-077447 ☑有主張優先權
2.日本　；2004/11/15；2004-331086 ☑有主張優先權
3.日本　；2004/11/15；2004-331087 ☑有主張優先權

（英）JAPAN

5.姓　名：（中）江利山祐一
（英）ERIYAMA, YUICHI
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

6.姓　名：（中）田邊隆喜
（英）TANABE, TAKAYOSHI
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

7.姓　名：（中）高瀨英明
（英）TAKASE, HIDEAKI
國　籍：（中）日本
（英）JAPAN

四、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　；2004/03/18；2004-077447 ☑有主張優先權
2.日本　；2004/11/15；2004-331086 ☑有主張優先權
3.日本　；2004/11/15；2004-331087 ☑有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關液狀硬化性樹脂組成物及使用其之層合體的製造方法，特別是有關能從 1 層塗膜形成 2 層以上的層之液狀硬化性樹脂組成物以及用其之層合體的製造方法。

【先前技術】

現在，隨著多媒體（multimedia）之發達，而在各種顯示裝置（display 裝置）方面，有了各種發展。並且，在各種顯示裝置之中，特別是以行動型爲中心而爲屋外使用者，其目認性愈來愈顯得重要，在大型顯示裝置方面，使用者愈來愈要求更能容易視認，以致此種目認性之提升即成爲技術上的課題。

在來，爲提升顯示裝置之目認性的手段之一，在實施將由低析射率材料所構成的反射防止膜被覆於顯示裝置之基板上的作法，而形成反射防止膜的方法而言，例如，周知有依沈積法形成含氟化合物之薄膜的方法。然而，近年來，有對液晶顯示裝置爲中心，而以低成本，在大型顯示裝置上亦能形成反射防止膜的技術的開發之需求。惟如採用沈積法時，對大面積之基板則難於高效率下形成均勻的反射防止膜，且因需要真空裝置之故，難於降低成本。

鑑於此種情況，正在進行將折射率低的氟系聚合物溶解於有機溶劑中以調製液狀組成物，並將此組成物塗佈於基板表面以形成反射防止膜的方法。例如，有對基板表面

(2)

塗佈氟化烷基矽烷之提案（例如，參照專利文獻 1 及專利文獻 2）。又，有塗佈具有特定構造的氟系聚合物的方法之提案（例如，參照專利文獻 3）。

專利文獻 1：日本專利特開昭 61-40845 號公報

專利文獻 2：日本專利特開昭 6-98703 號公報

專利文獻 3：日本專利特開昭 6-115023 號公報

此等在來之反射防止膜，多半是在基材上形成有不相同的折射率之層、抗靜電層、硬質覆膜（head coat）層等層合體。在來之製造方法中，係在基材上反覆實施各層之分別塗佈的步驟者。

本發明，係鑑於如上述的狀況作爲背景所開發者，其目的在於提供一種能有效製造低折射率層與高折射率層等之任意連續的二層以上之層的液狀硬化性樹脂組成物。

本發明之其他目的在於提供一種透明性高，對基材的密合性佳，且具有優異的耐擦傷性及灰塵擦淨性的硬化膜。

本發明之其他目的在於提供一種能從塗佈組成物所得 1 層塗膜形成 2 層以上的層之層合體之製造方法以及由此所得層合體。

本發明之其他目的在於提供一種具有良好的反射防止效果的層合體之製造方法以及由此所得層合體。

本發明之其他目的在於提供一種對基材的密合性優異，且耐擦傷性高的層合體之製造方法以及由此所得層合體。

【發明內容】

爲達成上述目的，本發明人等，爲瞭解能賦予從一層塗膜具有二層以上之層構造的硬化膜的液狀硬化性樹脂組成物，以及分離爲二層以上的機構起見，專心研究之結果，發現如對具有特定構造之含氟聚合物及特定金屬氧化物粒子，從按對分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性及對金屬氧化物粒子的分散安定性，以及相對蒸發速度可分爲2種的溶劑種類分別選擇1種以上組合，並將此種液狀硬化性樹脂組成物塗佈所得的一層塗膜，即可分離爲複數層的事實，以及如選擇溶劑種類、其他條件，即不論任何種類之金屬氧化物粒子仍能分離爲複數層之事實，而完成本發明。

本發明，可提供如下述之液狀硬化性樹脂組成物等。

〔1〕.一種液狀硬化性樹脂組成物，其特徵爲：含有下述成分（A）至（F）；

（A）分子內具有羥基的含氟聚合物

（B）數平均粒子徑爲100nm以下，且折射率爲1.50以上之1種或2種以上之金屬氧化物粒子（以下，簡稱「（B）金屬氧化物粒子」）

（C）對（A）分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性高的1種或2種以上之溶劑（以下，簡稱「（C）速揮發溶劑」）

（D）對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性高，且與

（C）速揮發溶劑相溶性的 1 種或 2 種以上之溶劑（以下，簡稱「（D）遲揮發溶劑」）

（E）硬化性化合物

（F）熱引發酸產生劑

，且（C）速揮發溶劑之相對蒸發速度，係較（D）遲揮發劑之相對蒸發速度爲大。

〔2〕．如〔1〕所記載之液狀硬化性樹脂組成物，其中（C）速揮發溶劑，係對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性低的 1 種或 2 種以上之溶劑，而（D）遲揮發溶劑，係對（A）分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性低的 1 種或 2 種以上之溶劑。

〔3〕．如〔1〕或〔2〕所記載之液狀硬化性樹脂組成物，其中（B）金屬氧化物粒子，係以選自氧化鈦、氧化鋯、含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銦、氧化鋁、氧化鈰、氧化鋅、含有鋁之氧化鋅、氧化錫、含有銻之氧化鋅以及含有銦之氧化鋅、含有磷之氧化錫的 1 種或 2 種以上之金屬氧化物作爲主成分的粒子。

〔4〕．如〔3〕所記載之液狀硬化性樹脂組成物，其中（B）金屬氧化物粒子，係以氧化鈦作爲主成分的粒子。

〔5〕．如〔1〕至〔4〕中之任一項所記載之液狀硬化性樹脂組成物，其中（B）金屬氧化物粒子，係具有多層構造的金屬氧化物粒子。

〔6〕．一種硬化膜，係使〔1〕至〔5〕中之任一項所記載之液狀硬化性樹脂組成物硬化所製得，其特徵爲：具有

2層以上之多層構造。

〔7〕．如〔6〕所記載之硬化膜，其中構成該多層構造的各層，係高密度方式存在有（B）金屬氧化物粒子的層或實質上不存在有（B）金屬氧化物粒子的層，而至少一層，係高密度方式存在有（B）金屬氧化物粒子的層。

〔8〕．一種硬化膜之製造方法，其特徵爲：具有藉由〔1〕至〔5〕中之任一項所記載之液狀硬化性樹脂組成物之加熱、或放射線之照射而使硬化的步驟。

〔9〕．一種層合體之製造方法，係基材，與在其上具有多層構造的層合體之製造方法，其特徵爲：於前述其材上或基材上所形成的層之上，塗佈〔1〕至〔5〕中之任一項所記載之液狀硬化性樹脂組成物以形成塗膜，並

從此1層塗膜蒸發溶劑，以形成2層以上之層。

〔10〕．如〔9〕所記載之層合體之製造方法，其中該2層以上之層之各層，係高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層或實質上不存在有金屬氧化物粒子的層，而至少1層係高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層。

〔11〕．如〔10〕所記載之層合體之製造方法，其中該2層以上之層，係2層者。

〔12〕．如〔9〕至〔11〕中之任一項所記載之層合體之製造方法，其中再藉由加熱而使該2層以上之層硬化。

〔13〕．如〔9〕至〔12〕中之任一項所記載之層合體之製造方法，其中層合體係光學用零件。

〔14〕．如〔9〕至〔12〕中之任一項所記載之層合體之

製造方法，其中層合體係反射防止膜。

〔15〕．如〔11〕所記載之層合體之製造方法，其中該層合體，係至少高折射率層及低折射率層經從靠近基材側按此順序層合於基材上的反射防止膜，而〔11〕所記載之2層，係由

高折射率層及

低折射率層所成。

〔16〕．如〔15〕所記載之層合體之製造方法，其中低折射率層在589nm下的折射率爲1.20至1.55，而

高折射率層在589nm下的折射率爲1.50至2.20，且較低折射率層之折射率爲高。

〔17〕．如〔11〕所記載之層合體之製造方法，其中該層合體，係至少中折射率層、高折射率層以及低折射率層經從靠近基材側按此順序層合於基材上的反射防止膜，而〔11〕所記之2層，係由

高折射率層及

低折射率層所成。

〔18〕．如〔17〕所記載之層合體之製造方法，其中低折射率層在589nm下的折射率爲1.20至1.55，

中折射率層在589nm下的折射率爲1.50至1.90，而較低折射率層之折射率爲高，

高折射率層在589nm下的折射率爲1.51至2.20，而較中折射率層之折射率爲高。

〔19〕．如〔15〕至〔18〕中之任一項所記載之層合體之

製造方法，其中再於基板上形成硬質覆膜層及/或抗靜電層。

〔20〕．一種層合體，係依〔9〕至〔19〕中之任一項所記載的層合體之製造方法所製造者。

本發明之液狀硬化性樹脂組成物，由於可從一層塗膜形成具有高折射率層與低折射率層等多層構造的硬化膜之故，可簡化硬化膜之製造步驟。

本發明之液狀硬化性樹脂組成物，由於可從經塗佈組成物所得的1層塗膜形成2層以上之層之故，可簡化具有多層構造的層合體之製造步驟。

又，可藉由金屬氧化物粒子之偏在化，而提升硬化膜或層合體之耐擦傷性。

本發明之液狀硬化性樹脂組成物，可特別適合使用於反射防止膜、選擇透射膜濾光器等光學材料之形成，又，利用含氟量高之特徵，可適合使用於對需要耐氣候性的基材的塗料用材料、耐氣候性軟片用材料、塗層用材料、以及其他材料。並且，該硬化膜，係對基材的密合性優異，耐擦傷性高，能賦予良好的反射防止效果。因而，本發明之硬化膜或層合體，係作爲反射防止膜極爲有用者，故如適用於各種顯示裝置時，即可提升其目認性。

【實施方式】

〔發明之最佳實施形態〕

茲將本發明分爲液狀硬化性樹脂組成物、硬化膜以及

層合物，加以詳細說明。

1. 液狀硬化性樹脂組成物

本發明之液狀硬化性樹脂組成物，含有下述成分（A）至（F）。

（A）分子內具有羥基的含氟聚合物

（B）數平均粒子徑爲 100nm 以下，且折射率爲 1.50 以上之 1 種或 2 種以上之金屬氧化物粒子（以下，簡稱「（B）金屬氧化物粒子」）

（C）對（A）分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性高的 1 種或 2 種以上之溶劑（以下，簡稱「（C）速揮發溶劑」）

（D）對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性高，且與（C）速揮發溶劑相溶性的 1 種或 2 種以上之溶劑（以下，簡稱「（D）遲揮發溶劑」）

（E）硬化性化合物

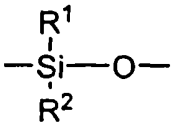
（F）熱引發酸產生劑

以下，就此等成分，分別加以說明。

（A）分子內具有羥基的含氟聚合物

含氟聚合物，係分子內具有碳-氟鍵的聚合物，其含氟量較佳爲 30 質量%以上，更佳爲從凝膠滲透色譜法所得之依聚苯乙烯換算所得數平均分子量，較佳爲 5,000 以上。在此，含氟量係依茜素配位劑（alizarin complexon）法所測定的值，數平均分子量係作爲展開溶劑而使用四氫呋喃時的值。

本發明中所用的含氟聚合物之例而言，係分子內具有羥基的含氟聚合物（以下，簡稱「含有羥基之含氟聚合物」）。較佳的含有羥基之含氟聚合物之例而言，可例舉：將源自含有羥基的單體構造單元含有 10 莫耳%至 50 莫耳%而成之主鏈中具有聚矽氧烷段（segment）者。此種含有羥基之含氟聚合物，係主鏈上具有可以下述式（1）表示的聚矽氧烷段的烯烴系聚合物，而含氟聚合物中的該聚矽氧烷段之比例，通常較佳爲 0.1 至 20 莫耳%。



(1)

式中，R^1 及 R^2 可爲相同或不相同，而表示氫原子、烷基、鹵化烷基或芳基。

又，含有羥基之含氟聚合物，較佳爲含氟量在 30 質量%以上。更佳爲 40 至 60 質量%者，再者，從凝膠滲透色譜法所得之依聚苯乙烯換算所得數平均分子量，較佳爲 5,000 以上，更佳爲 10,000 至 500,000 者。

含有羥基之含氟聚合物，可由（a）含有氟之烯烴化合物（以下，簡稱「（a）成分」），（b）含有能與該（a）成分共聚合的羥基的單體化合物（以下，簡稱「（b）成分」）以及（c）含有偶氮基之聚矽氧烷化合物（以下，簡稱「c 成分」），並且，需要時，（d）反應性乳化劑（以下，簡稱「（d）成分」、及/或（e）能與前述（a）成分共聚合的（b）成分以外之單體化合物之反應而製得

(10)

