

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6002965号
(P6002965)

(45) 発行日 平成28年10月5日 (2016. 10. 5)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 157/08 (2006. 01)

C O 9 D 157/08

C O 9 D 5/00 (2006. 01)

C O 9 D 5/00

Z

C O 9 D 7/12 (2006. 01)

C O 9 D 7/12

B 3 2 B 7/02 (2006. 01)

B 3 2 B 7/02

1 O 3

請求項の数 7 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2012-119631 (P2012-119631)
 (22) 出願日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)
 (65) 公開番号 特開2013-245289 (P2013-245289A)
 (43) 公開日 平成25年12月9日 (2013. 12. 9)
 審査請求日 平成27年4月1日 (2015. 4. 1)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 鈴木 秀也
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C
 株式会社 千葉工場内
 (72) 発明者 野口 潤
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C
 株式会社 千葉工場内
 (72) 発明者 笹本 慎
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C
 株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止塗料組成物及び反射防止フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

低屈折率剤 (I)、活性エネルギー線硬化性化合物 (II)、及び

下記式 (Rf-1) ~ (Rf-4)

【化1】



〔但し、上記式 (Rf-1) ~ (Rf-4) 中の n は 4 ~ 6 の整数を表す。〕

の何れかの基を有する重合性不飽和単量体 (A) と、反応性官能基 (b 1) を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体 (B 1) とを必須の単量体成分とする重合体 (P 1) と、前記官能基 (b 1) に対して反応性を有する官能基 (c) 及び重合性不飽和基を有する化合物 (C) と、の反応物、または、
下記式 (Rf - 1) ~ (Rf - 4)

【化 2】



10

〔但し、上記式 (Rf - 1) ~ (Rf - 4) 中の n は 4 ~ 6 の整数を表す。〕

の何れかの基を有する重合性不飽和単量体 (A) と、反応性官能基 (b 1) を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体 (B 1) 又は反応性官能基 (b 1) を持たないアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体 (B 2) と、前記 (B 1) 以外の反応性官能基 (b 3) を有する重合性不飽和単量体 (B 3) と、を必須の単量体成分とする重合体 (P 2) と、

前記官能基 (b 1) 又は前記官能基 (b 3) に対して反応性を有する官能基 (c) 及び重合性不飽和基を有する 1 種以上の化合物 (C) との反応物である、

活性エネルギー線硬化性化合物 (II) 以外の重合性樹脂 (III)、を含有することを特徴とする反射防止塗料組成物。

【請求項 2】

前記反応性官能基 (b 1) または反応性官能基 (b 3) が、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基及び酸無水物基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの官能基であり、前記化合物 (C) が有する官能基 (c) が、前記反応性官能基 (b 1) 又は反応性官能基 (b 3) と反応性を有し、かつ水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基及び酸無水物基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの官能基である請求項 1 記載の反射防止塗料組成物。

【請求項 3】

化合物 (A) と単量体 (B 1) との質量比 [(A) / (B 1)] または化合物 (A) と、単量体 (B 2) との質量比 [[(A)] / (B 2)] が 8 / 92 ~ 70 / 30 の範囲である請求項 1 記載の反射防止塗料組成物。

【請求項 4】

前記低屈折率剤 (I) が中空シリカ微粒子である請求項 1 記載の反射防止塗料組成物。

【請求項 5】

前記低屈折率剤 (I) 及び活性エネルギー線硬化性化合物 (II) の合計 100 質量部に対して、前記重合性樹脂 (III) を 0.1 ~ 20 質量部含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の反射防止塗料組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の反射防止塗料組成物の硬化塗膜を有することを特徴とする反射防止フィルム。

20

30

40

50

【請求項 7】

前記硬化塗膜の膜厚が 50 ~ 300 nm である請求項 6 記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた防汚性及び耐擦傷性を有する塗膜が得られる反射防止塗料組成物及び該反射防止塗料組成物を用いた反射防止フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイの画面最表面となる偏光板の表層には、AG、AG/LR、クリア/LR といった防眩性や反射防止性を有する塗膜が施されており、最表層のため耐擦傷性と共に耐指紋性などの防汚性が必要とされている。ここで、耐指紋性とは、指紋が物品に付着しにくいこと、あるいは指紋が物品に付着しても容易に拭き取れることをいう。そして、防眩性や反射防止性を有する塗膜の中でも、塗膜の透明性の点からクリア/LR が優れている。

10

【0003】

現在、特に液晶表示装置用に量産実用化されている偏光板の多くは、ポリビニルアルコールフィルムからなる基材フィルムに、ヨウ素や二色性染料などの二色性材料を、染色・吸着させ、延伸配向させてなる偏光フィルムの両面あるいは片面に、光学的に透明で、かつ機械的強度を有する保護膜を貼り合わせたものが用いられている。そして、上記保護膜としては、通常トリアセチルセロルース(TAC)フィルムが使用される。そして、前記防眩性や反射防止性を有する塗膜は、例えば、クリア/LR 層は、TAC フィルム上に形成された厚さ 10 μm 程度の塗膜層(ベース層)の上に数十~数百 nm 程度の厚さの塗膜として形成される。

20

【0004】

前記偏光フィルムに TAC を接着する為には、TAC フィルムの表面を苛性アルカリ等によってケン化処理し、 $-O-C-O-C-H_3$ 基の一部又は大部分を親水基である $-OH$ に加水分解する必要がある。TAC フィルムにベース層と防眩性や反射防止性を有する塗膜層を形成することと、ケン化処理を行うには、1. TAC フィルムをケン化処理したのちフィルムの片面に前記二つの塗膜層を形成する、2. TAC フィルムの片面に前記二つの塗膜層を形成したのちケン化処理する、等の方法があるが、通常は偏光板の生産効率の観点から、2. の方法が行われている。

30

【0005】

前記 2. の方法において、ケン化処理する際は苛性アルカリ等のケン化剤から塗膜層を保護する為、塗膜層を保護フィルムで保護する方法が知られている。しかしながら、近年、生産効率の向上やコスト削減の為、保護フィルムで塗膜層を保護せずとも前記ケン化剤に曝露されても塗膜の性能が低下しない塗膜層が求められている。

【0006】

防眩性や反射防止性を有する塗膜には、反射防止性能、防汚性能と共に、ハードコート性能、即ち、表面の耐擦傷性が要求されている。特に、上記 LR 層は膜厚が数十~数百 nm 程度しかなく、より強い耐擦傷性が要求されている。LR 層の耐擦傷性を向上させる方法としては、多官能(メタ)アクリレート等の多官能単量体を含有するハードコート材を用いる方法が知られている。しかしながら、このハードコート材を用いるとある程度硬化塗膜の表面硬度が向上した LR 層が得られるが、耐擦傷性が不十分であった。

40

【0007】

耐擦傷性を向上させたハードコート材として、フッ素化アルキル基とアダマンチル基とビニルアルコール由来の重合性不飽和基を有するフッ素原子含有重合性樹脂が開示されている(例えば、特許文献 1 参照。)

【0008】

特許文献 1 に開示された前記フッ素原子含有重合性樹脂を得るためには、重合性不飽和

50

基であるアクリロイル基を付加させる前の共重合体として、ビニルアルコールをモノマー単位として有する共重合体を得る必要があるが、ビニルアルコールはモノマーとして存在させることはできないため、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルを共重合した後に、加水分解によって水酸基を発生させた後、(メタ)アクリロイル基含有モノマーとの共重合させる必要がある。しかしながら、カルボン酸ビニルの共重合体は、(メタ)アクリロイル基含有モノマーとの共重合が極めて困難な上、前記加水分解時には他の共重合モノマー単位のエステル基への加水分解反応を防ぐことが極めて困難である。従って、特許文献1に記載されて入るものの、前記フッ素原子含有重合性樹脂は事実上得ることができない。

【0009】

その為、ケン化処理(強アルカリ処理)後も防汚性と耐擦傷性を有する反射防止能を有する塗膜が得られる反射防止塗料組成物が求められていた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2006-206717号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、ケン化処理後であっても優れた防汚性及び耐擦傷性を有する塗膜が得られる反射防止塗料組成物及び該反射防止塗料組成物を用いた反射防止フィルムを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、低屈折率剤(I)と活性エネルギー線硬化性化合物(II)を含む重合性組成物に、フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体(A)と、反応性官能基(b1)を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体(B1)とを必須の単量体成分として共重合させて得られる重合体(P1)に、前記官能基(b1)に対して反応性を有する官能基(c)及び重合性不飽和基を有する化合物(C)を反応させて得られる、または、フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体(A)と、反応性官能基(b1)を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体(B1)又は反応性官能基(b1)を持たないアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体(B2)と、反応性官能基(b3)を有する重合性不飽和単量体(B3)とを必須の単量体成分として共重合させて得られる重合体(P2)に、前記官能基(b1)又は前記官能基(b3)に対して反応性を有する官能基(c)及び重合性不飽和基を有する1種以上の化合物(C)を反応させて得られる重合性樹脂(III)を添加することにより、得られる硬化塗膜表面に優れた防汚性と耐擦傷性を付与することができ、さらに硬化塗膜表面を強アルカリ等の薬品で処理しても防汚性と耐擦傷性が低下しないこと等を見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0013】

