

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97109883

※申請日期：97年03月20日

※IPC分類：608L 33/14 (2006.01)

608L 33/14 (2006.01)

608L 33/14 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 硬化性組成物、其硬化膜及層合體
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) J S R 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8410, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 菊池利充

(英) KIKUCHI, TOSHIMITSU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 平晃雄

(英) TAIRA, AKIO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 加藤仁史

(英) KATO, HITOSHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 菅原周一

(英) SUGAWARA, SHUICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 高瀬英明

(英) TAKASE, HIDEAKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2007/03/30 ; 2007-091340 ☒ 有主張優先權2.日本 ; 2008/02/19 ; 2008-036761 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 高瀬英明

(英) TAKASE, HIDEAKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2007/03/30 ; 2007-091340 ☒ 有主張優先權2.日本 ; 2008/02/19 ; 2008-036761 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於硬化性組成物、使其硬化所成之硬化膜以及層合體。更詳細言之，本發明係關於可獲得高折射率及抗靜電性之硬化膜之硬化性組成物、硬化膜及其層合體。

【先前技術】

近年來，作為於塑膠(聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚酯、聚烯烴、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、三乙醯基纖維素樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、降冰片烯系樹脂等)、金屬、木材、紙、玻璃、石棉等各種基材表面用以防止傷痕(刮傷)及防止污染而使用之保護塗層材以及作為抗反射塗層材，需要一種具有優良塗覆性，且在各種基材表面上可形成硬度、耐刮傷性、耐磨耗性、表面平滑性、低捲曲性、密著性、透明性、耐藥品性及塗膜面外觀均優異之之硬化膜的硬化性組成物。

再者，就獲得具有抗靜電性之硬化膜之硬化性組成物而言，雖實施有使其含有導電性粒子，但有無法形成穩定展現一定抗靜電性、透明性、反射率及耐刮傷性之硬化膜之問題點。

專利文獻 1：日本特開 2004-331909 號公報

專利文獻 2：日本特開 2005-31282 號公報

專利文獻 3：日本特開 2005-146110 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

鑑於上述之問題，本發明之目的係提供一種可獲得具有穩定抗靜電性與優良耐刮傷性，進而具有高折射率以及高反射率之硬化膜之硬化性組成物。

[解決問題之手段]

為達到上述目的，本發明者積極進行研究，發現藉由控制具有聚合性不飽和基之導電性粒子之粒徑可達成一定之表面電阻值，而且，藉由使用具有聚合性不飽和基、具有EO改性之雙酚A骨架之化合物作為黏合樹脂之一部分，可得到可獲得高折射率、優良耐刮傷性之硬化膜的硬化組合物，因而完成本發明。

亦即，本發明提供下述之硬化性組成物、其硬化膜及其層合體。

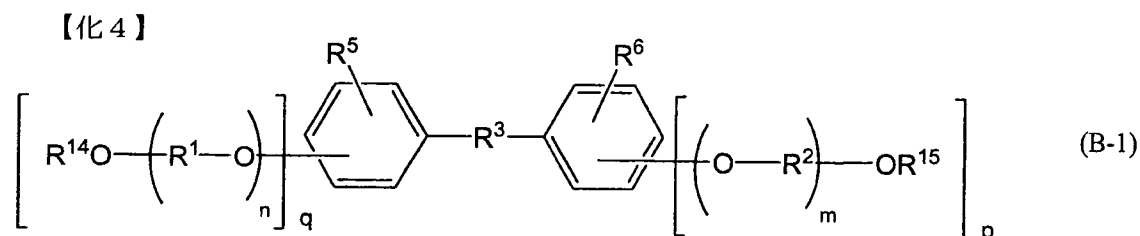
1. 一種硬化性組成物，其含有下列成分(A)~(C)之：

(A) 具有聚合性不飽和基、且中值粒徑在 65~85nm 範圍內，且以選自由鋅、銻、錫以及銻組成中之至少一種元素之氧化物作為主要成分的粒子；

(B) 具有一個以上之聚合性不飽和基、一個以上之環氧烷鏈以及兩個以上芳香環之化合物；

(C) 具有一個以上聚合性不飽和基之除了上述(A)及(B)成份以外之化合物；

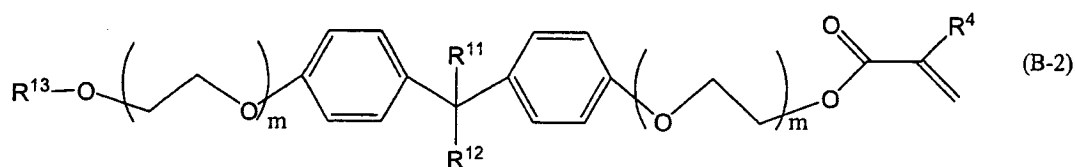
2. 如上述 1 所述之硬化性組成物，其中上述成分 (B) 之化合物具有如下通式 (B-1) 所示之結構：



[式 (B-1) 中， R^1 及 R^2 分別代表碳數 2~4 之 2 價烴基， R^3 為單鍵或者亦可具有芳香環之碳數 1~20 之 2 價烴基， $R^5 \sim R^6$ 為氫原子或甲基， R^{14} 以及 R^{15} 代表氫原子或(甲基)丙烯醯基， q 個 R^{14} 以及 p 個 R^{15} 中至少一個為(甲基)丙烯醯基， m 及 n 分別代表 1~30 之數， p 代表 1-4 之數， q 代表 0~4 之數]。

3. 如上述 1 或 2 所述之硬化性組成物，其中上述成分 (B) 之化合物具有如下通式 (B-2) 所示之結構：

【化 5】

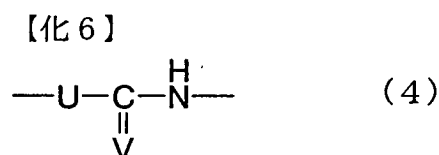


[式 (B-2) 中， R^4 分別代表氫原子或甲基， R^{11} 、 R^{12} 分別代表氫原子、甲基、苯基， R^{13} 為氫原子或(甲基)丙烯醯基， m 分別獨立代表 1~30 之數]。

4. 如上述 1~3 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述成分(A)之氧化物粒子係選自由含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銾、含有氟之氧化錫、含有鋁之氧化鋅所組成之群組。

5. 如上述 4 所述之硬化性組成物，其中上述成分(A)之氧化物粒子為含有銻之氧化錫。

6. 如上述 1~5 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述成分(A)所含之聚合性不飽和基係含有下式(4)所示結構之基：



[式(4)中，U 表示 NH、O(氧原子)或 S(硫原子)，V 表示 O 或 S]。

7. 如上述 1~6 中任一項所述之硬化性組成物，其進一步含有(D)可經活性能量射線照射引發活性種之化合物。

8. 如上述 1~7 項中任一項所述之硬化性組成物，其進一步含有(E)有機溶劑。

9. 如上述 1~8 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述成分(C)所含之聚合性不飽和基為(甲基)丙烯醯基。

10. 一種硬化膜，係由如 1~9 中任一項所述之硬化性組成物硬化所成者。

11. 一種層合體，其係於基材上具有如 10 所述之硬化膜者。

[發明效果]

