（此處由本局於收文時黏貼條碼）

752925

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：93113719

(2006.01)

※申請日期：93 年 05 月 14 日　　※IPC 分類：C08L 83/04 C08K 3/22

壹、發明名稱：

(中) 液狀樹脂組成物、硬化膜及層合體

(外) 液狀樹脂組成物、硬化膜及び積層体

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) ＪＳＲ股份有限公司
(英) JSR CORPORATION
代表人：(中) 1.吉田淑則
(英)
地　址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號
(英)
國籍：(中英) 日本　JAPAN

參、發明人：(共 6 人)

1.姓　名：(中) 田邊隆喜
(英) TANABE, TAKAYOSHI
地　址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
(英) 日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

2.姓　名：(中) 江利山祐一
(英) ERIYAMA, YUICHI
地　址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
(英) 日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

3.姓　名：(中) 山村哲也
(英) YAMAMURA, TETSUYA
地　址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
(英) 日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

4.姓　名：（中）鈴木康伸
（英）SUZUKI, YASUNOBU
地　址：（中）日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
（英）日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

5.姓　名：（中）下村宏臣
（英）SHIMOMURA, HIROOMI
地　址：（中）日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
（英）日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

6.姓　名：（中）土居本光伸
（英）DOIMOTO, MITSUNOBU
地　址：（中）日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
（英）日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

肆、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　；2003/05/15；2003-136848 ☑有主張優先權

2.日本　；2003/12/22；2003-424975 ☑有主張優先權

4.姓　名：（中）鈴木康伸
（英）SUZUKI, YASUNOBU
地　址：（中）日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
（英）日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

5.姓　名：（中）下村宏臣
（英）SHIMOMURA, HIROOMI
地　址：（中）日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
（英）日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

6.姓　名：（中）土居本光伸
（英）DOIMOTO, MITSUNOBU
地　址：（中）日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號　ＪＳＲ股份有限公司內
（英）日本国東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

肆、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　；2003/05/15；2003-136848 ☑有主張優先權

2.日本　；2003/12/22；2003-424975 ☑有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於液狀樹脂組成物、硬化膜及層合體，尤其係關於依據一次塗佈的步驟而可形成具有低折射率層與高折射率層之硬化膜之液狀樹脂組成物、硬化膜及層合體。

【先前技術】

現在，隨著多媒體的發達，可觀察對於各種顯示裝置（display 裝置）之各種發展。其次，各種的顯示裝置中，尤其以攜帶用爲中心，於屋外所使用者，提昇其視認性逐漸重要，即使對於大型顯示裝置，需求者亦要求更容易看到，此事項直接成爲技術課題。

傳統上，作爲提昇顯示裝置視認性用的一種手段，係進行將由低折射率材料所構成之防止反射膜，被覆於顯示裝置的基板上，作爲形成防止反射膜的方法，例如已知由蒸著法形成氟化物薄膜之方法。然而，近年來，以液晶顯示裝置爲中心，要求以低成本，而且即使對於大型的顯示裝置，仍可形成防止反射膜的技術。然而，依據蒸著法時，對於大面積的基板，以高效率形成均勻的防止反射膜係困難的，而且因爲必須有真空裝置，所以難以降低成本。

由如此情況，檢討將折射率低之氟系聚合物溶解於有機溶劑而調製液狀組成物，將其塗佈於基板表面而形成防

(3)

2、如 1 所記載之液狀樹脂組成物，其特徵爲，上述之金屬氧化物粒子係至少 1 種或 2 種以上選自氧化鈦、氧化鋯、含銻氧化錫、含銻氧化銦、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈰、氧化鋅、氧化錫、含銻氧化鋅及含銦氧化鋅之金屬氧化物爲主要成份之粒子。

3、如 1 或 2 所記載之液狀樹脂組成物，其特徵爲，上述之金屬氧化物粒子係具有多層結構之金屬氧化物粒子。

4、以硬化上述 1 至 3 中任一項所記載之液狀樹脂組成物而得之爲特徵之硬化膜。

5、如 4 所記載之硬化膜，其特徵爲，上述硬化膜係由高密度存在上述（C）成份層，與實質上不存在或低密度存在上述（C）成份層所形成之二層結構。

6、具有將上述 1 至 3 中任一項所記載之液狀樹脂組成物加熱，或由照射放射線而硬化之步驟爲特徵之硬化膜之製造方法。

7、具有至少一層以上之上述 4 或 5 所記載之硬化膜所形成層於基材上爲特徵之層合體。

8、如 7 所記載之層合體，其特徵爲，上述硬化膜所形成層與上述基材之間，具有其他層爲特徵。

9、如 8 所記載之層合體，其特徵爲，上述其他層係含有 1 層或 2 層以上選自組合硬被覆層之折射率爲 1.5 至 1.7 層、及折射率爲 1.3 至 1.5 層、以及折射率爲 1.6 至 2.2 層之成群所形成。

