



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946453 A

(43) 申请公布日 2024.11.12

(21) 申请号 202280094207.2

(22) 申请日 2022.10.17

(30) 优先权数据

2022-061220 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/038637 2022.10.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/188481 JA 2023.10.05

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本

(72) 发明人 藤本进二 佐藤守正 有富隆志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

B32B 3/30 (2006.01)

B05D 7/04 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

B32B 3/26 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

层叠体的制造方法、膜的制造方法、膜、带支
承体的膜及感光性转印材料

(57) 摘要

本发明提供一种层叠体的制造方法、膜的制
造方法、膜、带支承体的膜及感光性转印材料,所
述层叠体的制造方法包括:在支承体的表面形成
含有疏水性树脂的疏水性树脂层的工序;在上述
疏水性树脂层的表面形成含有亲水性树脂的亲
水性树脂层的工序;及在上述亲水性树脂层的表
面上涂布含有醇的组合物并进行干燥,在上述疏
水性树脂层的上述亲水性树脂层侧表面形成凸
结构且在上述亲水性树脂层的上述疏水性树脂
层侧表面形成凹结构的工序。

1. 一种层叠体的制造方法,其包括:
在支承体的表面形成含有疏水性树脂的疏水性树脂层的工序;
在所述疏水性树脂层的表面形成含有亲水性树脂的亲水性树脂层的工序;及
在所述亲水性树脂层的表面上涂布含有醇的组合物并进行干燥,在所述疏水性树脂层的所述亲水性树脂层侧表面形成凸结构且在所述亲水性树脂层的所述疏水性树脂层侧表面形成凹结构的工序。
2. 根据权利要求1所述的层叠体的制造方法,其中,
所述支承体的总透光率为50%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的层叠体的制造方法,其中,
所述支承体含有聚酯树脂。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
所述疏水性树脂的玻璃化转变温度低于所述亲水性树脂的玻璃化转变温度。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
所述疏水性树脂为聚烯烃树脂。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
所述亲水性树脂为(甲基)丙烯酸系树脂。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
所述组合物还含有水。
8. 一种膜的制造方法,其包括:
通过权利要求1所述的层叠体的制造方法来制造层叠体的工序;及
在所述层叠体所具备的所述疏水性树脂层与所述亲水性树脂层的界面进行剥离的工序。
9. 一种膜,其含有疏水性树脂,
所述膜在至少一个表面具有长径为 $0.02\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、平均高度为 $10\text{nm} \sim 3000\text{nm}$ 的凸结构,
并且
在每 $10\mu\text{m}^2$ 的所述表面形成有1个 ~ 1000 个所述凸结构。
10. 根据权利要求9所述的膜,其中,
在 25°C 下,形成有所述凸结构的所述表面的水接触角为 100° 以上。
11. 根据权利要求9或10所述的膜,其中,
对形成有所述凸结构的所述表面照射波长 550nm 的光时的反射率为4%以下。
12. 一种带支承体的膜,其具备支承体及设置于所述支承体的一个表面的权利要求9至11中任一项所述的膜,
所述膜的与形成有所述凸结构的所述表面相反的一侧的表面与所述支承体接触。
13. 根据权利要求12所述的带支承体的膜,其中,
所述膜设置于所述支承体的两面,并且
波长 550nm 的光的透射率为92%以上。
14. 一种膜,其含有亲水性树脂,
所述膜在至少一个表面具有长径为 $0.02\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、平均深度为 $10\text{nm} \sim 3000\text{nm}$ 的凹结构,
并且

在每 $10\mu\text{m}^2$ 的所述表面形成有1个~1000个所述凹结构。

15. 根据权利要求14所述的膜, 其中,

在 25°C 下, 形成有所述凹结构的所述表面的水接触角为 95° 以上。

16. 一种感光性转印材料, 其依次具备支承体、疏水性树脂层、亲水性树脂层、水溶性中间层及感光性树脂层,

所述疏水性树脂层含有聚烯烃树脂,

所述亲水性树脂层含有(甲基)丙烯酸系树脂,

所述水溶性中间层含有水溶性树脂,

在所述疏水性树脂层与所述亲水性树脂层的界面能够进行剥离,

在所述亲水性树脂层中, 在每 $10\mu\text{m}^2$ 所述疏水性树脂层侧的表面形成有1个~1000个凹结构,

所述凹结构的长径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、平均深度为 10nm ~ 3000nm , 并且

所述表面相对于玻璃的静摩擦系数为1.50以下。

层叠体的制造方法、膜的制造方法、膜、带支承体的膜及感光性转印材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体的制造方法、膜的制造方法、膜、带支承体的膜及感光性转印材料。

背景技术

[0002] 在表面具有微细的凹结构及凸结构中的至少一个的拨水性膜通过各种方法来制造。

[0003] 例如,已知将通过对含有树脂及粒子的组合物进行成膜而得的膜进行拉伸的方法、将含有树脂的组合物注入具有凹结构及凸结构中的至少一个的模具内并使其固化的方法等。

发明内容

[0004] 发明要解决的技术课题

[0005] 然而,在使用上述含有树脂及粒子的组合物的方法中,所制造的拨水膜的拨水性等功能性可能会不充分。

[0006] 使用具有凹结构及凸结构中的至少一个的模具的方法具有工序数多且制造成本大等问题。

[0007] 本发明的一实施方式所要解决的课题在于提供一种层叠体的制造方法及膜的制造方法,其能够制造简单且具有优异的功能性的膜。并且,本发明的一实施方式所要解决的课题在于提供一种膜、带支承体的膜及感光性转印材料,所述膜能够通过简单的方法来制造且具有优异的功能性。

[0008] 用于解决技术课题的手段

[0009] 用于解决课题的具体手段如下。

[0010] <1>一种层叠体的制造方法,其包括:

[0011] 在支承体的表面形成含有疏水性树脂的疏水性树脂层的工序;

[0012] 在上述疏水性树脂层的表面形成含有亲水性树脂的亲水性树脂层的工序;及

[0013] 在上述亲水性树脂层的表面上涂布含有醇的组合物并进行干燥,在上述疏水性树脂层的上述亲水性树脂层侧表面形成凸结构且在上述亲水性树脂层的上述疏水性树脂层侧表面形成凹结构的工序。

[0014] <2>根据上述<1>所述的层叠体的制造方法,其中,

[0015] 上述支承体的总透光率为50%以上。

[0016] <3>根据上述<1>或<2>所述的层叠体的制造方法,其中,

[0017] 上述支承体含有聚酯树脂。

[0018] <4>根据上述<1>至<3>中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,

[0019] 上述疏水性树脂的玻璃化转变温度低于上述亲水性树脂的玻璃化转变温度。

- [0020] <5>根据上述<1>至<4>中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
- [0021] 上述疏水性树脂为聚烯烃树脂。
- [0022] <6>根据上述<1>至<5>中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
- [0023] 上述亲水性树脂为(甲基)丙烯酸系树脂。
- [0024] <7>根据上述<1>至<6>中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
- [0025] 上述组合物还含有水。
- [0026] <8>一种膜的制造方法,其包括:
- [0027] 通过上述<1>所述的层叠体的制造方法来制造层叠体的工序;及
- [0028] 在上述层叠体所具备的上述疏水性树脂层与上述亲水性树脂层的界面进行剥离的工序。
- [0029] <9>一种膜,其含有疏水性树脂,
- [0030] 所述膜在至少一个表面具有长径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、平均高度为 10nm ~ 3000nm 的凸结构,并且
- [0031] 在每 $10\mu\text{m}^2$ 的上述表面形成有1个~1000个上述凸结构。
- [0032] <10>根据上述<9>所述的膜,其中,
- [0033] 在 25°C 下,形成有上述凸结构的上述表面的水接触角为 100° 以上。
- [0034] <11>根据上述<9>或<10>所述的膜,其中,
- [0035] 对形成有上述凸结构的上述表面照射波长 550nm 的光时的反射率为4%以下。
- [0036] <12>一种带支承体的膜,其具备支承体及设置于上述支承体的一个表面的上述<9>至<11>中任一项所述的膜,
- [0037] 上述膜的与形成有上述凸结构的上述表面相反的一侧的表面与上述支承体接触。
- [0038] <13>根据上述<12>所述的带支承体的膜,其中,
- [0039] 上述膜设置于上述支承体的两面,并且
- [0040] 波长 550nm 的光的透射率为92%以上。
- [0041] <14>一种膜,其含有亲水性树脂,
- [0042] 所述膜在至少一个表面具有长径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、平均深度为 10nm ~ 3000nm 的凹结构,并且
- [0043] 在每 $10\mu\text{m}^2$ 的上述表面形成有1个~1000个上述凹结构。
- [0044] <15>根据上述<14>所述的膜,其中,
- [0045] 在 25°C 下,形成有上述凹结构的上述表面的水接触角为 95° 以上。
- [0046] <16>一种感光性转印材料,其依次具备支承体、疏水性树脂层、亲水性树脂层、水溶性中间层及感光性树脂层,
- [0047] 上述疏水性树脂层含有聚烯烃树脂,
- [0048] 上述亲水性树脂层含有(甲基)丙烯酸系树脂,
- [0049] 上述水溶性中间层含有水溶性树脂,
- [0050] 在上述疏水性树脂层与上述亲水性树脂层的界面能够进行剥离,
- [0051] 在上述亲水性树脂层中,在每 $10\mu\text{m}^2$ 上述疏水性树脂层侧的表面形成有1个~1000个凹结构,
- [0052] 上述凹结构的长径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、平均深度为 10nm ~ 3000nm ,并且