本發明之硬化性組成物可獲得具有安定抗靜電性且折射率及反射率高、耐刮傷性優異之硬化膜。

本發明之硬化膜可作為抗反射層合體之抗靜電層、高折射率層、硬塗層而使用。

【實施方式】

I. 硬化組成物

本發明之硬化組成物(以下稱為本發明組成物)可含有下列成分(A)~(F)。其中，成分(A)~(C)為必要之成分，成分(D)~(F)為可依據需要而添加之任意成分。

(A) 具有聚合性不飽和基且中值粒徑在 65~85nm 範圍內，且以選自由鋅、銻、錫以及銻組成中之至少一種元素之氧化物作為主要成分之粒子；

(B) 具有一個以上之聚合性不飽和基、一個以上之環氧烷鏈以及兩個以上芳香環之化合物；

(C) 具有一個以上聚合性不飽和基之除上述成分(A)及(B)以外之化合物；

(D) 可經活化能量射線照射引發活性種之化合物；

(E) 有機溶劑；

(F) 添加劑。

(1) 以下說明各種成分

(A) 具有聚合性不飽和基且中值粒徑在 65~85nm 範圍內，且以選自由鋅、銦、錫以及銻所組成之群組之至少一種元素之氧化物作為主要成分之粒子

成分(A)為具有聚合性不飽和基，具有特定中值粒徑，以特定元素之氧化物作為主要成分之粒子(以下稱為「反應性粒子」)。

反應性粒子為以由選自由鋅、銦、錫及銻所組成之群組之至少一種元素之氧化物作為主要成分之粒子(Aa)與分子內具有聚合性不飽和基及水解性矽烷基之有機化合物(Ab)反應獲得。

藉由配合成分(A)，與後述成分(B)及(C)所具有之聚合性不飽和基反應，藉由聚合，所得脂硬化膜之硬度可進一步提高，且可減少硬化收縮(彎曲)。

(1) 以氧化物作為主要成分之粒子(Aa)(以下稱為「氧化物粒子」)

作為氧化物粒子，可列舉有例如氧化鋅、氧化銦、氧化錫、銦錫氧化物(ITO)、氧化銻等之粒子。其中，自高硬度之觀點觀之，較佳為氧化銻粒子。該等可單獨使用或組合兩種以上使用。進而，氧化物粒子(Aa)較好作為粉體狀或溶劑分散溶膠狀使用。在作為溶劑分散溶膠使用之情況下，自與其他成分之相溶性、分散性之觀點觀之，分散介質以有機溶劑較佳。至於該等有機溶劑，可列舉有例如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、辛醇等醇類；丙酮、甲基乙

基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯等酯類；乙二醇單甲基醚、二乙二醇單丁基醚等之醚類；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺類。其中，較佳者為甲醇、異丙醇、丁醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯。

或者，作為賦予優異抗靜電性之氧化物粒子(Aa)，可列舉有含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銮、含有氟之氧化錫、含有鋁之氧化鋅等。

反應性離子之中值粒徑必須在 65~85nm 之範圍內，較好在 70~80nm 之範圍內。若粒子之中值粒徑小於 65nm，則有表面電阻不夠高，耐刮傷性降低之情況。若超過 85nm，則有損及透明性、反射率下降之情況。

此處，中值粒徑意指將粉體自某粒徑分為 2 半時，較大的一邊與較小的一邊之量相等之粒徑。

所得分散液中所分散之含有銻之氧化錫粒子之中值粒徑可以下列條件測定。

機器：(株)堀場製作所製 動態光散射式粒徑分布測定裝置

測定條件：	溫度	25℃	
	試料	樣品以原液直接測定	
數據解析條件：	粒徑基準	體積基準	
	分散粒子	ATO 粒子	折射率 2.05
	分散介質	甲醇	折射率 1.329

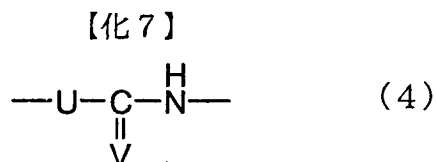
中值粒徑係藉由分散時間加以控制。亦即，藉由縮短分散時間使中值粒徑增大，藉由增長分散時間使中值粒徑變小。

又，作為銻酸鋅粉末之水性分散物，可列舉有日產化學工業(株)製之 Celunox；作為氧化錫、氧化銾、氧化鋅等粉末即溶劑分散物，可列舉有 CI 化成(株)製之 Nanotech；作為摻雜銻之氧化錫水性分散溶膠，可列舉有石原產業(株)製之 SN-100D；作為 ITO 粉末，可列舉有三菱材料(株)製之製品。

氧化物粒子(Aa)之形狀為球狀、中空狀、多孔質狀、棒狀、板狀、纖維狀或者無定形狀，較佳者為球狀。氧化物粒子(Aa)之比表面積(使用氮氣之 BET 表面積測定法測定)較好為 $10\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ ，更好為 $100\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 。該氧化物粒子(Aa)之使用形態可為乾燥狀態之粉末，或者以水或有機溶劑分散之狀態使用。例如，可直接使用本技藝中已知之微粒子狀氧化物粒子之分散液作為上述氧化物之溶劑分散溶膠。尤其，在要求硬化物之優良透明性之用途中，較好利用氧化物之有機溶劑分散溶膠。

(2) 有機化合物 (Ab)

本發明中所用之有機化合物 (Ab) 為具有聚合性不飽和基之化合物。較好為含有下式 (4) 所示基之有機化合物。



[式 (4) 中，U 表示 NH、O(氧原子) 或 S(硫原子)，V 表示 O 或 S]。

又，較好為含有 [-O-C(=O)-NH-] 基，更好為含有 [-O-C(=S)-NH-] 基以及 [-S-C(=O)-NH-] 基至少之一者之有機化合物。又，該有機化合物 (Ab) 較好為分子內具有矽烷醇基之化合物或者藉由水解生成矽烷醇基之化合物。

(i) 聚合性不飽和基

有機化合物 (Ab) 中所含之聚合性不飽和基並無特別限制，作為較佳例可列舉例如丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、丙烯基、丁二烯基、苯乙烯基、乙炔基、月桂醯基、馬來醯基、丙烯醯胺基。

該聚合性不飽和基可為藉由活性游離基進行加成聚合之構成單元。

(ii) 上述式 (4) 所示之基

有機化合物中所含之上述式 (4) 所示之基 [-U-C(=V)-NH-] 具體而言，有 [-O-C(=O)-NH-]、[-O-C(=S)-NH-]、[-S-C(=O)-NH-]、[-NH-C(=O)-NH-]、[-NH-C(=S)-NH-] 及

$[-S-C(=S)-NH-]$ 之 6 種。此等基中，可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。其中，就熱安定性之觀點觀之，較好合併使用 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基與 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及 $[-S-C(=O)-NH-]$ 基中之至少一者。

認為上述式(4)所示之基 $[-U-C(=V)-NH-]$ 係藉由分子間之氫鍵發生適度凝集力，於硬化物之情況下，可賦與優異機械強度、與基材或高折射率層等鄰接層之密著性及耐熱性等特性者。

(iii) 矽烷醇基或藉由水解生成矽烷醇基之基

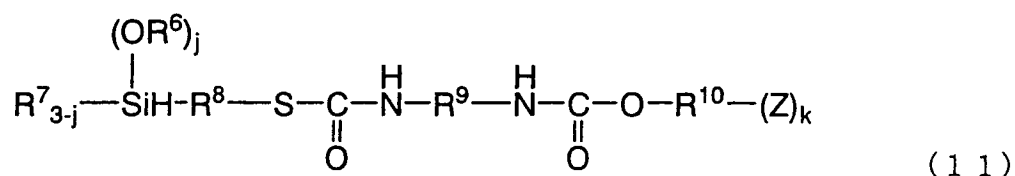
有機化合物(Ab)較好為分子內具有矽烷醇基之化合物或者藉由水解生成矽烷醇基之化合物。作為此等生成矽烷醇基之化合物，可列舉有於矽原子上鍵結烷氧基、芳氧基、乙醯氧基、胺基、鹵素原子等之化合物，較好為於矽原子上鍵結烷氧基或芳基氧基之化合物，亦即含有烷氧基矽烷基之化合物或含有芳氧基矽烷基之化合物。

