

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

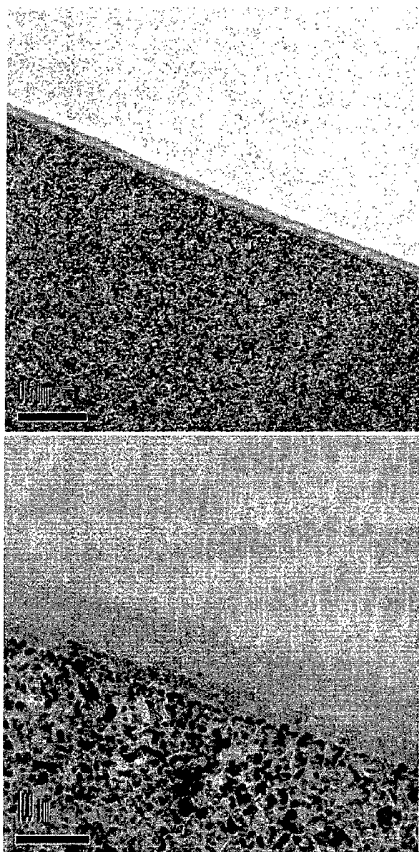
(10) 国際公開番号
WO 2005/090470 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 27/12, B32B 27/30, C08K 3/36, 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004661
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005)
- (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2004-077447 2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004) JP
特願 2004-331266 2004 年 11 月 15 日 (15.11.2004) JP
特願2005-021459 2005 年 1 月 28 日 (28.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 下村 宏臣 (SHI-MOMURA, Hiroomi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 土居本 光伸 (DOIMOTO, Mitsunobu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 山村 哲也 (YAMAMURA, Tet-suya) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 田辺 隆喜 (TAN-ABE, Takayoshi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 高瀬 英明 (TAKASE, Hideaki) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 26 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED FILM AND MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 液状硬化性樹脂組成物、硬化膜及び積層体



(57) Abstract: Disclosed is a liquid curable resin composition containing (A) a fluorine-containing polymer having a hydroxyl group and/or a fluorine-containing polymer having an ethylenically unsaturated group, (B) a curable compound, (C) a curing catalyst, (D) silicon dioxide particles having a number-average particle diameter of not more than 100 nm and (E) a solvent having an sp value of more than 8.5 and less than 12.8. When this liquid curable resin composition is applied to a base and the solvent is removed therefrom, the coating is separated into two layers, namely a layer wherein silicon dioxide exists at high density and a layer wherein substantially no silicon dioxide exists. By curing this coating, there can be obtained a cured film which has excellent adhesion to the base, high abrasion resistance and good antireflection effects.

(57) 要約: (A) 水酸基含有含フッ素重合体及び/又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、(B) 硬化性化合物、(C) 硬化触媒、(D) 数平均粒子径が100nm以下である二酸化ケイ素粒子、及び(E) sp値が8.5を超え12.8未満の溶剤を含有する液状硬化性樹脂組成物を基材に塗布し溶剤を除去すると、二酸化ケイ素が高密度に存在する層と、二酸化ケイ素が実質的に存在しない層との二層に分離し、これを硬化させると、基材に対する密着性に優れ、耐擦傷性が高く、良好な反射防止効果を有する硬化膜を提供することができる。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

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

明 細 書

液状硬化性樹脂組成物、硬化膜及び積層体

技術分野

- [0001] 本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関し、特に、高い透明性と低い屈折率を有し、耐擦傷性が良好である硬化膜を形成しうる液状硬化性樹脂組成物、それからなる硬化膜及びこの硬化膜を含む積層体に関する。

背景技術

- [0002] 現在、マルチメディアの発達に伴い、各種の表示装置(ディスプレイ装置)において種々の発展が見られている。そして、各種の表示装置のうち、特に、携帯用を中心に屋外で使用されるものでは、その視認性の向上がますます重要となっており、大型表示装置においても、より見易くすることが需要者に要求されており、この事項がそのまま技術課題となっている。
- [0003] 従来、表示装置の視認性を向上させるための一手段として、低屈折率材料から構成される反射防止膜を、表示装置の基板に被覆することが行われており、反射防止膜を形成する方法としては、例えば、フッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。然るに、近年では、液晶表示装置を中心として、低いコストで、しかも大型の表示装置に対しても、反射防止膜を形成することのできる技術が求められている。しかしながら、蒸着法による場合には、大面積の基板に対して、高い効率で均一な反射防止膜を形成することが困難であり、しかも真空装置を必要とするために、コストを低くすることが困難である。
- [0004] このような事情から、屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が検討されている。例えば、基板の表面にフッ素化アルキルシランを塗布することが提案されている(例えば、特許文献1及び特許文献2参照)。また、特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されている(例えば、特許文献3参照)。
- [0005] 特許文献1:特開昭61-40845号公報

特許文献2:特公平6-98703号公報

特許文献3:特開平6-115023号公報

[0006] これら従来のフッ素系材料による反射防止膜は、基材上に連続する二つの層を形成するためには、これらの層を形成するための塗布工程を別々に設ける必要があった。

本発明は、以上のような状況を背景としてなされたものであって、その目的は、任意の二以上の層を効率的に製造できる液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、透明性が高く、基材に対する密着性が大きく、しかも優れた耐擦傷性(スチールウール耐性)を有する硬化膜を提供することにある。

[0007] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ね、特定構造を有する含フッ素重合体と、二酸化ケイ素粒子と、特定範囲のsp値を有する溶剤とを含有する液状硬化性樹脂組成物を用いることにより、これを硬化させて得られる硬化膜は、二酸化ケイ素粒子が高密度で存在する層と二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層とに層分離すること、得られた二層膜は耐擦傷性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

発明の開示

[0008] 即ち、本発明は、液状硬化性樹脂組成物、それを硬化させてなる硬化膜及び積層体を提供する。

[1] 下記成分

(A) 分子内に水酸基を有する含フッ素重合体及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも一種の含フッ素重合体

(B) 硬化性化合物

(C) 硬化触媒

(D) 数平均粒子径が100nm以下である二酸化ケイ素粒子

(E) sp値が8.5を超え12.8未満の溶剤

を含む液状硬化性樹脂組成物。

[2] 前記(E)溶剤のsp値が8.9以上10以下である上記[1]に記載の液状硬化性樹脂組成物。

[3] 上記[1]に記載の液状硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる、二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層と、二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層からなる二層構造を有する硬化膜。

[4] 上記[1]に記載の液状硬化性樹脂組成物を加熱することにより、又は放射線を照射することにより硬化させる工程を有する硬化膜の製造方法。

[5] 上記[3]に記載の硬化膜からなる層を、基材上に少なくとも一層以上有する積層体。

[6] 前記硬化膜からなる層と前記基材との間に、他の層を有する上記[5]に記載の積層体。

[7] 前記他の層が、ハードコート層、屈折率1.5～1.7の層、及び屈折率1.3～1.5の層と屈折率1.6～2.2の層の組合せからなる群から選択される一又は二以上の層を含む上記[6]に記載の積層体。

[8] 前記基材が、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アクリル／スチレン共重合樹脂、ポリオレフィン樹脂、ノルボルネン系樹脂、又はガラスからなる上記[5]に記載の積層体。

[9] 光学用部品である上記[5]に記載の積層体。

[10] 反射防止膜用である上記[5]に記載の積層体。

[0009] 本発明の液状硬化性樹脂組成物は、特に、反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学材料の形成に有利に用いることができ、また、フッ素含量が高いことを利用して、耐候性が要求される基材に対する塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料、その他として好適に使用することができる。しかも、当該硬化膜は、基材に対する密着性に優れ、耐擦傷性が高く、良好な反射防止効果を付与することから、反射防止膜として極めて有用であり、各種の表示装置に適用することにより、その視認性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は、典型的な二層分離状態を示す電子顕微鏡写真である。

[図2] 図2は、層分離していない均一状態を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

1. 液状硬化性樹脂組成物

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、下記成分(A)～(E)を含有する。

(A) 分子内に水酸基を有する含フッ素重合体及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも一種の含フッ素重合体

(B) 硬化性化合物

(C) 硬化触媒

(D) 数平均粒子径が100nm以下である二酸化ケイ素粒子

(E) sp値が8.5を超え12.8未満の溶剤

以下、これらの各成分について説明する。

[0012] (A) 分子内に水酸基を有する含フッ素重合体及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも一種の含フッ素重合体

含フッ素重合体とは、分子内に炭素-フッ素結合を有する重合体であり、本発明においては、分子内に水酸基を有する含フッ素重合体(以下、「水酸基含有含フッ素重合体」という)及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも一種の含フッ素重合体を用いる。本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱硬化させる場合には、(B)成分との反応部位として水酸基を要するため水酸基含有含フッ素重合体を用いる。放射線硬化させる場合には、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体を用いる。水酸基含有含フッ素重合体とエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体を併用することもできる。