[0053] 上述表面相对于玻璃的静摩擦系数为1.50以下。

[0054] 发明效果

[0055] 根据本发明的一实施方式,能够提供一种层叠体的制造方法及膜的制造方法,其能够制造简单且具有优异的功能性的膜。并且,根据本发明的一实施方式,能够提供一种膜、带支承体的膜及感光性转印材料,所述膜能够通过简单的方法来制造且具有优异的功能性。

附图说明

[0056] 图1表示在实施例1-1中制造的特定膜A的形成有凸结构的表面的SEM图像(倍率30000倍)。

[0057] 图2表示在实施例1-1中制造的特定膜B的形成有凹结构的表面的SEM图像(倍率30000倍)。

[0058] 图3表示在实施例1-4中制造的特定膜A的形成有凸结构的表面的SEM图像(倍率30000倍)。

[0059] 图4表示在实施例1-4中制造的特定膜B的形成有凹结构的表面的SEM图像(倍率30000倍)。

具体实施方式

[0060] 以下,参考附图对本发明的实施方式进行说明。本发明并不受以下实施方式的任何限制,在本发明的目的范围内,能够适当地追加变更而实施。在各附图中,使用相同元件符号表示的构成要件是指为相同的构成要件。有时可以省略对在各附图中重复的构成要件及符号的说明。附图中的尺寸的比率不一定表示实际尺寸的比率。

[0061] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。在本发明中分阶段记载的数值范围中,以某个数值范围记载的上限值或下限值可置换为其他阶段的记载的数值范围的上限值或下限值。并且,本发明中所记载的数值范围中,某个数值范围中所记载的上限值或下限值可置换为实施例所示的值。

[0062] 在本发明中,“工序”的术语不仅为独立的工序,而且即使在无法与其他工序明确区分的情况下,也实现工序的所期望的目的,则包含在本术语中。

[0063] 在本发明中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸及甲基丙烯酸两者或任一种。

[0064] 在本发明中,当存在多种与各成分相对应的物质时,若无特别说明,则组合物等中的各成分的量是指组合物等中所存在的多种物质的合计量。

[0065] 在本发明中,2个以上的优选的方式或形态的组合为更优选的方式或形态。

[0066] 在本发明中,“亲水性树脂”是指具有极性基的树脂。并且,在本发明中,“疏水性树脂”是指不具有极性基的树脂。

[0067] 作为极性基,可以举出羟基、羧基、磺酸基、磷酸基、酰胺基、酰亚胺基等,从拨水性的观点考虑,优选为羧基。

[0068] 本发明中,在参考附图对实施方式进行说明的情况下,该实施方式的结构并不限定于附图中所表示的结构。

[0069] [层叠体的制造方法]

[0070] 本发明的层叠体的制造方法包括：在支承体的表面形成含有疏水性树脂的疏水性树脂层的工序（以下，称为形成疏水性树脂层的工序。）；在疏水性树脂层的表面形成含有亲水性树脂的亲水性树脂层的工序（以下，称为形成亲水性树脂层的工序。）；及在亲水性树脂层的表面涂布含有醇的组合物（以下，称为特定组合物。）并进行干燥，在疏水性树脂层的亲水性树脂层侧表面形成凸结构且在亲水性树脂层的疏水性树脂层侧表面形成凹结构的工序（以下，称为形成凸结构及凹结构的工序。）。

[0071] 本发明的层叠体的制造方法可以包括在特定组合物的涂布并进行干燥后，在亲水性树脂层的表面形成感光性树脂层的工序。

[0072] 并且，如后述，在通过特定组合物形成水溶性中间层的情况下，本发明的层叠体的制造方法可以包括在水溶性中间层的表面形成感光性树脂层的工序。

[0073] 以下，将上述2种工序统称为形成感光性树脂层的工序。

[0074] （形成疏水性树脂层的工序）

[0075] 本发明的层叠体的制造方法包括在支承体的表面形成含有疏水性树脂的疏水性树脂层的工序。疏水性树脂层可以含有2种以上的疏水性树脂。

[0076] 疏水性树脂优选不在水（25℃、pH7）或甲醇（25℃）中溶解0.1质量%以上。

[0077] 作为疏水性树脂，可以举出聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、聚酯树脂、（甲基）丙烯酸酯树脂等。

[0078] 在上述中，从拨水性、反射抑制性等的观点考虑，优选为聚烯烃树脂，更优选为聚乙烯、聚丙烯或乙烯乙酸乙烯酯树脂，进一步优选为聚乙烯。

[0079] 作为聚乙烯，可以举出高密度聚乙烯树脂（HDPE）、中密度聚乙烯树脂（MDPE）、低密度聚乙烯树脂（LDPE）及直链状低密度聚乙烯树脂（LLDPE），优选为LDPE或LLDPE。

[0080] 另外，在本发明中，HDPE是指密度为0.945g/cm³以上的聚乙烯，MDPE是指密度为0.925g/cm³以上且小于0.945g/cm³的聚乙烯，LDPE及LLDPE是指密度小于0.925g/cm³的聚乙烯。

[0081] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑，疏水性树脂的玻璃化转变温度（T_g）优选低于亲水性树脂层中所包含的亲水性树脂的玻璃化转变温度，更优选比亲水性树脂层中所包含的亲水性树脂的玻璃化转变温度低50℃以上，更优选比亲水性树脂层中所包含的亲水性树脂的玻璃化转变温度低100℃以上。

[0082] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑，疏水性树脂的玻璃化转变温度优选为-150℃～70℃，更优选为-100℃～20℃，进一步优选为-100℃～0℃。

[0083] 在本发明中，玻璃化转变温度由通过示差扫描量热法（DSC）获得的DSC曲线求出，更具体而言，通过JIS K 7121（1987）“塑料的转移温度测定方法”的玻璃化转变温度的求出方法中所记载的“外推玻璃化转变起始温度”来求出。

[0084] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑，疏水性树脂的熔体质量流动速率（MFR）优选为0.1g/10min～100g/10min，更优选为0.3g/10min～30g/10min，进一步优选为2g/10min～20g/10min。

[0085] 在本发明中，熔体质量流动速率通过挤出形塑性计（毛细管流变仪）求出，更具体而言，通过JIS K7210-1“塑料-热塑性塑料的熔体质量流动速率（MFR）及熔体体积流动速率（MVR）的求出方法”中所记载的方法来求出。

[0086] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,相对于疏水性树脂层的总质量的疏水性树脂的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。

[0087] 疏水性树脂层可以含有表面活性剂、颜料、染料、紫外线吸收剂、光稳定化剂、抗氧化剂、防锈剂、粘附促进剂、热阻聚剂、无机粒子等添加剂。

[0088] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,疏水性树脂的厚度优选为 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0089] 在支承体表面形成疏水性树脂层的方法并无特别限定,可以举出将上述含有疏水性树脂等的疏水性树脂组合物涂布于支承体表面并进行干燥的方法等。疏水性树脂组合物可以含有有机溶剂。

[0090] 支承体能够含有1种或2种以上的树脂,作为树脂,可以举出聚酯树脂、聚烯烃树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。

[0091] 在上述中,从透明性、机械强度的观点考虑,支承体优选含有聚酯树脂,更优选含有聚对苯二甲酸乙二酯。

[0092] 相对于支承体的总质量的树脂的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。

[0093] 支承体可以含有上述添加剂。

[0094] 从反射抑制性的观点考虑,支承体的总透光率优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为70%以上。

[0095] 在本发明中,总透光率的测定根据JIS K 7375(2008)所规定的方法来进行。

[0096] 支承体优选为上述含有树脂的膜,从机械强度、耐溶剂性的观点考虑,更优选为双轴拉伸膜。

[0097] 从疏水性树脂层等的保持性的观点考虑,支承体的厚度优选为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,进一步优选为 $15\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0098] (形成亲水性树脂层的工序)

[0099] 本发明的层叠体的制造方法包括在疏水性树脂层的表面形成含有亲水性树脂的亲水性树脂层的工序。亲水性树脂层可以含有2种以上的亲水性树脂。

[0100] 亲水性树脂优选在水(25℃、pH7)或甲醇(25℃)中溶解0.1质量%以上。

[0101] 作为亲水性树脂,可以举出(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯(甲基)丙烯酸系树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、尼龙树脂、缩丁醛树脂、乙烯醇树脂、聚乙烯吡咯烷酮树脂、纤维素树脂等。