即ち、本発明は、低屈折率剤(I)、活性エネルギー線硬化性化合物(II)、及びフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体(A)と、反応性官能基(b1)を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体(B1)とを必須の単量体成分として共重合させて得られる重合体(P1)に、前記官能基(b1)に対して反応性を有する官能基(c)及び重合性不飽和基を有する化合物(C)を反応させて得られる、または、フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体(A)と、反応性官能基(b1)を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体(B1)又は反応性官能基(b1)を持たないアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体(B2)と、反応性官能基(b3)を有する重合性不飽和単量体(B3)とを必須の単量体成分として共重合させて得られる重合体(P2)に、前記官能基(b1)又は前記官能基(b3)に対して反応性を有する官能基(c)及び重合性不飽和基を有する1種以上の化合物(C)を反応させて得られる活性エネルギー線

40

50

硬化性化合物（ⅠⅠ）以外の重合性樹脂（ⅠⅠⅠ）を含有することを特徴とする反射防止塗料組成物を提供するものである。

【0014】

また、本発明は、前記反射防止塗料組成物の硬化塗膜を有することを特徴とする反射防止フィルムを提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明の反射防止塗料組成物の硬化塗膜は、ケン化処理後であっても優れた防汚性及び耐擦傷性を有するので、防汚性及び耐擦傷性が非常に優れる反射防止フィルムを得ることができる。また、ケン化処理を伴わない工程によっても、防汚性及び耐擦傷性が非常に優れる反射防止フィルムを得ることができる。したがって、本発明の反射防止塗料組成物を用いた反射防止フィルムは、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、有機ELディスプレイ等の画像表示装置の最表面のフィルムとして好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明で用いる低屈折率剤（Ⅰ）としては、屈折率が1.44以下のものが好ましく、1.40以下のものがより好ましい。また、低屈折率剤は、無機系又は有機系のいずれのものであってもよい。

【0017】

無機系の低屈折率剤（Ⅰ）としては、空隙を有する微粒子、金属フッ化物微粒子等が挙げられる。前記空隙を有する微粒子としては、微粒子の内部に気体が充填されたもの、気体を内部に含む多孔質構造のもの等が挙げられる。具体的には、中空シリカ微粒子、ナノポーラス構造を有するシリカ微粒子等が挙げられる。また、前記金属フッ化物微粒子としては、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム等が挙げられる。

【0018】

これらの無機系の低屈折率剤（Ⅰ）の中でも中空シリカ微粒子が好ましい。さらに、これらの無機系の低屈折率剤（Ⅰ）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。これらの無機系の低屈折率剤（Ⅰ）は、結晶性のもの、ゾル状のもの、ゲル状のもののいずれのものも用いることができる。

【0019】

前記シリカ微粒子の形状は、球状、鎖状、針状、板状、鱗片状、棒状、繊維状、不定形状のいずれであってもよいが、これらの中でも球状又は針状のものが好ましい。また、シリカ微粒子の平均粒子径は、形状が球状の場合、5～100nmが好ましく、20～80nmがより好ましく、40～70nmがさらに好ましい。球状の微粒子の平均粒子径がこの範囲にあることにより、低屈折率層に優れた透明性を付与することができる。

【0020】

一方、有機系の低屈折率剤（Ⅰ）としては、空隙を有する微粒子、含フッ素共重合体等が挙げられる。前記空隙を有する微粒子としては、中空高分子微粒子が好ましい。中空高分子微粒子は、分散安定剤の水溶液中で、（1）少なくとも1種の架橋性モノマー、（2）重合開始剤、（3）少なくとも1種の架橋性モノマーから得られる重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマーと少なくとも1種の単官能性モノマーとの共重合体、並びに、前記（1）～（3）に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行うことにより製造することができる。なおここで、架橋性モノマーとは重合性基を2つ以上有するものであり、単官能性モノマーとは重合性基を1つ有するものである。

【0021】

有機系の低屈折率剤（Ⅰ）として用いる含フッ素共重合体は、樹脂中にフッ素原子を多く含有していることで低屈折率となっている樹脂である。この含フッ素共重合体としては、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとをモノマー原料とした共重合体

られる。

【 0 0 2 2 】

前記含フッ素共重合体の原料である各モノマーの比率は、フッ化ビニリデンの比率が 30 ~ 90 質量% が好ましく、40 ~ 80 質量% がより好ましく、40 ~ 70 質量% がさらに好ましく、ヘキサフルオロプロピレンの比率が 5 ~ 50 質量% が好ましく、10 ~ 50 質量% がより好ましく、15 ~ 45 % がさらに好ましい。この他のモノマーとして、テトラフルオロエチレンを 0 ~ 40 質量% の範囲で使用してもよい。

【 0 0 2 3 】

前記含フッ素共重合体には、その他の原料のモノマー成分として、フルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエチレン、2 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロエチレン、3 - ブロモ - 3, 3 - ジフルオロプロピレン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピレン、1, 1, 2 - トリクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピレン、 - トリフルオロメタクリル酸等のフッ素原子を有する重合性モノマーを用いることができる。これらのその他の原料のモノマー成分は、含フッ素共重合体の原料モノマー中に 20 質量% 以下の範囲で用いるのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

前記含フッ素共重合体中のフッ素含有率は、60 ~ 70 質量% であることが好ましく、62 ~ 70 質量% であることがより好ましく、64 ~ 68 質量% であることがさらに好ましい。含フッ素共重合体のフッ素含有率がこの範囲であると、溶剤に対する溶解性が良好となり、種々の基材に対して優れた密着性を発揮し、高い透明性、低い屈折率、優れた機械的強度を有する薄膜が形成できる。

【 0 0 2 5 】

前記含フッ素共重合体の分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で 5, 000 ~ 200, 000 であることが好ましく、10, 000 ~ 100, 000 であることがより好ましい。含フッ素共重合体の分子量がこの範囲であると、得られる樹脂の粘度が優れた塗布性を有する範囲となる。また、含フッ素共重合体自体の屈折率が、1.45 以下のものが好ましく、1.42 以下のものがより好ましく、1.40 以下であるものがさらに好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明に用いる活性エネルギー線硬化性化合物 (I I) としては、紫外線等の活性エネルギー線照射により重合又は架橋反応可能な光重合性官能基を有する化合物であれば特に限定されことなく用いることができる。

【 0 0 2 7 】

前記活性エネルギー線硬化性化合物 (I I) として、まず、活性エネルギー線硬化性単量体 (I I - 1) が挙げられる。前記単量体 (I I - 1) としては、例えば、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、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、数平均分子量が 150 ~ 1000 の範囲にあるポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (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、数平均分子量が 150 ~ 1000 の範囲にあるポリプロピレングリコールジ (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、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、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、ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスルトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスルトールテトラ (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、ジペンタエリスルトールペンタ (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、t - ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシ

ル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等の脂肪族アルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブタジエン(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリスチリルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

10

20

【0028】

これらのなかでも特に硬化塗膜の硬度に優れる点からトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスルトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスルトールテトラ(メタ)アクリレート等の3官能以上の多官能(メタ)アクリレートが好ましい。これらの活性エネルギー線硬化性単量体(II-1)は、これらは、単独で用いることも2種以上併用することでもできる。

【0029】

なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの一方又は両方をいい、「(メタ)アクリロイル基」とは、メタクリロイル基とアクリロイル基の一方又は両方をいい、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方又は両方をいう。

30

【0030】

また、前記活性エネルギー線硬化性化合物(II)として、活性エネルギー線硬化型樹脂(II-2)も用いることができる。この活性エネルギー線硬化型樹脂(II-2)としては、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂、アクリル(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられるが、本発明では、特に透明性や低収縮性等の点からウレタン(メタ)アクリレート樹脂が好ましい。

【0031】

ここで用いるウレタン(メタ)アクリレート樹脂は、脂肪族ポリイソシアネート化合物又は芳香族ポリイソシアネート化合物と水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られるウレタン結合と(メタ)アクリロイル基とを有する樹脂が挙げられる。

40

【0032】

前記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレンジイソシ

50

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、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等が挙げられ、また、芳香族ポリイソシアネート化合物としては、トリレ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、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、トリジンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0033】

一方、水酸基を有するアクリレート化合物としては、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、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1, 5 - ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート等の2価アルコールのモノ(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、エトキシ化トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ビス(2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の3価のアルコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、あるいは、これらのアルコール性水酸基の一部を - カプロラクトンで変性した水酸基を有するモノ及びジ(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、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の1官能の水酸基と3官能以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、あるいは、該化合物をさらに - カプロラクトンで変性した水酸基を有する多官能(メタ)アクリレート；ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジ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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート化合物；ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシブチレン - ポリオキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート等のブロック構造のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート化合物；ポリ(エチレングリコール - テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール - テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート等のランダム構造のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0034】

上記した脂肪族ポリイソシアネート化合物又は芳香族ポリイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリレート化合物との反応は、ウレタン化触媒の存在下、常法により行うことができる。ここで使用し得るウレタン化触媒は、具体的には、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのアミン類、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィンなどのホフィン類、ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、オクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫などの有機錫化合物、オクチル酸亜鉛などの有機金属化合物が挙げられる。