。

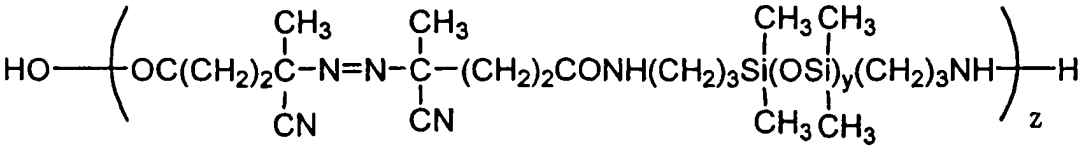
屬於（a）成分的含氟烯烴化合物而言，可例舉：具有至少1個聚合性之不飽和雙鍵、及至少1個氟原子的化合物，其具體例而言，可例舉：（1）四氟乙烯、六氟乙烯、3,3,3-三氟丙烯等氟代烯烴類；（2）全氟代（烷基乙烯醚）類或全氟代（烷氧基烷基乙烯醚）類；（3）全氟代（甲基乙烯醚）、全氟代（乙基乙烯醚）、全氟代（丙基乙烯醚）、全氟代（丁基乙烯醚）、全氟代（異丁基乙烯醚）等全氟代（烷基乙烯醚）類；（4）全氟代（丙氧基丙基乙烯醚）等全氟代（烷氧基烷基乙烯醚）類；等。此等化合物可以單獨或併用2種以上。上述者中，特佳爲六氟丙烯、全氟代（烷基乙烯醚）或全氟代（烷氧基乙烯醚），再者，較佳爲組合此等使用。

屬於（b）成分的含有羥基之單體化合物而言，可例舉：（1）2-羥基乙基乙烯醚、3-羥基丙基乙烯醚、2-羥基丙基乙烯醚、4-羥基丁基乙烯醚、3-羥基丁基乙烯醚、5-羥基戊基乙烯醚、6-羥基己基乙烯醚等含有羥基之乙烯醚類；（2）2-羥基乙基烯丙醚、4-羥基丁基烯丙醚、甘油-烯丙醚等含有羥基之烯丙醚類；（3）烯丙醇；（4）羥基乙基（甲基）丙烯酸酯；等。此等化合物，可以單獨或併用2種以上。較佳爲含有羥基之烷基乙烯醚類。

屬於（c）成分之含有偶氮基之聚矽氧烷化合物而言，係有可以-N=N-表示的容易熱解理的偶氮基之同時，具有可以前述一般式（1）表示的聚氧烷段的化合物，而例

(11)

如，可依日本專利特開平 6-93100 號公報中所記載的方法製造者。（c）成分之具體例而言，可例舉：可以下述一般式（2）表示的化合物。



(2)

式中，y=10 至 500，z=1 至 50。

上述之（a）成分、（b）成分以及（c）成分之較佳組合，係例如，（1）氟代烯烴/含有羥基之烷基乙烯醚/聚二甲基氧烷單元，（2）氟代烯烴/全氟代（烷基乙烯醚）/含有羥基之烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元，（3）氟代烯烴/全氟代（烷氧烷基乙烯醚）/含有羥基之烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元，（4）氟化烯烴/全氟代（烷基乙烯醚）/含有羥基之烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元，（5）氟代烯烴/全氟代（烷氧（烷基乙烯醚）/含有羥基之烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元。

於此種含有羥基之含氟聚合物中，源自（a）成分的構造單元，較佳爲 20 至 70 莫耳%，更佳爲 25 至 65 莫耳%，特佳爲 30 至 60 莫耳%。如源自（a）成分的構造單元之比例在 20 莫耳%以下時，則所得含氟聚合物中之含氟量容易變成過少，而所得液狀硬化性樹脂組成物之硬化物，係難於成爲折射率足夠低者。另一方面，如源自（a）成分的構造單元之比例在 70 莫耳%以上時，則所得含氟聚合

物對有機溶劑中的溶解性會顯著降低之同時，所得液狀硬化性樹脂組成物之透明性及對基材的密合性會降低。

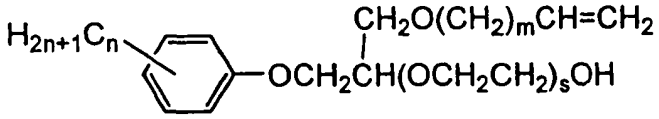
於含有羥基之含氟聚合物中，源自（b）成分的構造單元，較佳爲 10 至 50 莫耳%。更佳爲下限值在 13 莫耳%以上，更佳爲 20 莫耳%以上 21 莫耳%以下，又，較佳爲上限值在 45 莫耳%以下，更佳爲 35 莫耳%以下。如使用含有此種（b）成分既定量的含氟聚合物以構成液狀硬化性樹脂組成物，則其硬化物能呈現良好的耐擦傷性與灰塵擦淨性。另一方面，如源自（b）成分的構造單元之比例在 10 莫耳%以下時，則含氟聚合物將成爲對有機溶劑的溶解性劣差者，而如在 50 莫耳%以上坿，則液狀硬化性樹脂組成物所製得硬化物，將成爲透明性以及低反射率之光學特性惡化者。

（c）成分之含有偶氮基之聚矽氧烷化合物，其本身爲熱引發自由基產生劑，而爲製造含氟聚合物的聚合反應中具有作爲聚合起始劑之作用，惟亦可併用其他自由基起始劑。於含氟聚合物中，源自（c）成分的構造單元之比例，係可以一般式（1）表示的聚矽氧烷段較佳爲 0.1 至 20 莫耳%，更佳爲 0.1 至 15 莫耳%，特佳爲 0.1 至 10 莫耳%，最佳爲 0.1 至 5 莫耳%的比例。如可以一般式（1）表示的聚矽氧烷段之比例在 20 莫耳%以上時，則所得含有羥基之含氟聚合物將成爲透明性劣差者，又，如作爲塗佈劑使用時，在塗佈時容易發生收縮斑（cratering）。

除上述（a）至（c）成分以外，再作爲（d）成分，

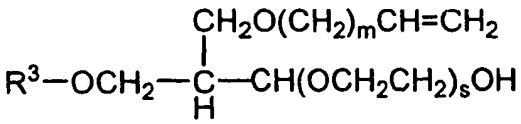
(13)

較佳爲將反應性乳化劑作爲單體成分使用。如使用此種（d）成分，則在將含有羥基之含氟聚合物作爲塗佈劑使用時，可獲得良好的塗佈性及塗平性（leveling）。此種反應性乳化劑而言，特佳爲使用非離子性反應性乳化劑。非離子性反應性乳化劑之具體例而言，可例舉：可以下述一般式（3）或一般式（4）表示的化合物。



(3)

式中，n=1至20、m及s表示反覆單元，m=0至4、s=3至50。



(4)

式中，m及s爲與一般式（3）者相同。R^3可爲直鏈狀或分枝狀的烷基，較佳爲碳數1至40之烷基。

於含有羥基之含氟聚合物中，源自（d）成分之構成單元之比例，較佳爲0至10莫耳%，更佳爲0.1至5莫耳%，特佳爲0.1至1莫耳%。如此種比例在10莫耳%以上時，則由於所得液狀硬化性樹脂組成物將成爲帶黏著性者之故處理上會有困難，如作爲塗佈劑使用時耐濕性會降低。

作爲（e）成分之能與（a）成分共聚合的（b）成分以外之單體化合物而言，可例舉：（1）甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚

、異丁基乙烯醚、第三丁基乙烯醚、正戊基乙烯醚、正己基乙烯醚、正辛基乙烯醚、正十二烷基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、環己基乙烯醚等烷基乙烯醚或者環烷基乙烯醚類；（2）乙酸乙烯、丙酸乙烯、丁酸乙烯、三甲基乙酸（pivalic acid）乙烯、己酸（caproic acid）乙烯、巴他酸（batatic acid）乙烯、硬脂酸乙烯等羧酸乙烯酯類；（3）甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、正丁基（甲基）丙烯酸酯、異丁基（甲基）丙烯酸酯、2-甲氧乙基（甲基）丙烯酸酯、2-乙氧乙基（甲基）丙烯酸酯、2-（正丙氧）乙基（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸酯類；（4）（甲基）丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸等含有羧基之單體化合物等而不含有羥基者。較佳爲烷基乙烯醚。

於含有羥基之含氟聚合物中，源自（e）成分之構成單元之比例，較佳爲0至70莫耳%，更佳爲5至35莫耳%。如此種比例在70莫耳%以上時，則由於所得液狀硬化性樹脂組成物會成爲帶有黏著性者之故處理上有困難，而在作爲塗佈劑使用時，耐濕性會降低。

在含有（d）成分時之（a）成分、（b）成分、（c）成分、（d）成分以及（e）成分之較佳組合係如下所示。

（1）氟代烯烴/含有羥基之乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（2）氟代烯烴/全氟代（烷基乙烯醚）/含有羥基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（3）氟代烯烴

/全氟代（烷氧烷基乙烯醚）/含有羥基之乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（4）氟代烯烴/全氟化（烷基乙烯醚）/含有羥基之乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（5）氟代烯烴/全氟代（烷氧烷基乙烯醚）/含有羥基之乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單元/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚。

可與（c）成分併用的自由基聚合起始劑而言，可例舉：（1）過氧化乙醯、過氧化苯甲醯等過氧化二醯類；（2）過氧化甲基乙基酮、過氧化環己酮等過氧化酮類；（3）過氧化氫、第三丁基過氧化氫、氫過氧化茴香素等過氧化氫類；（4）二第三丁基化過氧、過氧化二異丙苯、過氧化二月桂醯等二烷基化過氧類；（5）第三丁基過乙酸酯、第三丁基過三甲基乙酸酯等過氧化酯類；（6）偶氮二異丁腈、偶氮二異戊腈等偶氮系化合物類；（7）過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹽；等。

上述之自由基聚合起始劑以外之具體例而言，可例舉：全氟代乙基碘、全氟代丙基碘、全氟代丁基碘、（全氟代丁基）乙基碘、全氟代己基碘、2-（全氟代己基）乙基碘、全氟代庚基碘、全氟代辛基碘、2-（全氟代辛基）乙基碘、全氟代癸基碘、2-（全氟代癸基）乙基碘、七氟代-2-碘丙烷、全氟代-3-甲基丁基碘、全氟-5-甲基己基碘、2-（全氟-5-甲基己基）乙基碘、全氟代-7-甲基辛基碘、2-（全氟代-7-甲基辛基）乙基碘、全氟代-9-甲基癸基碘

、2-（全氟代-9-甲基癸基）乙基碘、2,2,3,3-四氟代丙基碘、1H,1H,5H-八氟代戊基碘、1H,1H,7H-十二氟代庚基碘、四氟代-1,2-二碘乙烷、乞氟代-1,4-二碘丁烷、十二氟代-1,6-二碘己烷等含有碘之氟化合物。含有碘之氟化合物可以單獨，或併用上述之有機過氧化物、偶氮系化合物或過硫酸鹽。

爲製造含有羥基之含氟聚合物的聚合型式而言，可採用：使用自由基聚合起始劑的乳化聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法或溶液聚合法之任一，聚合操作方面，亦可從分批式、半連續式或連續式之操作等中適當選擇。

爲製得含有羥基之含氟聚合物的聚合反應，較佳爲於使用溶劑的溶劑系中進行。較佳的有機溶劑而言，可例舉：（1）乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丙酯、乙酸異丁酯、乙酸溶纖劑等酯類；（2）丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己基酮等酮類；（3）四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類；（4）N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；（5）甲苯、二甲苯等芳香族烴類；等。再者，需要時亦可混合使用醚類、脂肪族烴類等。

如上述方式所得含有羥基之含氟聚合物，有時能以其聚合反應所得反應溶液直接作爲液狀硬化性樹脂組成物使用，惟亦可對聚合反應溶液實施適當的後處理。此種後處理而言，例如，可實施將聚合反應溶液滴加於由醇等所成該含有羥基之含氟聚合物之不溶化溶劑中，以使該含有羥基之含氟聚合物凝固的精製方法所代表的一般性再沈澱處

理，接著，將所得固態之共聚合物溶解於溶劑中，即可調製含有羥基之含氟聚合物之溶液。又，亦可將經從聚合反應溶液去除殘留單體者，直接作爲含有羥基之含氟聚合物之溶液使用。

本發明之液狀硬化性樹脂組成物之固體成分 100 質量%中之（A）含有羥基之含氟聚合物之調配比例，通常爲 5 至 70 質量%，如作成較佳爲 10 至 50 質量%時，則硬化膜之透明性會更好。

（B）金屬氧化物粒子

本發明中所用（B）金屬氧化物粒子，係數平均粒子徑在 100nm 以下，且折射率在 1.50 以上（波長 550nm）之金屬氧化物粒子。如數平均粒子徑在 100nm 以上時，則有時難於使金屬氧化物粒子均勻分散。又，有時金屬氧化物容易沈降而缺少保存安定性。再者，有時所得硬化膜之透明性降低，或混濁度（Hoze 值）增高。

數平均粒子徑，更佳爲 10 至 80nm，再佳爲 20 至 50nm。

另外，「數平均粒子徑」係指使用電子顯微鏡法所測定的「數平均粒子徑」之意，如金屬氧化物粒子係非球形時（例如，針狀 ATO（含有銻之氧化錫粒子）等），則爲長徑（縱向長度）與短徑（橫向長度）之平均。又，如粒子形狀爲桿狀（縱寬比在 1 以上 10 以下的形狀之意）時，則以短徑作爲粒子徑。

作爲金屬氧化物粒子，可使用較佳爲選自氧化鈦、氧化鋯（Zirconia）、含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銦、氧化鋁（Alumina）、氧化鈰、氧化鋅、含有鋁之氧化鋅、氧化錫、含有銻之氧化鋅以及含有銦之氧化鋅、含有磷之氧化錫的1種或2種以上之金屬氧化物作爲主成分的粒子。