矽烷醇基或生成矽烷醇基之化合物之矽烷醇基生成部位為藉由縮合反應或水解後接著發生之縮合反應，而與氧化物粒子(Aa)鍵結之構成單元。

(iv) 較佳之樣態

作為有機化合物(Ab)之較佳具體例，可列舉有例如下式(11)所示之化合物：

【化8】



式(11)中， R^6 、 R^7 可相同或不同，為氫原子或碳數1~8之烷基或芳基，可列舉有例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、苯基、二甲苯基等。其中， j 為1~3之整數。

作為 $[(\text{R}^6\text{O})_j\text{R}^7_{3-j}\text{Si-}]$ 所示之基，可舉例有例如三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基、三苯氧基矽烷基、甲基二甲氧基矽烷基、二甲基甲氧基矽烷基等。此等基中，較佳為三甲氧基矽烷基或三乙氧基矽烷基。

R^8 為具有碳數1~12之脂肪族或芳香族構造之2價有機基，亦可包含直鏈狀、分支狀或環狀構造。至於具體例，可列舉有亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己烷基、伸環己基、伸苯基、伸二甲苯基、伸十二烷基等。

R^9 為2價有機基，通常係選自分子量14至1萬，較好分子量76至500之2價有機基。至於具體例，列舉有伸己烷基、伸辛烷基、伸十二烷基等直鏈聚伸烷基；伸環己烷基、伸降冰片基等脂環式或多環式2價有機基；伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、聚伸苯基等2價芳香族基；及此等之烷基取代基、芳基取代基。又，該等二價有機基亦可含有包含除碳原子及氫原子以外之元素之原子基團，亦可包含聚醚鍵、聚酯鍵、聚醯胺鍵、聚碳酸酯鍵。

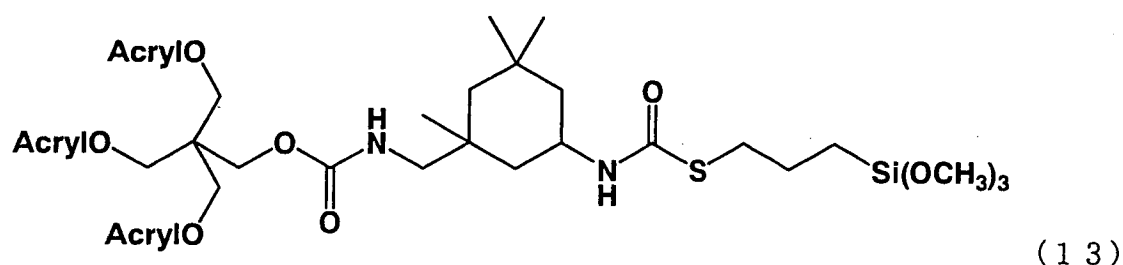
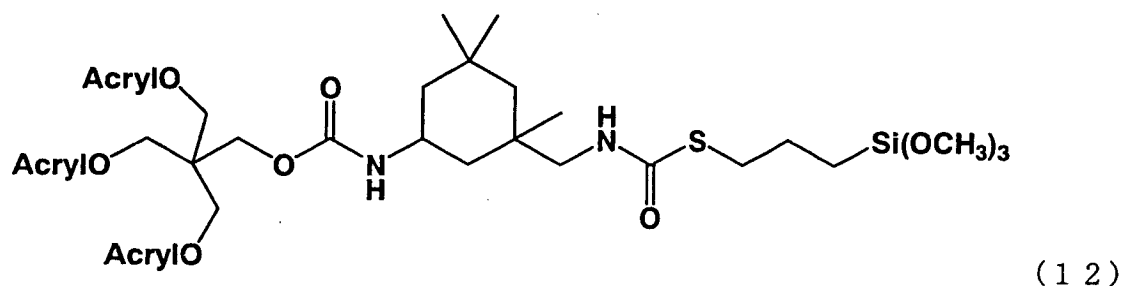
R^{10} 為 $(k+1)$ 價有機基，較好係選自直鏈狀、分支狀或

環狀飽和烴基、不飽和烴基。

Z 代表在活性游離種存在下，於分子中具有可進行分子間交聯反應之聚合性不飽和基之 1 價有機基。又，k 較好為 1~20 之整數，更好為 1~10 之整數，最好為 1~5 之整數。

至於以式(11)表示之化合物之具體例，列舉有以下式(12)及(13)表示之化合物：

【化9】



[式(12)及式(13)中「Acryl」代表丙烯醯基]。

本發明中所用之有機化合物(Ab)之合成，可使用例如日本特開平 9-100111 號公報中所述之方法。較好，使氫硫基丙基三甲氧基矽烷與異佛爾酮二異氰酸酯在二丁基錫二月桂酸酯存在下混合，在 60~70℃下反應數小時左右之後，添加季戊四醇三丙烯酸酯，進而在 60~70℃下反應數小時左右而製造。

(3) 反應性粒子(A)之調配

具有矽烷醇基或藉水解生成矽烷醇基之基之有機化合物(Eb)與金屬氧化物粒子(Aa)混合，予以水解使兩者鍵結。所得反應性粒子(E)中之有機聚合物成分，亦即水解性矽烷之水解物以及縮合物之比例，通常為乾燥粉體在空氣中完全燃燒時之重量減少%之恆定值，例如，可藉由在空氣中於室溫至通常為800℃為止之熱重量分析而求得。

有機化合物(Ab)對氧化物粒子(Aa)之鍵結量，以反應性粒子(A)(金屬氧化物粒子(Aa)及有機化合物(Ab)之合計)作為100重量%，較好為0.01重量%以上，更好為0.1重量%以上，最好為1重量%以上。與金屬氧化物粒子(Aa)鍵結之有機化合物(Ab)之鍵結量若未達0.01重量%，則組成物中之反應性粒子(A)之分散性不足，有所得硬化物之透明性、耐刮傷性不足之情況。又，反應性粒子(A)製造時之原料中之金屬氧化物粒子(Aa)之調配比例，較好為5~99重量%，更好為10~98重量%。構成反應性粒子(A)之氧化物粒子(Aa)之含量較好為反應性粒子(A)之65~95重量%。

有關本發明組成物中之成分(A)之調配量，於有機溶劑除外之以組成物總量為100重量%時，較好為50~90重量%，更好為65~85重量%，最好為75~80重量%之範圍。若成分(A)之調配量未達50重量%，則作成硬化膜時無法獲得高反射率，若超過90重量%，則成膜性不足。

此外，反應性粒子(A)之含量意指固成分，若反應性

粒子以溶劑分散溶膠之形態使用時，其含量不包含溶劑之量。

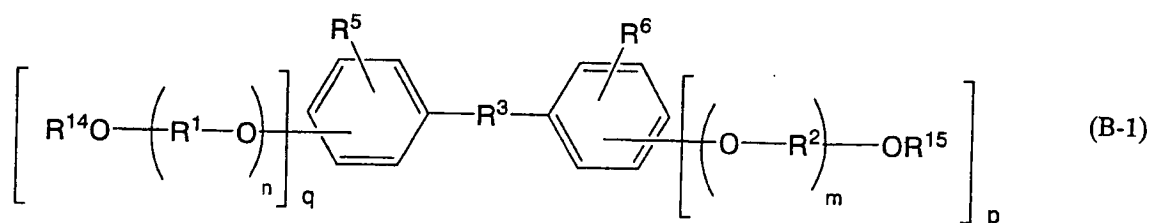
(B) 具有 1 個以上之聚合性不飽和基、1 個以上之環氧烷鏈以及 2 個以上芳香環之化合物