【0035】

これらのウレタンアクリレート樹脂の中でも特に脂肪族ポリイソシアネート化合物と水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られるものが硬化塗膜の透明性に優れ、かつ、活性エネルギー線に対する感度が良好で硬化性に優れる点から好ましい。

【0036】

次に、不飽和ポリエステル樹脂は、 - 不飽和二塩基酸又はその酸無水物、芳香族飽和二塩基酸又はその酸無水物、及び、グリコール類の重縮合によって得られる硬化性樹

10

20

30

40

50

脂であり、 α 、 β - 不飽和二塩基酸又はその酸無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロルマレイン酸、及びこれらのエステル等が挙げられる。芳香族飽和二塩基酸又はその酸無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等が挙げられる。脂肪族あるいは脂環族飽和二塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びこれらのエステル等が挙げられる。グリコール類としては、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, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ビスフェノール A、水素化ビスフェノール A、エチレングリコールカーボネート、2, 2 - ジ - (4 - ヒドロキシプロポキシジフェニル) プロパン等が挙げられ、その他にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の酸化物も同様に使用できる。

【0037】

次に、エポキシビニルエステル樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂のエポキシ基に (メタ) アクリル酸を反応させて得られるものが挙げられる。これらの活性エネルギー線硬化型樹脂 (B - 2) は、単独で用

【0038】

前記低屈折率剤 (I) と活性エネルギー線硬化性化合物 (II) との質量比率は、(I) : (II) = 30 : 70 ~ 90 : 10 の範囲が好ましく、40 : 60 ~ 80 : 20 の範囲がより好ましく、50 : 50 ~ 70 : 30 の範囲がさらに好ましい。

【0039】

本発明で用いる重合性樹脂 (III) は、フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体 (A) と、反応性官能基 (b1) を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体 (B1) とを必須の単量体成分として共重合させて得られる重合体 (P1) に、前記官能基 (b1) に対して反応性を有する官能基 (c) 及び重合性不飽和基を有する化合物 (C) を反応させて得られる、または、フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体 (A) と、反応性官能基 (b1) を持つアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体 (B1) 又は反応性官能基 (b1) を持たないアダマンチル基を有する重合性不飽和単量体 (B2) と、反応性官能基 (b3) を有する重合性不飽和単量体 (B3) とを必須の単量体成分として共重合させて得られる重合体 (P2) に、前記官能基 (b1) 又は前記官能基 (b3) に対して反応性を有する官能基 (c) 及び重合性不飽和基を有する 1 種以上の化合物 (C) を反応させて得られるものである。

【0040】

重合性樹脂 (III) 中のフッ素化アルキル基としては、炭素原子数が 4 ~ 6 のものが表面偏析性と撥水撥油性と環境負荷低減のバランスが良好なことから好ましく、炭素原子数が 6 のものがより好ましい。また、重合性樹脂 (III) 中のフッ素化アルキル基の含有率としては、3 ~ 30 質量 % が他の樹脂との相溶性、表面偏析性、硬化物表権への撥水撥油性が良好となることから好ましく、5 ~ 25 質量 % がより好ましい。アダマンタン (アダマンタン構造を有する炭素原子 10 個と、それに付加する水素原子からなる構造) の含有率としては、5 ~ 40 質量 % が硬化物の硬度が良好となることから好ましく、10 ~ 35 質量 % がより好ましい。

【0041】

また、重合性樹脂 (III) 中の重合性不飽和基の当量は、耐摩耗性に優れる硬化塗膜が得られることから 200 ~ 3,500 g / eq. の範囲が好ましく、250 ~ 2,000 g / eq. の範囲がより好ましく、300 ~ 1,500 g / eq. の範囲がさらに好ま

しく、400～1,000 g / eq . の範囲が特に好ましい。

【0042】

重合性樹脂(III)を得るために用いる重合性不飽和単量体(A)はフッ素化アルキル基を有する単量体である。本発明において、前記フッ素化アルキル基はフッ素化アルキル基の骨格中に1以上の炭素-炭素二重結合を有するものも含む。前記単量体(A)が有する重合性不飽和基としては、ラジカル重合性を有する炭素-炭素不飽和二重結合が好ましく、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、マレイミド基等が挙げられる。これらの中でも、原料の入手容易性、後述する活性エネルギー線硬化性組成物中の各配合成分に対する相溶性を制御することの容易性、あるいは重合反応性が良好であることから、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

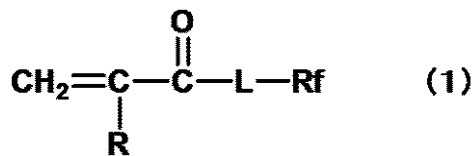
10

【0043】

前記フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和単量体(A)としては、例えば、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

【0044】

【化1】

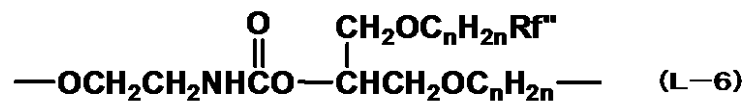
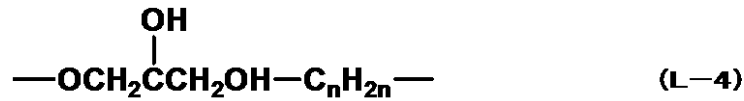
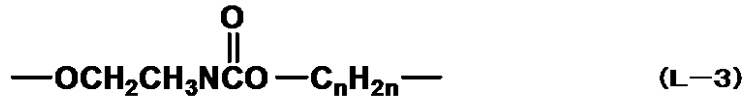


20

(上記一般式(1)中、Rは水素原子又はメチル基を表し、Lは、下記式(L-1)～(L-10)のいずれか1つの基を表し、Rfは下記式(Rf-1)～(Rf-4)のいずれか1つの基を表す。)

【0045】

【化2】



【0046】

上記式 (L-1)、(L-3)、(L-5)、(L-6) 及び (L-7) 中の n は 1 ~ 8 の整数を表す。上記式 (L-8)、(L-9) 及び (L-10) 中の m は 1 ~ 8 の整数を表し、 n は 0 ~ 8 の整数を表す。上記式 (L-6) 及び (L-7) 中の Rf'' は下記式 (Rf-1) ~ (Rf-4) のいずれか 1 つの基を表す。

【0047】

【化3】



10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

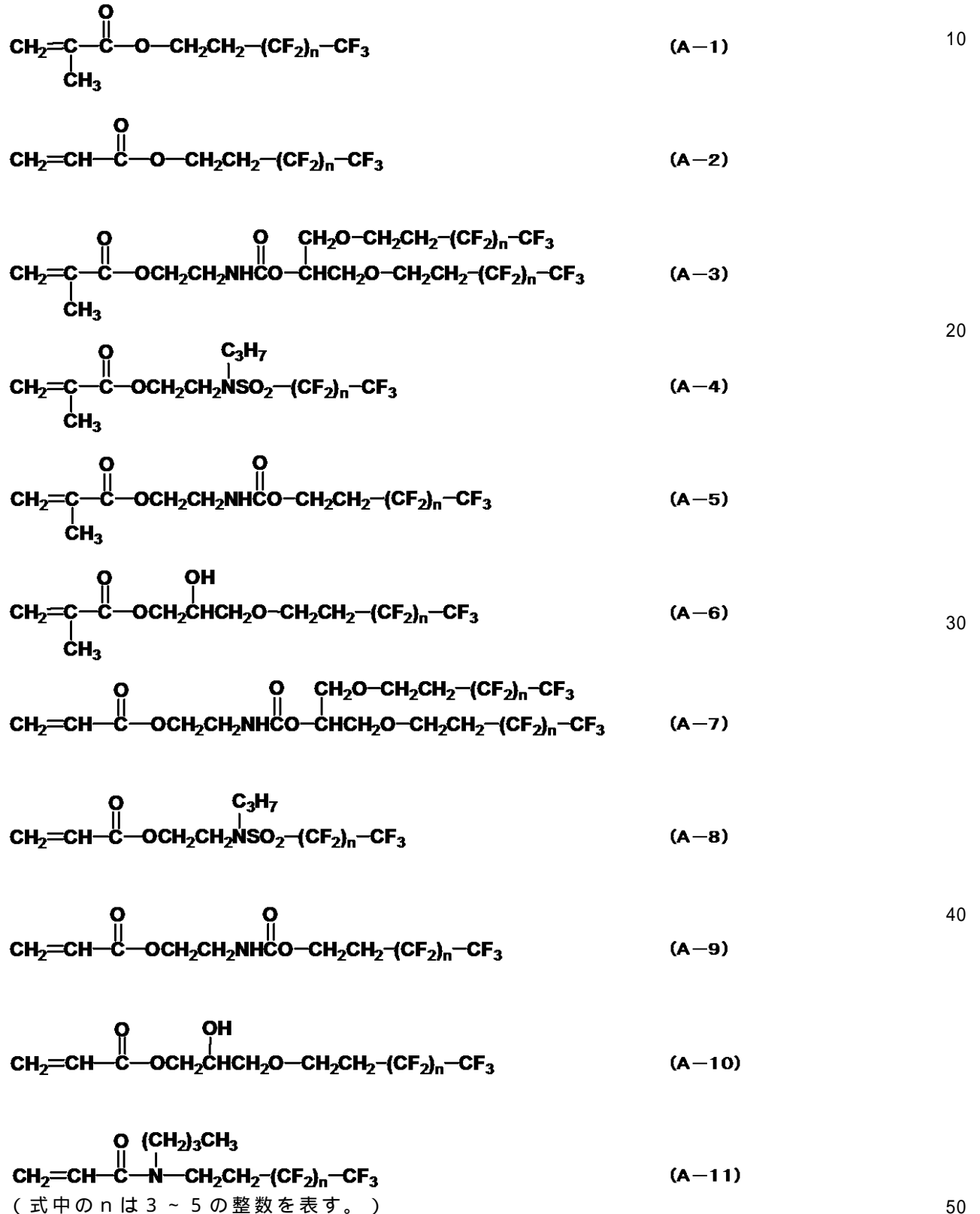
上記式 (R f - 1) ~ (R f - 4) 中の n は 4 ~ 6 の整数を表す。