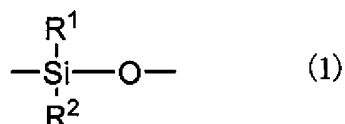
[0013] (1) 水酸基含有含フッ素重合体

好ましい水酸基含有含フッ素重合体の例としては、水酸基を含有する単量体由来の構造単位を10モル%～50モル%含有してなる、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有するものが挙げられる。水酸基含有含フッ素重合体は、好ましくはフッ素含量が30質量%以上、より好ましくは40～60質量%のものであり、さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算による数平均分子量が、好ましくは5000以上、より好ましくは10000～500000のものである。ここに、フッ素含量は、アリザリンコンプレクソン法により測定された値、数平均分子量は、展開溶剤と

してテトラヒドロフランを用いたときの値である。

- [0014] 水酸基含有含フッ素重合体は、下記一般式(1)で表されるポリシロキサンセグメントを主鎖に有するオレフィン系重合体であり、含フッ素重合体における当該ポリシロキサンセグメントの割合は、通常0.1〜20モル%とされる。

- [0015] [化1]



式中、 R^1 及び R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示す。

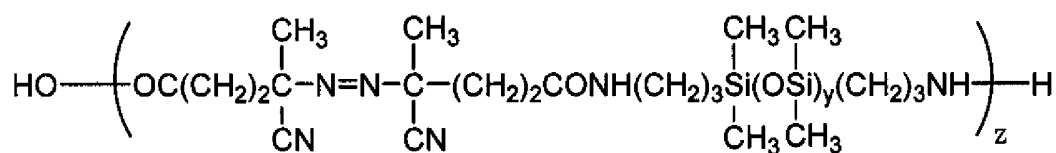
- [0016] 上記の水酸基含有含フッ素重合体は、(a)フッ素含有オレフィン化合物(以下「(a)成分」という。)、(b)この(a)成分と共重合可能な水酸基を含有する単量体化合物(以下「(b)成分」という。))及び(c)アゾ基含有ポリシロキサン化合物(以下「(c)成分」という。)、並びに、必要に応じて、(d)反応性乳化剤(以下「(d)成分」という。)、及び／又は(e)前記(a)成分と共重合可能な(b)成分以外の単量体化合物を反応させることにより得ることができる。

- [0017] (a)成分であるフッ素含有オレフィン化合物としては、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば、(1)テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、3,3,3-トリフロロプロピレン等のフロロオレフィン類；(2)パーフロロ(アルキルビニルエーテル)類もしくはパーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；(3)パーフロロ(メチルビニルエーテル)、パーフロロ(エチルビニルエーテル)、パーフロロ(プロピルビニルエーテル)、パーフロロ(ブチルビニルエーテル)、パーフロロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフロロ(アルキルビニルエーテル)類；(4)パーフロロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、又は2種以上を併用することができる。以上のうち、特にヘキサフロロプロピレン、パーフロロ(アルキルビニルエーテル)又はパーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)が好ましく、さらにはこれらを組み合わせて使用することが好ましい。

[0018] (b)成分である水酸基を含有する単量体化合物としては、例えば、(1)2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；(2)2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類；(3)アリルアルコール；(4)ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、又は2種以上を併用することができる。好ましくは、水酸基含有アルキルビニルエーテル類である。

[0019] (c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、 $-N=N-$ で示される熱解裂容易なアゾ基を含有すると共に、前記一般式(1)で表されるポリシロキサンセグメントを有する化合物であり、例えば、特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。(c)成分の具体例としては、下記一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。

[0020] [化2]



(2)

式中、 $y=10\sim 500$ 、 $z=1\sim 50$ である。

[0021] 上記の(a)成分、(b)成分及び(c)成分の好ましい組み合わせは、例えば、(1)フロロオレフィン／水酸基含有アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(2)フロロオレフィン／パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／水酸基含有アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(3)フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアリルビニルエーテル)／水酸基含有アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(4)フロロオレフィン／パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／水酸基含有アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(5)フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアリルビニルエーテル)／水酸基含有アルキルビニル

エーテル／ポリジメチルシロキサン単位である。

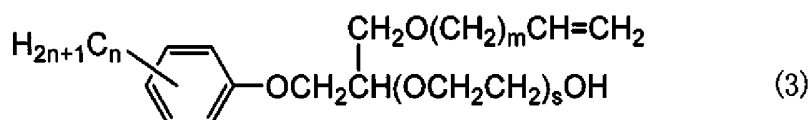
[0022] この水酸基含有含フッ素重合体において、(a)成分に由来する構造単位は、好ましくは20〜70モル%、さらに好ましくは25〜65モル%、特に好ましくは30〜60モル%である。(a)成分に由来する構造単位の割合が20モル%未満では、得られる含フッ素重合体中のフッ素含量が過少となりやすく、得られる液状硬化性樹脂組成物の硬化物は、屈折率が十分に低いものとなりにくい。一方、(a)成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、得られる水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる液状硬化性樹脂組成物は、透明性及び基材への密着性が小さいものとなる。

[0023] 水酸基含有含フッ素重合体において、(b)成分に由来する構造単位は、好ましくは10〜50モル%である。より好ましくは下限値が13モル%以上であり、さらに好ましくは20モル%を超え、21モル%以上であり、また、好ましくは上限値が45モル%以下であり、さらに好ましくは35モル%以下である。このような(b)成分を所定量含有する水酸基含有含フッ素重合体を用いて液状硬化性樹脂組成物を構成することにより、その硬化物において、良好な二層分離、耐擦傷性と埃拭き取り性を実現することができる。他方、(b)成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、水酸基含有含フッ素重合体は、有機溶剤への溶解性が劣ったものとなり、50モル%を超えると、液状硬化性樹脂組成物による硬化物は、透明性及び低反射率の光学特性が悪化したものとなる。

[0024] (c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、それ自体が熱ラジカル発生剤であり、水酸基含有含フッ素重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。水酸基含有含フッ素重合体における(c)成分に由来する構造単位の割合は、一般式(1)で表されるポリシロキサンセグメントが、好ましくは0.1〜20モル%、さらに好ましくは0.1〜15モル%、特に好ましくは0.1〜10モル%、特に好ましくは0.1〜5モル%となる割合である。一般式(1)で表されるポリシロキサンセグメントの割合が20モル%を超える場合には、得られる含フッ素重合体は、透明性に劣ったものとなり、また塗布剤として用いる場合には、塗布時にハジキ等が発生し易くなる。

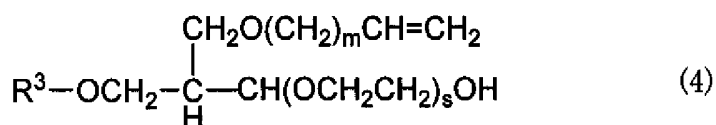
[0025] 上記(a)～(c)成分以外に、さらに(d)成分として、反応性乳化剤を単量体成分として用いることが好ましい。この(d)成分を用いることにより、水酸基含有含フッ素重合体を塗布剤として使用する場合に、良好な塗布性及びレベリング性を得ることができる。この反応性乳化剤としては、特に、ノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳化剤の具体例としては、例えば、下記一般式(3)又は一般式(4)で示される化合物を挙げることができる。

[0026] [化3]



式中、 $n=1\sim 20$ 、 $m=0\sim 4$ 、 $s=3\sim 50$ である。

[0027] [化4]



式中、 m 及び s は、一般式(3)と同様である。 R^3 は、直鎖状でも分岐状でもよいアルキル基であり、好ましくは炭素数1～40のアルキル基である。

[0028] 水酸基含有含フッ素重合体において、(d)成分由来の構成単位の割合は、好ましくは0～10モル％であり、さらに好ましくは0.1～5モル％、特に好ましくは0.1～1モル％である。この割合が10モル％を超えると、得られる液状硬化性樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

[0029] (e)成分の、(a)成分と共重合可能な(b)成分以外の単量体化合物としては、(1)メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 n -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、 n -ペンチルビニルエーテル、 n -ヘキシルビニルエーテル、 n -オクチルビニルエーテル、 n -ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(2)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピ

バリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類; (3) メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(*n*-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類; (4) (メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体化合物等であって、水酸基を含有しないものを挙げることができる。好ましくは、アルキルビニルエーテルである。

[0030] 水酸基含有含フッ素重合体において、(e)成分由来の構成単位の割合は、好ましくは0〜70モル%であり、さらに好ましくは5〜35モル%である。この割合が70モル%を超えると、得られる液状硬化性樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

[0031] (d)成分を含有する場合の、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分及び(e)成分の好ましい組み合わせは次のとおりである。

(1) フロロオレフィン／水酸基含有ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤／アルキルビニルエーテル、(2) フロロオレフィン／パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／水酸基含有ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤／アルキルビニルエーテル、(3) フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)／水酸基含有ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤／アルキルビニルエーテル、(4) フロロオレフィン／パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／水酸基含有ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤／アルキルビニルエーテル、(5) フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)／水酸基含有ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤／アルキルビニルエーテル。