成分(B)儘可能為高折射率之化合物，具有容易附著於氧化物粒子上、空氣不容易附著之性質，可使所得之硬化膜有更高折射率。

過去，認為若使具有雙酚骨架之化合物經環氧烷(AO)改質，由於化合物之可撓性變高，因此所得硬化膜之硬度降低。然而，本發明者發現與含有銻之氧化錫(ATO)組合，使耐刮傷性等之硬化膜硬度不會降低。

成分(B)之化合物較好為具有下列通式(B-1)所示之結構。

【化10】



示(B-1)中， R^1 及 R^2 分別為碳數 2~4 之 2 價烴基，較好為伸乙基、伸丙基。

R^3 為單鍵或亦可具有芳香環之碳數 1~20 之 2 價烴基，至於 2 價烴基，較好為亞甲基、異丙叉、甲基苯基甲叉等。

$R^5 \sim R^6$ 代表氫原子或甲基。

R^{14} 及 R^{15} 代表氫原子或(甲基)丙烯醯基， q 個 R^{14} 與 p 個 R^{15} 中至少一個為(甲基)丙烯醯基。

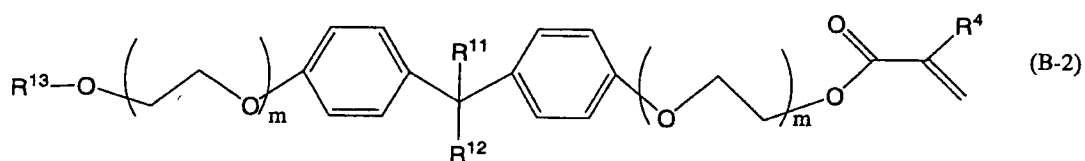
m 及 n 分別代表 1~30 之數，較好為 1~10。

p 代表 1-4 之數，較好為 1~2。

q 代表 0~4 之數，較好為 1~2。

成分(B)之化合物更好具有下列通式(B-2)所示之結構：

【化 1 1】



式(B-2)中， R^4 分別代表氫原子或甲基。

R^{11} 、 R^{12} 分別代表氫原子、甲基、苯基。

R^{13} 代表氫原子或(甲基)丙烯醯基。

m 代表 1~30 之數，較好為 1~10。

(1)聚合性不飽和基

作為成分(B)所具有之聚合性不飽和基，並沒有特別限制，但作為較佳例，可舉例有例如丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、丙烯基、丁二烯基、苯乙烯基、乙炔基、月桂醯基、馬來醯基、丙烯醯胺基。

該聚合性不飽和基為藉由活性游離種使成份(A)及(C)進行加成聚合之構成單元。

(2) 成份(B)化合物之製造方法

成份(B)之化合物，於環氧烷為環氧乙烷(EO)之情況，則可如下列般製造。

在鹼性條件下，使雙酚與環氧乙烷反應，製備雙酚之EO加成物。以對甲苯磺酸作為觸媒，使丙烯酸反應於雙酚之EO加成物上，製備雙酚之EO加成物二丙烯酸酯。

(3) 具體例

至於成分(B)化合物之具體例，列舉有雙酚A之環氧乙烷(以下稱為「EO」)加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之環氧丙烷(以下稱為「PO」)PO加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚F之EO加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚F之PO加成物二(甲基)丙烯酸酯，較好為雙酚A之EO加成物二(甲基)丙烯酸酯。

至於成分(B)化合物之市售商品，列舉有例如 Biscoat 700(雙酚A，EO加成物二丙烯酸酯；大阪有機化學(株)製造)、Light-Ester BP-2EM(雙酚A之EO加成物二甲基丙烯酸酯)、Light-Acrylate BP-4EA(雙酚A之EO加成物二丙烯酸酯)、Light-Acrylate BP-4PA(雙酚A之PO加成物二丙烯酸酯)；共榮社化學(株)製造，Aronix M-208(雙酚F之EO加成物二丙烯酸酯)、Aronix M-210、Aronix 211B(雙酚A之EO加成物二丙烯酸酯)；東亞合成(株)製，SR-349、SR-601、SR-602(雙酚A之EO加成物二丙烯酸酯)、SR-348、SR-480、SR-9036(雙酚A之EO加成物二甲基丙烯酸酯)、Cayarad R-551、R712(雙酚A之EO

加成物二丙烯酸酯)；日本化藥(株)製，NK ESTER ABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、A-BPE-3(雙酚 A 之 EO 加成物二丙烯酸酯)、NK ESTER BPE-100、BPE-200、BPE-300、BPE-500、BPE-900、BPE-1300N(雙酚 A 之 EO 加成物二甲基丙烯酸酯)；新中村化學工業(株)製等。

本發明組成物中成分(B)之調配量，以有機溶劑除外之組成物全量作為 100 重量%時，通常為 1~15 重量%，較好為 2~10 重量%，更好在 4~6 重量%之範圍內。若成分(B)之含量未達 1 重量%，則有時反射率下降，若超過 15 重量%，則有時硬化性不足。

(C) 具有 1 個以上之聚合性不飽和基之除成分(A)及(B)以外之化合物

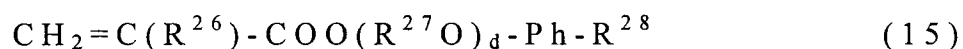
具有 1 個以上之聚合性不飽和基之化合物係為了提高使本發明組成物硬化所獲得之硬化膜以及使用該硬化膜之抗反射膜之耐刮傷性所用者。

就該化合物而言，只要是分子內至少含有一個以上之聚合性不飽和基之化合物，則沒有特別限制。就聚合性不飽和基而言，較好為(甲基)丙烯醯基。

至於具有 1 個(甲基)丙烯醯基之化合物，列舉者為例如丙烯醯基嗎啉、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸環己酯等之含有脂環式結構之(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸苄酯、

(甲基)丙烯酸 4-丁基環己酯、丙烯酸鹽基嗎啉、乙基咪唑、乙基吡啶、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、二丙酮(甲基)丙烯酸鹽基胺、異丁氧基甲基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸鹽基胺、第三辛基(甲基)丙烯酸鹽基胺、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 7-胺基-3,7-二甲基辛酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸鹽基胺、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸鹽基胺、羥基丁基乙基醚、月桂基乙基醚、十四烷基乙基醚、2-乙基己基乙基醚、以下式(15)表

示之化合物等。



(式中， R^{26} 代表氫原子或甲基， R^{27} 代表碳數 2~6，較好 2~4 之伸烷基， R^{28} 代表氫原子或碳數 1~12，較好 1~9 之烷基，Ph 代表伸苯基，d 代表 0~12，較好 1~8 之數)。

至於此等之市售品，列舉者為 Aronix M-101、M-102、M-111、M-113、M-114、M-117(以上為東亞合成(株)製造)；Biscoat LA、STA、IBAX、2-MTA、#192、#193(大阪有機化學(株)製)；NK ESTER AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G(以上為新中村化學(株)製)；Light-Acrylate L-A、S-A、IB-XA、PO-A、PO-200A、NP-4EA、NP-8EA(以上為共榮社化學(株)製)；FA-511、FA-512A、FA-513A(以上為日立化成工業(株)製)。