[0102] 在上述中,从拨水性的观点考虑,优选为(甲基)丙烯酸系树脂。并且,从降低对玻璃的静摩擦系数的观点考虑,也优选为(甲基)丙烯酸系树脂。

[0103] 在通过本发明的制造方法制造的层叠体具备感光性树脂层的情况下,通过降低亲水性树脂层相对于玻璃的静止摩擦系数,能够提高通过剥离疏水性树脂层与亲水性树脂层的界面而得的亲水性树脂层侧的膜相对于光掩模(基材的材质:玻璃)的润滑性(以下,也简称为润滑性。),并且能够良好地进行感光性树脂层的曝光。

[0104] 亲水性树脂包含具有极性基的构成单元。

[0105] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,具有极性基的构成单元的含有率相对于亲水性

树脂中所包含的所有构成单元的合计量优选为10质量%~40质量%,更优选为13质量%~37质量%,进一步优选为15质量%~35质量%。

[0106] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,具有极性基的构成单元优选为与(甲基)丙烯酸对应的构成单元。

[0107] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,亲水性树脂的酸值优选为150mgKOH/g以上,更优选为150mgKOH/g~300mgKOH/g。

[0108] 在本发明中,酸值通过JIS K0070(1992)中所记载的方法来测定。

[0109] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,亲水性树脂的玻璃化转变温度优选为30℃以上,更优选为50℃~180℃,进一步优选为90℃~150℃。

[0110] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,亲水性树脂的重均分子量优选为5000以上,更优选为10000~100000,进一步优选为20000~80000。

[0111] 在本发明中,除非另有说明,重均分子量为由使用TSKgel SuperHM-H(TOSOH CORPORATION制的商品名称)的管柱的凝胶渗透色谱法(GPC)分析装置,并通过溶剂PFP(五氟苯酚)/氯仿=1/2(质量比)、示差折射计检测,并使用聚苯乙烯作为标准物质而换算的分子量。

[0112] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,相对于亲水性树脂层的总质量的亲水性树脂的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。

[0113] 亲水性树脂层可以含有上述添加剂。

[0114] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,亲水性树脂的厚度优选为0.1μm以上,更优选为0.5μm~10μm,进一步优选为1μm~5μm。

[0115] 在疏水性树脂层表面形成亲水性树脂层的方法并无特别限定,可以举出将上述含有亲水性树脂等的亲水性树脂组合物涂布于支承体表面并进行干燥的方法等。亲水性树脂组合物可以含有有机溶剂。

[0116] (形成凸结构及凹结构的工序)

[0117] 本发明的层叠体的制造方法包括如下工序:在亲水性树脂层的表面涂布特定组合物并进行干燥,在疏水性树脂层的亲水性树脂层侧表面形成凸结构且在亲水性树脂层的疏水性树脂层侧表面形成凹结构。

[0118] 在疏水性树脂层的亲水性树脂层侧表面形成凸结构,并且在亲水性树脂层的疏水性树脂层侧表面形成凹结构的机制尚不清楚,但如下推测。

[0119] 涂布于亲水性树脂层的表面的特定组合物从亲水性树脂层向疏水性树脂层方向渗透。接着,通过加热干燥特定组合物以引起特定组合物的发泡。

[0120] 特定组合物的发泡从基于特定组合物的可塑化较少的疏水性树脂层朝向基于特定组合物的可塑化大且充分软化的亲水性树脂层内部以作为气泡膨胀的方式发泡。如此,在亲水性树脂层的疏水性树脂层侧表面形成凹结构。其后,可推测,成为气体的特定组合物逐渐被亲水性树脂层吸收,存在发泡的气体的部位成为真空状态的空间,特定组合物向体系外挥发,从而疏水性树脂层被吸引到比疏水性树脂层足够硬的亲水性树脂层的所述空间,因此在疏水性树脂层的亲水性树脂层侧表面形成凸结构。

[0121] 此外,可推测为如下:在通过剥离分离亲水性树脂层和疏水性树脂层时,有时侵入

亲水性树脂层的疏水性树脂层的突起被拉伸,并且有时变形为高长宽比的突起。

[0122] 可推测为如下:通过上述凸结构对疏水性树脂层表面赋予拨水性、反射抑制性等优异的功能性,通过上述凹结构对亲水性树脂层表面赋予拨水性、润滑性等优异的功能性。另外,关于拨水性能能够作为荷叶效应(莲花效应)来说明,关于反射抑制性能能够作为蛾眼效应来说明。

[0123] 特定组合物含有醇。特定组合物可以含有2种以上的醇。作为醇,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等,从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,优选为甲醇。

[0124] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,相对于特定组合物的总质量的醇的含有率优选为30质量%~70质量%,更优选为40质量%~65质量%,进一步优选为45质量%~60质量%。

[0125] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,特定组合物优选含有水。

[0126] 在特定组合物含有水的情况下,从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,水的含有率与醇的含有率的比(水的含有率/醇的含有率)优选为1/9~5/5,更优选为2/8~4/6,进一步优选为2/8~3/7。

[0127] 特定组合物可以含有水溶性树脂。通过特定组合物含有水溶性树脂,能够形成上述凸结构及凹结构,并且能够在亲水性树脂层表面上形成水溶性中间层。特定组合物可以含有2种以上的水溶性树脂。

[0128] 在本发明中,水溶性树脂是指在23℃下的pH7.0的水100g中溶解1g以上的树脂。

[0129] 水溶性树脂优选具有上述极性基。

[0130] 作为水溶性树脂,能够举出聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、水溶性多糖类(甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、丙基甲基纤维素等)、普鲁兰多糖、淀粉(羟丙基淀粉、羧甲基淀粉等)、壳聚糖、环糊精)、聚环氧乙烷、聚乙基噁唑啉、羟甲基三聚氰胺、聚丙烯酰胺、酚醛树脂等。

[0131] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,相对于特定组合物的总质量的水溶性树脂的含有率优选为1质量%~15质量%,更优选为2质量%~13质量%,进一步优选为3质量%~10质量%。

[0132] 特定组合物可以含有非水溶性树脂。通过特定组合物含有非水溶性树脂,能够形成上述凸结构及凹结构,并且能够在亲水性树脂层表面上形成水溶性中间层。特定组合物可以含有2种以上的水溶性树脂。

[0133] 在本发明中,非水溶性树脂是指在23℃下的pH7.0的水100g中溶解小于1g的树脂。

[0134] 作为非水溶性树脂,能够举出苯乙烯粒子水分散物、甲基丙烯酸甲酯水分散物、丙烯酸系树脂水分散物、聚烯烃树脂水分散物、聚酯树脂水分散物、聚氨酯树脂水分散物、环氧树脂水分散物等。

[0135] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,相对于特定组合物的总质量的非水溶性树脂的含有率优选为1质量%~15质量%,更优选为2质量%~13质量%,进一步优选为3质量%~10质量%。

[0136] 特定组合物可以含有上述添加剂。并且,特定组合物可以含有除了醇以外的有机溶剂。

[0137] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,特定组合物的涂布量优选为10mL/

$m^2 \sim 45mL/m^2$,更优选为 $15mL/m^2 \sim 40mL/m^2$,进一步优选为 $20mL/m^2 \sim 30mL/m^2$ 。

[0138] 在通过特定组合物形成水溶性中间层的情况下,从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,水溶性中间层的厚度优选为 $0.01\mu m \sim 10\mu m$,更优选为 $0.1\mu m \sim 2\mu m$ 。

[0139] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,特定组合物的干燥温度优选为 $50^\circ C \sim 100^\circ C$,更优选为 $60^\circ C \sim 90^\circ C$ 。

[0140] 在本发明中,干燥温度是指干燥特定组合物的环境的温度,而不是指特定组合物的温度。

[0141] (形成感光性树脂层的工序)

[0142] 本发明的层叠体的制造方法可以包括在特定组合物的涂布、干燥后,在亲水性树脂层的表面形成感光性树脂层的工序。

[0143] 并且,如后述,在通过特定组合物形成水溶性中间层的情况下,本发明的层叠体的制造方法可以包括在亲水性树脂层的表面形成感光性树脂层的工序。

[0144] 感光性树脂层可以为负型感光性树脂层,也可以为正型感光性树脂层。

[0145] 感光性树脂层能够含有1种或2种以上的具有酸基的聚合物(以下,也简称为聚合物)。作为酸基,例如可以举出羧基、磺基、磷酸基、膦酸基等。酸基优选为羧基。

[0146] 从碱显影性的观点考虑,聚合物优选为酸值为 $60mgKOH/g$ 以上的碱可溶性树脂,更优选为酸值为 $60mgKOH/g$ 以上的含有羧基的丙烯酸系树脂。

[0147] 聚合物可以具有反应性基。作为反应性基,优选为可聚合的基团。作为可聚合的基团,可以举出乙烯性不饱和基、聚缩合性基(羟基、羧基等)、聚加成反应性基(环氧基、异氰酸酯基等)等。