(4)

10、如7至9中任一項所記載之層合體，其特徵爲，上述基材層係由三乙醯基纖維素、聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸/苯乙烯共聚樹脂、聚鏈烯烴樹脂、降冰片烯系樹脂、或玻璃所形成。

11、如7至10中任一項所記載之層合體，其特徵爲，光學用零件。

12、如7至10中任一項所記載之層合體，其特徵爲，防止反射膜用。

硬化本發明之液狀樹脂組成物所得之硬化膜，係因爲可由一個塗佈步驟，而形成低折射率層及高折射率層，所以可簡化具有二層結構硬化膜之製造步驟。因此，本發明之液狀樹脂組成物，尤其可有效地使用於防止反射膜及光纖纖殼材料等之光學材料，另外，利用高氟含量，亦可適合使用於對於要求耐候性基材之塗料用材料、耐候薄膜用材料、被覆用材料及其他。而且，因爲該硬化膜係對基材之密合性優異，耐擦傷性高，賦予良好的防止反射效果，所以作爲防止反射膜係極爲有效的，依據適當地使用於各種顯示裝置，可提昇其視認性。

用以實施發明之最佳型態

1、液狀樹脂組成物

本發明之液狀樹脂組成物係含有下述成份（A）、（B）、（C）及（D）。

（A）含氟聚合物

宜，以 40 至 60 重量%以上尤佳，另外，由凝膠滲透層析法所得之聚苯乙烯換算之數量平均分子量，係以 5000 以上爲宜，以 10000 至 500000 者尤佳。在此，含氟量係由 alizarin complexone 法所測定之值，數量平均分子量係使用四氫呋喃爲展開溶劑時的值，

上述之含氟聚合物係可由（a）含氟鏈烯烴化合物（以下稱爲「（a）成份」）、（b）可與此（a）成份共聚合之含羥基單體化合物（以下稱爲「（b）成份」）、及（c）含偶氮基聚矽氧烷化合物（以下稱爲「（c）成份」）、以及，因應需要之（d）反應性乳化劑（以下稱爲「（d）成份」）、及/或（e）可與上述（a）成份共聚合之（b）成份以外之單體化合物反應而得之。

作爲（a）成份之含氟鏈烯烴化合物係可舉例如具有至少 1 個聚合性之不飽和二重鍵結，與至少 1 個含有氟原子之化合物，其具體例，可舉例如（1）四氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3－三氟丙烯等之氟化鏈烯烴類；（2）全氟（烷基乙烯醚）類或全氟（烷氧基烷基乙烯醚）類；（3）全氟（甲基乙烯醚）、全氟（乙基乙烯醚）、全氟（丙基乙烯醚）、全氟（丁基乙烯醚）及全氟（異丁基乙烯醚）等之全氟（烷基乙烯醚）類；（4）全氟（丙氧基丙基乙烯醚）等之全氟（烷氧基烷基乙烯醚）類；其他。此等化合物係可單獨或併用 2 種以上。上述中，以六氟丙烯、全氟（烷基乙烯醚）或全氟（烷氧基烷基乙烯醚）尤佳，另外，組合此等使用亦適宜。

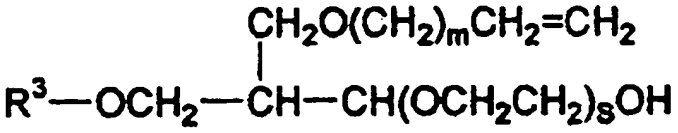
矽氧烷單位、（4）氟化鏈烯烴/全氟（烷基乙烯醚）/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位、（5）氟化鏈烯烴/全氟（烷氧基烷基乙烯醚）/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位。

此含氟聚合物中，來自（a）成份之結構單位，係以20至70莫耳%爲宜，以25至65莫耳%尤佳，以30至60莫耳%最好。來自（a）成份之結構單位之比率若爲20莫耳%未滿時，所得含氟聚合物中之含氟量容易過少，所得液狀樹脂組成物之硬化物難以成爲折射率充份低者。另一方面，來自（a）成份之結構單位之比率若超過70莫耳%時，所得含氟聚合物對有機溶劑之溶解性明顯地降低，並且，所得液狀樹脂組成物則成爲透明性及基材密合性小者。