【 0 0 4 9 】

また、前記単量体 (A) の具体的な例として、下記の単量体 (A - 1) ~ (A - 1 1) 等が挙げられる。なお、これらの単量体 (A) は、1 種類のみで用いることも 2 種以上併用することもできる。

【 0 0 5 0 】

【 化 4 】

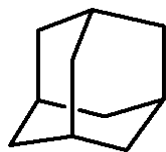


【 0 0 5 1 】

本発明で用いる重合性不飽和単量体 (B 1) は反応性官能基 (b 1) を有するアダマンチル基を有する。アダマンチル基は下記アダマンタン構造を有する有機基である。

【 0 0 5 2 】

【 化 5 】



【 0 0 5 3 】

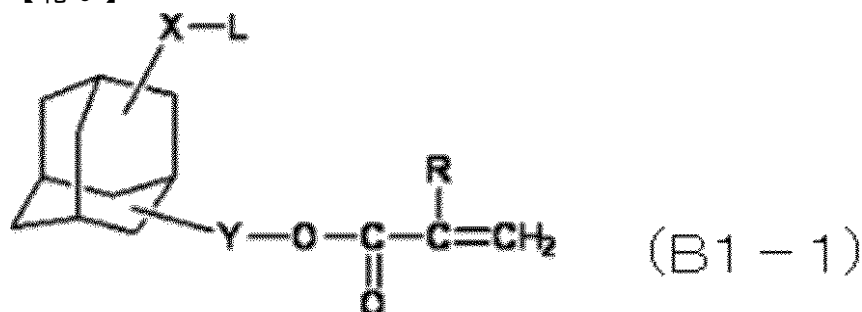
前記単量体 (B 1) が有するアダマンチル基を持つ反応性官能基 (b 1) としては、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、酸無水物基等が挙げられる。前記単量体 (B 1) が有する重合性不飽和基は、ラジカル重合性を有する炭素 - 炭素不飽和二重結合が好ましく、より具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、マレイミド基等が挙げられ、重合が容易な点から(メタ)アクリロイル基がより好ましい。これらの単量体 (B 1) は、1種類のみで用いることも、反応性官能基 (b 1) や重合性不飽和基が異なる2種以上を併用することもできる。

【 0 0 5 4 】

(メタ)アクリロイル基を重合性不飽和基として有する前記単量体 (B 1) としては、例えば、下記一般式 (B 1 - 1) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【 化 6 】



(式中、Lは前記反応性官能基 (b 1) を表し、X及びYは2価の有機基又は単結合を表し、Rは水素原子、メチル基又はC F ₃ を表す。)

【 0 0 5 6 】

上記一般式 (B 1 - 1) 中の - X - L で表される前記反応性官能基 (b 1) を有する有機基及びYの結合位置は、アダマンタン構造中のどの炭素原子に結合していてもよく、また、- X - L については2つ以上有していてもよい。さらに、アダマンタン構造を構成する炭素原子に結合している水素原子は、その一部又は全部がフッ素原子、アルキル基等に置換されていても構わない。また、上記一般式 (B 1 - 1) 中のX及びYは2価の有機基又は単結合であるが、この2価の有機基としては、メチレン基、プロピル基、イソプロピリデン基等の炭素原子数1～8のアルキレン基が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

前記単量体 (B 1) のより具体的な例としては、下記式 (B 1 - 1 - 1) ~ (B 1 - 1 - 5) 等で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

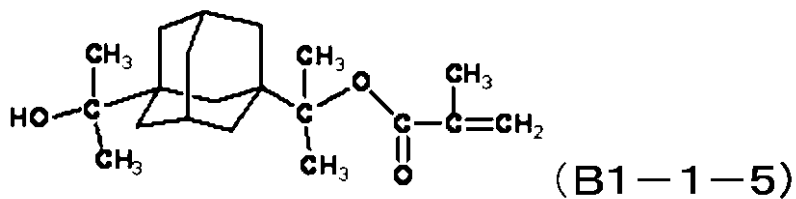
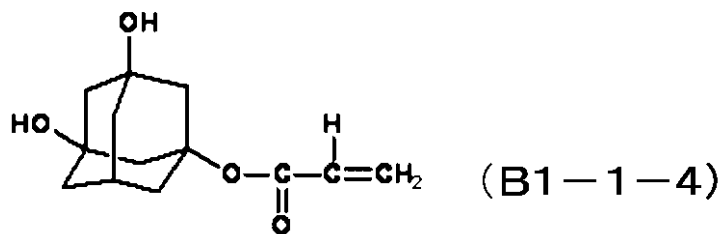
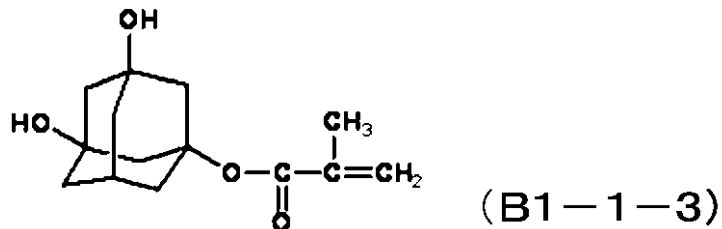
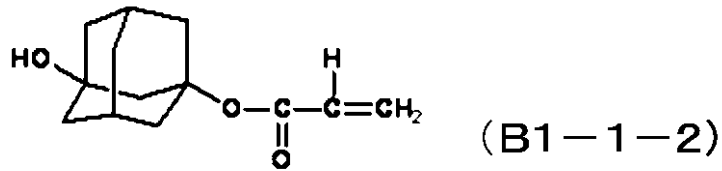
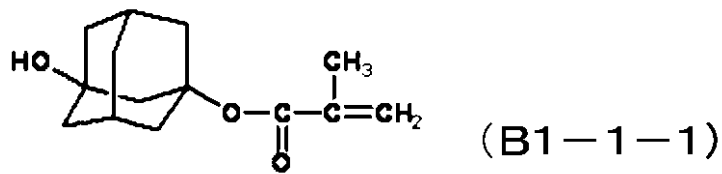
10

20

30

40

【化 7】



【 0 0 5 9 】

本発明で用いる重合性不飽和単量体 (B 2) は、アダマンチル基を有する重合性不飽和単量体で、アダマンチル基については、前記単量体 (B 1) と同じである。また、前記単量体 (B 2) が有する重合性不飽和基は、ラジカル重合性を有する炭素 - 炭素不飽和二重結合が好ましく、より具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、マレイミド基等が挙げられ、重合が容易な点から (メタ)アクリロイル基がより好ましい。これらの単量体 (C 2) は、1 種類のみで用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 6 0 】

(メタ)アクリロイル基を重合性不飽和基として有する前記単量体 (B 2) としては、例えば、下記一般式 (B 2 - 1) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

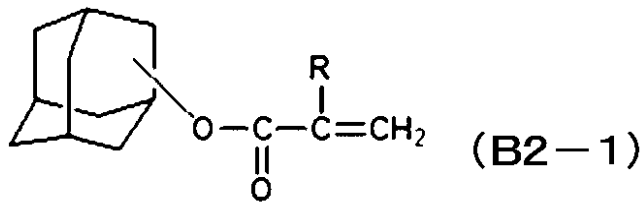
10

20

30

40

【化 8】



(式中、Rは水素原子、メチル基又は CF_3 を表す。)

10

【0062】

(メタ)アクリロイル基は、アダマンタン構造中のどの炭素原子に結合していてもよい。また、上記一般式(B2-1)中のアダマンタン構造を構成する炭素原子に結合している水素原子は、その一部又は全部がフッ素原子、アルキル基等に置換されていても構わない。

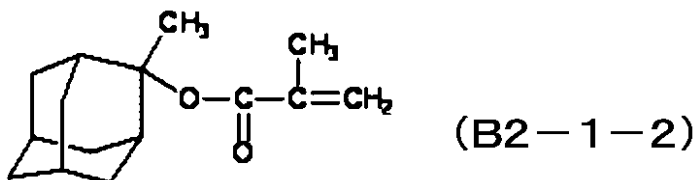
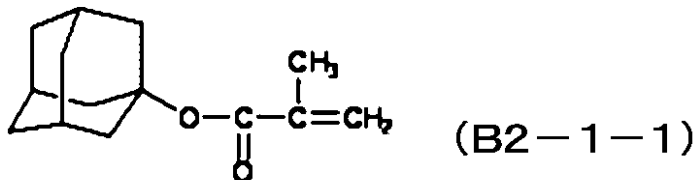
【0063】