[0032] (c)成分と併用することができるラジカル重合開始剤としては、例えば、(1) アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類; (2) メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオ

キサイド類; (3) 過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類; (4) ジーtert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類; (5) tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類; (6) アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物類; (7) 過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩類; その他を挙げることができる。

[0033] 上記のラジカル重合開始剤以外の具体例としては、例えば、パーフロロエチルアイオダイド、パーフロロプロピルアイオダイド、パーフロロブチルアイオダイド、(パーフロロブチル)エチルアイオダイド、パーフロロヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロヘプチルアイオダイド、パーフロロオクチルアイオダイド、2-(パーフロロオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロデシルアイオダイド、2-(パーフロロデシル)エチルアイオダイド、ヘプタフロロ-2-ヨードプロパン、パーフロロ-3-メチルブチルアイオダイド、パーフロロ-5-メチルヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロ-5-メチルヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロ-7-メチルオクチルアイオダイド、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロ-9-メチルデシルアイオダイド、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルアイオダイド、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアイオダイド、1H, 1H, 5H-オクタフロロペンチルアイオダイド、1H, 1H, 7H-ドデカフロロヘプチルアイオダイド、テトラフロロ-1, 2-ジヨードエタン、オクタフロロ-1, 4-ジヨードブタン、ドデカフロロ-1, 6-ジヨードヘキサン等のヨウ素含有フッ素化合物を挙げることができる。ヨウ素含有フッ素化合物は、単独で、又は上記の有機過酸化物、アゾ系化合物あるいは過硫酸塩と併用することができる。

[0034] 水酸基含有含フッ素重合体を製造するための重合様式としては、ラジカル重合開始剤を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法又は溶液重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式又は連続式の操作等から適宜のものを選択することができる。

[0035] 水酸基含有含フッ素重合体を得るための重合反応は、溶剤を用いた溶剤系で行う

ことが好ましい。ここに、好ましい有機溶剤としては、例えば、(1)酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；(4)N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；(5)トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。さらに必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類等を混合使用することもできる。

[0036] 上記のようにして得られる水酸基含有含フッ素重合体は、その重合反応で得られた反応溶液をそのまま液状硬化性樹脂組成物として使用することが可能な場合もあるが、重合反応溶液に対して適宜の後処理を行うことも自由である。この後処理としては、例えば、重合反応溶液を、アルコール等よりなる当該水酸基含有含フッ素重合体の不溶化溶剤に滴加して当該水酸基含有含フッ素重合体を凝固させる精製方法に代表される一般的な再沈殿処理を行うことができ、次いで、得られる固形の共重合体を溶剤に溶解させることにより、水酸基含有含フッ素重合体の溶液を調製することができる。また、重合反応溶液から残留モノマーを除去したものを、そのまま水酸基含有含フッ素重合体の溶液として使用することもできる。

[0037] (2)エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体

本発明で用いるエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体は、1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、上記(1)水酸基含有含フッ素重合体とを反応させて得られる。イソシアネート基／水酸基のモル比が1.1～1.9の割合で反応させて得られるものが好ましい。

[0038] 1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物

1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物としては、分子内に、1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含有している化合物であれば特に制限されるものではない。尚、イソシアネート基を2個以上含有すると、上記(1)水酸基含有含フッ素重合体と反応させる際にゲル化を起こす可能性がある。また、上記エチレン性不飽和基としては、本発明の液状硬化性樹脂組成物をより容易に硬化させることができることから、(メタ)アクリロイル基がよ

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

[0039] 尚、このような化合物は、ジイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて合成することもできる。この場合、ジイソシアネートの例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5(又は6)-ビス(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。これらの中では、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンが特に好ましい。

[0040] また、水酸基含有(メタ)アクリレートの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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ジ(メタ)アクリレートモノステアレート、イソシアヌル酸EO変性ジ(メタ)アクリレート等一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが特に好ましい。尚、水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、大阪有機化学(株)製

商品名 HEA、日本化薬(株)製 商品名 KAYARAD DPHA、PET-30、東亜合成(株)製 商品名 アロニックス M-215、M-233、M-305、M-400等として入手することができる。

[0041] ジイソシアネート及び水酸基含有多官能(メタ)アクリレートから合成する場合には、ジイソシアネート1モルに対し、水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの添加量を1〜1.2モルとするのが好ましい。

[0042] このような化合物の合成方法としては、ジイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートを一括で仕込んで反応させる方法、水酸基含有(メタ)アクリレート中にジイソシアネートを滴下して反応させる方法等を挙げることができる。

[0043] 1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と上記(1)水酸基含有含フッ素重合体との反応モル比

本発明で用いるエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体は、上述した、1個のイソシアネート基と、少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、水酸基含有含フッ素重合体とを反応させて得られ、イソシアネート基／水酸基のモル比が1.1〜1.9の割合で反応させることが好ましい。この理由は、モル比が1.1未満になると耐擦傷性及び耐久性が低下する場合があるためであり、一方、モル比が1.9を超えると、紫外線硬化性樹脂組成物の塗膜のアルカリ水溶液浸漬後の耐擦傷性が低下する場合があるためである。また、このような理由により、イソシアネート基／水酸基のモル比を、1.1〜1.5とするのが好ましく、1.2〜1.5とするのがより好ましい。

[0044] 本発明の液状硬化性樹脂組成物中における(A)分子内に水酸基を有する含フッ素重合体及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも一種の含フッ素重合体の含有量は、有機溶剤を除く組成物全量100質量%に対して、3〜95質量%であることが好ましい。この理由は、含有量が3質量%未満となると、紫外線硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の屈折率が高くなり、十分な反射防止効果が得られない場合があるためであり、一方、添加量が95質量%を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の耐擦傷性が得られない場合があるためである。また、このような理由から、成分(A)の添加量を5〜90質量%とするのがより好ましく、10〜80質量%の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

[0045] (B)硬化性化合物

(B)成分の硬化性化合物は、特に限定されないが、熱硬化性又は放射線硬化性の重合性基を有する化合物であり、(B)成分の一部又は全部として、少なくとも重合性基を2個以上有する化合物を含むことが必要である。この化合物は組成物の成膜性を高めるために好適に用いられる。液状硬化性樹脂組成物において、硬化性化合物は成分(A)の含フッ素重合体と単に混合して含めてもよいし、成分(A)の含フッ素重合体と硬化性化合物との全部を反応させた反応生成物もしくはそれらの一部のみを反応させた状態のものを含めてもよい。

[0046] (1)熱硬化性化合物

熱硬化性の硬化性化合物としては、例えば、各種アミノ化合物や、ペンタエリスリール、ポリフェノール、グリコール等の各種水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。

[0047] 硬化性化合物として用いられるアミノ化合物は、水酸基含有含フッ素重合体中に存在する水酸基と反応可能なアミノ基、例えば、ヒドロキシアルキルアミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。

[0048] メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られているものであり、具体的には、メラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げることができるが、1分子中にメチロール基及びアルコキシ化メチル基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上有するものが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとを塩基性条件下で反応させて得られるメチロール化メラミン、アルコキシ化メチルメラミン、又はそれらの誘導体が好ましく、特に液状硬化性樹脂組成物に良好な保存安定性が得られる点、及び良好な反応性が得られる点で、アルコキシ化メチルメラミンが好ましい。硬化性化合物として用いられるメチロール化メラミン及びアルコキシ化メチルメラミンには特に制約はなく、例えば、文献「プラスチック材料講座[8]ユリア・メラミン樹脂」(日刊工業新聞社)に記載されている方法で得られる各種の樹脂状物の使用も可能である。

[0049] また、尿素系化合物としては、尿素の他、ポリメチロール化尿素、その誘導体であるアルコキシ化メチル尿素、ウロン環を有するメチロール化ウロン及びアルコキシ化メチルウロン等を挙げることができる。そして、尿素誘導体等の化合物についても、上記の文献に記載されている各種樹脂状物の使用が可能である。

[0050] このような熱硬化性の硬化性化合物の市販品としては、三井サイテック(株)製サイメルシリーズ等が挙げられる。

[0051] (2)放射線硬化性化合物

放射線硬化性の硬化性化合物としては、2個以上の重合性不飽和基を有することが必要であり、例えば、メラミンアクリレート類、(メタ)アクリルエステル類、ビニル化合物類を挙げることができる。この中では、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する(メタ)アクリルエステル類(以下、多官能(メタ)アクリル化合物という。)が好ましい。

[0052] 多官能(メタ)アクリル化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、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、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エチレングルコールジ(メタ)アクリレート、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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングルコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、及びこれらの出発アルコール類へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ(メタ)アクリレート類、分子内に2以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴエステル(メタ)アクリレート類、オリゴエーテル(メタ)アクリレート類、オリゴウレタン(メタ)アクリレート類、及びオリゴエポキシ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。この中では、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが好ましい。