在此，亦可採用將金屬氧化物粒子使用該金屬氧化物以外之前述一種或二種以上之金屬氧化物加以被覆之具有多層構造的金屬氧化物粒子。具有多層構造的金屬氧化物粒子之具體例而言，可例舉：被覆氧化矽之氧化鈦粒子、被覆氧化鋁之氧化鈦粒子、被覆鋯之氧化鈦粒子、氧化鋁、被覆鋯之氧化鈦粒子等。在此等金屬氧化物粒子之中，特佳爲以氧化鈦作爲主成分的粒子或氧化鋁、被覆鋯之氧化鈦粒子。

如採用具有多層構造的金屬氧化物粒子，即可抑制氧化鈦之光觸媒活性以防止硬化物之分解。其結果，可製得高折射率而耐光性異的硬化膜。

又，如採用含有銻之氧化錫粒子（ATO）等，即可對硬化膜賦予帶電防止性。此時，如後所述，由於ATO粒子會偏在化之故，可以更少量之粒子添加量即可同時達成有效的帶電防止性與良好的透明性。

以氧化鈦作爲主成分的粒子而言，可使用周知者，且其形狀亦可爲中空粒子、多孔質粒子、蕊・殼（Core・Shell）型粒子等。又，不限定爲球狀，亦可爲桿狀（係指

縱寬比在 1 以上 10 以下之形狀者）或不定形粒子，而較佳爲桿狀。依電子顯微鏡法所求得的數平均粒子徑，較佳爲在 1 至 100nm 之範圍內。

又，分散介質，較佳爲水或有機溶劑。有機溶劑而言，可例舉：甲醇、異丙醇、乙二醇、丁醇、乙二醇-丙基醚等醇類；甲基乙基酮、甲基異丁基等酮類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、γ-丁內酯等酯類；四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類等有機溶劑，其中較佳爲醇類及酮類。其中較爲醇類及酮類。此等有機溶劑，可以單獨，或混合 2 種以上後作爲分散介質使用。

以氧化鈦作爲主成分的粒子之市售品而言，可例舉：黛尹卡（股）製成西埃化成（股）之製品等。

液狀硬化性樹脂組成物對固體成分 100 質量%的（B）金屬氧化物粒子之調配比例，通常爲 10 至 90 質量%，較佳爲 20 至 80 質量%。

（C）速揮發溶劑

於本發明之液狀硬化性樹脂組成物中所含（C）速揮發溶劑，係對上述（A）含有羥基之含氟聚合物的溶解度高的 1 種或 2 種以上之溶劑。在此，對含有羥基之含氟聚合物的溶解性高，係指當將（A）含有羥基之含氟聚合物按能成爲 50 質量%之方式添加於各溶劑中，並在室溫下攪拌 8 小時，能在目視下成爲均勻的溶液之意。並且，（C

）速揮發溶劑之相對蒸發速度，需要爲較後述的（D）遲揮發溶劑之相對蒸發速度爲高。在此，「相對蒸發速度」，係指以乙酸丁酯能蒸發 90 質量%所需時間爲基準的蒸發速度之相對值之意，詳細內容係如於化學技術，第 2 卷，有機溶劑、物理性質及精製方法，第 4 版（科學間出版社，1986 年出版，第 62 頁）所記載者。又，（C）速揮發溶劑，較佳爲對上述（B）金屬氧化物粒子的分散安定性低者。（C）速揮發溶劑，如相對蒸發速度較（D）者爲大，對含有羥基之含氟聚合物的溶解性高，且對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性低，則在將本發明之液狀硬化性樹脂組成物塗佈於基材上，並蒸發溶劑（C）及（D）的步驟中，能使（B）金屬氧化物粒子偏在化。

本發明中，能相當於（C）速揮發溶劑的溶劑而言，相對蒸發速度大約在 1.7 以上的溶劑，而可例舉：甲基乙基酮（MEK：相對蒸發速度 3.8）、異丙醇（IPA：1.7）、甲基異丁基酮（MIBK：相對蒸發速度 1.6）、甲基戊基酮（MAK：0.3）、丙酮、甲基丙基酮等。

（D）遲揮發溶劑

本發明之液狀硬化性樹脂組成物中所含（D）遲揮發溶劑，係對上述（B）金屬氧化物粒子的分散安定性高的 1 種或 2 種以上之溶劑。在此，對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性高，係指在將（B）金屬氧化物粒子分散液中浸漬玻璃板以使（B）金屬氧化物粒子附著於玻璃壁上

，並將其附著有（B）金屬氧化物粒子的玻璃浸漬於各溶劑中時，（B）金屬氧化物粒子能在目視下均勻分散於該溶劑中之意。又，（D）遲揮發溶劑，較佳爲對上述（A）含有羥基之含氟聚合物的溶解性低者。

本發明中，相當於遲揮發溶劑的溶劑而言，相對蒸發速度大約在 1.7 以下之溶劑，而具體上可例舉：甲醇（相對蒸發速度 2.1）、異丙醇（IPA：1.7）、正丁醇（正-BuOH：0.5）、第三丁醇、丙二醇-甲基醚、丙二醇-乙基醚、丙二醇-丙基醚、乙基溶纖劑、丙基溶纖劑、丁基溶纖劑等。

本發明中所用的（C）速揮發溶劑及/或（D）遲揮發溶劑，通常可直接使用在上述（A）含有羥基之含氟聚合物之製造時所用的溶劑。

本發明中所用的（C）速揮發溶劑與（D）遲揮發溶劑，需要爲互相相溶性者。相溶性，係在本發明之組成物之具體性構成中，如存在有（C）速揮發溶劑與（D）遲揮發溶劑不致於分離的程度之相溶性即足夠。

在此，所選擇的溶劑究意相當於本發明中所用的（C）速揮發溶劑或（D）遲揮發溶劑之何種，係在所選擇的複數種溶劑之間相對性方式決定者。又，相對蒸發速度在 1.7 之異丙醇，均可相當於（C）速揮發溶劑及（D）遲揮發溶劑之任一種，惟作成與其他（C）速揮發溶劑組合後僅作（D）遲揮發溶劑使用者。

又，在本發明之液狀硬化性樹脂組成物中，於溶劑中

爲改善組成物之塗佈性等或其他目的，而可調配上述（C）速揮發溶劑及（D）遲揮發溶劑以外之溶劑。爲此種目的可調配的溶劑而言，可例舉：甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類。再者，本發明之液狀硬化性樹脂組成物之溶液中，可在不致於析出含氟聚合物的範圍內，併用不能溶解含氟聚合物的溶液，例如，水、醇類、酯類等弱溶劑（bad solvent）。由此，有時該含氟聚合物之溶液能成爲具有良好的保存性及較佳塗佈性者。此種弱溶液而言，可例舉：乙醇、異丙醇、第三丁醇、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑等。

對液狀硬化性樹脂組成物中之溶劑（包括（C）成分及（D）成分）以外之成分總量100質量份，溶劑（C）和溶劑（D）之合計量使用通常爲300至5000質量份、較佳爲300至4000質量份、更佳爲300至3000質量份。溶劑（C）與溶劑（D）之調配比（質量比），可在1：99至99：1之範圍任意設定。

（E）硬化性化合物

（E）硬化性化合物，係因加熱等而進行聚合，並對本申請案組成物賦與硬化性者。

硬化性化合物而言，可例舉：各種胺基化合物，或季戊四醇、多酚、乙二醇等各種含有羥基之化合物等。

可作爲硬化性化合物使用的胺基化合物，係一種將其含有羥基之含氟聚合物中所存在的羥基反應的胺基，例如

，羥基烷基胺基及烷氧烷基胺基之任一方或雙方按合計含有 2 個以上的化合物，具體上可例舉：三聚氰胺系化合物、脲系化合物、苯并胍系化合物、甘脲（alycoluril）系化合物等。

三聚氰胺系化合物，係一般周知爲具有三咔（triazine）環上結合有氮原子的骨架的化合物，具體上可例舉：三聚氰胺、烷基化三聚氰胺、羥甲基三聚氰胺、烷氧基化甲基三聚氰胺等，惟較佳爲 1 分子中將羥甲基及烷氧基化甲基之任一或兩者按合計具有 2 個以上者。具體上較佳爲使三聚氰胺與甲醛在鹼性條件下進行反應所得羥甲基化三聚氰胺、烷氧基化甲基三聚氰胺、或者此等衍生物，由於能在液狀硬化性樹脂組成物上獲得良好的保存安定性、以及獲得良好的反應性之故，特佳爲烷氧基化甲基三聚氰胺。可作爲硬化性化合物使用的羥甲基化之聚氰胺及烷氧化甲基三聚氰胺方面並無限定，亦可使用例如，從文獻「塑膠材料講座「8」脲・三聚氰胺樹脂」（日刊工業新聞社出刊）所記載的方法所得各種樹脂狀物。

又，脲系化合物而言，除脲之外，尙可例舉：聚羥甲基化脲、屬於其衍生物的烷氧基化甲基脲、具有糖醛酸內酯環（urone ring）的羥甲基化糖醛酸內酯及烷氧基化甲基糖醛內酯等。並且，就脲衍生物等之化合物而言，亦可使用上述文獻中所記載的各種樹脂狀物。

液狀硬化性樹脂組成物之固體成分 100 質量%中所含硬化性化合物之調配比例，通常爲 3 至 70 質量%、較佳爲

3至50質量%、更佳爲5至30質量%。如硬化性化合物之使用量過少時，則從所得液狀硬化性樹脂組成物所形成的薄膜之耐久性會有不足夠的情形，如超出3至70質量%之範圍時，則在與含氟聚合物的反應中容易發生凝膠化而硬化物可能成爲脆弱者的情形。

（A）含有羥基之含氟聚合物與（E）硬化性化合物的反應，例如，在溶解有含有羥基之含氟聚合物的有機溶劑之溶液中添加硬化性化合物，並藉由適當時間之加熱、攪拌等使反應系均勻化之下實施即可。爲此種反應的加熱溫度，較佳在30至150℃之範圍，更佳爲50至120℃之範圍。如加熱溫度在30℃以下時，則反應之進行極爲緩慢，而如在150℃以上時，由於除作爲目的之反應之外，尙會發生因硬化性化合物之羥甲基或烷氧化甲基互相間之反應所引起的交聯反應而生成凝膠之故不宜。反應之進行，可藉由羥甲基或烷氧化甲基之紅外分光分析等加以定量的方法、或者依再沈澱法回收所溶解的聚合物以測定其增加量之方式，即可實施定量式的確認。

又，（A）含有羥基之含氟聚合物與（E）硬化性化合物之反應時，較佳爲例如，與含有羥基之含氟聚合物之製造時所用有機溶劑同樣者。本發明中，可將如此所得因含有羥基之含氟聚合物與硬化性化合物所生成的反應溶液，直接作爲液狀硬化性樹脂組成物之溶液使用，亦可按需要調配各種添加劑後再行使用。

（F）熱引發酸產生劑

能調配於本發明之液狀硬化性樹脂組成物的熱引發酸產生劑，係使該液狀硬化性樹脂組成物之塗膜等加熱硬化時，可改善其加熱條件爲更溫和者的物質。此種熱引發酸產生劑之具體例而言，可例舉：各種脂肪族磺酸及其鹽、檸檬酸、乙酸、馬來酸等各種脂肪族羧酸及其鹽、安息香酸、酞酸等各種芳香族羧酸及其鹽、烷基苯磺酸及其銨鹽、各種金屬鹽、磷酸或有機酸酯等。

可含於液狀硬化性樹脂組成物之固體成分 100 質量%中的此種熱引發酸產生劑之使用比例，通常爲 0.01 至 10 質量%、較佳爲 0.1 至 5 質量%。如此種比例過大時，則液狀硬化性樹脂組成物之保存安定性會成爲劣差者之故不宜。

（G）添加劑

本發明之液狀硬化性樹脂組成物中，以該液狀硬化性樹脂組成物之塗佈性及硬化後之薄膜之薄膜之物性之改善、或對塗膜的感光性之賦與爲目的，可含有例如：具有羥基的種種聚合物或單體、顏料或染料等之著色劑、老化防止劑或紫外線吸收劑等的安定化劑、感光性酸產生劑、表面活性劑、聚合抑制劑等各種添加劑。特別是，以所形成的硬化膜之硬度及耐久性之改善爲目的。較佳爲添加光引發酸產生劑，特別是，較佳爲選擇使用不致於降低液狀硬化性樹脂組成物之硬化後之透明性，且能均勻溶解於其溶

液中者。

（1）具有羥基的聚合物

具有能調配於本發明之液狀硬化性樹脂組成物的羥基的聚合物而言，可例舉：與羥基乙基（甲基）丙烯酸酯等含有羥基之共聚合性單體進行共聚合所得聚合物、作爲添用酚醛樹脂或可溶酚醛而周知之具有苯酚骨架的樹脂等。

（2）顏料或染料等之著色劑

能調配於本發明之液狀硬化性樹脂組成物的著色劑而言，可例舉：（1）鋁氧白、黏土、碳酸鋇、硫酸鋇等的底質顏料；（2）鋅白、鉛白、密陀僧、紅丹、群青、普魯士藍、氧化鈦、鉻酸鋅、氧化鐵紅、碳黑等的無機頻料；（3）艷洋紅6B、永久紅6B、永久紅R、聯苯胺黃、酞青藍、酞青綠等的有機顏料；（4）品紅、若丹明等的鹼性染料；（5）直接猩紅、直接橘橙等的直接染料；（6）羅色靈、米塔尼爾黃等的酸性染料；等。