前記単量体(B2)のより具体的な例としては、下記式(B2-1-1)~(B2-1-3)等で表される化合物が挙げられる。

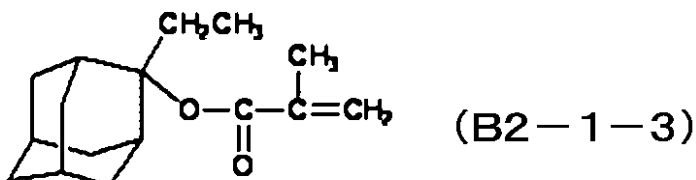
【0064】

【化 9】

20



30



【0065】

前記化合物(A)と単量体(B1)との質量比〔(A)/(B1)〕または化合物(A)と単量体(B2)との質量比〔(A)/(B2)〕は、高い耐擦傷性を有する硬化物が得られることから、8/92~70/30の範囲が好ましく、15/85~60/40の範囲がより好ましく、20/80~50/50の範囲が更に好ましく、25/75~35/65の範囲が最も好ましい。

40

【0066】

本発明で用いる前記前記単量体(B3)について説明する。前記単量体(B3)が有する反応性官能基(b3)としては、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、酸無水物基等が挙げられる。また、前記単量体(B3)が有する重合性不飽和基は、ラジカル重合性を有する炭素-炭素不飽和二重結合が好ましく、より具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、マレイミド基等が挙げられ、重

50

合が容易な点から（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

【 0 0 6 7 】

前記単量体（B 3）の具体例としては、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル（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、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、N - （2 - ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、グリセリンモノ（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、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - （メタ）アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラクトン変性（メタ）アクリレート等の水酸基を有する不飽和単量体；2 - （メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2 - （2 - （メタ）アクリロイルオキシエトキシ）エチルイソシアネート、1, 1 - ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等のイソシアネート基を有する不飽和単量体；グリシジルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する不飽和単量体；（メタ）アクリル酸、2 - （メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - （メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有する不飽和単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和二重結合を有する酸無水物などが挙げられる。これらの単量体（B 3）は、1 種類のみで用いることも2 種以上併用することもできる。

【 0 0 6 8 】

本発明で用いる重合性樹脂（I I I）の中間体とも言える重合体（P 1）又は（P 2）を製造する際に、前記化合物（A）、単量体（B 1）、単量体（B 2）及び単量体（B 3）の他に、これらと共重合し得るその他の重合性不飽和単量体（B 4）を用いても構わない。このようなその他の重合性不飽和単量体（B 4）としては、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、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、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、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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、- メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン等の芳香族ビニル類；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類などが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

本発明で用いる前記化合物（C）について説明する。前記化合物（C）が有する官能基（c）としては、例えば、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、酸無水物等が挙げられる。前記単量体（B 1）又は（B 3）が有する反応性官能基（b 1）又は（b 3）が水酸基である場合には、官能基（c）としてイソシアネート基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、エポキシ基が挙げられ、反応性官能基（b 1）又は（b 3）がイソシアネート基である場合には、官能基（c）として水酸基が挙げられ、反応性官能基（b 1）又は（b 3）がエポキシ基である場合には、官能基（c）としてカルボキシル基、水酸基が挙げられ、反応性官能基（b 1）又は（b 3）がカルボキシル基である場合には、官能基（c）としてエポキシ基、水酸基が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

ここで、本発明において、前記単量体（B 1）と前記単量体（B 3）を併用する場合に

において、これらが有する反応性官能基（b1）と反応性官能基（b3）とが、それぞれ異なる官能基の場合であり、かつ前記反応性官能基（b1）及び（b3）が共通の官能基と反応する場合は、前記反応性官能基（b1）及び（b3）と反応性を有する官能基（c）を有する1種類の化合物（C）を用いることができる。また、反応性官能基（b1）と反応性官能基（b3）とが共通の官能基と反応しない場合は、反応性官能基（b1）と反応性を有する官能基（c）を有する化合物（C）と、反応性官能基（b3）と反応性を有する官能基（c）を有する化合物（C）等の2種以上の化合物（C）を用いることが好ましい。

【0071】

前記化合物（C）が有する重合性不飽和基は、ラジカル重合性を有する炭素-炭素不飽和と二重結合が好ましく、より具体的には、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基等が挙げられ、後述する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物での硬化性が良好な点から（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

【0072】

前記化合物（C）の具体的としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、グリセリンモノ（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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラクトン変性（メタ）アクリレート等の水酸基を有する不飽和単量体；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）エチルイソシアネート、1,1-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等のイソシアネート基を有する不飽和単量体；グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する不飽和単量体；（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有する不飽和単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和二重結合を有する酸無水物などが挙げられる。また、複数の重合性不飽和基を有するものとして、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を用いることもできる。これらの化合物（C）は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。

【0073】

上記の化合物（C）の具体的の中でも特に紫外線照射での重合硬化性が好ましい点から、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、N-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミド、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、アクリル酸が好ましい。

【0074】

次に、上記で挙げた原料を用いて本発明のフッ素原子含有シリコン系重合性樹脂のより具体的な製造方法について説明する。

【0075】

重合性樹脂（III）の中間体とも言える前記重合体（P1）を製造するには、例えば、前記単量体（A）、前記単量体（B1）、さらに必要に応じてその他の重合性不飽和単量体（B4）を有機溶剤中、重合開始剤を使用して重合させれば良い。また、（P2）を製造するには、例えば、前記単量体（A）、前記単量体（B1）、前記単量体（B2）、

10

20

30

40

50

及び前記単量体 (B 3)、さらに必要に応じてその他の重合性不飽和単量体 (B 4) を、有機溶剤中、重合開始剤を使用して重合させれば良い。

【 0 0 7 6 】

前記有機溶媒としては、ケトン類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、炭化水素類が好ましく、具体的には、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、沸点、相溶性、重合性を考慮して適宜選択される。

【 0 0 7 7 】

重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が例示できる。さらに必要に応じてラウリルメルカプタン、2 - メルカプトエタノール、チオグリセロール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤を使用することができる。

【 0 0 7 8 】

また、重合体 (P 1)、重合体 (P 2) は、単量体 (A) や単量体 (B 1) や単量体 (B 2) を予めリビングラジカル重合により単独重合、或いは共重合させて重合体としておき、この重合体に更に、必要に応じて単量体 (A)、単量体 (B 1)、単量体 (B 2)、単量体 (B 3)、単量体 (B 4) 等を反応させることで得ることもできる。リビングラジカル重合を利用することにより、例えば、単量体 (A) や単量体 (B 1) の単独重合体を合成しておき、この単独重合体に他の単量体を重合させることができるので、フッ素化アルキル基やアダマンチル基の含有量を所望の範囲に調整した重合体 (P 1)、重合体 (P 2) を得ることが容易となる。以下に、前記リビングラジカル重合について説明する。

【 0 0 7 9 】

一般にリビングラジカル重合においては、活性重合末端が原子または原子団により保護されたドーマント種が可逆的にラジカルを発生させてモノマーと反応することにより、極めて分子量分布の狭い重合体を得ることができる。このようなリビングラジカル重合の例としては、原子移動ラジカル重合 (A T R P)、可逆的付加 - 開裂型ラジカル重合 (R A F T)、ニトロキシドを介するラジカル重合 (N M P)、有機テルルを用いるラジカル重合 (T E R P) 等が挙げられる。このリビングラジカル重合によって、前記共重合体 (A) を製造すると、分子量分布が非常に狭い共重合体を得られるため好ましい。これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから前記 A T R P が好ましい。A T R P は、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属化合物と配位子からなる金属錯体を触媒として重合される。

【 0 0 8 0 】

前記 A T R P で使用する重合開始剤には、有機ハロゲン化合物を用いることができる。具体的には、1 - フェニルエチルクロライドおよび1 - フェニルエチルブロマイド、クロロホルム、四塩化炭素、2 - クロロプロピオニトリル、 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - ジクロロキシレン、 $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ - ジブロモキシレン、ヘキサキス (C_6H_5 - ブロモメチル) ベンゼン、炭素原子数 1 ~ 6 の 2 - ハロゲン化カルボン酸 (例えば 2 - クロロプロピオン酸、2 - ブロモプロピオン酸、2 - クロロイソ酪酸、2 - ブロモイソ酪酸など) の炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルエステル等が挙げられる。また、炭素原子数 1 ~ 6 の 2 - ハロゲン化カルボン酸の炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルエステルのより具体的な例としては、例えば、2 - クロロプロピオン酸メチル、2 - クロロプロピオン酸エチル、2 - ブロモプロピオン酸メチル、2 - ブロモイソ酪酸エチル等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

前記 A T R P で使用する遷移金属化合物は、 $\text{M}^{n+} \text{X}_n$ で表されるものである。遷移金属である M^{n+} は、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^0 、 Mo^+ 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 W^{2+} 、 W^{3+} 、 Rh^{3+} 、R