[0148] 从碱显影性的观点考虑,聚合物的酸值优选为 $60mgKOH/g \sim 200mgKOH/g$,更优选为 $100mgKOH/g \sim 200mgKOH/g$,尤其优选为 $150mgKOH/g \sim 200mgKOH/g$ 。

[0149] 聚合物的重均分子量优选为1000以上,更优选为10000以上,尤其优选为20000 ~ 100000。

[0150] 聚合物可以具有源自非酸性单体的构成单元。作为非酸性单体,可以举出(甲基)丙烯酸酯、乙烯醇的酯化合物、(甲基)丙烯腈、芳香族乙烯基化合物等。

[0151] 作为(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0152] 作为乙烯醇的酯化合物,例如可以举出乙酸乙酯。

[0153] 作为芳香族乙烯基化合物,可以举出苯乙烯、苯乙烯衍生物等。

[0154] 非酸性单体优选为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、苯乙烯、苯乙烯衍生物及(甲基)丙烯酸苄酯中的1种以上的单体。

[0155] 从感光性的观点考虑,聚合物的含量相对于感光性树脂层的总质量优选为10质量% ~ 90质量%,更优选为20质量% ~ 80质量%,进一步优选为30质量% ~ 70质量%。

[0156] 感光性树脂层可以包含1种或2种以上的聚合性化合物。

[0157] 作为聚合性化合物并无限制,能够利用公知的聚合性化合物。聚合性化合物优选为乙烯性不饱和化合物。乙烯性不饱和化合物为具有一个以上的乙烯性不饱和基的化合

物。

[0158] 乙烯性不饱和基优选为(甲基)丙烯酰基。乙烯性不饱和化合物优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0159] 作为乙烯性不饱和化合物,也优选地使用具有双酚结构的乙烯性不饱和化合物。

[0160] 作为具有双酚结构的乙烯性不饱和化合物,可以举出环氧烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯。作为环氧烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯,可以举出在双酚A的两端分别加成平均各5摩尔的环氧乙烷的乙二醇的二甲基丙烯酸酯、在双酚A的两端分别加成平均2摩尔的环氧乙烷的乙二醇的二甲基丙烯酸酯、在双酚A的两端分别加成平均5摩尔的环氧乙烷的乙二醇的二甲基丙烯酸酯、在双酚A的两端分别加成平均6摩尔的环氧乙烷和平均2摩尔的环氧丙烷的亚烷基二醇的二甲基丙烯酸酯、在双酚A的两端加成平均15摩尔的环氧乙烷和平均2摩尔的环氧丙烷的亚烷基二醇的二甲基丙烯酸酯等。

[0161] 作为环氧烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯的具体例,可以举出2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基丙氧基)苯基)丙烷等。

[0162] 聚合性化合物的分子量优选为200~3,000,更优选为280~2,200,尤其优选为300~2,200。在聚合性化合物为具有分子量分布的化合物(例如为聚合物)的情况下,聚合性化合物的重均分子量优选为200~3000,更优选为280~2200,尤其优选为300~2200。

[0163] 聚合性化合物的含量相对于感光性树脂层的总质量优选为10质量%~70质量%,更优选为20质量%~60质量%,尤其优选为20质量%~50质量%。

[0164] 感光性树脂层能够含有聚合引发剂。作为聚合引发剂,能够使用以往公知的自由基聚合引发剂。

[0165] 相对于感光性树脂层的总质量的聚合引发剂的含有率并无特别限定,能够设为0.01质量%~1质量%。

[0166] 感光性树脂层可以含有上述添加剂。

[0167] 感光性树脂层的厚度并无特别限定,能够设为0.5 μm ~5 μm 。

[0168] 感光性树脂层的形成方法并无特别限定,可以举出将含有上述感光性树脂等的感光性树脂层形成用组合物涂布于亲水性树脂层的表面或水溶性中间层的表面并进行干燥的方法等。

[0169] 感光性树脂层形成用组合物可以含有有机溶剂。

[0170] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,相对于感光性树脂层形成用组合物的总质量的醇的含有率优选为50质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0171] 从拨水性、反射抑制性、润滑性等的观点考虑,相对于感光性树脂层形成用组合物的总质量的水的含有率优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下,尤其优选为不含有。

[0172] [膜的制造方法]

[0173] 本发明的膜的制造方法包括:通过上述层叠体的制造方法制造层叠体的工序(以下,称为制造层叠体的工序。);及在层叠体所具备的疏水性树脂层与亲水性树脂层的界面进行剥离的工序(以下,称为剥离工序。)

[0174] 根据上述膜的制造方法,能够制造由支承体表面的疏水性树脂层组成且在表面具有凸结构的膜(以下,称为特定膜A。)、及由亲水性树脂层组成且在表面具有凹结构的膜(以下,称为特定膜B。)

- [0175] 另外,省略对制造层叠体的工序的记载。
- [0176] [剥离工序]
- [0177] 本发明的膜的制造方法包括在层叠体所具备的疏水性树脂层与亲水性树脂层的界面进行剥离的工序。
- [0178] 剥离方法并无特别限定,可以手动进行,也可以通过剥离装置来进行。
- [0179] 从不破坏形成于特定膜A的凸结构及形成于特定膜B的凹结构而进行剥离的观点考虑,疏水性树脂层及亲水性树脂层的剥离力优选为0.5g/cm~50g/cm,更优选为0.5g/cm~10g/cm。
- [0180] 在本发明中,关于剥离力,通过试验机测定在25℃环境下以速度300mm/分钟从亲水性树脂层向180°方向剥离疏水性树脂层时的剥离力。
- [0181] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,特定膜A表面的凸结构的长径优选为0.02 μ m~5 μ m,更优选为0.02 μ m~1 μ m,进一步优选为0.02 μ m~0.4 μ m。
- [0182] 在本发明中,凸结构的长径以如下方式来确定。
- [0183] 首先,通过扫描电子显微镜(SEM)获取膜的形成有凸结构的表面的SEM图像。
- [0184] 在SEM图像的凸结构上,测定距离最大的2点之间的距离,并将其作为凸结构的长径。
- [0185] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,特定膜A表面上的凸结构的平均高度优选为10nm~3000nm,更优选为30nm~1000nm,进一步优选为100nm~500nm。
- [0186] 在本发明中,凸结构的平均高度以如下方式来确定。
- [0187] 首先,用超薄切片机制作膜的试验片,通过扫描电子显微镜获取截面的SEM图像。
- [0188] 任意选择3个SEM图像的凸结构,测定最大高低差作为高度,求出其平均,作为凸结构的平均高度。
- [0189] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,优选在特定膜A的表面,每10 μ m²的表面形成有1个~1000个凸结构,更优选形成有10个~900个,进一步优选形成有30个~850个。
- [0190] 在本发明中,凸结构的数量由膜的形成有凸结构的表面的SEM图像来测量。
- [0191] 从拨水性的观点考虑,在25℃中,特定膜A的形成有凸结构的表面的水接触角优选为100°以上,更优选为105°以上,进一步优选为110°以上。
- [0192] 在本发明中,水接触角的测定根据JIS R 3257(1999)的静滴法来进行。
- [0193] 从反射抑制性的观点考虑,对形成有凸结构的特定膜A的表面照射波长550nm的光时的反射率优选为4%以下,更优选为3%以下。
- [0194] 另外,光的入射角度设为0°。
- [0195] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,特定膜B中的凹结构的长径优选为0.02 μ m~5 μ m,更优选为0.02 μ m~1 μ m,进一步优选为0.02 μ m~0.4 μ m。
- [0196] 在本发明中,凹结构的长径以如下方式来确定。
- [0197] 首先,通过扫描电子显微镜(SEM)获取膜的形成有凹结构的表面的SEM图像。
- [0198] 在SEM图像的凹结构上,测定距离最大的2点之间的距离,并将其作为凹结构的长径。
- [0199] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,特定膜B中的凹结构的平均深度优选为10nm~3000nm,更优选为30nm~1000nm,进一步优选为100nm~500nm。