（3）老化防止劑、紫外線吸收劑等的安定化劑

能調配於本發明之液狀硬化性樹脂組成物的老化防止劑、紫外線吸收劑而言，可使用周知者。

老化防止劑之具體例而言，可例舉：二第三丁基苯、五倍子酚、苯醌、氫醌、亞甲藍、第三丁基鄰苯二酚、一苄醚、甲基氫醌、戊基苯醌、戊氧基氫醌、正丁基苯酚、

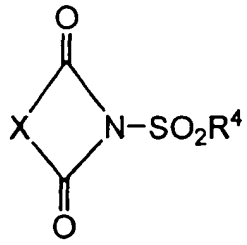
苯酚、氫醌-丙基醚、4,4'-〔1-〔4-〔4-(1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基)苯基〕亞乙基〕二苯酚、1,1,3-參(2,5-二甲基-4-羥基苯基)-3-苯基丙烷、二苯胺類、伸苯基二胺類、啡噻咁(phenothiazine)、巯基苯并咪唑等。

又，紫外線吸收劑之具體例而言，例如，可利用：苯基水楊酸酯所代表的水楊酸系紫外線吸收劑、二羥基二苯基甲酮。2-羥基-4-甲氧二苯基甲酮等的二苯基甲酮系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑等作爲各種塑膠之添加劑所使用的紫外線吸收劑。

(4)感光性酸產生劑

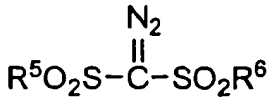
能調配於本發明之液狀硬化性樹脂組成物的感光性酸產生劑，係由於對該液狀硬化性樹脂組成物之塗膜賦予感光性，例如，照射光等的放射線，即能使該塗膜進行光硬化的物質。此種感光性酸產生劑而言，可例舉：(1)碘鎓鹽、銃鹽、鏻鹽、重氮鎓鹽、銨鹽、吡啶鎓鹽等的各種鎓鹽；(2)β-酮酯、β-磺醯碸與此等之α-重氮基化合物等的碸化合物；(3)烷基磺酸酯、鹵代烷基磺酸酯、芳香基磺酸酯、亞胺二磺酸酯等的磺酸酯類；(4)下述一般式(5)所示的磺醯亞胺化合物類；(5)下述一般式(6)所示的重氮甲烷化合物類；等。

(28)



(5)

式中，X 表示伸烷基、伸芳基、伸烷氧基等的 2 元基，R^4 表示烷基、芳香基、鹵素取代烷基、鹵素取代芳香基等的 1 元基。



(6)

式中，R^5 及 R^6 表示可互爲相同或不相同的烷基、芳香基、鹵素取代烷基、鹵素取代芳香基等的 1 元基。

感光性酸產生劑，可以單獨或併用 2 種以上，亦可再併用前述熱引發酸產生劑。液狀硬化性樹脂組成物之固體成分 100 質量份中之感光性酸產生劑之比例，較佳爲 0 至 20 質量份，更佳爲 0.1 至 10 質量份。如此種比例過大，則由於磯化膜之強度會成爲劣差者，且透明性亦會降低之故不宜。

（5）表面活性劑

本發明之液狀硬化性樹脂組成物中，以改善該液狀硬化性樹脂組成物之塗佈性爲目的，而可調配表面活性劑。此種表面活性劑而言，可使用用知者，具體而言，可使用例如，各種陰離子系表面活性劑、陽離子系表面活性劑、非離子系表面活性劑，惟特別是爲作成硬化膜能具有優異

的強度，且具有良好的光學特性起見，較佳爲使用陽離子系表面活性劑。再者，較佳爲四級銨鹽，其中，如使用四級聚醚型銨鹽，則由於更能改善灰塵擦淨性之故特佳。屬於四級聚醚型銨鹽的陽離子系表面活性劑而言，可例舉：旭電化工業社製阿得卡克爾 CC-15、CC-36、CC-42 等。表面活性劑之使用比例，對液狀硬化性樹脂組成物 100 質量份，較佳爲 5 質量份以下。

（6）聚合抑制劑

能調配於本發明之液狀硬化性樹脂組成物中的熱引發聚合抑制劑而言，可例舉：五倍子酚、苯醌、氫醌、亞甲藍、第三丁基鄰苯二酚、一苄醚、甲基氫醌、戊基苯醌、戊氧基氫醌、正丁基苯酚、苯酚、氫醌-丙基醚、4,4'-〔1-〔4-（1-（4-羥基苯基）-1-甲基乙基）苯基〕亞乙基〕二苯酚、1,1,3-參（2,5-二甲基-4-羥基苯基）-3-苯基丙烷等。此種熱引發聚合抑制劑，對液狀硬化性樹脂組成物之固體成分 100 質量份，較佳爲按 5 質量份以下使用。

2. 硬化膜

本發明之硬化膜，係使上述本發明之液狀硬化性樹脂組成物硬化所得者，其特徵爲：具有 2 層以上之多層構告。特別是，具有高密度方式存在有上述（B）金屬氧化物粒子的 1 層以上之層，與實上不存在有上述（B）金屬氧化物粒子的 1 層以下之層爲宜。

如從本發明之液狀硬化性樹脂組成物形成硬化膜時，較佳爲對基材（所使用的構件）加以塗層。塗層方法而言，可採用：液浸法、噴霧法、鑲條塗佈法、輥式塗佈法、垂簾塗佈法、凹版印刷法、絲網印製法或噴墨法等方法。

又，使液狀硬化性樹脂組成物硬化的手段，亦不特別限定，惟較佳爲例如，實施加熱。此時，較佳爲在 30 至 200℃下，加熱 1 至 180 分鐘。由於此種方式之加熱，即可在不損傷基材或所形成的硬化膜之下，更有效方式製得反射防止性方面優異的硬化膜。較佳爲在 50 至 180℃下加熱 1 至 120 分鐘，更佳爲在 80 至 150℃下加熱 1 至 60 分鐘。

又，如添加前述之光引發酸產生劑，或照射放射線，亦可使其硬化。此時，可採用例如，紫外線照射裝置（金屬鹵化物燈、高壓水銀燈等），在 0.001 至 10 J/cm^2 之光照射條件下實施，惟照射條件並不特別限定。更佳爲 0.01 至 5 J/cm^2，再佳爲 0.1 至 3 J/cm^2。

另外，硬化膜之硬化程度，例如，作爲硬化性化合物而採用三聚氰胺化合物時，如實施三聚氰胺化合物之羥甲基或烷氧化甲基之量之紅外分光分析，或者，使用索克斯累特萃取器（Soxhlet extracton）測定凝膠化率，即可按定量方式加以確認。

在塗佈液狀硬化性樹脂組成物後，組成物中之溶劑（B）及溶劑（D）被蒸發的步驟中，（B）金屬氧化物粒子即往塗佈底層側（即與鄰接層的境界附近）或其相反側進

行偏在化。因此，在硬化膜之一方的界面附近，以高密度方式存在有（B）金屬氧化物粒子，而在硬化膜之另一方的界面附近，則由於實質上不存在有（B）金屬氧化物粒子之故，將形成一種低折射率之樹脂層。因而，使由液狀硬化性樹脂組成物所成一層塗膜進行硬化，即可得實質上具有二層以上之層構造的硬化膜。此等經分離後所形成的各層，可由例如，對所得膜之斷面的電子顯微鏡之觀察，而加以確認。在此，以高密度方式存在有（B）金屬氧化物粒子的層，係指聚集有金屬氧化物粒子的部分之意，係實質上以金屬氧化物粒子作爲主成分所構成的層，惟有時在層內部共存有（A）成分等的情形。另一方面，實質上不存在有（B）金屬氧化物粒子的層，係指未存在金屬氧化物粒子的部分之意，惟可在不妨礙本發明之效果之範圍內含有若干金屬氧化物粒子。此層，實質上係由（A）成分與（E）成分之硬化物等的金屬氧化物粒子以外之成分所構成的層。本發明之硬化膜，在多半情形，具有分別連續形成以高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層與實上不存在有金屬氧化物粒子的層的層之二層構造。爲基材而使用聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）樹脂（包括具有易黏接層的PET樹脂）等時，通常，將依序相鄰接方式形成本身爲基材的層、高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層、實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。對二層以上之層構造，則後述中加以詳細說明。

所得硬化膜，折射率較佳爲往其膜厚方向變化 0.05

至 0.8、更佳爲 0.1 至 0.6。再者，上述折射率較佳爲在前述實質的二層構造的境界附近具有主要的變化。

折射率的變化之程度，可藉由（B）金屬氧化物之含量、種類、（A）含氟聚合物之含量、組成、以及（E）硬化性化合物之含量、種類而加以調整。

又，於硬化膜之低折射率部分的折射率，例如，爲 1.3 至 1.5，而於高折射率部分的折射率，爲 1.6 至 2.2。

3. 層合體

本發明之層合體之製造方法中，如從基材上或基材上所形成的層上塗佈上述液狀硬化性樹脂組成物所得 1 層塗膜蒸發溶劑，即可形成 2 層以上的層。在此，乾燥後的狀態可爲溶劑並非完全消失的狀態，而可在能獲得作爲硬化膜的特性的範圍的殘留有溶劑。又，在本發明中，可實施從 1 層塗膜形成 2 層以上之層 2 次以上。

如依通常之方法塗佈特定之液狀硬化性樹脂組成物，然後進行乾燥，即分離爲 2 層以上之層。在此，2 層以上之層；可爲同時含有「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層」與「實質上不存在有金屬氧化物粒子的層」的 2 層以上的層的情形，或者，亦可爲僅由「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層」所成 2 層以上的層的情形。

以下，利用圖面，就「2 層以上的層，係高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層或者實質上不存在有金屬氧化物粒子的層，而至少 1 層係高密度方式存在有金屬氧化物

的層」加以說明。第 1A 圖表示 2 層以上的層，係「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1」與「實質上不存在有金屬氧化物粒子的層 3」之 2 層的情形。第 1B 圖表示 2 層以上的層，係「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1、1a」之 2 層的情形。第 1C 圖表示 2 層以上的層，係「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1、1a」與「實質上不存在有金屬氧化物粒子的層 3」之 3 層的情形。第 1D 圖表示 2 層以上的層，係「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1、1a」與「實質上不存在有金屬氧化物粒子的層 3」之 3 層的情形。第 1E 圖表示 2 層以上的層，係「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1b」與「實質上不存在有金屬氧化物粒子的層 3」之 2 層的情形。

如液狀硬化性樹脂組成物含有 2 種以上的金屬氧化物粒子時，如第 1B 圖、第 1C 圖、第 1D 圖所示，則可形成「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層」2 種以上。

再者，「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層」中的「金屬氧化物粒子」，係指至少 1 種，亦即，1 種或 2 種以上的「金屬氧化物粒子」之意。如液狀硬化性樹脂組成物含有 2 種以上之金屬氧化物粒子時，則「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層」可由 2 種以上之金屬氧化物粒子所構成（例如，第 1E 圖）。第 1E 圖中，「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1b」係由粒子 X 與粒子 Y 所構成。由於粒子 Y 係較「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1b」之厚度爲大之故，突出於「實質上不存在有

金屬氧化物粒子的層 3」中，惟此種突出部分亦包括在「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1b」中。

另外，第 1A 至第 1E 圖中，於「實質上不存在有金屬氧化物粒子的層 3」中通常不存有金屬氧化物粒子，惟可在不妨礙本發明之效果的範圍內，含有若干金屬氧化物粒子。又，「高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層 1、1a、1b」亦同樣可含有金屬氧化物粒子以外的其他物質。

液狀硬化性樹脂組成物之塗佈法而言，可使用周知之塗佈方法，特別是可應用液漬法、塗佈機法、印刷法等各種方法。

乾燥，通常係依從室溫至 100℃ 程度之加熱，而實施 1 至 60 分鐘程度。

較佳爲藉由加熱而使此等 2 層以上的層硬化。具體的硬化條件則容後詳述。

本發明中，如按溶液狀將液狀硬化性樹脂組成物塗佈於各種基材上，並使所得塗膜乾燥/硬化，即可得層合體。例如，基板爲透明基材的情形，如於最外層設置低折射率層，即可形成優異的反射防止膜。

反射防止膜之具體構造，通常係依序層合有基材及低折射率膜、或者基材、高折射率膜以及低折射率膜者。此外，可於基材、高折射率膜以及低折射率膜之間，介在有其他層，例如，可設置硬質塗膜層、抗靜電層、中折射率層、低折射率層、高折射率層之組合等之層。

第 2 圖表示，於基材 10 上依序層合有高折射率層 40

及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 3 圖表示，於基材 10 上依序層合有硬質覆膜層 20、抗靜電層 30、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 4 圖表示，於基材 10 上依序層合有抗靜電層 30、硬質覆膜層 20、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 5 圖表示，於基材 10 上依序層合有硬質覆膜層 20、抗靜電層 30、中折射率層 60、高折射率層 40 以及低折

射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。或者，中折射率層 60、及高折射率層 40 均相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子、或中折射率層 60 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而高折射率層 40 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成中折射率層 60 與高折射率層 40、或高折射率層 40 與低折射率層 50。較佳爲由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 6 圖表示，於基材上依序層合有抗靜電層 30、硬質覆膜層 20、中折射率層 60、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。或者，中折射率層 60、及高折射率層 40 均相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，或中折射率層 60 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而高折射率層 40 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成中折射率層 60 與高折射率層 40、或高折射率層 40 與低折射率層 50。較佳爲由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 7 圖表示，於基材 10 上依序層合有硬質覆膜層 20、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 8 圖表示，於基材 10 上依序層合有硬質覆膜層 20、中折射率層 60、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。或者，中折射率層 60、及高折射率層 40 均相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，或中折射率層 60 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而高折射率層 40 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成中折射率層 60 與高折射率層 40、或高折射率層 40 與低折射率層 50。較佳爲由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 9 圖表示，於基材 10 上依序層合有抗靜電層 30、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於