含氟聚合物中，來自（b）成份之結構單位，以10至50莫耳%爲宜。以下限值爲13莫耳%以上尤佳，進而超過20莫耳%之21莫耳%以上更好，另外，上限值係以45莫耳%以下尤佳，進而以35莫耳%以下更好。由使用含有所定量之如此（b）成份之含氟聚合物所構成之液狀樹脂組成物，關於該硬化物，可實現良好的耐擦傷性及拭去塵埃性。另一方面，來自（b）成份之結構單位之比率若爲10莫耳%未滿時，含氟聚合物對有機溶劑之溶解性變差，若超過50莫耳%時，由液狀樹脂組成物之硬化物則成爲透明性及低反射率之光學特性惡化者。

（c）成份之含偶氮基聚矽氧烷化合物，該本身爲熱

(10)



(4)

式中，m 及 s 係與一般式（3）相同。R^3 係可爲直鏈狀亦可爲支鏈狀之烷基，以碳原子數 1 至 40 個烷基爲宜。

含氟聚合物中，來自（d）成份之結構單位之比率，以 0 至 10 莫耳%爲宜，以 0.1 至 5 莫耳%尤佳，以 0.1 至 1 莫耳%更好。此比率若超過 10 莫耳%時，因爲所得之液狀樹脂組成物成爲帶有黏著性者，所以操作變得困難，作爲塗佈劑使用時之耐濕性降低。

作爲（e）成份之可與（a）成份共聚合之（b）成份以外之單體化合物，可舉例如（1）甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、叔丁基乙烯醚、正戊基乙烯醚、正己基乙烯醚、正辛基乙烯醚、正十二基乙烯醚、2－乙基己基乙烯醚、及環己基乙烯醚等之烷基乙烯醚或環烷基乙烯醚類；（2）醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、vinyl versatate 及硬脂酸乙烯酯等之羧酸乙烯酯類；（3）甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、正丁基（甲基）丙烯酸酯、異丁基（甲基）丙烯酸酯、2－甲氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、2－乙氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、2－（正丙氧基）乙基（甲基）丙烯酸酯等之（甲基）丙烯酸酯類；（4）（甲基）丙烯酸、丁烯酸、馬來酸、苯二甲酸及衣康酸等之含

羧基單體化合物等之不含羥基者。以烷基乙烯醚爲宜。

含氟聚合物中，來自（e）成份之結構單位之比率，以0至70莫耳%爲宜，以5至35莫耳%尤佳。此比率若超過70莫耳%時，因爲所得之液狀樹脂組成物成爲帶有黏著性者，所以操作變得困難，作爲塗佈劑使用時之耐濕性降低。

含有（d）成份時之（a）成份、（b）成份、（c）成份、（d）成份及（e）成份之適合組合如下所述。

（1）氟化鏈烯烴/含羥基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（2）氟化鏈烯烴/全氟（烷基乙烯醚）/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（3）氟化鏈烯烴/全氟（烷氧基烷基乙烯醚）/含羥基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（4）氟化鏈烯烴/全氟（烷基乙烯醚）/含羥基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚、（5）氟化鏈烯烴/全氟（烷氧基烷基乙烯醚）/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位/非離子性反應性乳化劑/烷基乙烯醚。

作爲可併用（c）成份之自由基聚合開始劑，可舉例如（1）乙醯基過氧化物、及苯醯過氧化物等之二醯基過氧化物類；（2）甲基乙基甲酮過氧化物、及環己酮過氧化物等之酮過氧化物類；（3）過氧化氫、叔丁基氫過氧化物、及異丙苯氫過氧化物等之氫過氧化物類；（4）二

叔丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、及二月桂基過氧化物等之二烷基過氧化物類；（5）叔丁基過氫醋酸酯、及叔丁基過氫三甲基乙酸酯等之過氫酯類；（6）偶氮二異丁腈、及偶氮二異戊腈等之偶氮系化合物類；（7）過硫酸銨、過硫酸鈉、及過硫酸鉀等之過硫酸鹽類；其他。