- [0200] 在本发明中,凹结构的平均深度以如下方式来确定。
- [0201] 首先,用超薄切片机制作膜的试验片,通过扫描电子显微镜获取截面的SEM图像。
- [0202] 任意选择3个SEM图像的凹结构,测定最大高低差作为深度,求出其平均,作为凹结构的平均深度。
- [0203] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,优选在特定膜B的表面,每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有1个~1000个凹结构,更优选形成有10个~900个,进一步优选形成有30个~850个。
- [0204] 在本发明中,凹结构的数量由膜的形成有凹结构的表面的SEM图像来测量。
- [0205] 从拨水性的观点考虑,在 25°C 中,特定膜B的形成有凹结构的表面的水接触角优选为 95° 以上,更优选为 105° 以上,进一步优选为 110° 以上。
- [0206] 从润滑性的观点考虑,特定膜B的形成有凹结构的表面对玻璃的静摩擦系数优选为1.50以下,更优选为1.00以下,进一步优选为0.85以下。静摩擦系数的下限并无特别限定,能够设为0.1以上。
- [0207] 在本发明中,静摩擦系数为根据JIS K 7125(1999)在 25°C 、相对湿度50%的环境下进行测定。
- [0208] [具有凸结构的膜]
- [0209] 本发明的膜含有疏水性树脂,在至少一个表面具有长径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、平均高度为 10nm ~ 3000nm 的凸结构,并且在每 $10\mu\text{m}^2$ 的所述表面形成有1个~1000个凸结构。
- [0210] 对于疏水性树脂,由于上述,因此在此处省略记载。
- [0211] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,相对于膜的总质量的疏水性树脂的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。
- [0212] 膜可以含有表面活性剂、上述添加剂。
- [0213] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,凸结构的长径优选为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $0.4\mu\text{m}$ 。凸结构的长径的测定通过与上述方法相同的方法来进行。
- [0214] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,凸结构的平均高度优选为 30nm ~ 1000nm ,更优选为 100nm ~ 500nm 。凸结构的平均高度的测定通过与上方法相同的方法来进行。
- [0215] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,凸结构优选在每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有10个~900个,更优选形成有30个~850个。
- [0216] 从拨水性的观点考虑,在 25°C 中,形成有凸结构的膜的表面的水接触角优选为 100° 以上,更优选为 105° 以上,进一步优选为 110° 以上。凸结构的数量的测定通过与上述方法相同的方法来进行。
- [0217] 从反射抑制性的观点考虑,对形成有凸结构的膜的表面照射波长 550nm 的光时的反射率优选为4%以下,更优选为3%以下。
- [0218] 另外,光的入射角度设为 0° 。
- [0219] 从拨水性、反射抑制性等的观点考虑,膜的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。
- [0220] 作为本发明的膜的用途,可以举出拨水性膜、防污性膜、高透明性膜、防反射膜等。
- [0221] 本发明的膜能够通过上述膜的制造方法来制造。

[0222] [带支承体的膜]

[0223] 本发明的带支承体的膜具有支承体及具有设置于支承体的一个表面的上述凸结构的膜,

[0224] 具有凸结构的膜的与形成有凸结构的表面相反的一侧的表面与支承体接触。

[0225] 对于具有凸结构的膜及支承体如上所述,因此在此省略记载。

[0226] 从膜的透明性的观点考虑,本发明的带支承体的膜中,优选具有凸结构的膜设置于支承体的两面,并且波长550nm的光的透射率为92%以上。

[0227] 在凸结构仅为一面的情况下,通过防反射的膜的透明性提高效果只获得一半,通过来自没有凸结构的未被防反射的面的反射,透射率提高效果减半,因此优选具有凸结构的膜设置于支承体的两面。

[0228] 光的透射率更优选为94%以上。

[0229] 另外,光的入射角度设为 0° 。

[0230] 作为本发明的带支承体的膜的用途,可以举出拨水性膜、防污性膜、高透明性膜、防反射膜等。

[0231] [具有凹结构的膜]

[0232] 本发明的膜含有亲水性树脂,在至少一个表面具有长径为 $0.02\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、平均深度为 $10\text{nm} \sim 3000\text{nm}$ 的凹结构,并且在每 $10\mu\text{m}^2$ 的所述表面形成有1个 ~ 1000 个凹结构。

[0233] 对于亲水性树脂,由于上述,因此在此处省略记载。

[0234] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,相对于膜的总质量的亲水性树脂的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,也可以为100质量%。

[0235] 膜可以含有上述添加剂。

[0236] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,凹结构的长径优选为 $0.02\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$,更优选为 $0.02\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.02\mu\text{m} \sim 0.4\mu\text{m}$ 。

[0237] 凹结构的长径的测定通过与上述方法相同的方法来进行。

[0238] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,凹结构的平均深度优选为 $30\text{nm} \sim 1000\text{nm}$,更优选为 $100\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

[0239] 凹结构的平均深度的测定通过与上方法相同的方法来进行。

[0240] 从拨水性、润滑性等的观点考虑,凹结构优选在每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有10个 ~ 900 个,更优选形成有30个 ~ 850 个。

[0241] 凹结构的数量的测定通过与上方法相同的方法来进行。

[0242] 从拨水性的观点考虑,在 25°C 中,形成有凹结构的膜的表面的水接触角优选为 95° 以上,更优选为 105° 以上,进一步优选为 110° 以上。

[0243] 水接触角的测定通过与上方法相同的方法来进行。

[0244] 从润滑性的观点考虑,本发明的膜的形成有凹结构的表面对玻璃的静摩擦系数优选为1.50以下,更优选为1.00以下,进一步优选为0.85以下。静摩擦系数的下限并无特别限定,能够设为0.1以上。

[0245] 静摩擦系数的测定通过与上方法相同的方法来进行。

[0246] 作为本发明的膜的用途,可以举出拨水性膜、防污性膜、易滑性膜、感光性转印材

料的表面膜等。

[0247] 本发明的膜能够通过上述膜的制造方法来制造。

[0248] [感光性转印材料]

[0249] 本发明的感光性转印材料依次具备支承体、疏水性树脂层、亲水性树脂层、水溶性中间层及感光性树脂层，

[0250] 疏水性树脂层含有聚烯烃树脂，

[0251] 亲水性树脂层含有(甲基)丙烯酸系树脂，

[0252] 水溶性中间层含有水溶性树脂，

[0253] 在疏水性树脂层与亲水性树脂层的界面可剥离，

[0254] 在亲水性树脂层中，在每 $10\mu\text{m}^2$ 疏水性树脂层侧的表面形成有1个~1000个凹结构，

[0255] 凹结构的长径为 $0.02\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、平均深度为 $10\text{nm} \sim 3000\text{nm}$ ，并且

[0256] 上述表面相对于玻璃的静摩擦系数为1.50以下。

[0257] 对于本发明的感光性转印材料所具备的支承体、疏水性树脂层、亲水性树脂层、水溶性中间层及感光性树脂层如上所述，在此处省略记载。

[0258] 并且，对于亲水性树脂层所具有的凹结构的数量、长径、平均深度的优选数值范围也如上所述，在此处省略记载。

[0259] 并且，对于亲水性树脂层的形成有凹结构的表面相对于玻璃的静摩擦系数的优选数值范围也如上所述，在此处省略记载。

[0260] 疏水性树脂层可以在亲水性树脂层侧的表面形成有凸结构。

[0261] 对于凸结构的数量、长径、平均深度的优选数值范围也如上所述，在此处省略记载。

[0262] 对于疏水性树脂层的形成有凸结构的表面的水接触角、照射波长 550nm 的光时的反射率的优选数值范围也如上所述，在此处省略记载。

[0263] 本发明的感光性转印材料能够在疏水性树脂层与亲水性树脂层的界面进行剥离。由此，能够将依次具备亲水性树脂层、水溶性中间层及感光性树脂层的转印层转印到被转印体表面。

[0264] 对于疏水性树脂层及亲水性树脂层的剥离力的优选数值范围也如上所述，在此处省略记载。

[0265] 本发明的膜能够通过上述层叠体的制造方法来制造。

[0266] 实施例

[0267] 以下，通过实施例更具体地说明上述实施方式，但是上述实施方式并不限定于这些实施例。

[0268] <实施例1-1>

[0269] 作为支承体，准备了厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(总透光率91%、双轴拉伸膜)。

[0270] 在上述支承体的一个表面，使用下述组成的疏水性树脂组合物进行熔融挤出，并形成了厚度 $5\mu\text{m}$ 的疏水性树脂层。

[0271] -疏水性树脂组合物-

[0272] • 聚乙烯A(LLDPE、Tg-70℃以下、MFR8g/10min~10g/10min、Prime Polymer Co., Ltd.制、Evolue(注册商标)SP1071C)100质量份

[0273] 在疏水性树脂层的表面涂布下述组成的亲水性树脂组合物后,用烘箱在80°下干燥1分钟,形成了厚度2.4μm的亲水性树脂层。

[0274] (甲基)丙烯酸系树脂A为苯乙烯、甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯的共聚物(各单体的含有率:52质量%/29质量%/19质量%、Mw:70,000、Tg130℃、酸值189mgKOH/g)的丙二醇单甲醚乙酸酯、及丙二醇单甲醚的1:1混合溶液(固体成分浓度:30.0质量%)。

[0275] -亲水性树脂组合物A-1-

[0276] • (甲基)丙烯酸系树脂A-1 59.4质量份

[0277] • 表面活性剂(DIC Corporation制、MEGAFACE(注册商标)F552)0.03质量份 • 丙二醇单甲醚乙酸酯 10.6质量份

[0278] • 甲基乙基酮 94.2质量份

[0279] • 丙二醇单甲醚 15.7质量份

[0280] 在亲水性树脂层的表面涂布下述组成的特定组合物,用烘箱在80°下干燥1分钟,形成厚度1.0μm的水溶性中间层,获得了特定层叠体。另外,涂布量设为27mL/m²。