10

20

30

40

50

h^{4+} 、 Co^{+} 、 Co^{2+} 、 Re^{2+} 、 Re^{3+} 、 Ni^0 、 Ni^{+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Zn^{+} 、 Zn^{2+} 、 Au^{+} 、 Au^{2+} 、 Ag^{+} 及び Ag^{2+} からなる群から選択することができる。また、Xは、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシル基、 $(\text{SO}_4)_{1/2}$ 、 $(\text{PO}_4)_{1/3}$ 、 $(\text{HPO}_4)_{1/2}$ 、 (H_2PO_4) 、トリフラート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリールスルホネート（好ましくはベンゼンスルホネート又はトルエンスルホネート）、 SeR^1 、 CN および R^2COO からなる群から選択することができる。ここで、 R^1 は、アリール、直鎖状又は分岐状の炭素原子数1～20（好ましくは炭素原子数1～10）のアルキル基を表し、 R^2 は、水素原子、ハロゲンで1～5回（好適にはフッ素もしくは塩素で1～3回）置換されていてもよい直鎖状又は分岐状の炭素原子数1～6のアルキル基（好ましくはメチル基）を表す。さらに、nは、金属上の形式電荷を表し、0～7の整数である。

10

【0082】

前記遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。

【0083】

前記の遷移金属と配位結合可能な配位子を有する化合物としては、遷移金属と結合を介して配位できる1つ以上の窒素原子、酸素原子、リン原子又は硫黄原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属と結合を介して配位できる2つ以上の炭素原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属と μ 結合又は結合を介して配位できる配位子を有する化合物が

20

【0084】

前記配位子を有する化合物の具体例としては、例えば、中心金属が銅の場合は2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミン等のポリアミン等の配位子との錯体が挙げられる。また2価のルテニウム錯体としては、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）ルテニウム、シス-ジクロロビス（2, 2'-ビピリジン）ルテニウム、ジクロロトリス（1, 10-フェナントロリン）ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等が挙げられる。さらに2価の鉄錯体としては、ビストリフェニルホスフィン錯体、トリアザシクロノナン錯体等が挙げられる。

30

【0085】

リビングラジカル重合を用いて重合体（P1）、重合体（P2）際には、有機溶媒を使用することが好ましい。使用する有機溶媒としては、前記の有機溶媒等を使用することができる。

【0086】

リビングラジカル重合の重合温度は、室温から100の範囲が好ましい。

【0087】

上記のようにして得られる重合体（P1）又は（P2）に、前記官能基（b1）又は（b3）に対して反応性を有する官能基（c）及び重合性不飽和基を有する化合物（C）を反応させることにより、重合性樹脂（III）が得られる。

40

【0088】

前記重合体（P1）又は（P2）に、前記化合物（C）を反応させる方法は、化合物（C）等が有する重合性不飽和基が重合しない条件で行えば良く、例えば、温度条件を30～120の範囲に調節して反応させることが好ましい。この反応は触媒や重合禁止剤の存在下、必要により有機溶剤の存在下に行うことが好ましい。

【0089】

例えば、前記官能基（b1）又は（b3）が水酸基であって、前記官能基（c）がイソ

50

シアネート基である場合は、重合禁止剤として *p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、ウレタン化反応触媒としてジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛等を使用し、反応温度 40 ~ 120、特に 60 ~ 90 で反応させる方法が好ましい。また、前記官能基 (b1) 又は (b3) がエポキシ基であって、前記官能基 (c) がカルボキシル基である場合、又は、前記官能基 (b1) 又は (b3) がカルボキシル基であって、前記官能基 (c) がエポキシ基である場合は、重合禁止剤として *p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、エステル化反応触媒としてトリエチルアミン等の第3級アミン類、塩化テトラメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム類、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン類、塩化テトラブチルホスホニウム等の第4級ホスホニウム類等を使用し、反応温度 80 ~ 130、特に 100 ~ 120 で反応させることが好ましい。

10

【0090】

上記反応で用いられる有機溶媒はケトン類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、炭化水素類が好ましく、具体的には、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、沸点、相溶性を考慮して適宜選択すればよい。

20

【0091】

上記のようにして得られる重合性樹脂 (III) は、防汚性が優れることから、その数平均分子量 (M_n) が 1,000 ~ 10,000 の範囲であることが好ましく、1,500 ~ 8,000 の範囲であることがより好ましい。また、重量平均分子量 (M_w) が 2,000 ~ 50,000 の範囲であることが好ましく、3,000 ~ 35,000 の範囲であることがより好ましい。これらの数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、上記の GPC の測定により求めることができる。

【0092】

本発明中のフッ素原子含有重合性樹脂中のフッ素原子の含有率としては、5 ~ 30 質量 % が他の樹脂との相溶性、表面偏析性、硬化物表権への撥水撥油性が良好となることから好ましく、10 ~ 20 質量 % がより好ましい。アダマンタン (アダマンタン構造を有する炭素原子 10 個と、それに付加する水素原子からなる構造) の含有率としては、5 ~ 40 質量 % が硬化物の硬度が良好となることから好ましく、10 ~ 35 質量 % がより好ましい。

30

【0093】

重合性樹脂 (III) 中の重合性不飽和基の当量は、耐摩耗性に優れる硬化塗膜が得られることから 200 ~ 3,500 g / eq. の範囲が好ましく、250 ~ 2,000 g / eq. の範囲がより好ましく、300 ~ 1,500 g / eq. の範囲がさらに好ましく、400 ~ 1,000 g / eq. の範囲が特に好ましい。

【0094】

ここで、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) はゲル浸透クロマトグラフィー (以下、「GPC」と略記する。) 測定に基づきポリスチレン換算した値である。なお、GPC の測定条件は以下の通りである。

40

【0095】

[GPC 測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、
 カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HHR-H」(6.0 mm I.D. × 4 cm)
 + 東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mm I.D. × 30 cm)
 + 東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mm I.D. × 30 cm)

50

+ 東ソー株式会社製「TSK - GEL GMHHR - N」(7.8 mm I.D. × 30 cm)

+ 東ソー株式会社製「TSK - GEL GMHHR - N」(7.8 mm I.D. × 30 cm)

検出器：ELSD (オルテックジャパン株式会社製「ELSD 2000」)

データ処理：東ソー株式会社製「GPC - 8020 モデル II データ解析バージョン 4.30」

測定条件：カラム温度 40

展開溶媒 テトラヒドロフラン (THF)

流速 1.0 ml / 分

10

試料：樹脂固形分換算で 1.0 質量% のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (5 μl)。

標準試料：前記「GPC - 8020 モデル II データ解析バージョン 4.30」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

【0096】

(単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A - 500」

東ソー株式会社製「A - 1000」

東ソー株式会社製「A - 2500」

東ソー株式会社製「A - 5000」

20

東ソー株式会社製「F - 1」

東ソー株式会社製「F - 2」

東ソー株式会社製「F - 4」

東ソー株式会社製「F - 10」

東ソー株式会社製「F - 20」

東ソー株式会社製「F - 40」

東ソー株式会社製「F - 80」

東ソー株式会社製「F - 128」

東ソー株式会社製「F - 288」

東ソー株式会社製「F - 550」

30

【0097】

前記重合性樹脂 (III) の配合量は、前記低屈折率剤 (I) 及び活性エネルギー線硬化性化合物 (II) の合計 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部の範囲が好ましく、0.5 ~ 15 質量部の範囲がより好ましく、1 ~ 12 質量部の範囲がさらに好ましい。前記重合性樹脂 (III) の配合量がこの範囲であれば、防汚性及び耐擦傷性も良好なものとなる。

【0098】

紫外線等の活性エネルギー線を照射して、本発明の反射防止塗料組成物を硬化させる場合には、本発明の反射防止塗料組成物に重合開始剤 (IV) を配合する。この重合開始剤 (IV) としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、アゾビスイソブチロニトリル、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 - 1 - オン、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、1 - (4' - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルイソフタロフェン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサソソ、2 - クロロチオキサソソ、2 - メチルチオキサソソ、2 - イソプロピルチオキサソソ、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 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル)

40

50

ル) - ブタノン - 1、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6, - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、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等が挙げられ、単独でも2種以上を併用してもよい。

【0099】

また、必要に応じてアミン化合物又はリン化合物等の光増感剤を添加し、光重合を促進することもできる。

【0100】

重合開始剤(IV)の配合量は、前記低屈折率剤(I)、活性エネルギー線硬化性化合物(II)及び重合性樹脂(III)の合計100質量部に対して、0.01~15質量部の範囲であることが好ましく、0.3~7質量部の範囲であることがより好ましい。

10

【0101】

さらに、本発明の反射防止塗料組成物は、用途、特性等の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、有機溶剤、重合禁止剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0102】

また、本発明の反射防止塗料組成物に塗布適性を付与するため、有機溶剤を添加して粘度調整を行っても構わない。ここで使用し得る有機溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤；エトキシプロピオネート等のプロピオネート系溶剤；トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤；ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；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系溶剤；ヘキサンの脂肪族炭化水素系溶剤；N, N - ジメチルホルムアミド、γ - ブチロラクタム、N - メチル - 2 - ピロリドン等の窒素化合物系溶剤；γ - ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；カルバミン酸エステル等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