作爲上述之自由基聚合開始劑以外的具體例，可舉例如全氟乙基碘化物、全氟丙基碘化物、全氟丁基碘化物、（全氟丁基）乙基碘化物、全氟己基碘化物、2－（全氟己基）乙基碘化物、全氟庚基碘化物、全氟辛基碘化物、2－（全氟辛基）乙基碘化物、全氟癸基碘化物、2－（全氟癸基）乙基碘化物、七氟－2－碘丙烷、全氟－3－甲基丁基碘化物、全氟－5－甲基己基碘化物、2－（全氟－5－甲基己基）乙基碘化物、全氟－7－甲基辛基碘化物、2－（全氟－7－甲基辛基）乙基碘化物、全氟－9－甲基癸基碘化物、2－（全氟－9－甲基癸基）乙基碘化物、2,2,3,3－四氟丙基碘化物、1H,1H,5H－八氟庚基碘化物、1H,1H,7H－十氟庚基碘化物、四氟－1,2－二碘乙烷、八氟－1,4－二碘丁烷、及十氟－1,6－二碘己烷等之含碘氟化合物。含碘氟化合物係可單獨或併用上述之有機過氧化物、偶氮系化合物或過硫酸鹽。

製造含氟聚合物用之聚合型式係可使用任一種之使用自由基聚合開始劑之乳化聚合法、懸濁聚合法、塊狀聚合法或溶液聚合法，作爲聚合操作，亦可適當地選自批式、半連續式或連續式之操作等者。

(13)

得到含氟聚合物用之聚合反應係以使用溶劑之溶劑系進行爲宜。在此，適合之有機溶機，可舉例如（1）醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸異丙酯、醋酸異丁酯、及乙酸甘醇單乙醚酯等之酯類；（2）丙酮、甲基乙基甲酮、甲基異丁酮、及環己酮等之酮類；（3）四氫呋喃、及二噁烷等之環狀醚類；（4）N,N－二甲基甲醯胺、及N,N－二甲基乙醯胺等之醯胺類；（5）甲苯、及二甲苯等之芳香族烴類；其他。另外，因應需要，亦可混合使用醇類、及脂肪族烴類等。

如上述所得之含氟聚合物係雖可以該聚合反應所得之反應溶液直接作爲液狀樹脂組成物使用，但亦可自由地對聚合反應溶液進行適當的後處理。作爲該後處理，例如可進行將聚合反應溶液，滴入由醇等所形成之該含氟聚合物之不溶化溶劑，使該含氟聚合物凝固之精製方法所代表之一般再沈澱處理，其次，可由溶解所得之固形共聚物於溶劑，而調製含氟聚合物溶液。另外，可將除去殘留單體之聚合反應溶液者，直接作爲含氟聚合物之溶液使用。

（B）硬化性化合物

液狀樹脂組成物中，可含有僅混合硬化性化合物與含氟聚合物，亦可含有全部含氟聚合物與硬化性化合物反應之反應生成物，或僅其中一部份反應之狀態者。

作爲硬化性化合物，可舉例如各種胺化合物、或季戊四醇、多酚、乙二醇等之各種含羥基化合物及其他。

作爲硬化性化合物所使用之胺化合物係可與含氟聚合

尤佳，以 5 至 30 重量份最好。硬化性化合物之使用量若過少時，所得之液狀樹脂組成物所形成之薄膜的耐久性將不足，若超過 70 重量份時，與含氟聚合物之反應中，將難以避免凝膠化，硬化物將成脆弱物。

含氟聚合物與硬化性化合物之反應係例如添加硬化性化合物於溶解有含氟聚合物之有機溶劑溶液，以適當的時間加熱及攪拌等，使反應系於均勻下進行即可。此反應用之加熱溫度係以 30 至 150℃之範圍爲宜，以 50 至 120℃之範圍尤佳。此加熱溫度若爲 30℃未滿時，反應的進行極爲緩慢，若超過 150℃時，除了目的反應以外，硬化性化合物中之羥甲基或烷氧基化甲基彼此間反應而產生交聯反應，生成凝膠，所以不適宜。反應的進行係可由紅外線分光分析等定量羥甲基或烷氧化甲基的方法，或由再沈澱法回收溶解之聚合物以測定其增加量，進行定量的確認。

另外，含氟聚合物與硬化性化合物之反應係以使用有機溶劑例如與製造含氟聚合物所使用之有機溶劑相同者爲宜，本發明中，將如此所得之含氟聚合物與硬化性化合物之反應溶液，可直接作爲液狀樹脂組成物之溶液使用，亦可因應需要，配合各種添加劑使用。

（C）數量平均粒子徑爲 100nm 以下之金屬氧化物粒子

作爲金屬氧化物粒子，係可使用至少 1 種或 2 種以上選自氧化鈦、氧化鋯、含銻氧化錫、含銻氧化銦、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈰、氧化鋅、氧化錫、含銻氧化鋅及含