至於具有 2 個以上(甲基)丙烯酸酯基之化合物可列舉有為例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、叁環癸烷二基二亞甲基二(甲基)丙烯酸酯、叁(2-羥基乙基)聚異氰酸酯二(甲基)丙烯酸酯、叁(2-羥基乙基)聚異氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性之叁(2-羥基乙基)聚異氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷(以下稱為「EO」)改性之三羥甲基丙烷

三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷(以下稱為「PO」)改性之三
羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸
酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 二縮水甘油基醚
之二末端(甲基)丙烯酸加成物、1,4-丁二醇二(甲基)丙
烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)
丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙
烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲
基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四
醇四(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性之二季戊四醇六(甲基)
丙烯酸酯、己內酯改性之二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、
二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯等。至於該等多官能
性單體之市售品可列舉有例如 SA1002(以上由三菱化學
(株)製造)、Biscoat 195、Biscoat 230、Biscoat 260、
Biscoat 215、Biscoat 310、Biscoat 214HP、Biscoat
295、Biscoat 300、Biscoat 360、Biscoat GPT、Biscoat
400、Biscoat 3000、Biscoat 3700(以上由大阪有機化學工
業(株)製造)、Casarate R-256、HDDA、NPGDA、
TPGDA、MANDA、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、
TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、
DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-
60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、
T-2040、TPA-320、TA-330、RP-1040、RP-2040、R-
011、R-300、R-205(以上由日本化藥(株)製造)、M-220、
M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-

315、M-325、M-400、M-6200、M-6400(以上由東亞合成(株)製造)、Nufrontea BPE-400、BR-42M、GX-8345(以上由第一工業製藥(株)製)、ASF-400(以上由新日鐵化學(株)製造)、Lypoxy SP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060(以上由昭和高分子(株)製造)等。

又，本發明之組成物中，更好為分子內至少含有 3 個以上(甲基)丙烯酸鹽胺基之化合物。至於該等含 3 個以上(甲基)丙烯酸鹽胺基之化合物，可選自由上述列舉之三(甲基)丙烯酸酯化合物、四(甲基)丙烯酸酯化合物、五(甲基)丙烯酸酯化合物、六(甲基)丙烯酸酯化合物等，其中最佳為季戊四醇羥基三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯。上述化合物可單獨 1 種使用或組合 2 種以上使用。

本發明組成物中之成分(C)之調配量並無特別限制，以有機溶劑除外之組成物總量作為 100 重量%，通常為 1~15 重量%，較好為 5~14 重量%，更好為 11~13 重量%之範圍。若成分(C)之調配量未達 1 重量%，則有無法獲得所得硬化塗膜之耐刮傷性之情況，另一方面，若超過 15 重量%，則會使折射率下降。

(D) 藉由活性能量射線照射引發活性種之化合物

本發明之組成物中，可添加藉由活性能量射線照射引發活性種之化合物(以下稱為「(D)成分」)。該等化合物為用於使硬化性組成物有效率的硬化而使用者。

至於藉由活性能量射線照射引發活性種之化合物(以下稱為「光聚合起始劑」)，作為活性種，可列舉有引發

游離基之光游離基產生劑。

另外，活性能量射線定義為可使引發活性種之化合物分解而產生活性種之能量射線。至於該等活性能量射線列舉有為可見光、紫外線、紅外線、X 射線、 α 射線、 β 射線、 γ 射線等光能量射線。其中，由具有一定能量位階、加速硬化速度、而且照射裝置比較便宜、小型之觀點觀之，較好使用紫外線。

至於光游離基產生劑之實例，可列舉有例如苯乙酮、苯乙酮苄基縮酮、蒽醌、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、吡啶、咕噸酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、1,1-二甲氧基脫氧苯偶因、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、噻噸酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、三苯胺、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、芴酮、芴、苯甲醛、苯偶因乙基醚、苯偶因丙基醚、二苯甲酮、米希勒酮、3-甲基苯乙酮、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮(BTTB)、2-(二甲胺基)-1-[4-(嗎啉基)苯基]-2-苯基甲基)-1-丁酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物、苄基、或者 BTTB 與咕噸、硫咕噸、香豆素、酮基香豆素、其他色素增感劑之組合。

該等光聚合起始劑中，較佳為 2,2-二甲氧基-2-苯基

苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-(二甲胺基)-1-[4-(嗎啉基)苯基]-2-苯基甲基)-1-丁醇、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物等，更好為 1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-(二甲胺基)-1-[4-(嗎啉基)苯基]-2-苯基甲基)-1-丁醇、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物等。

本發明組成物中之成分(D)之調配量並無特別限制，以有機溶劑除外之組成物總量作為 100 重量%時，較好為 0~15 重量%，更好為 2~8 重量%，最好為 3~6 重量%之範圍內，若超過 15 重量%，則有使硬度降低之情況。

(E) 有機溶劑

本發明之組成物可含有有機溶劑。藉由含有有機溶劑，可形成薄膜之均一抗反射膜。至於該等有機溶劑，列舉有丙酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基戊基酮等酮類，乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等酯類，丙二醇單甲基醚、甲醇、乙醇、第二丁醇、第三丁醇、2-丙醇、異丙醇等醇類，苯、甲苯、氯苯等芳香族類，己烷、環己烷等脂肪族類等之單一或兩種以上之組合。此等中，較好為丙酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基戊基酮等酮類，乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等酯類；丙二醇單甲基醚、甲醇、乙

醇、第二丁醇、第三丁醇、2-丙醇、異丙醇等醇類，更好為甲基異丁基酮、甲基戊基酮、第三丁醇之單獨一種或兩種以上之組合。

至於有機溶劑，亦可使用上述成分(A)之反應性粒子之分散介質者，亦可進而與其他有機溶劑併用。

有機溶劑之調配量並無特別限制，相對於有機溶劑除外之組成物總量為 100 重量份，較好為 10~100,000 重量份。其理由為當有機溶劑之調配量未達 10 重量份，則有難以調整硬化性組成物黏度之情況，另一方面，若超過 100,000 重量份，而有硬化性組成物之保存安定性降低或黏度降低，使操作變困難之情況。

(F) 添加劑

本發明之組成物在不損及本發明之目的及效果之範圍內較好含有光增感劑、聚合抑制劑、聚合起始助劑、平流劑、濕潤性改質劑、界面活性劑、可塑劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗靜電劑、矽烷偶合劑、無機充填劑、顏料、染料等添加劑。

(2) 本發明組成物之調製方法

本發明之組成物可在室溫或加熱條件下混合，藉由分別添加含有上述(A)~(D)成分之組成物與依需要之上述(E)~(F)成分而製備。具體而言，可使用混練機、捏合機、球磨機、三輥滾筒等混合機調製。