[0281] -特定组合物-

[0282] • 甲醇 57.0质量份

[0283] • 水 38.0质量份

[0284] • 聚乙烯醇A(PVA、Mitsubishi Chemical Corporation.制、GOHSENX(注册商标)CSK-50)1.67质量份

[0285] • 聚乙烯醇B(PVA、JAPAN VAM&POVAL CO.,LTD.制、JMR-3H)1.67质量份

[0286] • 聚乙烯吡咯烷酮(PVP、Ashland公司制、PVP-K30)1.67质量份

[0287] • 表面活性剂(DIC Corporation制、MEGAFACE(注册商标)F444)0.005质量份

[0288] 在特定组合物的涂布及干燥后,在水溶性中间层的表面涂布下述组成的感光性树脂层形成用组合物,用烘箱在80°下干燥1分钟,形成了厚度2.2μm的感光性树脂层。

[0289] -感光性树脂层形成用组合物B-1-

[0290] • 聚合性化合物(TOAGOSEI CO.,LTD.制、ARONIX(注册商标)M270)0.92质量份

[0291] • 聚合性化合物(2,2-双[4-(甲基丙烯酰氧基五乙氧基)苯基]丙烷、SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO,LTD.制、BPE500)8.78质量份

[0292] • 具有酸基的聚合物:(甲基)丙烯酸系树脂A 39.43质量份

[0293] • 光自由基聚合引发剂(4,4'-双(二乙基胺基)二苯甲酮、Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制、EAB-F)0.070质量份

[0294] • 光聚合引发剂(“B-CIM”:2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体(Hampford Research公司制))1.61质量份

[0295] • 链转移剂(N-苯基胺甲酰基甲基-N-羧甲基苯胺(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制))0.032质量份

[0296] • 阻聚剂(“1-苯基-3-吡唑烷酮”:FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、浓度1质量%的MEK溶液)0.24质量份

[0297] • 阻聚剂(“吩噻嗪”:FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.063质量

份

[0298] • 防锈剂(羧基苯并三唑、JOHOKU CHEMICAL CO.,LTD制、CBT-1)0.023质量份

[0299] • 表面活性剂(DIC Corporation制、F-552)0.25质量份

[0300] • 甲基乙基酮 82.5质量份

[0301] • 1-甲氧基-2-乙酸丙酯 37.9质量份

[0302] • 甲醇 4.7质量份

[0303] • 丙二醇单甲醚(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制、MFG)3.5质量份

[0304] 将特定层叠体的感光性树脂层层合于带铜箔的聚对苯二甲酸乙二酯膜(以下,记载为带铜的PET膜。)的铜箔侧表面。层合的条件设为辊温度100℃、层合速度4m/分钟。

[0305] 层合于带铜的PET膜后,在特定层叠体的亲水性树脂层及疏水性树脂层的界面进行剥离,获得具有形成于支承体的表面的凸结构的特定膜A(疏水性树脂层)及具有形成于带铜的PET膜的表面的凹部的特定膜B(亲水性树脂层)。

[0306] 利用扫描电子显微镜(Hitachi High-Tech Corporation.制、S-4800、倍率30000倍)获取了特定膜A的形成有凸结构的表面的SEM图像。图1中示出SEM图像。

[0307] 由上述SEM图像测定凸结构的长径的结果为0.18 μm ~0.53 μm 的范围,并确认到每10 μm^2 的表面形成有122个凸结构。

[0308] 用超薄切片机制作特定膜A的试验片,获取上述扫描电子显微镜的截面的SEM图像,测定凸结构的平均高度的结果为62nm。

[0309] 与凸结构同样地测定特定膜B的形成有凹结构的表面上的凹结构的长径的结果为0.12 μm ~0.74 μm 的范围。并且,确认到每10 μm^2 的表面形成有72个凹结构。图2中示出SEM图像。

[0310] 与特定膜A同样地获取特定膜B的截面的SEM图像,测定了凹结构的平均深度的结果为72nm。

[0311] <实施例1-2>

[0312] 除了将亲水性树脂层的厚度变更为1.6 μm 以外,以与实施例1-1相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0313] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.08 μm ~0.18 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有837个凸结构。

[0314] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为31nm。

[0315] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.04 μm ~0.14 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有826个凹结构。

[0316] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为45nm。

[0317] <实施例1-3>

[0318] 除了将特定组合物中的水的含量与甲醇的含量的比(水的含量/甲醇的含量)变更为3/7以外,以与实施例1-2相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0319] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.13 μm ~0.26 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有566个凸结构。

[0320] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为54nm。

[0321] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.06 μm ~

0.19 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有525个凹结构。

[0322] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为56nm。

[0323] <实施例1-4>

[0324] 除了将特定组合物中的水的含量与甲醇的含量的比(水的含量/甲醇的含量)变更为2/8以外,以与实施例1-2相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0325] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.08 μm ~0.24 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有269个凸结构。图3中示出SEM图像。

[0326] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为355nm。

[0327] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.08 μm ~0.29 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有400个凹结构。图4中示出SEM图像。

[0328] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为126nm。

[0329] <实施例1-5>

[0330] 除了将疏水性树脂组合物变更为以下的组成且将疏水性树脂层的厚度变更为10 μm 以外,以与实施例1-2相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0331] -疏水性树脂组合物-

[0332] • 聚乙烯B(LDPE、Tg-70 $^{\circ}\text{C}$ 以下、MFR8g/10min~10g/10min、TOSOH CORPORATION制、Petrosen DLZ19A)100质量份

[0333] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.16 μm ~0.82 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有115个凸结构。

[0334] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为65nm。

[0335] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.21 μm ~0.80 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有49个凹结构。

[0336] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为163nm。

[0337] <实施例1-6>

[0338] 除了将疏水性树脂组合物变更为以下的组成以外,以与实施例1-2相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0339] -疏水性树脂组合物-

[0340] • 乙烯乙酸乙烯酯树脂(Tg-30 $^{\circ}\text{C}$ ~-25 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR8g/10min~10g/10min、EVA、DOW-MITSUIPOLYCHEMICALS CO.,LTD.制、EVAFLEX(注册商标)P1007)100质量份

[0341] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.49 μm ~1.27 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有18个凸结构。

[0342] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为128nm。

[0343] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.46 μm ~1.22 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有23个凹结构。

[0344] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为189nm。

[0345] <实施例1-7>

[0346] 除了将亲水性树脂组合物中的(甲基)丙烯酸系树脂A变更为(甲基)丙烯酸系树脂B以外,以与实施例1-5相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0347] (甲基)丙烯酸系树脂B为苯乙烯、丙烯酸的共聚物(各单体的含有率:71质量%/29

质量%、 M_w :8000、 T_g 102°C、酸值225mgKOH/g)的丙二醇单甲醚溶液(固体成分浓度:30.0质量%)。

[0348] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.53 μm ~1.25 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有1.8个凸结构。

[0349] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为469nm。

[0350] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.26 μm ~1.38 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有1.9个凹结构。

[0351] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为688nm。

[0352] <实施例1-8>

[0353] 除了将亲水性树脂组合物中的(甲基)丙烯酸系树脂A变更为(甲基)丙烯酸系树脂C以外,以与实施例1-5相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0354] (甲基)丙烯酸系树脂C为苯乙烯、丙烯酸的共聚物(各单体的含有率:71质量%/29质量%、 M_w :13000、 T_g 102°C、酸值225mgKOH/g)的丙二醇单甲醚溶液(固体成分浓度:30.0质量%)。

[0355] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.26 μm ~0.30 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有44个凸结构。

[0356] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为198nm。

[0357] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.32 μm ~0.85 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有45个凹结构。

[0358] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为251nm。

[0359] <实施例1-9>

[0360] 将亲水性树脂层的厚度变更为2.4 μm ,将带铜的PET膜变更为胶带(NITTO DENKO CORPORATION.制、聚酯胶带No.31B),并且未形成感光性树脂层,除此以外,以与实施例1-5相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。

[0361] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.42 μm ~1.72 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有15个凸结构。

[0362] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为106nm。

[0363] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为0.44 μm ~1.15 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有16个凹结构。

[0364] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为133 μm 。

[0365] <实施例1-10>

[0366] 除了将亲水性树脂层的厚度变更为2.4 μm ,将特定组合物变更为以下的组成,并且未形成感光性树脂层以外,以与实施例1-5相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。另外,由于特定组合物中仅含有水及甲醇,因此未形成水溶性中间层。

[0367] -特定组合物-

[0368] • 甲醇 60.0质量份

[0369] • 水 40.0质量份

[0370] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为0.37 μm ~1.12 μm 的范围,并确认了每10 μm^2 的表面形成有28个凸结构。