實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

第 10 圖表示，於基材 10 上依序層合有抗靜電層 30、中折射率層 60、高折射率層 40 以及低折射率層 50 的反射防止膜。

於該反射防止膜中，高折射率層 40 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層 50 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。或者，中折射率層 60、及高折射率層 40 均相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層、或中折射率層 60 相當於高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層，而高折射率層 40 相當於實質上不存在有金屬氧化物粒子的層。

如依本發明，則可由 1 的塗膜形中折射率層 60 與高折射率層 40、或高折射率層 40 與低折射率層 50。較佳爲由 1 的塗膜形成高折射率層 40 與低折射率層 50。

另外，於上述之反射防止膜中，如作爲將使用的液狀硬化性樹脂組成物中所含金屬氧化物，而添加含有銻之氧化錫（ATO）粒子等的導電性粒子，則所得高密度方式含有金屬氧化物的層即成爲具有帶電防止性的膜。因而，例如，將高折射率層或中折射率層，作爲高密度方式含有具有此種帶電防止性的金屬氧化物的層加以形成時，則高折射率層或中折射率層即可作成兼具帶電防止性的膜。此時，可省略帶電防止膜之形成。

於反射防止膜的本發明之硬化膜之膜厚，例如，爲0.05μm至50μm，惟並不特別限定。

其次，就上述反射防止膜之各層加以說明。

（1）基材

本發明之反射防止膜所用基材種類並不特別限定，惟作爲基材之具體例而言，可例舉：三乙醯纖維素、聚對苯二甲醇乙二醇酯樹脂（東麗（股）製盧米勒等）、玻璃、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯基樹脂、烯丙基化物樹脂、降冰片烯系樹脂（JSR（股）製阿爾頓、日本哲翁（股）製哲翁尼克斯等）、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物樹脂、聚烯烴樹脂等各種透明塑膠板、軟片等。較佳爲三乙醯纖維素、聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂（東麗（股）製盧米勒等）、降冰片烯系樹脂（JSR（股）製阿爾頓等）等。

（2）低折射率層

低折射率層，係指在波長589nm下的折射率在1.20至1.55的層。

低折射率層所使用的材料而言，祇要是能獲得作爲目的之特性者則並不特別限定，惟可例舉：含有含氟聚合物的硬化性組成物、丙烯酸單體、含氟丙烯酸單體、含有環氧基之化合物等的硬化物、又，爲提升低折射率層之強度起見，亦可調配二氧化矽微粒子等。

（3）高折射率層

高折射率層，係指在波長 589nm 下的折射率在 1.50 至 2.20，而具有較低折射率層爲高的折射率的層。

爲形成高折射率層，可調配高折射率之無機粒子，例如金屬氧化物粒子。

金屬氧化物粒子之具體例而言，可例舉：含有銻之氧化錫（ATO）粒子、含有錫之氧化銦（ITO）粒子、氧化鋅（ZnO）粒子、含有銻之氧化鋅、含有鋁之氧化鋅粒子、氧化鋯（ZrO_2）粒子、氧化鈦（TiO_2）粒子、氧化矽被覆氧化鈦粒子、Al_2O_3/ZrO_2 被覆 TiO_2 粒子、氧化鈰（CeO_2）粒子、含有磷之氧化錫（PTO）粒子等。較佳爲含有銻之氧化錫（ATO）粒子、含有錫之氧化銦（ITO）粒子、含有磷之氧化錫粒子、含有鋁之氧化鋅粒子、Al_2O_3/ZrO_2 被覆 TiO_2 粒子。此金屬氧化物粒子，可以一種單獨或二組以上的組合使用。

又，亦可使高折射率層具有硬質覆膜層或抗靜電層之功能。

（4）

在組合具有 3 種以上之折射率的層時，將波長 589nm 下的折射率在 1.50 至 1.90，而具有較低折射率層爲高，較高折射率層爲低的折射率的層，稱爲中折射率層。中折射率層之折射率，較佳爲 1.50 至 1.80、更佳爲 1.50 至

1.75。

爲形成中折射率層起見，可調配高折射率之無機粒子、例如，金屬氧化物粒體。

金屬氧化物粒子之具體例而言，可例舉：含有銻之氧化錫（ATO）粒子、含有錫之氧化銦（ITO）粒子、氧化鋅粒子、含有銻之氧化鋅、含有鋁之氧化鋅粒子、氧化鋯（ZrO_2）粒子、氧化鈦粒子、氧化矽被覆氧化鈦、Al_2O_3/ZrO_2 被覆 TiO_2 粒子、氧化鈰（CeO_2）粒子等。較佳爲含有銻之氧化錫（ATO）粒子、含有錫之氧化銦（ITO）粒子、含有鋁之氧化鋅粒子、氧化鋯（ZrO_2）粒木、含有磷之氧化錫（PTO）粒子。此金屬氧化物粒子，可以單獨或二組以上的組合使用。

又，亦可使用中折射率層具有硬質覆膜層或抗靜電層之功能。

如組合低折射率層與高折射率層，即可降低反射率，再者，如組合低折射率層、高折射率層、中折射率層，即可降低反射率之同時，可降低如耀眼（glittering）、帶藍色（bluish）的色調（顏色的調配）。

（5）硬質覆膜（hard coat）層

硬質覆膜之具體例而言，較佳爲從 SiO_2（二氧化矽）、環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、三聚氰胺系樹脂等材料所構成者。又，亦可於此等樹脂中調配二氧化矽。

硬質覆膜層，對提升層合物之機械強度上有效。

（6）抗靜電層

抗靜電層之具體例而言，可例舉：經添加含有銻之氧化錫（ATO）粒子、含有錫之氧化銦（ITO）粒子、含有鋁之氧化鋅粒子、含有磷之氧化錫粒子等具有導電性的金屬氧化物粒子、或有機、無機之導電性化合物的硬化膩；因前述金屬氧化物之沈積或賤鍍（sputtering）所製得金屬氧化物膜；由導電性有機高分子所成膜。導電性有機高分子而言，可例示：聚乙炔系導電性高分子、聚苯胺系導電性高分子、聚噻吩系導電性高分子、聚吡咯系導電性高分子、聚對伸苯亞乙烯系導電性高分子等。另外，如上所述，如作爲本發明所使用的液狀硬化性樹脂組成物中所含的金屬氧化物，而添加ATO粒子、ITO粒子、含有銻之氧化鋅粒子、含有鋁之氧化鋅粒子、含有磷之氧化錫粒子等導電性粒子，則所得高密度方式含有金屬氧化物的層，將成爲具有帶電防止性的膜。此時，可省略另行形成帶電防止膜之步驟。

抗靜電層，因會對層合體賦予導電性之故，可防止因帶電所引起的灰塵等的附著。

此等層，可僅形成一層，亦可形成不相同的層兩層以上。

又，低、中、高折射層之膜厚，通常分別爲 60 至 150nm、抗靜電層之膜厚通常爲 0.05 至 3μm、硬質覆膜層之膜厚通常爲 1 至 20μm。

(43)

本發明中，可依本發明之製造方法形成層合物之任意連續的 2 層以上的層，惟如不依本發明之製造方法的層之製造方法，則可藉由周知之塗佈與硬化、沈積、濺鍍等方法加以製造。

又，由本發明之液狀硬化性樹脂組成物所成的層，爲使其硬化以形成具有優異的光學特性與耐久性的硬化膜起見，特別是賦因加熱所經過的熱歷程爲宜。當然，在常溫下放置時，隨著時間之經過所進行硬化反應，亦能形成作爲目的之硬化膜，惟實際上，加熱使其硬化的作法，因能縮短所需時間之故較爲有效。又，如作爲硬化觸媒而添加熱引發酸產生劑，則更能促進硬化反應。此種硬化觸媒而言，並不特別限定，而可利用爲一般脲樹脂、三聚氰胺樹脂等的硬化劑所使用的各種酸類或其鹽類，而特佳爲使用銨鹽。又，爲進行硬化反應的加熱條件，可適當選擇，惟加熱溫度則需要在作爲塗佈的對象的基材之耐熱極限溫度以下。

如依本發明，由於可由 1 層塗膜形成 2 層以上之層之故，可簡化層合體之製造步驟。

又，由於使金屬氧化物粒子偏在化之故，可提升層合體之耐擦傷性。

本發明之層合體，除反射防止膜之外，尙可使用爲例如，透鏡、選擇透射膜濾光器等的光學用零件。

〔實施例〕

在下述說明中，「份」或〔%〕，除非特定註解，係分別表示「質量份」或「質量%」。

製造例 1

（1）具有聚合物不飽和基的有機化合物之合成

於附有攪拌機之容器內之巰基丙基三甲氧矽烷 221 份與二丁基錫二月桂酸鹽 1 份之混合溶液中，在乾燥空氣中 50℃下耗費 1 小時滴下異佛爾酮二異氰酸酯 222 份後，再在 70℃下攪拌 3 小時。

接著，對該反應溶液中在 30℃下耗費 1 小時滴下新中村化學製 NK 酯 A-TMM-3LM-N（由季戊四醇二丙烯酸酯 60 質量%與季戊四醇四丙烯酸酯 40 質量%所成者。此中，能參與反應者，僅爲具有羥基的季戊四醇三丙烯酸酯。）549 份後，再在 60℃下攪拌 10 小時，製得反應液。

使用 FT-IR（傅立葉轉換（Fourier transform）紅外線光譜儀（infra-red spectroscopy））測定該反應液中之生成物，亦即，具有聚合性不飽和基的有機化合物中的殘留異氰酸酯量的結果，爲 0.1 質量%以下，而經確認各反應已按略定量方式實施。由上製得具有硫尿烷鍵、與尿烷鍵、與甲氧甲矽烷基、以及聚合性不飽和基的化合物 773 份、與未參與反應的季戊四醇四丙烯酸酯 220 份的組成物（A-1）。

製造例 2

（2）尿烷丙烯酸酯之合成

對附有攪拌機之容器內之異氟爾酮二異氰酸酯 18.8 份、與二丁基錫二月桂酸鹽 0.2 份所成溶液，在 10℃下依 1 小時之條件滴下新中村化學製 NK 酯 A-TMM-3LM-N（能參與反應者，僅爲具有羥基的季戊四醇二丙烯酸酯。）93 份後，再在 60℃下攪拌 6 小時，製得反應液。

與製造 1 同樣方式使用 FI-IR 測定該反應液中之生成物，亦即殘留異氰酸酯量的結果，爲 0.1 質量%以下，而經確認各反應已按略定量方式實施。又，經確認於分子內含有尿烷鍵，及丙烯醯基（聚合性不飽和基）的情形。

由上製得尿烷六丙烯酸酯化合物 75 份之外，尚得混在有未參與反應的季戊四醇四丙烯酸酯 37 份的組成物（A-2）。

製造例 3

〔含有二氧化矽粒子之硬質覆膜層用組成物之調製〕

在 60℃下攪拌製造例 1 中所製造的含有聚合性不飽和基的組成物（A-1）2.32 份、二氧化粒子溶膠（甲基乙基酮二氧化矽溶膠、日產化學工業（股）製 MEK-ST、數平均粒子徑 0.022μm、二氧化矽濃度 30%）91.3 份（二氧化矽粒子計時，爲 27 份）、離子交換水 0.12 份、以及對羥基苯基-甲基醚 0.01 份之混合液 4 小時後，添加原甲酸甲酯 1.36 份，並再在同一溫度下加熱攪拌 1 小時，製得反應性粒子（分散液（A-3））。於鋁皿上稱取該分散液（A-3）2g 後，在 175℃之熱板上乾燥 1 小時，並稱重以求

出固體成分含量的結果，爲 30.7%。又，於磁性坩堝中稱取分散液（A-3）2g 後，在 80℃之熱板上預備乾燥 30 分鐘，並從 750℃之馬弗爐（Muffle）中燒成 1 小時後之無機殘渣求出固體成分中之無機含量的結果，當 90%。

將該分散液（A-3）98.6g、組成物（A-2）3.4g、1-羥基環己基苯基酮 2.1g、伊爾加求亞（IRGACURE）907（2-甲基-1-〔4-（甲基硫代）苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮、奇巴・特殊化學品（股）製）1.2g、二季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA）33.2g、環己酮 7g 加以混合攪拌，製得含有二氧化矽粒子之硬質覆膜層用組成物（固體成分濃度 50%）145g。

製造例 4

〔含有氧化鋯粒子之組成物之調製〕

將第 1 稀有元素化學工業（股）製、UEP-100（一次粒徑爲 10 至 30nm）300 份添加於甲基乙基酮（MEK）700 份中，使用玻璃小珠進行分散 168 小時，在去除玻璃小珠後製得氧化鋯分散溶膠 950 份。於鋁皿上稱取氧化鋯分散溶膠 2g 後，在 120℃之熱板上乾燥 1 小時，並稱重以求出固體成分含量的結果，爲 30%。於該氧化鋯分散溶膠 100g 中，在 60℃下攪拌製造例 1 中所製造的組成物（A-1）0.86g、雙季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA）13.4g、對甲氧苯酚 0.016g、離子交換水 0.033g 之混合液 3 小時後，添加原甲酸甲酯 0.332g，並再在同一溫度加熱攪拌 1 小時，製

得表面改性氧化鋯粒子之分散液 116g。將該分散液 116g、組成物（A-2）1.34g、1-羥基環己基苯基酮 1.26g、伊爾加求亞（IRGACURE）907（2-甲基-1-〔4-（甲基硫化）苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮、奇巴・特殊化學品（股）製）0.76g、MEK2846g 加以混合攪拌，製得含有氧化鋯之組成物（固體成分濃度 4%）2964g。