(3) 本發明組成物之硬化條件

本發明之組成物可藉由熱及/或放射線(光)而硬化。若

爲熱之情況，則該熱源可使用例如電加熱器、紅外線燈、熱風等。若爲放射線(光)之情況，則該放射線源只要是可使組成物於塗佈後短時間硬化者，則無特別限制，例如，作爲紅外線放射線源，可列舉有燈、電阻加熱板、雷射等，又作爲可見光之放射源，可列舉有太陽光、燈、螢光燈、雷射等，又作爲紫外線之放射線源，可列舉有水銀燈、鹵素燈、雷射等，又作爲電子線之放射線源，可列舉有利用自市售鎢絲產生熱電子之方式，使高電壓脈衝通過金屬而發生之冷陰極方式、以及利用使離子化氣體分子與金屬電經由衝撞產生2次電子之2次電子方式。另外，作爲 α 射線、 β 射線及 γ 射線之放射線源，可列舉有例如 Co^{60} 等核分裂物質，於 γ 射線係利用加速電子衝撞陽極之真空管等。該等放射線可單獨一種或2種以上同時或於固定期間加以照射。

至於藉由加熱硬化之條件，較好在 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度下加熱 $1\sim 180$ 分鐘。經由該等加熱，不會損及基材，且可更有效地獲得耐刮傷性優異之抗反射膜。

又，基於該等理由，更好在 $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度加熱 $2\sim 120$ 分鐘，最好在 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度加熱 $5\sim 60$ 分鐘。

後續放射線照射之條件，較好爲使曝光量成爲 $0.01\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 範圍內之值。

該理由爲若曝光量未達 $0.01\text{J}/\text{cm}^2$ ，則有硬化不良之情況，另一方面，若曝光量超過 $10\text{J}/\text{cm}^2$ ，則有硬化時間

過常之情況。

又，基於該等理由，較佳之曝光量值為 $0.1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 範圍內之值，更好為 $0.3 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ 範圍內之值。

II. 硬化膜及層合體

本發明之硬化膜係使上述之本發明組成物硬化之硬化物所構成，本發明之硬化膜由於為高折射率且具有抗靜電性，因此可用作高折射率抗靜電層。

本發明之層合體為含有由本發明硬化膜構成之層。由本發明硬化膜構成之層為具有高折射率層及/或抗靜電層功能之層。再者，在本發明層合體為抗反射膜之情況下，除上述層外，可含有低折射率層、硬塗層及/或基材等。

圖 1 顯示該抗反射膜之剖面圖。如圖 1 所示，基材 2 上，積層有硬塗層 3、高折射率層 4 及低折射率層 5。

此時，在基材 2 上，亦可替代硬塗層 3，直接形成高折射率層 4。另外，亦可在硬塗層 3 與高折射率層 4 之間設置中折射率層 6(未圖示)。

(1) 低折射率層

作為用以形成低折射率層之硬化性組成物，並無特別限制，可使用習知之低折射率層形成用材料。

低折射率層之折射率(Na-D 線之折射率，測定溫度 25°C)較好成為 1.50 以下。其理由為低折射率膜之折射率超過 1.50 時，有抗反射效果顯著降低之情況。據此，低折射率膜之折射率較好成為 1.48 以下，更好成為 1.45 以下。

此外，對於設置多層低折射率膜之情況，只要其中至少一層具有上述範圍內之折射率值，據此，其他低折射率膜之折射率值亦可為超過 1.50 之值。

低折射率層之厚度並無特別限制，但較好為例如 50~200nm。其理由為，若低折射率層之厚度未達 50nm，有無法充分獲得抗反射效果之情況，另一方面，若厚度超過 200nm，則有發生光干涉使抗反射效果降低之情況。

因此，低折射率層之厚度更好成為 50~250nm 之值，進而更好成為 70~150nm。

(2)高折射率層

高折射率層係由使本發明組成物硬化所得之硬化膜所構成。高折射率層由於亦具有抗靜電性，因此可提高層合體之防塵性。

本發明之組成物之構成等中，由於上述為眾所週知，故此處省略其具體說明，以下，就高折射率層及厚度加以說明。

高折射率層之折射率較好為 1.57 以上，更好為 1.58 以上，最好為 1.59 以上。高折射率層之折射率若未達 1.57，則有無法獲得充分抗反射性之情況。

又，較好與低折射率層之折射率的差為 0.16 以上，更好為 0.17 以上。高折射率層與低折射率層之折射率差若未達 0.16，則有無法獲得充分之抗反射效果之情況。

高折射率層之厚度並無特別限制，例如較好為 50~30,000nm。其理由為若高折射率層之厚度未達 50nm，

在與低折射率層組合之情況下，會有抗反射效果或對基材之密著力降低之情況，另一方面，若厚度超過 $30,000\text{nm}$ ，則產生光干涉反而使抗反射效果降低。

據此，高折射率層之厚度更好為 $50\sim 1,000\text{nm}$ ，進而更好為 $60\sim 500\text{nm}$ 。

又，為了獲得更高之抗反射性，於設置複數層高折射率層而成為多層結構之情況下，該複數層高折射率層之厚度合計只要為 $50\sim 30,000\text{nm}$ 即可。

又，高折射率層與基材間設置硬塗層之情況下，高折射率層之厚度可成為 $50\sim 300\text{nm}$ 。

(3) 硬塗層

本發明之抗反射膜中所用之硬塗層之構成材料並無特別限制。至於該等材料，列舉有矽氧烷樹脂、丙烯酸系樹脂、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂等之單獨一種或兩種以上之組合。

又，硬塗層之厚度並無特別限制，較好為 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，更好為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。其理由為若硬塗層之後度未達 $1\mu\text{m}$ ，則有作為硬塗層時硬度降低之情況，另一方面，若厚度超過 $100\mu\text{m}$ ，則有因硬塗層硬化收縮使基材變形之情況。

(4) 基材

本發明之抗反射膜所用之基材種類並無特別限制，可列舉有例如由玻璃、聚碳酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂(PET)、三乙醯纖維素樹脂(TAC)等構成之基材。藉由成為含該等基材之抗

反射膜，在照相機之透鏡部、電視機(CRT)之畫面顯示部，或液晶顯示裝置中之彩色濾光片等廣泛之抗反射膜應用領域中，可獲得優異之抗反射效果。

以下，以實施例具體說明本發明，該等實施例並不以任何方式限制本發明。另外，「%」及「份」除非另有說明否則意指重量%及重量份。

製造例 1：銻粒子分散液之調配

將含銻之氧化錫粒子(石原 Techno(株)製，商品名：SN-100P，一次粒徑 10~30nm)、分散劑((株)ADEKA，商品名：Adecapulronick TR-701)及甲醇以 29.1/0.9/70(重量比)之調配量混合(全固成份含量 30%，全無機物含量 29.1%)。

使用三井礦山(株)製造之 SC 研磨機，在以下條件下處理 1 小時，獲得中值粒徑 59nm 之粒子分散溶液。

機器：三井礦山(株)製造之 SC 研磨機

頻率：60Hz(相當於轉速 3600rpm)

外殼容量：59 毫升

液量：500 克

分散珠粒之充填量：玻璃珠(TOSHINRIKO 製、BZ-01)