20

【0103】

ここで有機溶媒の使用量は、用途や目的とする膜厚や粘度によって異なるが、前記低屈折率剤(I)、活性エネルギー線硬化性化合物(II)及び重合性樹脂(III)の合計に対して、質量基準で、4~200倍量の範囲であることが好ましい。

30

【0104】

本発明の反射防止塗料組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、光、電子線、放射線等の活性エネルギー線が挙げられる。具体的なエネルギー源又は硬化装置としては、例えば殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧又は高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、又は走査型、カーテン型電子線加速器による電子線等が挙げられる。なお、電子線で硬化させる場合には、本発明の反射防止塗料組成物への前記重合開始剤(D)の配合は不要である。

【0105】

これらの活性エネルギー線の中でも特に紫外線であることが好ましい。また、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射すると塗膜の表面硬化性が向上するため好ましい。また、必要に応じて熱をエネルギー源として併用し、活性エネルギー線にて硬化した後、熱処理を行ってもよい。

40

【0106】

本発明の反射防止塗料組成物の塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター、カーテンコーター、シャワーコーター、スピンコーター、スリットコーター、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、アプリケーション、バーコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。

【0107】

50

本発明の反射防止フィルムは、本発明の反射防止塗料組成物の硬化塗膜を有するものだが、具体的には、下記のような方法で作製することができる。

(1) まず基材にハードコート材を塗布・硬化してハードコート層の塗膜を形成する。

(2) 上記のハードコート層に本発明の反射防止塗料組成物を塗布・硬化して低屈折率層の塗膜を形成する。この低屈折率層が反射防止フィルムの最表面となる。

なお、上記ハードコート層と低屈折率層との間に、中屈折率層及び/又は高屈折率層を設けても構わない。

【0108】

前記ハードコート材は、比較的表面硬度が高い硬化塗膜が得られるものであれば、特に制限なく用いることができるが、前記活性エネルギー線硬化性化合物(II)として例示した活性エネルギー線硬化性単量体(II-1)と活性エネルギー線硬化型樹脂(II-2)とを組み合わせたものが好ましい。

【0109】

上記のハードコート層の厚さは、0.1~100 μ mの範囲にあることが好ましく、1~30 μ mの範囲にあることがより好ましく、3~15 μ mの範囲にあることがさらに好ましい。ハードコート層の厚さがこの範囲にあれば、基材との密着性、反射防止フィルムの表面硬度が高くなる。また、ハードコート層の屈折率は、特に制限はないが、屈折率が高いと、上記の中屈折率層や高屈折率層を設けなくても、良好な反射防止が可能となる。

【0110】

本発明の反射防止塗料組成物を塗布・硬化して形成する低屈折率層の厚さは、50~300nmの範囲にあることが好ましく、50~150nmの範囲にあることがより好ましく、80~120nmの範囲にあることがさらに好ましい。低屈折率層の厚さがこの範囲であれば、反射防止効果を向上することができる。また、低屈折率層の屈折率は、1.20~1.45の範囲にあることが好ましく、1.23~1.42の範囲にあることがより好ましい。低屈折率層の屈折率がこの範囲であれば、反射防止効果を向上することができる。

【0111】

上記の中屈折率層又は高屈折率層の厚さは、10~300nmの範囲にあることが好ましく、30~200nmの範囲にあることがより好ましい。また、中屈折率層又は高屈折率層屈折率は、その上下に存在する低屈折率層及びハードコート層の屈折率によって選択されるが、1.40~2.00の範囲内で任意に設定することができる。

【0112】

上記の中屈折率層又は高屈折率層を形成するための材料としては、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、アルキド系樹脂、シアネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、シロキサン樹脂等の熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化できる樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの樹脂に、高屈折率の無機微粒子を配合することがより好ましい。

【0113】

前記高屈折率の無機微粒子としては、屈折率が1.65~2.00であるものが好ましく、例えば、1.90である酸化亜鉛、屈折率が2.3~2.7であるチタニア、屈折率が1.95であるセリア、屈折率が1.95~2.00である錫ドープ酸化インジウム、屈折率が1.75~1.85であるアンチモンドープ酸化錫、屈折率が1.87であるイットリア、屈折率が2.10であるジルコニア等が挙げられる。これらの高屈折率の無機微粒子は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0114】

また、中屈折率層又は高屈折率層を形成する方法としては、本発明の反射防止塗料組成物と同一とすることで、生産性を向上することができるため、本発明の反射防止塗料組成物を紫外線で硬化する場合は、紫外線硬化性組成物が用いて中屈折率層又は高屈折率層を形成することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

本発明の反射防止フィルムに用いる基材としては、例えば、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、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテンー１等のポリオレフィンフィルム；トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）等のセルロース系フィルム；ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム（例えば、日本ゼオン株式会社製「ゼオノア」）、変性ノルボルネン系樹脂フィルム（例えば、（ＪＳＲ株式会社製「アートン」）、環状オレフィン共重合体フィルム（例えば、三井化学株式会社製「アペル」）等が挙げられる。これらのフィルムは２種以上貼り合わせて用いても良い。また、これらのフィルムは、シート状であっても良い。フィルム基材の厚さは、２０～５００μｍが好ましい。

10

【 0 1 1 6 】

本発明の反射防止フィルムの反射率は、２．０％以下であることが好ましく、１．５％以下であることがより好ましく、１．０％以下であることがさらに好ましい。

【実施例】

【 0 1 1 7 】

以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。例中、「部」、「％」は断りのない限り質量基準である。ＧＰＣの測定条件は下記の通りである。

【 0 1 1 8 】

[Ｇ Ｐ Ｃ 測定条件]

20

測定装置：東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０ ＧＰＣ」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「ＨＨＲ－Ｈ」（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×４ｃｍ）

＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

30

検出器：ＥＬＳＤ（オルテックジャパン株式会社製「ＥＬＳＤ２０００」）

データ処理：東ソー株式会社製「ＧＰＣ－８０２０モデルＩＩデータ解析バージョン４．３０」

測定条件：カラム温度 ４０

展開溶媒 テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速 １．０ｍｌ／分

試料：樹脂固形分換算で１．０質量％のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（５μｌ）。

標準試料：前記「ＧＰＣ－８０２０モデルＩＩデータ解析バージョン４．３０」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

40

【 0 1 1 9 】

（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「Ａ－５００」

東ソー株式会社製「Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「Ａ－２５００」

東ソー株式会社製「Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「Ｆ－１」

東ソー株式会社製「Ｆ－２」

東ソー株式会社製「Ｆ－４」

50

東ソー株式会社製「F - 10」
 東ソー株式会社製「F - 20」
 東ソー株式会社製「F - 40」
 東ソー株式会社製「F - 80」
 東ソー株式会社製「F - 128」
 東ソー株式会社製「F - 288」
 東ソー株式会社製「F - 550」

【0120】

合成例1〔重合性樹脂（III）の調製〕

10 攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてメチルイソブチルケトン50.4gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら90に昇温した。次いで、2-（トリデカフルオロヘキシル）エチルメタクリレート44.1gと、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート59.1gをメチルイソブチルケトン167.4gに溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート6.2gをメチルイソブチルケトン23.2gに溶解した重合開始剤溶液との2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を90に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、90で9時間攪拌後、減圧下で溶媒172.0部を留去することによって、重合体（P-1）溶液を得た。

【0121】

20 次いで、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.1g、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫0.03gを仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60を保ちながら、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート34.4gを1時間で滴下した。滴下終了後、60で2時間攪拌した後、80に昇温して8時間攪拌することにより、IRスペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認し、メチルイソブチルケトンを加え、重合性樹脂（III-1）を40%含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。重合性樹脂（III-1）の分子量をGPC（ポリスチレン換算分子量）で測定した結果、数平均分子量3,600、重量平均分子量18,000であった。また、原料仕込比から計算したフッ素原子含有量は18%、アダマンタン含有量は24%、ラジカル重合性不飽和基当量は550g/eq.であった。

【0122】

合成例2（同上）

30 窒素置換したフラスコに、溶剤として2-プロパノール30.3gと、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート20.0gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら40に昇温した。次いで、2,2'-ビピリジル2.5g、塩化第一銅0.79gを仕込み、フラスコ内を40に保ちながら30分攪拌した。その後、2-プロモイソ酪酸エチル1.57gを加え、窒素気流下、40で5時間反応させた。次いで、2-プロパノール49.3g、2-（トリデカフルオロヘキシル）エチルメタクリレート14.6gと、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート20.0gを加え、40で5時間反応させた後、60に昇温して8時間反応させた。この反応混合物をメタノールに溶かし、水/メタノールで再沈殿精製して共重合体を得た。この共重合体41.4gをメチルイソブチルケトン41.4gに溶解させ、オクチル酸錫0.02g、重合禁止剤（p-メトキシフェノール）0.1gを加えて60に昇温した。液中に乾燥空気を導入しながら、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート17.7gを滴下し、2時間反応し、80まで昇温した後にさらに4時間反応させ、メチルイソブチルケトンを加えることでフッ素含有率40質量%の重合性樹脂（III-2）の溶液を得た。重合性樹脂（III-2）の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量8,500、数平均分子量6,400であった。また、原料仕込比から計算したフッ素原子含有量は11%、アダマンタン含有量は28%、ラジカル重合性不飽和基当量は472g/eq.であった。