- [0053] ビニル化合物類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。
- [0054] このような放射線硬化性の硬化性化合物の市販品としては、例えば、(株)三和ケミカル製 商品名:ニカラック MX-302、東亜合成(株)製 商品名:アロニックス M-400、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬(株)製 商品名:KAYARAD D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA、共栄社化学(株)製 商品名:ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A等を挙げることができる。
- [0055] 本発明の液状硬化性樹脂組成物中における(B)硬化性化合物の含有量については、有機溶剤を除く組成物全量100質量%に対して、3〜95質量%であることが好ましい。この理由は、添加量が3質量%未満となると、硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の耐擦傷性が得られない場合があるためであり、一方、添加量が95質量%を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の屈折率が高くなり、十分な反射防止効果が得られない場合があるためである。また、このような理由から、成分(B)の添加量を5〜90質量%とするのがより好ましく、10〜80質量%の範囲内の値とするのがさらに好まし

い。

[0056] (C)硬化触媒

本発明で用いられる硬化触媒としては、例えば熱酸発生剤や光重合開始剤である光ラジカル発生剤を挙げることができる。

(1)熱酸発生剤

熱酸発生剤は、当該液状硬化性樹脂組成物の塗膜等を加熱して硬化させる場合に、硬化反応を促進させることができる物質であり、またその加熱条件を、より穏和なものに改善することができる物質である。この熱酸発生剤としては特に制限は無く、一般のウレア樹脂、メラミン樹脂等のための硬化剤として使用されている各種酸類やその塩類を利用することができる。具体例としては、例えば、各種脂肪族スルホン酸とその塩、クエン酸、酢酸、マレイン酸等の各種脂肪族カルボン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。

[0057] (2)光重合開始剤(光ラジカル発生剤)

光重合開始剤の例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-(4-トデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタン、4-ベンゾイル-4'-メ

チルジフェニルサルファイド、ベンジル、又はBTTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリン、その他の色素増感剤との組み合わせ等を挙げることができる。

[0058] これらの光重合開始剤のうち、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタノン等が好ましく、さらに好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(モルフォリニル)フェニル]-2-フェニルメチル)-1-ブタノン等を挙げることができる。

[0059] 本発明の液状硬化性樹脂組成物中における(C)硬化触媒の使用量は、有機溶剤を除く組成物全量100質量%に対して、0.1〜20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1〜10質量%であり、さらに好ましくは1〜10質量%である。(C)硬化触媒の使用量が過少であると、十分な機械的強度が得られないため好ましくない。この割合が過大になると液状硬化性樹脂組成物の保存安定性が劣ったり、触媒が硬化膜中で可塑剤として作用してしまうため、十分な機械的強度が得られないため好ましくない。

[0060] 放射線硬化の場合には、例えば、紫外線照射装置(メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等)を用いて、0.001〜10J/cm²の光照射条件のもとで行なうことができるが、照射条件はこれに限定されない。0.01〜5J/cm²がより好ましく、0.1〜3J/cm²がさらに好ましい。

[0061] (D)数平均粒子径が100nm以下である二酸化ケイ素粒子

(D)成分の二酸化ケイ素粒子とは、二酸化ケイ素(シリカともいう)を主成分とする粒子をいう。また、数平均粒子径は、動的光散乱法で測定される。

[0062] シリカを主成分とする粒子としては、公知のものを使用することができ、また、その形状も、略球状であれば通常のコロイダルシリカに限らず中空粒子、多孔質粒子、コア・シェル型粒子等であっても構わない。また、球状に限らず、不定形の粒子であって

もよい。動的光散乱法で求めた数平均粒子径が1〜100nm、固形分が10〜40質量%、pHが2.0〜6.5のコロイダルシリカが好ましい。

[0063] また、シリカの分散媒は、水あるいは有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール類;メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類;酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類;テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類等の有機溶剤を挙げることができ、これらの中で、アルコール類及びケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で、又は2種以上混合して分散媒として使用することができる。

[0064] シリカを主成分とする粒子の市販品としては、例えば、日産化学工業(株)製のスノーテックスO(動的光散乱法で求めた数平均粒子径7nm、固形分20質量%、pH2.7)、スノーテックスOL(動的光散乱法で求めた数平均粒子径:15nm、固形分:20質量%、pH2.5)等を挙げることができる。

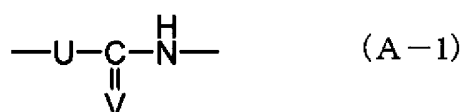
[0065] また、シリカを主成分とする粒子として、コロイダルシリカ表面に化学修飾等の表面処理を行ったものを使用することができる。化学修飾としては、下記重合性不飽和基を有する有機化合物(Ab)や、分子中に1以上のアルキル基を有する加水分解性ケイ素化合物又はその加水分解物を含有するもの等(以下、「有機化合物(Ac)」という)を反応させる方法が挙げられる。ただし、ここでいう反応には、共有結合の他、物理吸着等の非共有結合も含まれる。この場合、有機化合物(Ab)と結合していない二酸化ケイ素粒子(以下、二酸化ケイ素粒子(Aa)」という)と、有機化合物(Ab)又は(Ac)とが結合した粒子を、反応性粒子(Dab)又は(Dac)という。

[0066] 二酸化ケイ素粒子(Aa)を、重合性不飽和基を有する有機化合物(Ab)又は(Ac)と結合している反応性粒子(Dab)又は(Dac)とすることによって、(D)二酸化ケイ素粒子成分に、重合性不飽和基を持たせ、他の重合性成分と強固な共有結合を形成することができ、得られる硬化膜の耐擦傷性を向上させることができる。

[0067] (1)重合性不飽和基を有する有機化合物(Ab)による化学修飾

本発明に用いられる有機化合物(Ab)は、重合性不飽和基を有する化合物であり、さらに、下記式(A-1)に示す基を含む有機化合物であることが好ましい。また、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1を含むものであることが好ましい。また、この有機化合物(Ab)は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

[0068] [化5]



[式中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

[0069] (i) 重合性不飽和基

有機化合物(Ab)に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げるができる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

[0070] (ii) 前記式(A-1)に示す基

有機化合物に含まれる前記式(A-1)に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、具体的には、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及び $[-S-C(=S)-NH-]$ の6種である。これらの基は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1つとを併用することが好ましい。

前記式(A-1)に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材や高屈折率層等の隣接層との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

[0071] (iii) シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基

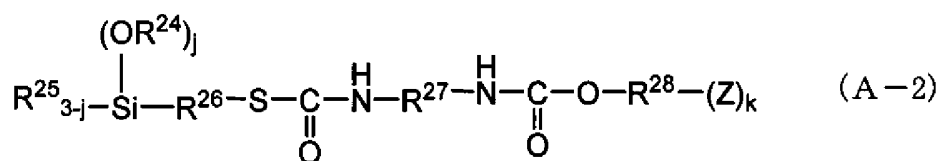
有機化合物(Ab)は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。このようなシラノール基を生成する化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリアルオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリアルオキシ基が結合した化合物、即ち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリアルオキシシリル基含有化合物が好ましい。

シラノール基又はシラノール基を生成する化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、二酸化ケイ素粒子(D)と結合する構成単位である。

[0072] (iv) 好ましい態様

有機化合物(Ab)の好ましい具体例としては、例えば、下記式(A-2)に示す化合物を挙げることができる。

[0073] [化6]



式中、 R^{24} 、 R^{25} は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1〜8のアルキル基若しくはアリアル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げることができる。ここで、 j は、1〜3の整数である。

[0074] $[(\text{R}^{24}\text{O})\text{R}^{25}_{3-j}\text{Si-}]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

[0075] R^{26} は、炭素数1〜12の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでもよい。具体例として、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。

[0076] R^{27} は、2価の有機基であり、通常、分子量14から1万、好ましくは、分子量76から5

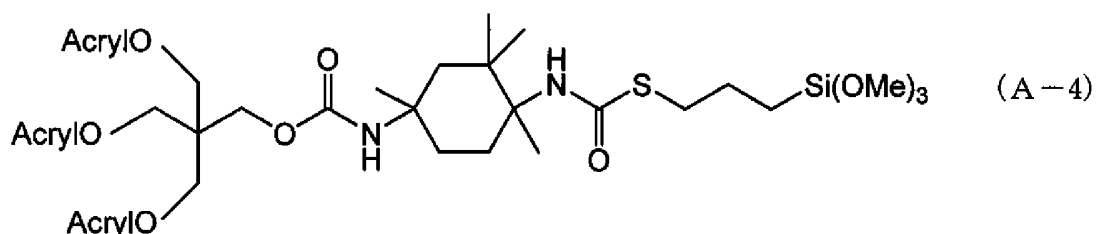
00の2価の有機基の中から選ばれる。具体例として、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の2価の有機基；フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ポリフェニレン等の2価の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げる事ができる。また、これら2価の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、ポリアミド結合、ポリカーボネート結合を含むこともできる。