(珠粒直徑 0.1 毫米)40 克，體積充填率 27%

以下列條件測定所得分散液中分散之含銻氧化錫粒子之中值粒徑。

機器： (株)堀場製作所製 動態光散射式粒徑
分布測定裝置

測定條件： 溫度 25℃

試料樣品以原液直接測定

數據解析條件：	粒徑基準	體積基準
	分散粒子	ATO 粒子 折射率 2.05
	分散介質	甲醇 折射率 1.329

製造例 2：具有聚合性不飽和基之有機化合物(Ab)之
製造

在乾燥空氣中，於 50℃ 下及以 1 小時內，於含 221 份氫硫基丙基三甲氧基矽烷、1 份二丁基錫二月桂酸酯所成之溶液中，邊攪拌邊滴加 222 份異佛爾酮二異氰酸酯後，在 70℃ 加熱攪拌 3 小時。在 30℃ 下 1 小時內於其中滴加 549 份之新中村化學製之 NK Ester A-TMM-3LM-N(60 重量%之季戊四醇三丙烯酸酯與 40 重量%季戊四醇四丙烯酸酯所構成。其中僅具有羥基之季戊四醇三丙烯酸酯與反應有關)後，在 60℃ 下加熱攪拌 10 小時後，獲得含有聚合性不飽和基之有機化合物(Ab)。生成物中殘留之異氰酸酯基量以 FT-IR 分析為 0.1%以下，顯示反應大致上定量地結束。生成物之紅外線吸收光譜中，發現特徵為 2550cm^{-1} 吸收峰之原料中氫硫基，以及特徵為 2260cm^{-1} 吸收峰之原料異氰酸酯基均消失，且有新的特徵為 1660cm^{-1} 峰之胺基甲酸酯鍵及 $\text{S}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$ -基以及特徵為

1720 cm^{-1} 峰之丙烯醯基，顯示生成同時具有作為聚合性不飽和基之丙烯醯基與 $-\text{S}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ 、胺基甲酸酯鍵之經丙烯醯氧基修飾之烷氧基矽烷。

製造例 3：反應性粒子分散液 A 之調配

使 98.6 份製造例 1 製造之銻粒子分散液、1.2 份製造例 2 製造之組成物、0.02 份離子交換水以及 0.01 份對-羥基苯基單甲基醚在 60°C 下攪拌 4 小時後，添加 0.20 份原甲酸甲酯，且在 1 小時內於同一溫度下加熱攪拌，獲得反應性粒子分散液 A。於鋁盤上稱取該分散液 2 克後，在 175°C 之加熱板上乾燥 1 小時，求得所稱量之固成份含量為 31%。另外，將分散液在磁性瓶中稱取 2 克後，於 80°C 之加熱板上預乾燥 30 分鐘，自於 750°C 之隔焰(Muffle)爐中燒成 1 小時後之無機殘留物，計算出固成份中之無機物含量為 96%。

製造例 4：反應性粒子分散液 B 之調配

除製造例 1 中之銻粒子分散液之中值粒徑成為 70 nm 外，其餘均以製造例 1~3 為準調配反應性粒子分散液 B。

製造例 5：反應性粒子分散液 C 之調配

除製造例 1 中之銻粒子分散液之中值粒徑成為 78 nm 外，其餘均以製造例 1~3 為準調配反應性粒子分散液 C。

製造例 6：反應性粒子分散液 D 之調配

除製造例 1 中之銻粒子分散液之中值粒徑成為 89nm 外，其餘均以製造例 1~3 為準調配反應性粒子分散液 D。

實施例 1

(1) 高折射率抗靜電硬化性組成物之調製

於遮蔽紫外線之容器中添加表 1 中所示之各成分，於室溫下攪拌 1 小時獲得均勻之組成物。

(2) 具有硬塗層及高折射率抗靜電層之層合體之製造

使用裝置環棒(#12)之塗佈器將硬塗層材料(JSR(株)製，商品名：Z7501)塗佈於作為基材之聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(東洋紡績(株)製之 PET A4300)上。隨後，於烘箱中於 80℃ 下乾燥 3 分鐘，形成塗膜。接著，於大氣中使用高壓水銀燈，以 900mJ/cm² 之光照射條件使塗膜經紫外線硬化。再者，使用裝置有環棒(#3)之塗佈器將以上述(1)調配之組成物塗佈在硬塗層硬化膜上。隨後，在烘箱中於 80℃ 下乾燥 2 分鐘，形成塗膜。接著，於大氣中使用高壓水銀燈，以 600mJ/cm² 之光照射條件使塗膜經紫外線硬化，製成層合體。

(3) 具有硬塗層、高折射率抗靜電層以及低折射率層之層合體之製備

於依據上述(2)製作之層合體上，使用裝置有環棒(#12)之塗佈器塗佈低折射率材料(JSR(株)製，商品名：TU2157)。此時，使用以甲基異丁基酮將低折射率材料之

固成份稀釋成 3.6%者。隨後，在烘箱中於 80℃ 乾燥 2 分鐘，形成塗膜。接著，在氮氣氛圍中，使用高壓水銀燈，以 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之光照射條件，使塗膜經紫外線硬化，製作層合體。

(4) 具有硬塗層及高折射抗靜電層之層合體之評估

測定依據上述(2)製作之層合體之透明性(霧濁度)、表面電阻以及反射率。

又，霧濁度係使用顏色-霧濁計(SUGA 試驗機(株)製)，依據 ASTM D1003 測定。

表面電阻($\Omega/\square$)係使用 Agilent Technology 製之高電阻計(High Resistance Meter) 4339B，以施加電壓 100V 下測定。

反射率測定係在分光光度計(日本分光(株)製，商品名：V-570)中利用大型積分球裝置(日本分光(株)製，商品名：ILV-471)測定。

結果顯示於表 1 中。

(5) 具有硬塗層、高折射率抗靜電層及低折射率抗靜電層之層合體之評估

以下列所示方法測定依據上述(3)製作之層合體之耐刮傷性(鋼絲毛織品抗性)。

將鋼絲毛織品(BOSTAR No. 0000，日本 Steelwool(株)製)安裝在學振型摩擦堅牢度試驗機(AB-301，Tester 產業(株)製)上，以荷重 $233\text{克}/\text{cm}^2$ 之條件在硬化膜表面上來回摩擦 10 次，以目視確認該硬化膜表面是否出現刮傷，

依據以下基準評估。結果列於表 1。

○：辨識出硬化膜上僅少許細微刮傷

x：辨識出硬化膜全部表面有條狀刮傷

實施例 2 及比較例 1~4

除調配表 1 中記載者以外，與實施例 1 同樣調製組成物，製作層合體並評價，結果列於表 1。

[表 1]

成份	組成(重量份)	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
--	反應性粒子 A(中值粒徑 59nm)	-	-	78.58	-	-	-
(A)	反應性粒子 B(中值粒徑 70nm)	78.58	-	-	-	78.58	-
	反應性粒子 C(中值粒徑 78nm)	-	78.58	-	-	-	78.58
--	反應性粒子 D(中值粒徑 89nm)	-	-	-	78.58	-	-
(B)	Biscoat 700	5.04	5.04	5.04	5.04	-	-
(C)	PETA	12.13	12.13	12.13	12.13	17.17	17.17
(D)	Irg. 907	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25
固成分合計		100	100	100	100	100	100
(E)	丙二醇單甲基醚	1250	1250	1250	1250	1250	1250
	甲醇(包含粒子之分散介質)	225	225	225	225	225	225
溶劑合計		1475	1475	1475	1475	1475	1475
固成分濃度(重量%)		6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%
特性 評估	高折射率抗靜電層/硬塗層 /PET 層合體						
	霧濁度(%)	1.6	1.5	1.2	1.8	1.6	1.5
	表面電阻($\Omega/\square$)	3×10^9	5×10^9	5×10^{12}	5×10^8	3×10^9	5×10^9
	最高反射率(%)	12.3	12.3	12.3	11.9	12.0	12.0
	低折射率層/高折射率抗靜電 層/硬塗層/PET 層合體						
	耐刮傷性(鋼絲毛織品抗性)	○	○	x	○	○	○