製造例 5

〔含有含有錫之氧化銦（ITO）之組成物之調製〕

混合富士化學（股）製 ITO 溶膠（10wt%，IPA（異丙醇）溶膠）700g、DPHA 29.5g、2-甲基-1-〔4-（甲基硫代）苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮 1g、異丙醇（IPA）1769.5g，以製得固體成分濃度 4%之含有 ITO 粒子之組成物。

製造例 6

〔含有含有銻之氧化錫（ATO）之組成物之調製〕

將 ATO 粒子（石原科技（股）製、SN-100P、一次粒徑 10 至 30nm）、分散劑（旭電化工業（股）製、阿替卡普樂尼克 TR-701）、以及甲醇，按 90/2.78/211（重量比）之調配量加以混合（全固體成分含量 31%、全無機含量 29.6%）。於油漆搖器之 50ml 聚酯瓶中裝入玻璃小珠 40g（TOSHINRIKO 製，BZ-01）（小珠徑 0.1mm）（體積約 16ml）與上述混合液（30g）並分散 3 小時後，製得中值

粒徑（median size）80nm之分散溶膠。於該溶膠304g中，在60℃下攪拌組成物（A-1）5.7g、對甲氧基苯酚0.01g、離子交換水0.12g之混合物3小時後，添加甲酸甲酯1.3g，並再在同一溫度加熱攪拌1小時，製得表面改性ATO粒子之分散液311g。將該分散液278.3g、組成物（A-2）1.7g、季戊四醇三丙烯酸酯8.59g、2-甲基-1-〔4-（甲基硫代）苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮0.88g、甲醇33g、丙二醇-甲基醚1675g加以混合攪拌，製得有ATO粒子之組成物（固體成分濃度5%）2000g。

製造例7

〔含有含有鋁之氧化鋅（摻雜有Al之ZnO）粒子之組成物之調製〕

將氧化鋅粒子（堺化學（股）製摻雜有Al之ZnO粒子、一次粒徑10至20nm）、分散劑（楠本化成（股）製、何伊音樂特ED 151）以及丙二醇-甲基醚，按27.6/4.8/67.6（重量比）之調配量加以混合（全固體成分含量30%、全無機含量27.6%）。於油漆搖動器之50ml聚酯瓶中裝入氧化鋯小珠40g（小珠徑0.1mm）與上述混合液（30g）並分散8小時後，製得中值粒徑40nm之分散溶膠。於該290g的溶膠中，添加季戊四醇三丙烯酸酯10g、2-甲基-1-〔4-（甲基硫代）苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮0.5g、丙二醇-甲基醚2138g並加以混合攪拌，製得含有氧化鋅粒子之組成物（固體成分濃度4%）2438g。

製造例 8

〔含有羥基之含氟聚合物之製造〕

使用氮氣，將內容積 1.5 公升之附有電磁攪拌機之不銹鋼製高壓鍋內充分取代後，添加乙酸乙酯 500g、全氟代（丙基乙烯醚）43.2g、乙基乙烯醚 41.2g、羥基乙基乙烯醚 21.5g、作爲非離子性反應性乳化劑的「阿替卡利亞肥皂 NE-30」（旭電化工業（股）製）40.5g、作爲含有偶氮基之聚二甲基矽氧烷的「VPS-1001」（和光純藥（股）製）6.0g 以及過氧化二月桂醯 1.25g，並使用乾冰-甲醇冷卻爲-50℃後，再度使用氮氣以去除系內之氧氣。

接著，添加六氟代丙烯 97.4g，並開始升溫。當壓力鍋內溫度到達 60℃時的壓力爲 5.3×10^5Pa。然後，在 70℃之攪拌 20 小時之下繼續反應，壓力降至 1.7×10^5Pa 時以水冷卻壓力鍋，以停止反應。到達室溫後釋放未反應單體並開放壓力鍋，製得固體成分濃度 26.4%之聚合物溶液。將所得聚合物溶液投入甲醇中以析出聚合物後，使用甲醇加以洗淨，在 50℃下進行真空乾燥，製得含有羥基之含氟聚合物 220g。

就所得聚合物，經確認使用凝膠滲透色譜法的聚苯乙烯換算數平均分子量（Mn）爲 48000、使用差示掃瞄式量熱法（DSC）的玻璃化溫度（Tg）爲 26.8℃以及使用茜素配位劑法的氟含量爲 50.3%。

製造例 9

〔二氧化矽被覆 TiO_2（氧化鈦）粒子分散液〕

於經二氧化矽被覆的氧化鈦微粉末 350 質量份中，添加環氧乙烷-環氧丙烷共聚物（平均聚合度：約 20）80 質量份、異丙醇 1000 質量份、丁基溶纖劑 1000 質量份，使用玻璃小珠進行分散 10 小時，在去除玻璃小珠後製得二氧化矽被覆氧化鈦粒子分散液 2430 質量份。於鋁皿上稱取所得二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液後，在 120℃之熱板上乾燥 1 小時以求出全固體成分濃度的結果，爲 17 質量%。又，將該二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液-1 稱取磁性坩堝中，在 80℃之熱板上預備乾燥 30 分鐘，並在 750℃之馬弗爐中燒成 1 小時，從所得無機殘渣量，及全固體成分濃度求出全固體成分中之無機含量的結果，爲 82 質量%。

該固形物之電子顯微鏡觀察之結果，經確認短軸平均粒子徑爲 15nm、長軸平均粒子徑爲 46nm、縱寬比爲 3.1、數平均粒子徑爲 15nm。

實施例 1、比較例 1

〔液狀硬化性組成物之製造〕

（1）液狀硬化性樹脂組成物（組成 1 至 5）之製造

將製造例 9 所得二氧化矽被覆氧化鈦分散液 24g（固體成分 4.08g）、製造例 8 所得含有羥基之含氟聚合物 2g、交聯性化合物之甲氧化甲基三聚氰胺「塞伊美爾 303」（三井塞伊科技（股）製）1.2g、與屬於硬化觸媒的觸媒

4050（三井塞伊科技（股）製、芳香族磺酸化合物）0.68g，溶解於作爲溶劑的甲基乙基酮 32g、甲基異丁基酮 24g、第三丁醇 16g 中，以製得組成 1。按與製造例 9 同樣方式測定該液狀組成物中之全固體成分濃度之結果，爲 7.5 質量%。

同樣方式，按能成爲下述表 1 的調配比例的方式調配各成分，製得組成 2 至 5。在此，組成 2 至 5 中，不用二氧化矽被覆氧化鈦分散液而使用氧化鋁、氧化鋯被覆 TiO_2 粒子分散液（黛尹卡（股）製）、不用第三丁醇而使用正丁醇（n-BuOH），溶劑之組成則採用甲基乙基酮（MEK）/異丙醇（IPA）/甲基異丁基酮（MIBK）/正丁醇（n-BuOH）=40/20/30/10 之比例。

與製造例 9 同樣方式測定粒子徑的結果，數平均粒子徑（短軸平均粒子徑）爲 20nm。

（2）液狀硬化性樹脂組成物（組成 6）之製造

除不用製造例 8 中所得有羥基之含氟聚合物而使用凱拿 ADS（埃佛・阿托化學・日本（股）製。係六氟代丙烯、四氟代乙烯以及二氟代乙烯之共聚物。不具有羥基及聚合性不飽和基。）以外，其餘則按與液狀硬化性樹脂組成物（組成 1）之製造同樣方式，製得液狀硬化性樹脂組成物（組成 6）。

實施例 2、比較例 2

(52)

〔硬化膜之製造〕

將二氧化矽粒子溶膠（甲基乙基酮二氧化矽溶膠、日產化學工業（股）製 MEK-ST、數平均粒子徑 0.022μm、二氧化矽濃度 30%）98.6g、1-羥基環己基苯基酮 2.1g、IRGACURE 907（2-甲基-1-〔4-（甲基硫代）苯基〕-2-嗎啉基丙烷-1-酮、奇巴特殊化學品（股）製）1.2g、雙季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA）33.2g、環己基酮 7g 加以混合攪拌，製得含有二氧化矽粒子之硬質覆膜層用組成物。使用鋼絲桿塗佈機（#12）將該含有二氧化矽粒子之硬質覆膜層用組成物塗工於三乙醯纖維素軟片（LOFO 製、膜厚 80μm）上，並在烘箱內 80℃下乾燥 1 分鐘。接著，在空氣中，使用高壓水銀燈，依 0.6 J/cm^2 之光照射條件下照射紫外線，以形成硬質覆膜層。使用觸針式膜厚計測定硬質覆膜層之膜厚的結果，爲 5μm。

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將實施例 1 及比較例 1 所得組成 1 至 6 塗工於所得硬質覆膜層上，並在烘箱內 120℃下加熱 10 分鐘，以形成膜厚爲 0.2μm 之硬化膜層。

評價例 1

〔硬化膜之評價〕

使用顯微鏡觀察實施例 2 及比較例 2 所得硬化膜斷面，以評價是否分離爲二層。評價基準係如下所示。第 11 圖中表示各狀態下的典型例。

〈評價基準〉

(53)

二層分離

並未分離（部分凝聚）

均勻的構造

混濁度（haze 值）（%），係使用 Haze 計測定所得層合體中的混濁度，依據下述基準加以評價。

○：混濁度在 1%以下者。

△：混濁度在 5%以下者。

×：混濁度在 5%以上者。

其結果如下述表 1 所示。

(54)

表 1

成分	組成(質量%)		組成 1 (實施例)	組成 2 (實施例)	組成 3 (實施例)	組成 4 (比較例)	組成 5 (實施例)	組成 6 (比較例)
(A)	含有羥基之含氟聚合物	製造例 8	25.1	46	26	0	26	-
	含氟聚合物(無含羥基)	凱拿 ADS	-	-	-	-	-	25.1
(B)	金屬氧化物粒子	氧化鋁、氧化鋯被覆 TiO_2 粒子分散液	-	49	49	49	49	-
		二氧化矽被覆 TiO_2	51.3	-	-	-	-	51.3
(E)	硬化性化合物	塞伊美爾 303	15.1	0	20	26	25	15.1
(F)	熱引發酸產生劑	觸媒 4050	8.5	5	5	26	0	8.5
層分離性			二層分離	層分離	層分離	均勻的構造	層分離	並未分離(部分凝聚)
混濁度			○	○	○	○	○	○

表 1 中之名稱之說明如下：

（A）含氟聚合物：於上述製造例 1 所製造的含氟聚合物。

凱拿 ADS：埃佛・阿托化學・日本（股）製、六氟代丙烯、四氟代乙烯以及二氟代乙烯之共聚物。不具有羥基及聚合性不飽和基。

（B）金屬氧化物粒子

氧化鋁、氧化鋯被覆 TiO_2 粒子分散液：黛尹卡（股）製、全固體成分濃度 28%、粒子濃度 24%、數平均粒子徑 20nm

二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液：於製造例 2 所製造者。

（E）塞伊美爾 303：甲氧化甲基三聚氰胺、三井塞伊科技（股）製

（F）觸媒 4050：三井塞伊科技（股）製、芳香族磺酸化合物

由表 1 結果可知，即使未經調配（E）硬化性化合物及（F）熱引發酸產生劑，仍能發生二層分離的情形（組成 2 及 5）。

可知，如不存在有（A）含有羥基之含氟聚合物，則不會發生二層分離的情形（組成 4 及 6）。

實施例 3、比較例 3

〔液狀硬化性樹脂組成物及硬化膜之製造〕

於實施例 1 的組成 3 之固體成分調配比例之液狀硬化性樹脂組成物中，如表 2 所示方式改變所用溶劑，以製得組成 7 至 10 之液狀硬化性樹脂組成物。

使用組成 3 及 7 至 10 之液狀硬化性樹脂組成物，按與實施例 2 同樣方式，且同樣條件以製作硬化膜。

（A）含有羥基之含氟聚合物之溶解性，係將（A）含

有羥基之含氟聚合物按能50質量%之方式添加於各溶劑中，在室溫下攪拌既定時間後，以目視判斷是否均勻的溶液，依據下述基準所評價者。其結果如表2所示。

〈評價基準〉

○：攪拌2小時後爲均勻的溶液。

△：攪拌8小時後爲均勻的溶液。

×：攪拌8小時後仍非均勻溶液。

（B）TiO_2粒子之分散安定性，係將玻璃板浸漬於（B）金屬氧化物粒子分散液中以使（B）金屬氧化物粒子附著於玻璃壁上，當將附著有（B）金屬氧化物粒子的玻璃板浸漬於各溶劑中時，以目視判斷（B）金屬氧化物粒子是否均勻分散於該溶劑中，並依據下述基準所評價者。其結果如表2所示。

〈評價基準〉

○：在均勻分散

×：未均勻分散

表2中，溶劑係從左往右按溶劑之相對蒸發速度減少之順序排列者。

溶劑之縮寫所表示之意義如下。

MEK：甲基乙基酮

MeOH：甲醇

IPA：異丙醇

MIBK：甲基異丁基酮

n-BuOH：正丁醇

(57)

MAK：甲基戊基酮

評價例 2

〔硬化膜之評價〕

按與評價 1 同樣方式評價實施例 3 及比較例 3 所得硬化膜之層分離性及混濁度。其結果如表示所示。

表 2

	溶劑之種類及調配比例(質量%)						混濁度	層分離性
	MEK	MeOH	IPA	MIBK	n-BuOH	MAK		
溶劑之相對蒸發速度	3.8	2.1	1.7	1.6	0.4	0.3		
(A)母料樹脂之溶解性	○	×	△	○	×	○		
(B)TiO_2粒子之分散安定性	×	○	○	×	○	×		
組成 3(實施例)	40	-	20	30	10	-	○	二層分離
組成 7(實施例)	55	-	45	-	-	-	△	二層分離
組成 8(比較例)	-	55	45	-	-	-	×	未分離(部分凝聚)
組成 9(比較例)	-	-	45	-	55	-	×	未分離(部分凝聚)
組成 10(比較例)	-	-	45	-	-	55	×	未分離(部分凝聚)