[0077] R^{28} は、 $(k+1)$ 価の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

Zは、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する1価の有機基を示す。また、kは、好ましくは、1～20の整数であり、さらに好ましくは、1～10の整数、特に好ましくは、1～5の整数である。

[0078] 式(A-2)で示される化合物の具体例として、下記式(A-4)で示される化合物が挙げられる。

[0079] [化7]



[式中、「Acryl」は、アクリロイル基を示す。「Me」は、メチル基を示す。]

[0080] 本発明で用いられる有機化合物(Ab)の合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。好ましくは、メルカプトプロピルトリメトキシシランとイソホロンジイソシアネートをジブチルスズジラウレート存在下で混合し、60～70℃数時間程度反応させた後に、ペンタエリスリトールトリアクリレートを添加して、さらに60～70℃数時間程度反応させることにより製造される。

[0081] 反応性粒子(Dab)

シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を有する有機化合物(Ab)を二酸化ケイ素粒子(Aa)と混合し、加水分解させ、両者を結合させる。得ら

れる反応性粒子(Dab)中の有機重合体成分、即ち加水分解性シランの加水分解物及び縮合物の割合は、通常、乾燥粉体を空气中で完全に燃焼させた場合の質量減少%の恒量値として、例えば空气中で室温から通常800℃までの熱質量分析により求めることができる。

- [0082] 二酸化ケイ素粒子(Aa)への有機化合物(Ab)の結合量は、反応性粒子(Dab)(二酸化ケイ素粒子(Aa)及び有機化合物(Ab)の合計)を100質量%として、好ましくは、0.01質量%以上であり、さらに好ましくは、0.1質量%以上、特に好ましくは、1質量%以上である。二酸化ケイ素粒子(Aa)に結合した有機化合物(Ab)の結合量が0.01質量%未満であると、組成物中における反応性粒子(Dab)の分散性が十分でなく、得られる硬化物の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。また、反応性粒子(Dab)製造時の原料中の二酸化ケイ素粒子(Aa)の配合割合は、好ましくは、5〜99質量%であり、さらに好ましくは、10〜98質量%である。

- [0083] (2)分子中に1以上のアルキル基を有する加水分解性ケイ素化合物又はその加水分解物を含有するもの等(有機化合物(Ac))による化学修飾

また、分子中に1以上のアルキル基を有する加水分解性ケイ素化合物又はその加水分解物を含有するもの等(有機化合物(Ac))としては、トリメチルメトキシシラン、トリブチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、1, 1, 1-トリメトキシ-2, 2, 2-トリメチルジシラン、ヘキサメチル-1, 3-ジシロキサン、1, 1, 1-トリメトキシ-3, 3, 3-トリメチル-1, 3-ジシロキサン、 α -トリメチルシリル- ω -ジメチルメトキシシリル-ポリジメチルシロキサン、 α -トリメチルシリル- ω -トリメトキシシリル-ポリジメチルシロキサンヘキサメチル-1, 3-ジシラザン等を挙げることができる。また、分子中に1以上の反応性基を有する加水分解性ケイ素化合物自体を使用することもできる。分子中に1以上の反応性基を有する加水分解性ケイ素化合物は、例えば反応性基として NH_2 基を有するものとして、尿素プロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等、OH基を有するものとして、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノトリプロピルトリメトキシシラン等、イソシアネート基を有するものとして3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等

、チオシアネート基を有するものとして3-チオシアネートプロピルトリメトキシシラン等、エポキシ基を有するものとして(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等、チオール基を有するものとして、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。好ましい化合物として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0084] また、本発明の液状硬化性樹脂組成物100質量%中に含まれる(D)二酸化ケイ素粒子(反応性粒子(Aab)又は(Aac)の場合を含む)の使用割合は、有機溶剤を除く組成物全量100質量%に対して、1〜80質量%であることが好ましく、より好ましくは10〜60質量%である。本発明の液状硬化性樹脂組成物には、粒径や表面修飾等において異なる2種以上の(D)二酸化ケイ素粒子を配合することができる。

[0085] 二酸化ケイ素粒子の数平均粒子径は、100nm以下である。数平均粒子径が100nmを超えると、二酸化ケイ素粒子を均一に分散させることが困難となる場合がある。また、二酸化ケイ素粒子が沈降し易くなり、保存安定性に欠ける場合がある。さらには、得られる硬化膜の透明性が低下したり、濁度(Haze値)が上昇したりする場合がある。

[0086] 数平均粒子径は、10〜80nmがより好ましく、10〜50nmがさらに好ましい。
尚、「数平均粒子径」は二酸化ケイ素粒子が凝集しているときは、一次粒子径である。

[0087] (E)sp値が8.5を超え12.8未満の溶剤

本発明の液状硬化性樹脂組成物において用いる成分(E)の溶剤は、sp値が8.5を超え12.8未満のものであり、好ましくは8.9以上10.0以下のものであれば特に限定されない。用いる溶剤のsp値を特定範囲とすることで、本発明の液状硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜の層分離特性が得られ、かつ透明性及び耐擦傷性が改善される。ここで、層分離特性とは、後述するように、本発明の組成物を塗布し、溶剤を除去すると、二以上の層、即ち、少なくとも、(D)二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層と、(D)二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層とを有するに二以上の層が分離して形成されることをいう。

[0088] ここで、溶剤のsp値とは、溶解度パラメーター(solubility parameter; δ)であり、溶剤

の極性値を表す尺度である。溶剤のsp値は、下記式で表されるように、凝集エネルギー密度と分子容の負の平方根で表される値である。

$$\text{溶解度パラメーター}(\delta) = (\Delta E_v / V)^{1/2}$$

(ここで、 ΔE_v は凝集エネルギー密度であり、Vは分子容である。)

本発明に用いられる特定有機溶剤の各成分の溶解度パラメーターは、例えば“Polymer Handbook (third Edition)”, J. BRANDRUPら編 (JOHN WILEY & SONS)等にその値が記載されている。

[0089] 本発明の液状硬化性樹脂組成物で用いるsp値が8.5を超え12.8未満の溶剤としては、例えば、アセトン(sp=10.0)、メチルエチルケトン(sp=9.3)、メチルプロピルケトン(sp=8.9)等が挙げられる。

[0090] 本発明の液状硬化性樹脂組成物で用いる好ましい成分(E)の溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン等が挙げられる。

液状硬化性樹脂組成物の溶剤には、通常、含フッ素重合体の製造に用いた溶剤をそのまま含有させることができる。

[0091] また、液状硬化性樹脂組成物の塗布性等を改善すること、その他の目的で、別途溶剤を添加し、配合することができる。本発明の液状硬化性樹脂組成物に含有される好ましい溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができる。さらに、本発明の液状硬化性樹脂組成物の溶液には、水酸基含有含フッ素重合体又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体を溶解し得ない溶剤、例えば、水、アルコール類、エーテル類等の貧溶剤を、水酸基含有含フッ素重合体又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体が析出しない範囲で併用することができる。これにより、当該水酸基含有含フッ素重合体又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体の溶液が、良好な保存性と好ましい塗布性を有するものとなる場合がある。このような貧溶剤としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等を挙げることができる。

[0092] 本発明の液状硬化性樹脂組成物中の有機溶剤(成分(E)の溶剤及びその他の溶剤)を除く固形物全量100質量部に対し、成分(E)の溶剤の配合量は、好ましくは25

〜9900質量部、より好ましくは100〜4900質量部、さらに好ましくは400〜3300質量部を用いる。

[0093] (F) 添加剤

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、当該液状硬化性樹脂組成物の塗布性及び硬化後の薄膜の物性の改善や、塗膜に対する感光性の付与等を目的として、例えば、水酸基を有する種々のポリマーやモノマー、顔料又は染料等の着色剤、老化防止剤や紫外線吸収剤等の安定化剤、感光性酸発生剤、界面活性剤、重合禁止剤等の各種の添加剤を含有させることができる。特に、形成される硬化膜の硬度及び耐久性の改善を目的として、光酸発生剤を添加することが好ましく、特に、液状硬化性樹脂組成物の硬化後の透明性を低下させず、かつその溶液に均一に溶解するものを選択して用いるのが好ましい。

[0094] (i) 水酸基を有するポリマー

本発明の液状硬化性樹脂組成物に配合することができる水酸基を有するポリマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有共重合性単量体を共重合して得られるポリマー、ノボラック樹脂又はレゾール樹脂として公知のフェノール骨格を有する樹脂等を挙げることができる。

[0095] (ii) 顔料又は染料等の着色剤

本発明の液状硬化性樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、例えば、(1)アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；(2)亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；(3)ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；(4)マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；(5)ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料；(6)ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料；その他を挙げることができる。