表 1 中之成份代表如下所述者：

反應性粒子 A：製造例 3，中值粒徑 59nm

反應性粒子 B：製造例 4，中值粒徑 70nm

反應性粒子 C：製造例 5，中值粒徑 78nm

反應性粒子 D：製造例 6，中值粒徑 89nm

Biscoat 700：大阪有機化學(株)製，雙酚 A、EO 加成物二丙烯酸酯

PETA：新中村化學(株)製，四羥甲基甲烷三丙烯酸酯

Irg.907：Ciba Special Chemicals(株)製，2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基-2-嗎啉基丙烷-1-酮

由表 1 之結果可看出，反應性粒子為中值粒徑 70nm 及 78nm 且含成分(B)之化合物之實施例 1、2，其表面電阻低如 $10^9 \Omega / \text{cm}^2$ 等級、最高反射率高、耐刮傷性優異。相反地，可看出反應性粒子的中值粒徑小如 59nm 之比較例 1，其表面電阻高且耐刮傷性惡化。反之，可看出反應性粒子的中值粒徑大如 89nm 之比較例 2，其霧濁性高、最高反射率低。又，可看出不含有成分(B)之化合物的比較例 3 及 4，最高反射率變低。

[產業上可利用性]

本發明之硬化性組成物可用於製造高折射率、抗靜電性及耐刮傷性優異之硬化膜。

本發明之硬化膜可作為需要抗靜電性及耐刮傷性之塗層膜，又，可用做抗反射膜之高折射率抗靜電層。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示本發明層合體(抗反射膜)之一實施形態之模式圖。

【主要元件符號說明】

- 1：抗反射膜
- 2：基材
- 3：硬塗層
- 4：高折射率抗靜電層
- 5：低折射率層

五、中文發明摘要

發明之名稱：硬化性組成物、其硬化膜及層合體

本發明提供一種可賦予硬化膜安定之抗靜電性與良好耐刮傷性，進而具有高折射率及高反射率之硬化性組成物。

該硬化性組成物含有(A)具有聚合性不飽和基、且中值粒徑在 65~85nm 範圍內，且以選自由鋅、銦、錫以及銻組成中之至少一種元素之氧化物作為主要成分的粒子；(B)具有一個以上之聚合性不飽和基、一個以上之環氧烷鏈以及兩個以上芳香環之化合物；(C)具有一個以上聚合性不飽和基之除了上述(A)及(B)成份以外之化合物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

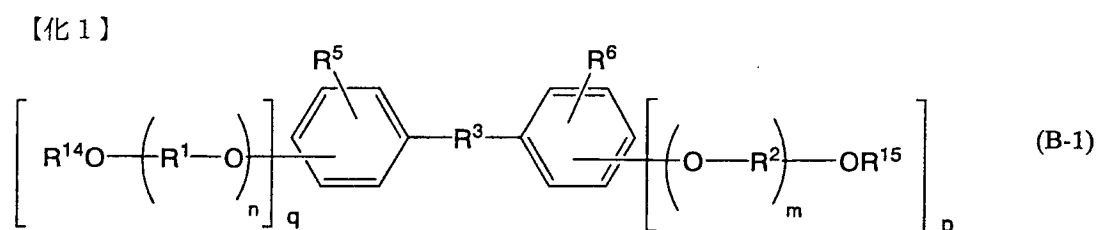
1. 一種硬化性組成物，該硬化性組成物含有下列成分(A)~(C)：

(A) 具有聚合性不飽和基、且中值粒徑在 65~85nm 範圍內，且以選自由鋅、銻、錫以及銻組成之群的至少一種元素之氧化物作為主要成分的粒子；

(B) 具有一個以上之聚合性不飽和基、一個以上之環氧烷鏈以及兩個以上芳香環之化合物；

(C) 具有一個以上聚合性不飽和基之除了上述(A)及(B)成份以外之化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之硬化性組成物，其中上述成分(B)之化合物具有如下通式(B-1)所示之結構：

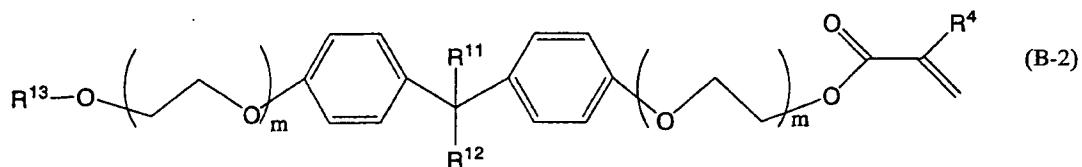


[式(B-1)中， R^1 及 R^2 分別代表碳數 2~4 之 2 價烴基， R^3 為單鍵或者亦可具有芳香環之碳數 1~20 之 2 價烴基， $R^5 \sim R^6$ 為氫原子或甲基， R^{14} 以及 R^{15} 代表氫原子或(甲基)丙烯醯基， q 個 R^{14} 以及 p 個 R^{15} 中至少一個為(甲基)丙烯醯基， m 及 n 分別代表 1~30 之數， p 代表 1-4 之數， q 代表 0~4 之數]。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其

中上述成分(B)之化合物具有如下通式(B-2)所示之結構：

【化2】



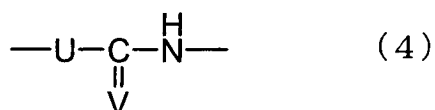
[式(B-2)中， R^4 分別代表氫原子或甲基， R^{11} 、 R^{12} 分別代表氫原子、甲基、苯基， R^{13} 為氫原子或(甲基)丙烯酸基， m 分別獨立代表 1~30 之數]。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之硬化性組成物，其中上述成分(A)之氧化物粒子係選自由含有銻之氧化錫、含有錫之氧化銮、含有氟之氧化錫、含有鋁之氧化鋅所組成之群組。

5. 如申請專利範圍第 4 項之硬化性組成物，其中上述成分(A)之氧化物粒子為含有銻之氧化錫。

6. 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之硬化性組成物，其中上述成分(A)所含之聚合性不飽和基係含有下式(4)所示結構之基：

【化3】



[式(4)中，U 表示 NH、O(氧原子)或 S(硫原子)，V 表示 O 或 S]。

7. 如申請專利範圍第 1~6 項中任一項之硬化性組成物，其進一步含有(D)藉由活性能量射線照射產生活性種之化合物。

8. 如申請專利範圍第 1~7 項中任一項之硬化性組成物，其進一步含有(E)有機溶劑。

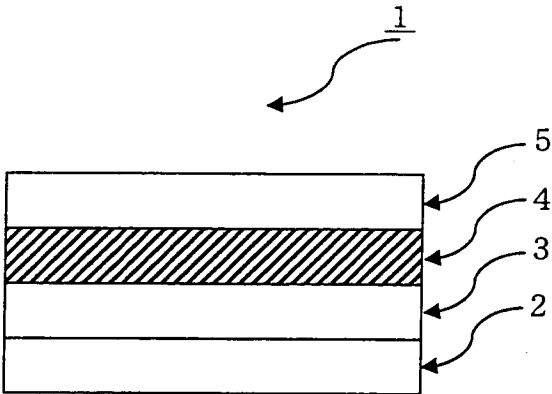
9. 如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之硬化性組成物，其中上述成分(C)所含之聚合性不飽和基為(甲基)丙烯酸酯基。

10. 一種硬化膜，係使如申請專利範圍第 1~9 項中任一項之硬化性組成物硬化所成者。

11. 一種層合體，其係於基材上具有如申請專利範圍第 10 項之硬化膜者。

圖 1

769345



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：抗反射膜

2：基材

3：硬塗層

4：高折射率抗靜電層

5：低折射率層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無