- [0371] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为168nm。
- [0372] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为 $0.14\mu\text{m} \sim 1.12\mu\text{m}$ 的范围,并确认了每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有26个凹结构。
- [0373] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为226nm。
- [0374] <实施例1-11>
- [0375] 除了将特定组合物变更为以下的组成以外,以与实施例1-10相同的方式制造了特定层叠体、特定膜A及特定膜B。另外,由于特定组合物中仅含有甲醇,因此未形成水溶性中间层。
- [0376] -特定组合物-
- [0377] • 甲醇100.0质量份
- [0378] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为 $2.51\mu\text{m} \sim 4.11\mu\text{m}$ 的范围,并确认了每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有1.4个凸结构。
- [0379] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为20nm。
- [0380] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为 $2.01\mu\text{m} \sim 4.19\mu\text{m}$ 的范围,并确认了每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有1.9个凹结构。
- [0381] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为2035nm。
- [0382] <比较例1-1>
- [0383] 以与实施例1-1相同的方式,在PET膜的一个表面形成了厚度 $5\mu\text{m}$ 的疏水性树脂层。
- [0384] 以与实施例1-1相同的方式,观察了疏水性树脂层的表面,但是并未形成凸结构及凹结构。
- [0385] <比较例1-2>
- [0386] 除了未形成疏水性树脂层以外,以与实施例1-1相同的方式制造了层叠体。
- [0387] 将上述层叠体的感光性树脂层层合于带铜的PET膜的铜箔侧表面。层合的条件设为辊温度 100°C 、层合速度4m/分钟。
- [0388] 层合于带铜的PET膜后,在特定层叠体的亲水性树脂层及支承体的界面,剥离为支承体和形成于带铜的PET膜的表面的膜(亲水性树脂层)。
- [0389] 以与实施例1-1相同的方式,观察了膜的表面,但是并未形成凸结构及凹结构。
- [0390] <比较例1-3>
- [0391] 除了未使用特定组合物以外,以与实施例1-5相同的方式制造了层叠体、膜A及膜B。
- [0392] 以与实施例1-1相同的方式,观察了膜A及膜B的表面,但是并未形成凸结构及凹结构。
- [0393] 《拨水性评价》
- [0394] 在 25°C 下,根据JIS R 3257(1999)的静滴法,测定通过上述实施例获得的特定膜A的形成有凸结构的表面的水接触角,并总结于表1。
- [0395] 同样,测定通过上述实施例获得的特定膜B形成有凹结构的表面的水接触角,并总结于表1。
- [0396] 对于比较例1-1,测定疏水性树脂层表面的水接触角,并记载于表1。
- [0397] 对于比较例1-2,测定膜的表面的水接触角,并记载于表1。

[0398] 对于比较例1-3,测定膜A及膜B的表面的水接触角,并记载于表1。

[0399] 在本评价中,将水接触角为 95° 以上的情况视为拨水性良好。

[0400] 《反射率的测定》

[0401] 通过JASCO Corporation制的分光光度计V-570测定对在实施例1-4中获得的特定膜A的形成有凸结构的表面以入射角 0° 照射波长550nm的光时的反射率,并记载于表1。此时,在与特定膜A的形成有凸结构的表面相反的一侧的PET支承体表面贴合用于防反射的带粘接层的黑色PET膜(商品名称“KUKKIRI MIERU”TOMOEGAWA CO.,LTD.制)并进行了测定。

[0402] 对于比较例1-1的疏水性树脂层表面,也与上述相同的方式测定反射率,并记载于表1。

[0403] 《静摩擦系数的测定》

[0404] 根据JIS K 7125 (1999) 在 25°C 、相对湿度50%的环境下测定实施例1-1~实施例1-8中获得的特定膜B的形成有凹结构的表面相对于玻璃基板(Aoita (钠) 玻璃 $200\text{mm}\times 200\text{mm}\times 5\text{mm}$ 厚度)的静摩擦系数,并记载于表1。

[0405] 关于比较例1-2,测定膜的静摩擦系数,并记载于表1中。

[0406] 关于比较例1-3,测定膜B的静摩擦系数,并记载于表1中。

[0407]

[表1]

| | 实施例 1-1 | 实施例 1-2 | 实施例 1-3 | 实施例 1-4 | 实施例 1-5 | 实施例 1-6 | 实施例 1-7 | 实施例 1-8 | 实施例 1-9 | 实施例 1-10 | 实施例 1-11 | 比较例 1-1 | 比较例 1-2 | 比较例 1-3 |
|-----------------------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 疏水性 树脂层 (特定膜 A) | 树脂 | LLDPE | LLDPE | LLDPE | LDPE | EVA | LDPE | LDPE | LDPE | LDPE | LDPE | LLDPE | - | LDPE |
| | 膜厚(μm) | 5 | 5 | 5 | 10 | 5 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 | - | 10 |
| | 表面结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 凸结构 | 无凹凸 | 无凹凸 | 无凹凸 |
| | 凸结构的数量 (个/10μm ²) | 122 | 837 | 566 | 115 | 18 | 1.8 | 44 | 15 | 28 | 1.4 | - | - | - |
| | 平均高度(mm) | 0.18-0.53 | 0.08-0.18 | 0.13-0.26 | 0.16-0.82 | 0.49-1.27 | 0.53-1.25 | 0.26-0.30 | 0.42-1.72 | 0.37-1.12 | 2.51-4.11 | - | - | - |
| 亲水性 树脂层 (特定膜 B) | 平均高度(mm) | 62 | 31 | 54 | 65 | 128 | 198 | 106 | 100 | 168 | 20 | - | - | - |
| | 水接触角(°) | 106 | 115 | 122 | 104 | 102 | 110 | 116 | 100 | 102 | 100 | 92 | 64 | 79 |
| | 反射率(%) | - | - | - | 2.5 | - | - | - | - | - | - | 4.3 | - | - |
| | 树脂 | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 B | (甲基)丙烯酸系树脂 C | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A | (甲基)丙烯酸系树脂 A |
| | 膜厚(μm) | 2.4 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | - | 1.6 | 1.6 |
| 特定 组合物 | 表面结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | 凹结构 | - | - | 无凹凸 |
| | 凸结构的数量 (个/10μm ²) | 72 | 826 | 525 | 49 | 23 | 1.9 | 45 | 16 | 26 | 1.9 | - | - | - |
| | 平均深度(mm) | 0.12-0.74 | 0.04-0.14 | 0.06-0.19 | 0.21-0.80 | 0.46-1.22 | 0.26-1.38 | 0.32-0.85 | 0.44-1.15 | 0.14-1.12 | 2.01-4.19 | - | - | - |
| | 水接触角(°) | 118 | 112 | 114 | 113 | 110 | 106 | 116 | 108 | 111 | 118 | - | - | - |
| | 静摩擦系数 | 0.65 | 0.70 | 0.63 | 0.62 | 0.80 | 0.81 | 0.70 | - | - | - | - | 1.50< | 1.50< |
| 感光性 树脂层 | 树脂 | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | PVA 及 PVP | 光固化性树脂 |
| | 水:甲醇比 | 4:6 | 4:6 | 3:7 | 4:6 | 4:6 | 4:6 | 4:6 | 4:6 | 4:6 | 0:10 | - | 4:6 | - |
| | 膜厚(μm) | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | - | - | - | - | 2.2 | 2.2 |

[0408]

(实施例2-1)

[0409]

作为支承体,准备了厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。

[0410] 在上述支承体的两面使用在实施例1-1中使用的疏水性树脂组合物进行溶融挤出,形成了厚度 $5\mu\text{m}$ 的疏水性树脂层。

[0411] 其后,在疏水性树脂层的表面的两面贴合 $16\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜作为保护膜。

[0412] 剥离单面的保护膜,在露出的疏水性树脂层的表面涂布实施例1-1中使用的亲水性树脂组合物后,用烘箱在 80° 下干燥1分钟,形成了厚度 $1.6\mu\text{m}$ 的亲水性树脂层。

[0413] 在亲水性树脂层的表面涂布实施例1-4中使用的特定组合物,用烘箱在 80° 下干燥1分钟,获得了特定层叠体。另外,涂布量设为 $27\text{mL}/\text{m}^2$ 。

[0414] 在特定组合物的涂布及干燥后,在亲水性树脂层的表面涂布实施例1-1中使用的感光性树脂层形成用组合物,用烘箱在 80° 下干燥1分钟,形成了厚度 $2.2\mu\text{m}$ 的感光性树脂层。

[0415] 将特定层叠体的感光性树脂层层合于带铜的PET膜的铜箔侧表面。层合的条件设为辊温度 100°C 、层合速度 $4\text{m}/\text{分钟}$ 。

[0416] 剥离另一面的保护膜,在露出的疏水性树脂层的表面涂布实施例1-1中使用的亲水性树脂组合物后,用烘箱在 80° 下干燥1分钟,形成了厚度 $1.6\mu\text{m}$ 的亲水性树脂层。

[0417] 在亲水性树脂层的表面涂布实施例1-4中使用的特定组合物,用烘箱在 80° 下干燥1分钟,获得了特定层叠体。另外,涂布量设为 $27\text{mL}/\text{m}^2$ 。

[0418] 在特定组合物的涂布及干燥后,在亲水性树脂层的表面涂布实施例1-1中使用的感光性树脂层形成用组合物,用烘箱在 80° 下干燥1分钟,形成了厚度 $2.2\mu\text{m}$ 的感光性树脂层。