由表 2 結果可知，爲發生二層分離，較佳爲調配 2 種以上之溶劑，在選擇時，需要至少 1 種係（C）對（A）含

氟聚合物的溶解性較高，而其他至少1種係（D）對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性較高者，另外需要，溶劑（C）之相對蒸發速度較溶劑（D）之相對蒸發速度爲高的事實。

實施例4、比較例4

〔層合體之製作〕

（1）硬質覆膜層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#12）將製造例3所調製含有二氧化矽粒子之硬質覆膜層用組成物（固體成分濃度50%）塗工於三乙醯纖維素軟片（LOFO製、膜厚80μm）上，並在烘箱內80℃下乾燥1分鐘。接著，在空氣中，使用高壓水銀燈，依0.6 J/cm^{2}之光照射條件下照射紫外線，以形成硬化膜層。使用觸針式膜厚計測定硬化膜層之膜厚的結果爲5μm。

（2）中折射率層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將製造例4所調製含氧化鋯粒子之組成物（固體成分濃度4%）塗工於（1）中所製作的硬質覆膜層上，並在烘箱內80℃下乾燥1分鐘。接著，在氮氣氣氛中，使用高壓水銀燈，依0.6 J/cm^{2}之光照射條件下照射紫外線，以形成硬化膜層。使用反射分光計算出硬化膜層之膜厚的結果，爲65nm。

（3）高折射率層與低折射率層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將實施例1及比較例1所得

組成 1 至 6 之液狀硬化性樹脂組成物分別塗工於（2）中所製作的中折射率層上，並在烘箱內 120℃下加熱 10 分鐘，以形成膜厚爲 0.2μm 之硬化膜層。

實施例 5、比較例 5

〔層合體之製作〕

（1）硬質覆膜層之製作

按與實施例 4（1）同樣方式製作。

（2）抗靜電層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將製造例 5 所調製含有 ITO 粒子之組成物（固體成分濃度 4%）塗工於（1）中所製作的硬質覆膜層上，並在烘箱內 80℃下乾燥 1 分鐘。接著，在氮氣氣氛中，使用高壓水銀燈，依 0.6 J/cm^2 之光照射條件照射紫外線，以形成硬化膜層。使用反射分光計算出硬化膜層之膜厚的結果，爲 65nm。

（3）中折射率層之製作

按與實施例 4（2）同樣方式製作。

（4）高折射率層與低折射率層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將實施例 1 及比較例 1 所得組成 1 至 6 之液狀硬化性樹脂組成物分別塗工於（3）中所製作的中折射率層上，並在烘箱內 120℃下加熱 10 分鐘，以形成膜厚爲 0.2μm 之硬化膜層。

實施例 6、7 及比較例 6、7

〔層合體之製作〕

（1）抗靜電層之製作

不用製造例5所調製的ITO粒子，而將製造例6或7所調製的含有ATO粒子之組成物（固體成分濃度5%）或含有Al摻雜ZnO粒子之組成物（固體成分濃度4%），使用網絲桿塗佈機（#3）塗工於三乙醯纖維素軟片（LOFO製、膜厚80μm）上，並在烘箱內80℃下乾燥1分鐘。接著，在氮氣氣氛中，使用高壓水銀燈，依0.6 J/cm^{2}之光照射條件照射紫外線，以形成硬化膜層。使用反射分光計算出硬化膜層之膜厚的結果，爲65nm。

（2）硬質覆膜層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#12）將製造例3所調製有二氧化矽粒子之硬質覆膜層用組成物（固體成分濃度50%）塗工後，在烘箱內80℃下乾燥1分鐘。接著，在空氣中，使用高壓水銀燈，依0.6 J/cm^{2}之光照射條件照射紫外線，以形成硬化膜層。

（3）中折射率層之製作

按與實施例4（2）同樣方式製作。

（4）高折射率層與低折射率層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將實施例1及比較例1所得組成1至6之液狀硬化性樹脂組成物分別塗工於（3）中所製作的中折射率層上，並在烘箱內120℃下加熱10分鐘，以形成膜厚爲0.2μm之硬化膜層。

實施例 8、比較例 8

〔層合體之製作〕

按與實施例（1）同樣方式製作。

（2）高折射率層與低折射率層之製作

使用鋼絲桿塗佈機（#3）將實施例 1 及比較例 1 所得組成 1 至 6 之液狀硬化性樹脂組成物分別塗工於（1）中所製作的硬質覆膜層上，並在烘箱內 120℃下乾燥 10 分鐘，以形成膜厚爲 0.2μm 之硬化膜層。

評價例 3

〔層合體之評價〕

使用透射型電子顯微鏡觀察實施例 4 至 8 及比較例 4 至 8 中所得層合體斷面的結果，在使用組成 1、2、3、5 的層合體上，經確認低折射率層與高折射率層在層分離爲 2 層的情形。此時，低折射率層爲實質上不存在有金屬氧化物粒子的層，而低折射率層爲高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層。在使用組成 4 的層合體上，係高折射率層與低折射率層成爲均勻構造而並未層分離。使用組成 6 的層合體上，則高折射率層與低折射率層發生部分凝聚而未層分離。

使用分光反射率測定裝置（組裝有大型試料室積分球附屬裝置 150-09090 的自動記錄式分光光度計 U-3410、日立製作所（股）製）測定波長 550nm 下的反射率，以評價使用組成 1、2、3、5 的反射防止用層合體之反射防止性

。具體而言，將鋁的沈積膜的反射率作爲基準（100%），測定反射防止用層合體（反射防止膜）之反射率。其結果，所有層合體在波長 550nm 下的反射率均在 1%以下。

〔產業上之利用可能性〕

使本發明之液狀硬化性樹脂組成物硬化後所得硬化膜，由於可從一層塗膜形成具有低折射率層及高折射率層等連續的多層構造的硬化膜之故可簡化具有多層構造的硬化膜之製造步驟。亦即，如使用本發明之液狀硬化性樹脂組成物，則可簡化具有二層以上之多層構造的層合體之製造步驟。因而，本發明之液狀硬化性樹脂組成物，特別是可有利使用於反射防止膜、透鏡、選擇透射膜濾光器等的光學材料之形成。又，利用所得礙化膜或層合體，能包含氟含量高的層的特點，很適合用於對需要耐氣候性的塗料、耐氣候軟片、塗層等。並且，由於該硬化膜或層合體，係對基材的密合性優異，耐擦傷性高，能賦與良好的反射防止效果之故，作爲反射防止膜極爲有用，如適用於各種顯示裝置上時，則可提升其視認性。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖：爲說明「從 1 層塗膜所形成的 2 層以上之層」之用的圖。

第 1B 圖：爲說明「從 1 層塗膜所形成的 2 層以上之層」之用的圖。

第 1C 圖：爲說明「從 1 層塗膜所形成的 2 層以上之層」之用的圖。

第 1D 圖：爲說明「從 1 層塗膜所形成的 2 層以上之層」之用的圖。

第 1E 圖：爲說明「從 1 層塗膜所形成的 2 層以上之層」之用的圖。

第 2 圖：有關本發明的一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 3 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 4 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 5 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 6 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 7 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 8 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 9 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

第 10 圖：有關本發明的另一種實施形態的反射防止膜之斷面圖。

(64)

第 11 圖：表示二層分離、未分離（部分凝聚）以及均勻構造的各狀態之情況的電子顯微鏡。

【主要元件符號說明】

1：高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層

1a：高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層

1b：高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層

3：實質上不存在有金屬氧化物粒子的層

10：基材

20：硬質覆膜層

30：抗靜電層

40：高折射率層

50：低折射率層

60：中折射率層

五、中文發明摘要

發明之名稱：液狀硬化性樹脂組成物及使用其之層合體的製造方法

本發明提供一種液狀硬化性樹脂組成物，其特徵爲：含有下述成（A）至（F）；

（A）分子內具有羥基的含氟聚合物

（B）數平均粒子徑爲100nm以下，且折射率爲1.50以上之1種或2種以上之金屬氧化物粒子（以下，簡稱「（B）金屬氧化物粒子」）

（C）對（A）分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性高的1種或2種以上之溶劑（以下，簡稱「（C）速揮發溶劑」）

（D）對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性高，且與（C）速揮發溶劑相溶性的1種或2種以上之溶劑（以下，簡稱「（D）遲揮發劑」）

（E）硬化性化合物

（F）熱引發酸產生劑

，且（C）速揮發溶劑之相對蒸發速度，係較（D）遲揮發劑之相對蒸發速度爲大。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種液狀硬化性樹脂組成物，其特徵爲：含有下述成分（A）至（F）；

（A）分子內具有羥基的含氟聚合物

（B）數平均粒子徑爲 100nm 以下，且折射率爲 1.50 以上之 1 種或 2 種以上之金屬氧化物粒子（以下，簡稱「（B）金屬氧化物粒子」）

（C）對（A）分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性高的 1 種或 2 種以上之溶劑（以下，簡稱「（C）速揮發溶劑」）

（D）對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性高，且與（C）速揮發溶劑相溶性的 1 種或 2 種以上之溶劑（以下，簡稱「（D）遲揮發溶劑」）

（E）硬化性化合物

（F）熱引發酸產生劑

，且（C）速揮發溶劑之相對蒸發速度，係較（D）遲揮發劑之相對蒸發速度爲大。

2. 如申請專利範圍第 1 項之液狀硬化性樹脂組成物，其中（C）速揮發溶劑，係對（B）金屬氧化物粒子的分散安定性低的 1 種或 2 種以上之溶劑，而（D）遲揮發溶劑，係對（A）分子內具有羥基的含氟聚合物的溶解性低的 1 種或 2 種以上之溶劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之液狀硬化性樹脂組成物，其中（B）金屬氧化物粒子，係以選自氧化鈦、氧化鋯

、含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銦、氧化鋁、氧化鈰、氧化鋅、含有鋁之氧化鋅、氧化錫、含有銻之氧化鋅以及含有銦之氧化鋅、含有磷之氧化錫的 1 種或 2 種以上之金屬氧化物作爲主成分的粒子。

4. 如申請專利範圍第 3 項之液狀硬化性樹脂組成物，其中（B）金屬氧化物粒子，係以氧化鈦作爲主成分的粒子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之液狀硬化性樹脂組成物，其中（B）金屬氧化物粒子，係具有多層構造的金屬氧化物粒子。

6. 一種硬化膜，其特徵爲使申請專利範圍第 1 項之液狀硬化性樹脂組成物硬化所製得，具有 2 層以上之多層構造。

7. 如申請專利範圍第 6 項之硬化膜，其中構成該多層構造的各層，係高密度方式存在有（B）金屬氧化物粒子的層或實質上不存在有（B）金屬氧化物粒子的層，而至少一層，係高密度方式存在有（B）金屬氧化物粒子的層。

8. 一種硬化膜之製造方法，其特徵爲：具有藉由申請專利範圍第 1 項之液狀硬化性樹脂組成物之加熱、或藉由放射線之照射而使其硬化的步驟。

9. 一種層合體之製造方法，係基材，與在其上具有多層構造的層合體之製造方法，其特徵爲：於前述基材上或基材上所形成的層之上，塗佈申請專利範圍第 1 項之液

(3)

狀硬化性樹脂組成物以形成塗膜，並

從此1層塗膜蒸發溶劑，以形成2層以上之層。

10. 如申請專利範圍第9項之層合體之製造方法，其中該2層以上之層之各層，係高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層或實質上不存在有金屬氧化物粒子的層，而至少1層係高密度方式存在有金屬氧化物粒子的層。

11. 如申請專利範圍第10項之層合體之製造方法，其中該2層以上之層，係2層者。

12. 如申請專利範圍第9項之層合體之製造方法，其中再藉由加熱而使該2層以上之層硬化。

13. 如申請專利範圍第9項之層合體之製造方法，其中層合體係光學用零件。

14. 如申請專利範圍第9項之層合體之製造方法，其中層合體係反射防止膜。

15. 如申請專利範圍第11項之層合體之製造方法，其中該層合體，係至少高折射率層及低折射率層經從靠近基材側按此順序層合於基材上的反射防止膜，而申請專利範圍第11項所記載之2層，係由

高折射率層及

低折射率層所成。

16. 如申請專利範圍第15項之層合體之製造方法，其中低折射率層在589nm的折射率爲1.20至1.55，而

高折射率層在589nm的折射率爲1.50至2.20，且比低折射率層之折射率爲高。

17. 如申請專利範圍第 11 項之層合體之製造方法，其中該層合體，係至少中折射率層、高折射率層以及低折射率層經從靠近基材側按此順序層合於基材上的反射防止膜，而申請專利範圍第 11 項所記載之 2 層，係由

高折射率層及

低折射率層所成。

18. 如申請專利範圍第 17 項之層合體之製造方法，其中低折射率層在 589nm 的折射率爲 1.20 至 1.55，

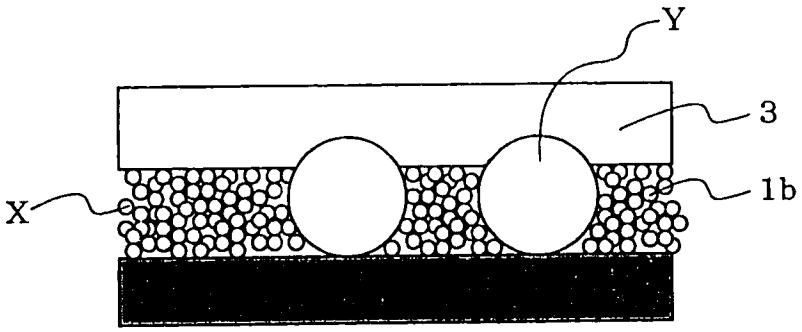
中折射率層在 589nm 的折射率爲 1.50 至 1.90，而比低折射率層之折射率爲高，