[0096] (iii) 老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤

本発明の液状硬化性樹脂組成物に配合することができる老化防止剤、紫外線吸収剤としては、公知のものを使用することができる。

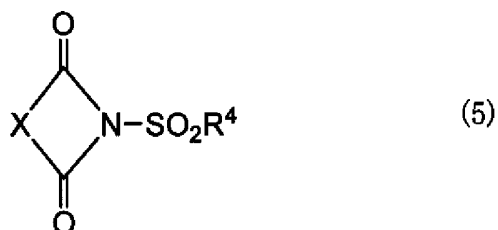
[0097] 老化防止剤の具体例としては、例えば、ジ-tert-ブチルフェノール、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4' -[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ジフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類、フェノチアジン、メルカプトベンズイミダゾール等を挙げることができる。

[0098] また、紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、フェニルサリシレートに代表されるサリチル酸系紫外線吸収剤、ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等の各種プラスチックの添加剤として使用される紫外線吸収剤を利用することができる。

[0099] (iv) 感光性酸発生剤

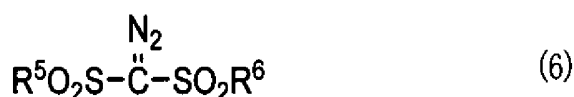
本発明の液状硬化性樹脂組成物に配合することができる感光性酸発生剤は、当該液状硬化性樹脂組成物の塗膜に感光性を付与し、例えば、光等の放射線を照射することによって当該塗膜を光硬化させることを可能にする物質である。この感光性酸発生剤としては、例えば、(1)ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等の各種オニウム塩；(2) β -ケトエステル、 β -スルホンルスルホンとこれらの α -ジアゾ化合物等のスルホン化合物；(3) アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸エステル類；(4) 下記一般式(5)で示されるスルホンイミド化合物類；(5) 下記一般式(6)で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げることができる。

[0100] [化8]



式中、Xは、アルキレン基、アリレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 R^4 は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

[0101] [化9]



式中、 R^5 及び R^6 は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

[0102] 感光性酸発生剤は、単独で、又は2種以上を併用することができ、さらに前記熱酸発生剤と併用することもできる。液状硬化性樹脂組成物の固形分100質量部中の感光性酸発生剤の使用割合は、好ましくは0〜20質量部、さらに好ましくは0.1〜10質量部である。この割合が過大であると、硬化膜の強度が劣ったものとなり、透明性も低下するために好ましくない。

[0103] (v) 界面活性剤

本発明の液状硬化性樹脂組成物には、当該液状硬化性樹脂組成物の塗布性を改善する目的で界面活性剤を配合することができる。この界面活性剤としては、公知のものを使用することができ、具体的には、例えば、各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に、硬化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、カチオン系界面活性剤を用いることが好ましい。さらには、第4級アンモニウム塩であることが好ましく、その中でも第4級ポリエーテルアンモニウム塩を用いると、埃拭き取り性がさらに改善される点で特に好ましい。第4級ポリエーテルアンモニウム塩であるカチオン系界面活性剤としては、旭電化工業社製アデカコールCC-15、CC-36、CC-42

等が挙げられる。界面活性剤の使用割合は、液状硬化性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは5質量部以下である。

[0104] (vi) 重合禁止剤

本発明の液状硬化性樹脂組成物に配合することができる熱重合禁止剤としては、例えば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカタコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4' -[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ジフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン等を挙げることができる。この熱重合禁止剤は、液状硬化性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは5質量部以下で用いられる。

[0105] 2. 硬化膜

本発明の液状硬化性樹脂組成物から硬化膜を形成する場合、基材(適用部材)に対してコーティングすることが好ましい。このようなコーティング方法としては、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、又はインクジェット法等の方法を用いることができる。

[0106] 本発明の液状硬化性樹脂組成物を塗布し、溶剤を除去すると、連続する二以上の層、即ち、少なくとも、(D)二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層と、(D)二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層とを有する二以上の層が分離して形成される。これらの分離して形成される各層は、例えば、得られた膜の断面を電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層とは、二酸化ケイ素粒子が集合している部分を指す概念であり、実質的に二酸化ケイ素粒子を主成分として構成された層であるが、層内部に(A)成分や(B)成分の硬化物が共存する場合がある。他方、二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層とは、二酸化ケイ素粒子の集合体が観察されない部分を指す概念であり、多くの場合は二酸化ケイ素粒子が全く観察されない。この層は、実質的に(A)成分と(B)成分の硬化物等の二酸化ケイ素粒子以外の成分から構成された層である。

[0107] 本発明の液状硬化性樹脂組成物を塗布し、溶剤が蒸発する過程で得られる膜は、多くの場合、二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層と二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層がそれぞれ連続した層を形成した二層構造を有する。基材にPET樹脂(易接着層を有するPET樹脂を含む)等を用いた場合、通常は、基材である層、二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層、二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層が、この順番に隣接して形成される。

[0108] ここで、二層以上の層構造とは、「二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層」と、「二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層」をそれぞれ含む2以上の層からなる場合もあり、また、2以上の「二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層」のみからなる2以上の層となる場合がある。

液状硬化性樹脂組成物が、例えば、粒径や表面修飾の異なる2種以上の二酸化ケイ素粒子を含むときは、「二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層」が2層以上形成され得る。さらに、「二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層」の「二酸化ケイ素粒子」は、少なくとも1種、即ち、1種又は2種以上の「二酸化ケイ素粒子」を意味する。液状硬化性樹脂組成物が2種以上の二酸化ケイ素粒子を含む場合、一つの「二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層」が、2種以上の二酸化ケイ素粒子から構成されていてもよい。

[0109] また、液状硬化性樹脂組成物を硬化する手段も特に制限されないが、例えば、加熱することが好ましい。この場合、30〜200℃で、1〜180分間加熱するのが好ましい。このように加熱することにより、基材や形成される硬化膜を損傷することなく、より効率的に反射防止性に優れた硬化膜を得ることができる。好ましくは、50〜180℃で、2〜120分間、より好ましくは、80〜150℃で、2〜60分間加熱する。

[0110] また、放射線を照射することによっても硬化することができる。この場合、例えば、紫外線照射装置(メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等)を用いて、0.001〜10J/cm²の光照射条件のもとで行なうことができるが、照射条件はこれに限定されない。0.01〜5J/cm²がより好ましく、0.1〜3J/cm²がさらに好ましい。

[0111] 尚、硬化膜の硬化程度は、例えば、(B)硬化性化合物としてメラミン化合物を用いた場合は、メラミン化合物のメチロール基又はアルコキシ化メチル基の量を赤外分光

分析するか、又は、ゲル化率を、ソックスレー抽出器を用いて測定することにより、定量的に確認することができる。

[0112] 3. 積層体

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、溶液状で各種の基材に塗布することができ、得られた塗膜を硬化させることにより積層体を得ることができる。例えば、基材が透明基材の場合には、優れた反射防止膜を形成することができる。

[0113] 反射防止膜の具体的構造は、通常、基材、高屈折率膜、及び低屈折率膜をこの順に積層したものである。

[0114] 反射防止膜における本発明の硬化膜の膜厚は、例えば、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であるが、これに限定されない。

[0115] 透明基材の具体例としては、例えば、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂(東レ(株)製ルミラー等)、ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルネン系樹脂(JSR(株)製アートン等)、メチルメタクリレート/スチレン共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂(日本ゼオン(株)製ゼオネックス等)等の各種透明プラスチック板、フィルム等を挙げることができる。好ましくは、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂(東レ(株)製ルミラー等)、ノルボルネン系樹脂(JSR(株)製アートン等)である。

[0116] 尚、基材と本発明の硬化膜との間には、他の層を介在させてもよく、例えば、ハードコート層、中屈折率層(屈折率 1.5 ～ 1.7)、及び低屈折率層(1.3 ～ 1.5)と高屈折率層(1.6 ～ 2.2)の組み合わせ等の層を設けることができる。これらの層は一層のみ形成してもよく、また、異なる層を二層以上形成してもよい。

[0117] これらの層の塗布法としては、公知の塗布方法を使用することができ、特に、ディップ法、コーター法、印刷法等各種の方法を適用することができる。

[0118] また、塗布により形成される液状硬化性樹脂組成物の塗膜は、硬化させて優れた光学特性と耐久性を有する硬化膜を形成させるために、特に、加熱による熱履歴を与えることが好ましい。もちろん、常温で放置した場合にも、時間の経過と共に硬化反応が進み、目的とする硬化膜が形成されるが、実際上は、加熱して硬化させることが、所要時間を短縮する上で効果的である。また、硬化反応のための加熱条件は適

宜選択することができるが、加熱温度は、塗布の対象である基材の耐熱限界温度以下であることが必要である。

[0119] 本発明の積層体は、反射防止膜の他にも、例えば、レンズ、選択透過膜フィルター等の光学用部品に使用できる。

[実施例]