[0419] 将所获得的特定层叠体的感光性树脂层层合于带铜的PET膜的铜箔侧表面。层合的条件设为辊温度 100°C 、层合速度 $4\text{m}/\text{分钟}$ 。

[0420] 层合于带铜的PET膜后,在特定层叠体的亲水性树脂层及疏水性树脂层的界面进行剥离,获得具有形成于支承体的两面的凸结构的特定膜A(疏水性树脂层)及具有形成于带铜的PET膜的表面的凹部的特定膜B(亲水性树脂层)。

[0421] 以下,将支承体与形成于支承体的两面的特定膜A的层叠体称为带支承体的膜。

[0422] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜A的凸结构的长径的结果为 $0.08\mu\text{m} \sim 0.24\mu\text{m}$ 的范围,并确认了每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有269个凸结构。

[0423] 以与实施例1-1相同的方式测定了凸结构的平均高度的结果为 $355\mu\text{m}$ 。

[0424] 以与实施例1-1相同的方式测定特定膜A的形成有凸结构的表面的水接触角的结果为 140° 。

[0425] 以与实施例1-1相同的方式测定了特定膜B的凹结构的长径的结果为 $0.08\mu\text{m} \sim 0.29\mu\text{m}$ 的范围,并确认了每 $10\mu\text{m}^2$ 的表面形成有400个凹结构。

[0426] 以与实施例1-1相同的方式测定了凹结构的平均深度的结果为 $126\mu\text{m}$ 。

[0427] 以与实施例1-1相同的方式测定特定膜B的形成有凹结构的表面的水接触角的结果为 120° 。

[0428] 《透射率的测定》

[0429] 通过SHIMADZU CORPORATION制的紫外可见光分光光度计UV-1800测定对由在实施例2-1中获得的支承体及具有形成于该两面的凸结构的特定膜A组成的带支承体的膜以入

射角0°照射波长550nm的光时的透射率,并记载于表2。

[0430] 对于比较例1-1的疏水性树脂层表面,也与上述相同的方式测定透射率,并记载于表1。

[0431] [表2]

[0432]

| | | 实施例 2-1 | 比较例 1-1 |
|-------------------|----------------------------------|--------------|---------|
| 疏水性树脂层 (特定膜 A) | 树脂 | LLDPE | LLDPE |
| | 膜厚(μm) | 5 | 5 |
| | 表面结构 | 凸结构 | 无凹凸 |
| | 凸结构的数量 (个/10μm ²) | 269 | - |
| | 长径(μm) | 0.08-0.24 | - |
| | 平均高度(nm) | 355 | - |
| | 水接触角(°) | 140 | 92 |
| | 透射率(%) | 94.8 | 90.7 |
| 亲水性树脂层 (特定膜 B) | 树脂 | (甲基)丙烯酸系树脂 A | - |
| | 膜厚(μm) | 1.6 | - |
| | 表面结构 | 凹结构 | - |
| | 凹结构的数量 (个/10μm ²) | 400 | - |
| | 长径(μm) | 0.08-0.29 | - |
| | 平均深度(nm) | 126 | - |
| | 水接触角(°) | 120 | - |
| 特定组合物 | 树脂 | PVA 及 PVP | - |
| | 水:甲醇比 | 2:8 | - |
| 感光性树脂层 | 树脂 | 光固化性树脂 | - |
| | 膜厚(μm) | 2.2 | - |

[0433] 由表1及表2可知,由在实施例中制造的层叠体获得的特定膜A及特定膜B与在比较例中获得的膜等相比,水接触角高,且拨水性优异。

[0434] 由表1可知,由在实施例1-4中制造的层叠体获得的特定膜A与在比较例1-1中制造的疏水性树脂层相比,反射抑制性优异。

[0435] 由表1可知,由在实施例1-1~实施例1-8中制造的层叠体获得的特定膜B与在比较例1-2及比较例1-3中获得的膜相比,相对于玻璃的静摩擦系数低,且润滑性优异。

[0436] 由表2可知,由在实施例2-1中制造的层叠体获得的带支承体的膜与在比较例1-1中制造的疏水性树脂层相比,反射抑制性优异。

[0437] 在2022年3月31日提出申请的日本专利申请2022-061220号的公开整体通过参考并入至本说明书中。关于本说明书中记载的所有文献、专利申请案及技术标准,与具体且分别记载将各文献、专利申请案及技术标准通过参考并入的情形相同程度地,通过参考并入至本说明书中。

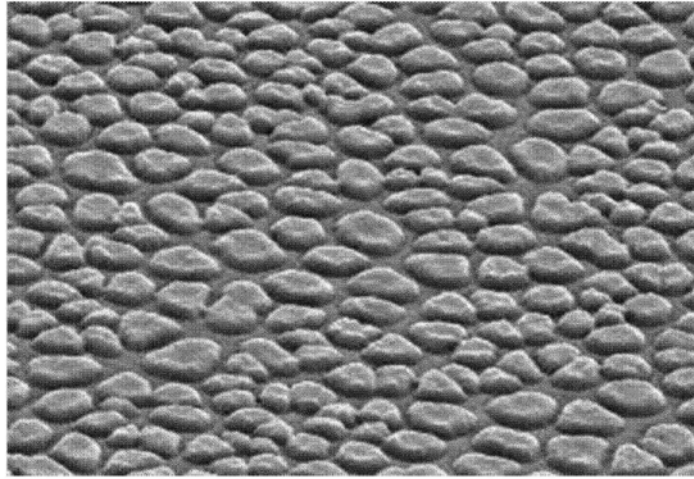


图1

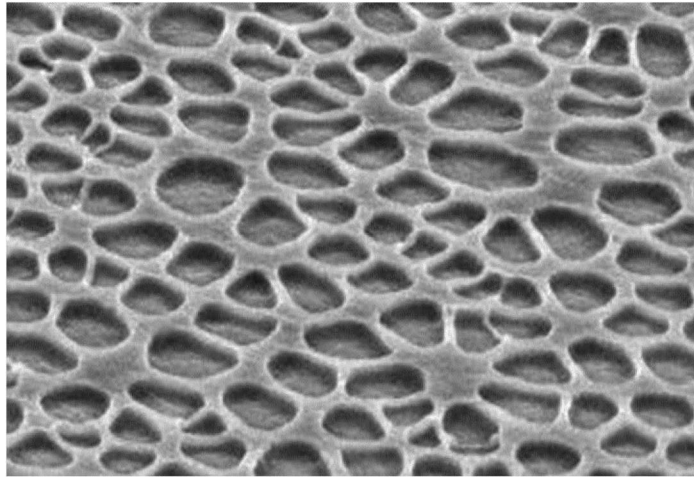


图2

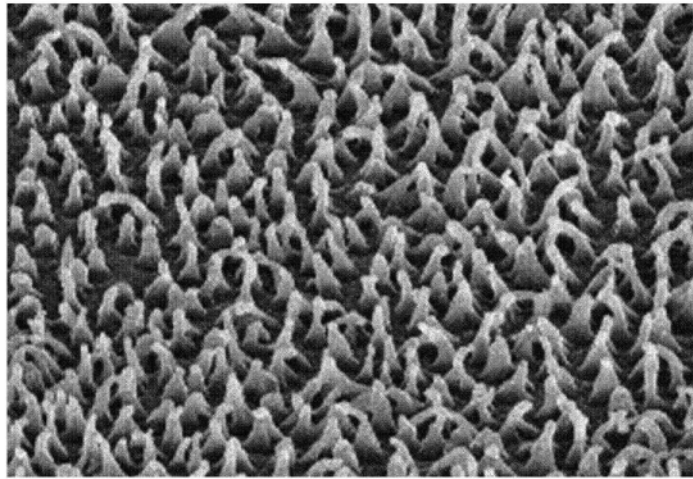


图3

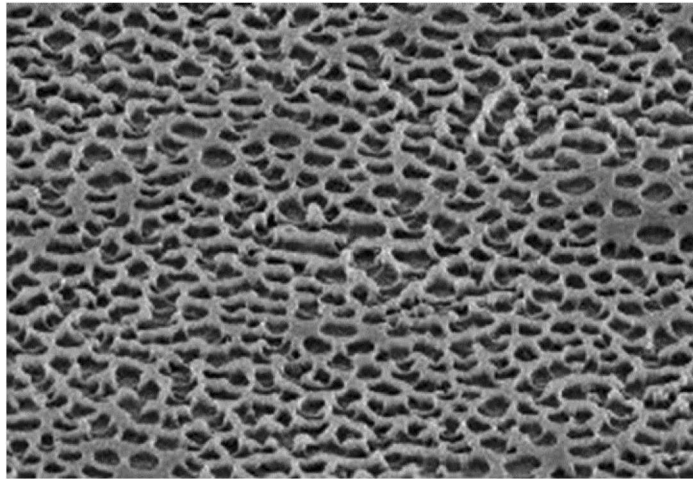


图4