高折射率層在 589nm 的折射率爲 1.51 至 2.20，而比中折射率層之折射率爲高。

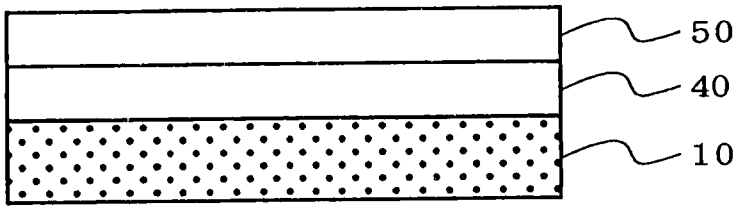
19. 如申請專利範圍第 15 項或第 17 項之層合體之製造方法，其中再於基板上形成硬質覆膜層及/或抗靜電層。

20. 一種層合體，係依申請專利範圍第 9 項之層合體之製造方法所製造者。

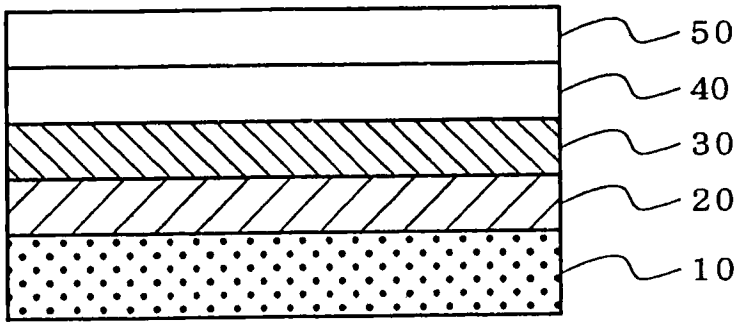
第1E圖



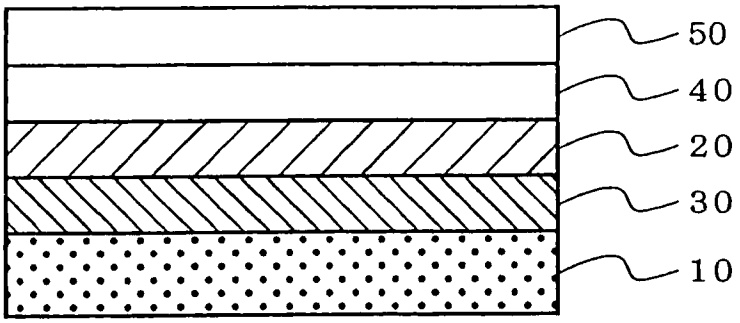
第2圖



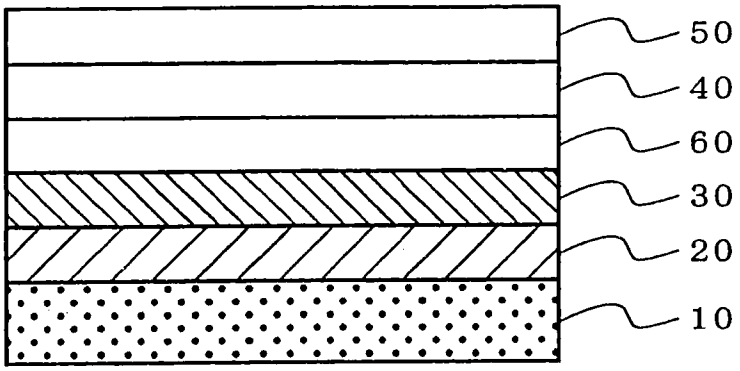
第3圖



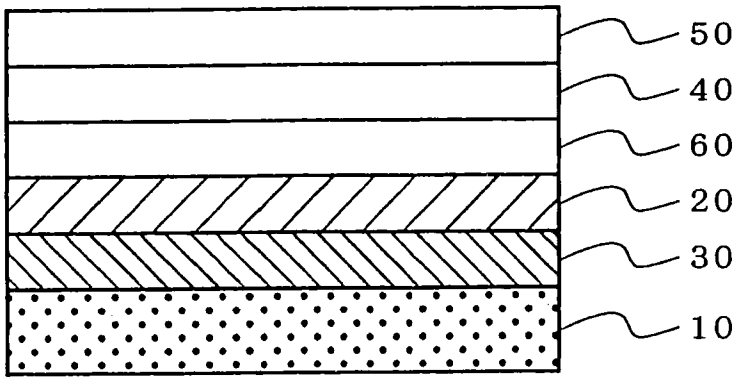
第4圖



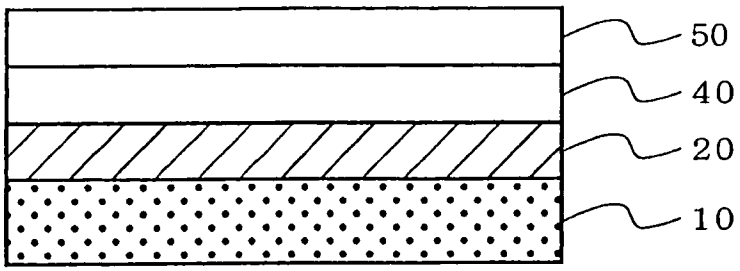
第5圖



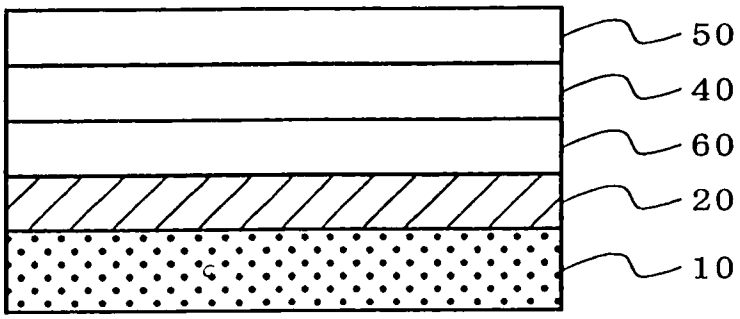
第6圖



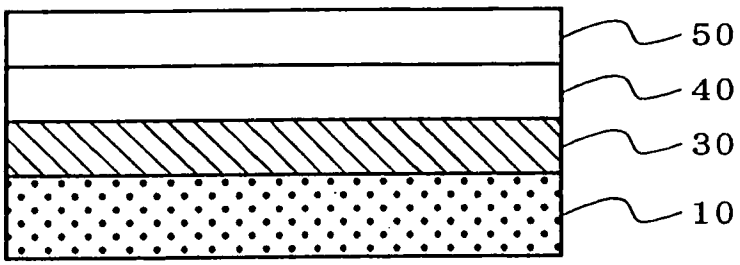
第7圖



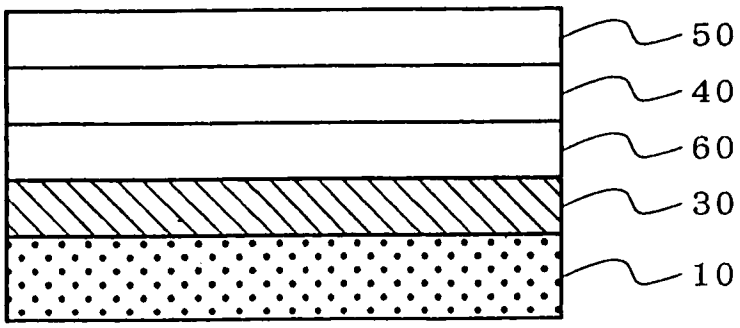
第8圖



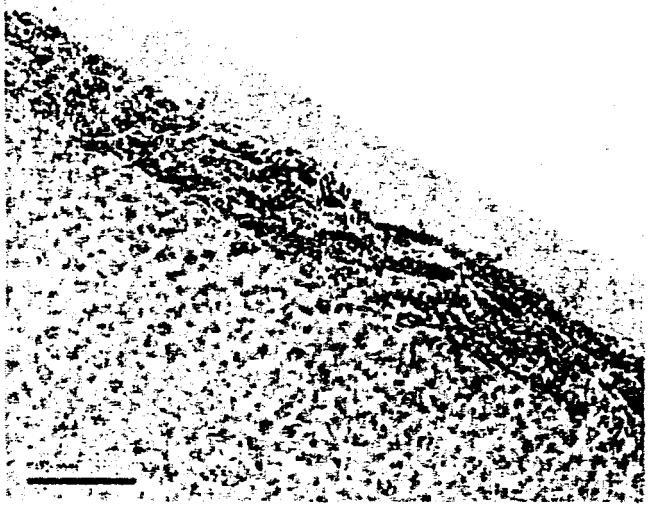
第9圖



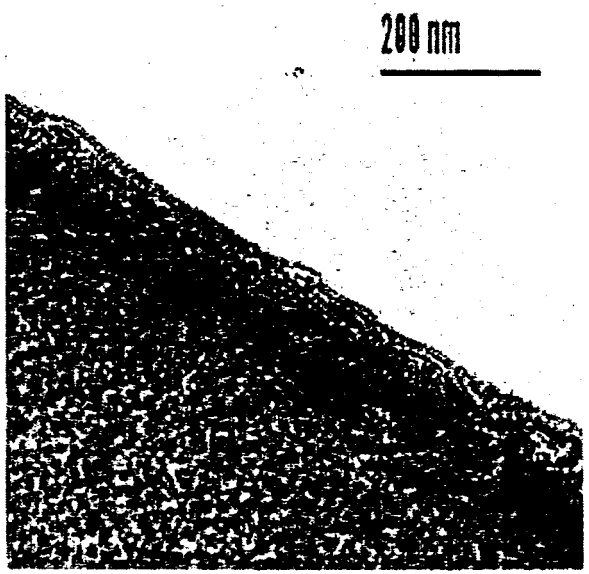
第10圖



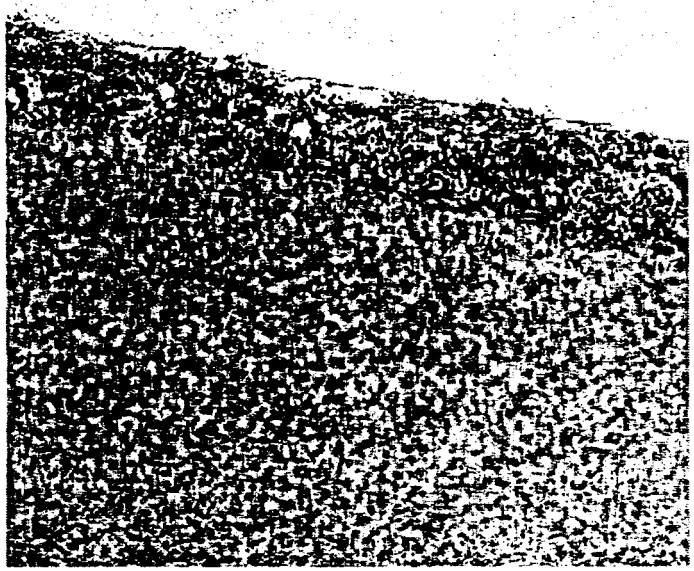
第11圖



二層分離



未分離
(部分凝聚)



均勻的構造

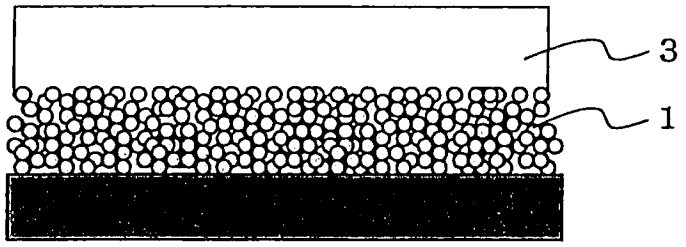
七、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：第（ 11 ）圖

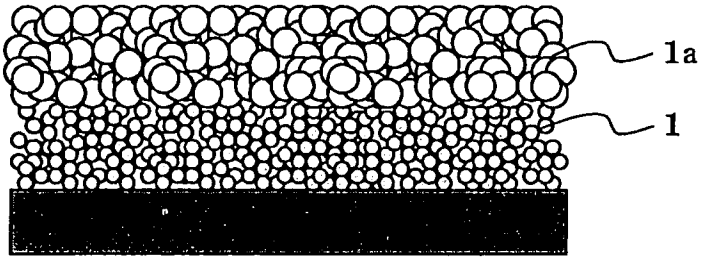
（二）、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

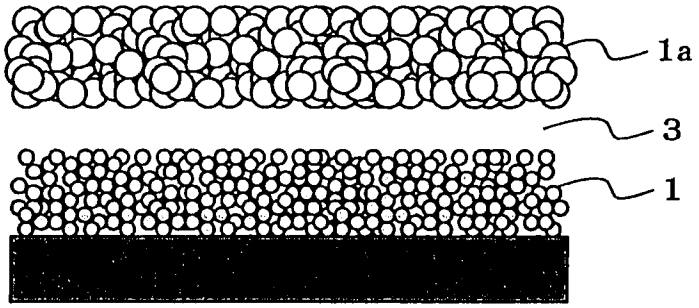
第1A圖



第1B圖



第1C圖



第1D圖