[0120] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。また、以下の説明において「部」及び「%」は、特にことわらない限り、それぞれ質量部及び質量%を示す。

[0121] 製造例1

水酸基含有含フッ素重合体の製造

内容積1.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル500g、パーフロロ(プロピルビニルエーテル)75.4g、エチルビニルエーテル34g、ヒドロキシエチルビニルエーテル41.6g、ノニオン性反応性乳化剤として「アデカリアソープNE-30」(旭電化工業株式会社製)50g、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンとして「VPS-1001」(和光純薬工業株式会社製)7.5g及び過酸化ラウロイル1.25gを加え、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

次いでヘキサフロロプロピレン99.1gを加え、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は 5.3×10^5 Paを示した。その後、70℃で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.7×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出しオートクレーブを開放し、固形分濃度31%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールと水の混合溶媒に投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い220gの水酸基含有含フッ素重合体を得た。

尚、固形分濃度の測定は、次のように行った。以下、固形分濃度の測定は同様に行った。

即ち、あらかじめ秤量したアルミ皿に試料を1〜1.5g入れ、150℃のホットプレートにて5分間乾燥させた後、残渣を秤量することにより、固形分濃度を測定した。

[0122] 以下、本発明の液状硬化性樹脂組成物の調製例を実施例1〜3に、比較調製例を比較例1〜8に示す。

[0123] 実施例1

液状硬化性樹脂組成物1の調製

製造例1で得られた水酸基含有含フッ素重合体5.6g、熱硬化性化合物のメキシ化メチルメラミン「サイメル303」(三井サイテック株式会社製)1.7gと硬化触媒である、「キャタリスト4050」(三井サイテック(株)製、芳香族スルホン酸化合物 有効成分濃度32%)0.63g、数平均粒子径が11nmの疎水化コロイダルシリカ1.3gを溶剤のアセトン211g中に溶解させることにより、液状硬化性樹脂組成物1を得た。この液状硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は4.0質量%であった。

[0124] 実施例2、3及び比較例1、2

液状硬化性樹脂組成物2〜5の調製

溶媒を表1に示すものに変更した以外は、実施例1と同様に液状硬化性樹脂組成物2〜5を調製した。得られた液状硬化性樹脂組成物の固形分濃度を表1に示す。

[0125] 比較例3及び4

液状硬化性樹脂組成物6及び7の調製

溶媒を表1に示すものに変更した以外は、実施例1と同様に液状硬化性樹脂組成物6及び7を調製したが、水酸基含有含フッ素重合体が溶媒に溶解しなかったため、固形分濃度を測定できなかった。

[0126] 比較例5

液状硬化性樹脂組成物8の調製

熱硬化性化合物のメキシ化メチルメラミン「サイメル303」(三井サイテック株式会社製)を添加せず、溶剤のメチルエチルケトンの添加量を170gとした以外は、実施例2と同様にして液状硬化性樹脂組成物8を得た。この液状硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は4.0質量%であった。

[0127] 比較例6

液状硬化性樹脂組成物9の調製

硬化触媒である、「キャタリスト4050」(三井サイテック(株)製、芳香族スルホン酸化

合物 有効成分濃度32%)を添加しなかった以外は、実施例2と同様にして液状硬化性樹脂組成物9を得た。この液状硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は4.0質量%であった。

[0128] 比較例7

液状硬化性樹脂組成物10の調製

数平均粒子径が11nmの疎水化コロイダルシリカを添加せず、溶剤のメチルエチルケトンの添加量を180gとした以外は、実施例2と同様にして液状硬化性樹脂組成物10を得た。この液状硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は4.0質量%であった。

[0129] 比較例8

液状硬化性樹脂組成物11の調整

製造例1で得られた水酸基含有含フッ素重合体の代わりに、構造の異なる含フッ素重合体であるカイナーADS(エルフ・アトケム・ジャパン(株)製。6フッ化プロピレン、4フッ化エチレン及び2フッ化エチレンの共重合体。水酸基及び重合性不飽和基を有しない。)を用いた以外は、実施例2と同様にして液状硬化性樹脂組成物11を得た。この液状硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は4.0質量%であった。

[0130] 以下、本発明の硬化膜の製造例を実施例4～6に、比較製造例を比較例9～16に示す。

[0131] 実施例4～6、比較例9、10、13～16

実施例1～3、比較調製例1、2、5～8で調製した液状硬化性樹脂組成物1～5、8～11をそれぞれワイヤーバーコータ(#3)を用いて、片面易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムA4100(東洋紡績(株)製、膜厚188 μ m)の易接着処理面、又は未処理面に塗工した後、オーブン中140℃で2分間加熱することにより、膜厚が0.1 μ mの硬化膜層を形成した。

[0132] 尚、液状硬化性樹脂組成物6、7(比較例3及び4)は不溶分を含んでいたため塗布することができず、硬化膜を得ることができなかった。

[0133] <硬化膜の特性評価>

実施例4～6、比較例9、10、13～16で得られた硬化膜を以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

(1) 反射率

得られた硬化膜の反射防止性を、分光反射率測定装置(大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ自記分光光度計U-3410、日立製作所(株)製)により、波長340〜700nmの範囲で反射率を測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準(100%)として、硬化膜の反射率を測定した。

[0134] (2) 濁度

得られた積層体における濁度(Haze値)を、Haze計を用いて測定し、以下の基準で評価した。

○:Haze値が1%以下である。

△:Haze値が3%以下である。

×:Haze値が5%以上である。

[0135] (3) スチールウール耐性

硬化膜のスチールウール耐性テストを次に示す方法で実施した。即ち、スチールウール(ボンスターNo. 0000、日本スチールウール(株)社製)を学振型摩擦堅牢度試験機(AB-301、テスター産業(株)製)に取り付け、硬化膜の表面を荷重500gの条件で10回繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を目視で、以下の基準で確認した。

○:硬化膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。

△:硬化膜に細い傷が認められる。

×:硬化膜の一部に剥離が生じ、又は硬化膜の表面に筋状の傷が発生した。

[0136] (4) 層分離性

硬化膜が層分離しているか否かを、硬化膜の断面を電子顕微鏡により観察し、以下の基準で評価した。図1及び2に、下記評価基準に相当する典型的な層分離状態及び層分離していない均一状態を示す電子顕微鏡写真を示す。

○:二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層と、二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層とに分離している。(層分離状態)

×:二つの層に分離しているとは認められない。(均一状態)

[0137] [表1]

組成 (質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
合フッ素重合体	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	0
カイナーADS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.6
サイメル303	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0	1.7	1.7	1.7
キヤタリスト4050	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0	0.63	0.63
シリカ粒子	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0	1.3
アセトン Sp=10	211	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
メチルエチルケトン Sp=9.3	0	211	0	0	0	0	0	170	211	180	211
メチルプロピルケトン Sp=8.9	0	0	211	0	0	0	0	0	0	0	0
メチルアミルケトン Sp=8.5	0	0	0	211	0	0	0	0	0	0	0
エタノール Sp=12.8	0	0	0	0	211	0	0	0	0	0	0
ヘキサン Sp=7.3	0	0	0	0	0	211	0	0	0	0	0
メタノール Sp=14.5	0	0	0	0	0	0	211	0	0	0	0
固形分濃度	4%	4%	4%	4%	4%	測定不可 (不溶)	測定不可 (不溶)	4%	4%	4%	4%
硬化膜特性	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
反射率	2.2%	2.2%	2.2%	2.0%	2.0%	評価不可	評価不可	1.8%	2.1%	2.1%	2.0%
濁度	○	○	○	△	△	評価不可	評価不可	△	△	○	×
スチールウール耐性	○	○	○	△	△	評価不可	評価不可	×	×	×	△
二層分離	○	○	○	×	×	評価不可	評価不可	×	×	×	×

- [0138] 表1の結果から、用いた溶剤のsp値が7.3以下又は14.5以上である場合(比較例3及び4)には、得られる液状硬化性樹脂組成物に不溶分が残り、目的とする液状硬化性樹脂組成物は得られないことがわかる。
- [0139] 用いた溶剤のsp値が8.5以下又は12.8以上である場合(比較例1及び2)には、液状硬化性樹脂組成物は得られるが、二層分離せず、濁度及びスチールウール耐性も低下することがわかる。
- [0140] また、本発明の液状硬化性樹脂組成物の成分(B)、(C)、(D)のいずれが欠けても耐擦傷性が低下することがわかる(比較例5〜7)。
- [0141] さらに、製造例1で得られた水酸基含有含フッ素重合体の代わりに、水酸基及び重合性不飽和基を有しない含フッ素重合体を用いた場合(比較例8)も、二層分離せず、濁度及び耐擦傷性が低下することがわかる。
- [0142] 二層分離した本発明の硬化膜は、反射率が高く、濁度及びスチールウール性も良好であることがわかる(実施例4〜6)。