【0123】

合成例3〔比較対照用重合性樹脂（III'）の調製〕

10

20

30

40

50

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてメチルイソブチルケトン 55 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 90 に昇温した。次いで、(2-トリデカフルオロヘキシル)エチルメタクリレート 35 g と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 31.2 g をメチルイソブチルケトン 37.3 g に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 4 g をメチルイソブチルケトン 4 g に溶解した重合開始剤溶液との 2 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 90 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、90 で 9 時間攪拌して重合体 (P'-1) 溶液を得た。

【0124】

次いで、重合禁止剤として p-メトキシフェノール 0.1 g、ウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0.03 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、60 を保ちながら、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート 33.8 g を 1 時間で滴下した。滴下終了後、60 で 2 時間攪拌した後、80 に昇温して 8 時間攪拌することにより、IR スペクトル測定でイソシアネート基の消失を確認し、メチルイソブチルケトンを加え、比較対照用重合性樹脂 (III') を 40% 含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。得られた比較対照用重合性樹脂 (III') の分子量を GPC (ポリスチレン換算分子量) で測定した結果、数平均分子量 6,100、重量平均分子量 14,300、ラジカル重合性不飽和基当量は 417 g/eq. であった。また、原料仕込比から計算したフッ素原子含有量は 20% であった。

【0125】

実施例 1

< 反射防止塗料組成物の調製 >

中空シリカ微粒子 (平均粒子径 50 nm) を 20 質量% 含有するメチルイソブチルケトン分散液 15 質量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 1.6 質量部、光重合開始剤として 2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン (チバ・ジャパン株式会社製「イルガキュア 127」) 0.1 質量部、溶剤としてメチルイソブチルケトン 81.8 質量部を混合し溶解させて、反射防止塗料組成物のベース組成物を得た。

【0126】

上記で得られた反射防止塗料組成物のベース組成物 98.5 質量部に対し、重合性樹脂 (III-1) の 40% 含有溶液を樹脂分として 0.4 質量部となるように添加し、均一に混合して本発明の反射防止塗料組成物 (1) を調製した。

【0127】

< 反射防止フィルムの調製 >

5 官能無黄変型ウレタンアクリレート 50 質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 50 質量部、酢酸ブチル 25 質量部、光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバスペシャリティーケミカルズ社製「イルガキュア 184」) 5 質量部、溶剤としてトルエン 54 質量部、2-プロパノール 28 質量部、酢酸エチル 28 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 28 質量部を混合し溶解させて、ハードコート層用塗料組成物を得た。

【0128】

得られたハードコート層用塗料組成物をバーコーター No. 13 を使用して、厚さ 80 μm の TAC フィルムに塗布した後、60 の乾燥機に 5 分間入れて溶剤を揮発させ、紫外線硬化装置 (窒素雰囲気下、高圧水銀灯使用、紫外線照射量 2 kJ/m^2) にて硬化させ、膜厚 10 μm のハードコート層を片面に有するハードコートフィルムを作製した。

【0129】

反射防止塗料組成物 (1) を 2 g/m^2 の塗布量となるように、上記で得られたハードコートフィルムのハードコート層上にバーコーター No. 2 で塗布した後、60 の乾燥機に 5 分間入れて溶剤を揮発させ、紫外線硬化装置 (窒素雰囲気下、高圧水銀灯使用、紫外線照射量 2 kJ/m^2) にて硬化させ、膜厚 10 μm のハードコート層上に膜厚 0.1

10

20

30

40

50

μmの反射防止層を有する反射防止フィルム(1)を作製した。

【0130】

上記で得られた反射防止フィルムの反射防止塗料組成物の硬化塗膜表面について、下記の外観、耐擦傷性、汚れ拭き取り性の評価を行った。また、反射防止フィルムの反射率を測定した。これらの評価は下記に示すアルカリ処理を行う前と行った後にそれぞれ行った。

【0131】

[外観の評価]

黒色の板上に上記で得た反射防止フィルムを置き、反射防止塗料組成物の硬化塗膜の白化の有無を目視で観察し、下記の基準で外観を評価した。評価結果を第1表に示す。

：白化が生じていないもの。

×：白化が生じているもの。

【0132】

[耐擦傷性の評価]

トライボギア HEIDON 往復磨耗試験機 TYPE: 30S (新東科学株式会社製)を用いて、直径27mmの円形の治具にボンスター No. 0000 (日本スチールウール株式会社製)を取り付けた磨耗試験機(500g/cm²荷重)にて、30往復磨耗させて試験を行った。試験後の塗膜表面に付いた傷の本数を数えて、下記の基準によって耐擦傷性を評価した。

：傷の本数が5本未満である。

：傷の本数が5本以上10本未満である。

：傷の本数が10本以上50本未満である。

×：傷の本数が50本以上である。

【0133】

[指紋汚れ拭き取り性の評価]

上記で得た反射防止フィルムの反射防止塗料組成物の硬化塗膜の表面に指で指紋を付着させ、ティッシュペーパーで10往復拭き取ったときの拭き取り具合を目視で観察し、下記の基準で指紋汚れ拭き取り性を評価した。

：指紋が完全に拭き取れるもの。

：指紋の付着跡、又は、拭き取り方向に沿って線状の跡が、付着時に比べわずかに残ったもの。

×：指紋の付着跡、又は、拭き取り方向に沿って線状の跡が、付着時の半分以上の濃さで残ったもの。

【0134】

[反射率の測定]

5 正反射測定装置を備えた分光光度計(株式会社島津製作所製「UV-3100PC」)を用いて反射率の測定を行った。なお、反射率は波長550nm付近で極小値(最低反射率)となったときの値とした。

【0135】

<硬化塗膜の強アルカリ(ケン化)処理方法>

上記で得られた反射防止フィルムを、70℃に加熱した2.0mol/Lの水酸化カリウム水溶液に1分間浸漬させ、水洗後、100℃で3分間乾燥させて、強アルカリ処理を行った。

【0136】

実施例2

実施例1で用いた重合性樹脂(III-1)の40%含有溶液に代えて重合性樹脂(III-2)の20%含有溶液を樹脂分として0.4質量部となるように添加した以外は実施例1と同様に操作して、評価を行った。評価結果を第1表に示す。

【0137】

比較例1

実施例 1 で用いた重合性樹脂 (I I I - 1) の 4 0 % 含有溶液に代えて、比較対照用重合性樹脂 (I I I ') 4 0 質量 % 含有溶液を樹脂分として 0 . 4 質量部となるように添加した以外は実施例 1 と同様に操作して、評価を行った。評価結果を第 1 表に示す。

【 0 1 3 8 】

比較例 2

実施例 1 で用いた重合性樹脂 (I I I - 1) の 4 0 % 含有溶液に代えて、シリコンオイル (チッソ株式会社製「サイラプレーン F M - 4 4 2 1」、ポリジメチルシロキサン鎖の両末端に $-C_3H_6OC_2H_4OH$ を有するもの) を 5 0 質量 % 含有するメチルイソブチルケトン溶液を 0 . 8 質量部 (樹脂分として 0 . 4 質量部) 添加した以外は実施例 1 と同様に操作して、評価を行った。評価結果を第 1 表に示す。

10

【 0 1 3 9 】

比較例 3

実施例 1 で用いた重合性樹脂 (I I I - 1) の 4 0 % 含有溶液に代えて、ジメチルシロキサン鎖を有する 4 官能アクリレート (ビックケミー・ジャパン株式会社製「B Y K - U V 3 5 7 0」) を 5 0 質量 % 含有するメチルイソブチルケトン溶液を 0 . 8 質量部 (樹脂分として 0 . 4 質量部) 添加した以外は実施例 1 と同様に操作して、評価を行った。評価結果を第 1 表に示す。

【 0 1 4 0 】

比較例 4

実施例 1 で調製した活性エネルギー線硬化性組成物のベース樹脂組成物に、何も添加せずに実施例 1 と同様に操作して、評価を行った。評価結果を第 1 表に示す。

20

【 0 1 4 1 】

【 表 1 】

第 1 表	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
外観(ケン化前)	○	○	○	○	○	○
外観(ケン化前後)	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性(ケン化前)	◎	◎	△	◎	◎	×
耐擦傷性(ケン化後)	◎	◎	△	×	△	×
指紋汚れ拭き取り性(ケン化前)	○	○	○	○	○	×
指紋汚れ拭き取り性(ケン化後)	○	○	○	×	△	×
反射率(%) (ケン化前)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
反射率(%) (ケン化後)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

30

フロントページの続き

審査官 富永 久子

(56)参考文献 特開 2012-092308 (JP, A)

特開 2011-094009 (JP, A)

特開 2009-203285 (JP, A)

特開 2009-108155 (JP, A)

特開平 05-078598 (JP, A)

特開 2006-036835 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00 - 10/00 ; 101/00 - 201/10

C08F283/01 ; 299/00 - 290/14 ; 299/00 - 299/

08