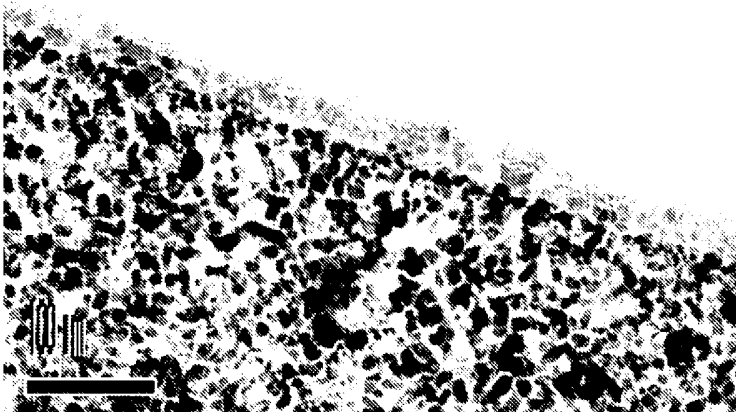
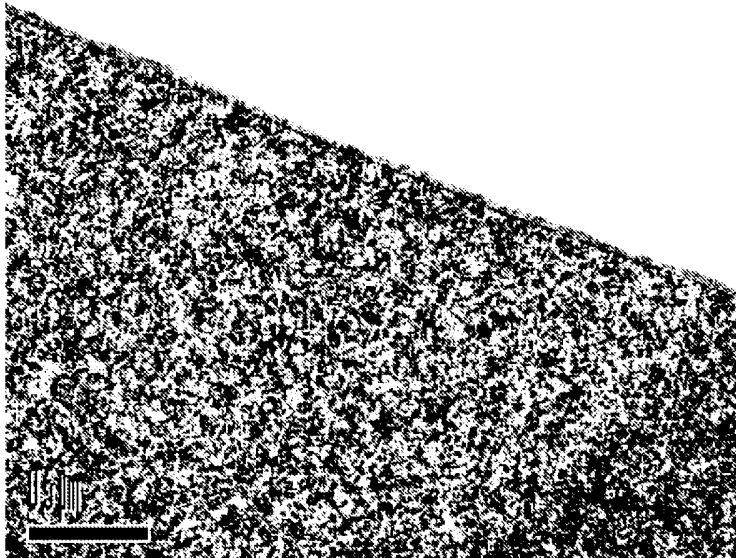
産業上の利用可能性

- [0143] 本発明の液状硬化性樹脂組成物は、特に、反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学材料の形成に有利に用いることができ、また、フッ素含量が高いことを利用して、耐候性が要求される基材に対する塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料、その他として好適に使用することができる。しかも、本発明の液状硬化性樹脂組成物を硬化させることによって得られる硬化膜は、基材に対する密着性に優れ、耐擦傷性が高く、良好な反射防止効果を付与することから、反射防止膜として極めて有用であり、各種の表示装置に適用することにより、その視認性を向上させることができる。

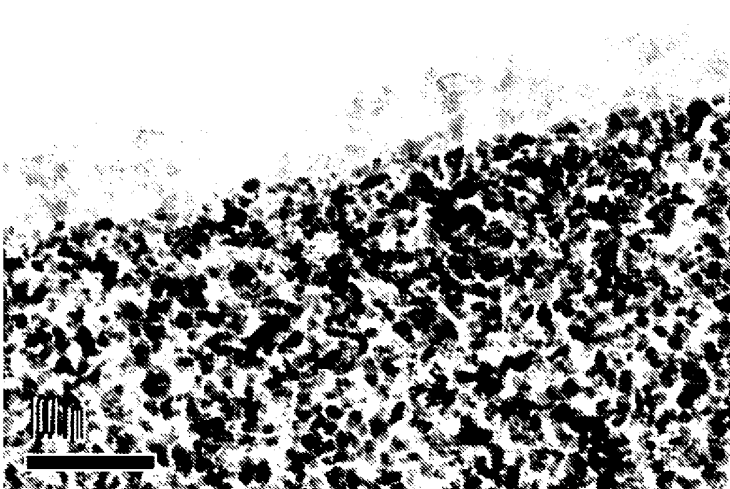
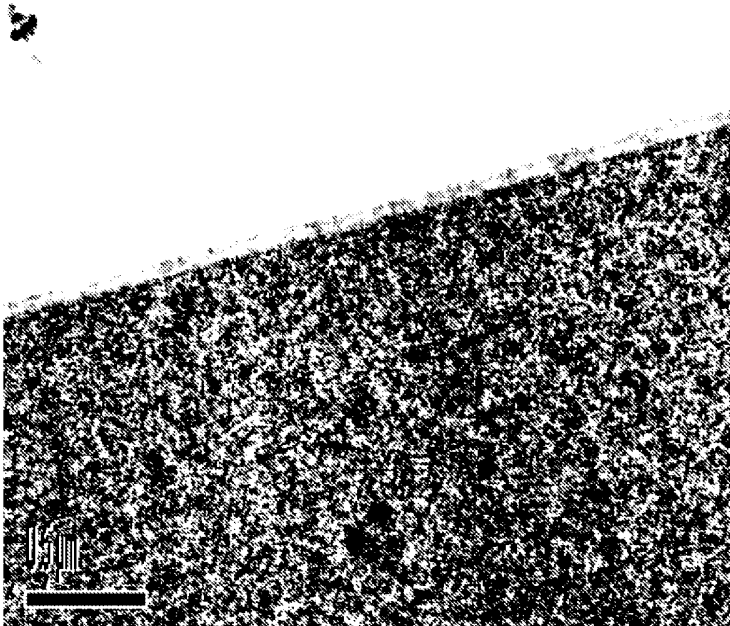
請求の範囲

- [1] 下記成分
- (A) 分子内に水酸基を有する含フッ素重合体及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体からなる群から選択される少なくとも一種の含フッ素重合体
- (B) 硬化性化合物
- (C) 硬化触媒
- (D) 数平均粒子径が100nm以下である二酸化ケイ素粒子
- (E) sp 値が8.5を超え12.8未満の溶剤
- を含む液状硬化性樹脂組成物。
- [2] 前記(E)溶剤の sp 値が8.9以上10以下である請求項1に記載の液状硬化性樹脂組成物。
- [3] 請求項1に記載の液状硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる、二酸化ケイ素粒子が高密度に存在する層と、二酸化ケイ素粒子が実質的に存在しない層からなる二層構造を有する硬化膜。
- [4] 請求項1に記載の液状硬化性樹脂組成物を加熱することにより、又は放射線を照射することにより硬化させる工程を有する硬化膜の製造方法。
- [5] 請求項3に記載の硬化膜からなる層を、基材上に少なくとも一層以上有する積層体。
- [6] 前記硬化膜からなる層と前記基材との間に、他の層を有する請求項5に記載の積層体。
- [7] 前記他の層が、ハードコート層、屈折率1.5～1.7の層、及び屈折率1.3～1.5の層と屈折率1.6～2.2の層の組合せからなる群から選択される一又は二以上の層を含む請求項6に記載の積層体。
- [8] 前記基材層が、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アクリル／スチレン共重合樹脂、ポリオレフィン樹脂、ノルボルネン系樹脂、又はガラスからなる請求項5に記載の積層体。
- [9] 光学用部品である請求項5に記載の積層体。
- [10] 反射防止膜用である請求項5に記載の積層体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L27/12, B32B27/30, C08K3/36, 5/00

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)

Int.Cl.⁷ C08L27/12, B32B27/30, C08K3/36, 5/00

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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	JP 2003-261797 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; Par. Nos. [0006] to [0028]; Fig. 3 (Family: none)	1, 2, 4
X	JP 2000-109694 A (JSR Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims; Par. Nos. [0075], [0113], [0114], [0131]; examples & JP 2000-109694 A & JP 2000-001648 A & JP 2000-026730 A & JP 2000-109560 A & JP 2000-109695 A & US 6207728 B1 & EP 965618 A1	1, 2, 4

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2005 (19.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-339971 A (Ricoh Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Par. No. [0015] (Family: none)	1, 2, 4
P, A	JP 2004-317734 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L27/12, B32B27/30, C08K3/36, 5/00

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.⁷ C08L27/12, B32B27/30, C08K3/36, 5/00

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-261797 A (住友化学工業株式会社) 2003.09.19, 特許請求の範囲、段落【0006】～【0028】、実施例3 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X	JP 2000-109694 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.04.18, 特許請求の範囲、段落【0075】、【0113】、【0114】、【0131】、実施例 & JP 2000-109694 A & JP 2000-001648 A & JP 2000-026730 A & JP 2000-109560 A & JP 2000-109695 A & US 6207728 B1 & EP 965618 A1	1, 2, 4

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

19.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

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)

天野 宏樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3555

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-339971 A (株式会社リコー) 1998. 12. 22, 段落【0015】 (ファミリーなし)	1, 2, 4
P, A	JP 2004-317734 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 11. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10