銻氧化鋅之金屬氧化物爲主要成份之粒子尤佳。在此，亦可使用將金屬氧化物粒子以該金屬氧化物以外之上述1種或2種以上之金屬氧化物被覆而具有多層結構之金屬氧化物粒子。具有多層結構之金屬氧化物粒子之具體例，可舉例如二氧化矽被覆氧化鈦粒子、氧化鋁被覆氧化鈦粒子、及氧化鋯被覆氧化鈦粒子等。如此之金屬氧化物粒子中，以二氧化矽爲主要成份之粒子、氧化鈦爲主要成份之粒子或二氧化矽被覆氧化鈦粒子尤佳。

由使用具有多層結構之金屬氧化物粒子，可抑制氧化鈦之光催化劑活性，可抑制硬化物分解。其結果係可得到高折射率且耐光性優異之硬化膜。

另外，由使用含銻氧化錫粒（ATO）等，可賦予硬化膜防止帶電性。此時，如後所述，因爲ATO粒子集中化，以較少量的粒子添加量，可同時成立有效的防止帶電性與良好的透明性。

以二氧化矽爲主要成份之粒子，可使用已知者，另外，該形狀亦只要爲球狀即可，不局限於通常之膠體二氧化矽，亦可爲中空粒子、多孔質粒子及核殼型粒子等。另外，不局限於球狀，亦可爲不定形之粒子。以動態光散射法所求之數量平均粒子徑爲1至100nm，固形物爲10至40重量%，pH值爲2.0至6.5之膠體二氧化矽爲宜。

另外，分散媒係以水或有機溶劑爲宜。作爲有機溶劑，可舉例如甲醇、異丙醇、乙二醇、丁醇、及乙二醇單丙基醚等之醇類；甲基乙基甲酮、及甲基異丁基甲酮等之

酮類；甲苯、及二甲苯等之芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、及 N－甲基吡咯酮等之醯胺類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、及γ－丁內酯等之酯類；四氫呋喃、及1,4－二噁烷等之醚類等之有機溶劑，此等中，以醇類及酮類爲宜。此等有機溶劑係可單獨，或混合 2 種以上作爲分散媒使用。

作爲以二氧化矽爲主要成份之粒子之市售品，可舉例如日產化學工業（股）製之 SnowtexO（動態光散射法所求之數量平均粒子徑爲 7nm，固形物爲 20 重量%，pH 值爲 2.7）、及 SnowtexOL（動態光散射法所求之數量平均粒子徑爲 15nm，固形物爲 20 重量%，pH 值爲 2.5）等。

另外，可使用於膠體二氧化矽表面上，進行化學修飾等之表面處理者，例如可使含有分子中具有 1 個以上烷基之水解性矽化合物或該水解物者等反應。作爲如此之水解性矽化合物，可舉例如三甲基甲氧基矽烷、三丁基甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二丁基二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、1,1,1－三甲氧基－2,2,2－三甲基－二矽烷、六甲基－1,3－二矽氧烷、1,1,1－三甲氧基－3,3,3－三甲基－1,3－二矽氧烷、α－三甲基甲矽烷基－ω－二甲基甲氧基甲矽烷基－聚二甲基矽氧烷、α－三甲基甲矽烷基－ω－三甲氧基甲矽烷基－聚二甲基矽氧烷六甲基－1,3－二矽胺烷等。另外，亦可使用分子中具有 1 個以上反應性基之水解性矽化合物。分子中具有 1 個以上

反應性基之水解性矽化合物係可舉例如具有 NH_2 基爲反應性基者爲尿素丙基三甲氧基矽烷、N－（2－胺基乙基）－3－胺基丙基三甲氧基矽烷等，具有 OH 基者爲雙（2－羥乙基）－3－胺基三丙基甲氧基矽烷等，具有異氰酸基者爲 3－異氰酸丙基三甲氧基矽烷等，具有硫氰酸基者爲 3－硫氰酸丙基三甲氧基矽烷等，具有環氧基者爲（3－環氧丙氧基丙基）三甲氧基矽烷、及 2－（3,4－環氧基環己基）乙基三甲氧基矽烷等，具有硫代基者爲 3－巰基丙基三甲氧基矽烷等。作爲適合之化合物，可舉例如 3－巰基丙基三甲氧基矽烷。

100 重量份之液狀樹脂組成物固形物中所含之金屬氧化物粒子之使用比率係以 10 重量份至 100 爲宜，以 10 至 80 重量份尤佳。

金屬氧化物粒子之數量平均粒子徑係數量平均粒子徑爲 100nm 以下。數量平均粒子徑若超過 100nm 時，將難以均勻地分散金屬氧化物粒子。另外，金屬氧化物粒子變得容易沈澱，缺乏保存安定性。另外，所得之硬化膜之透明性將降低，濁度（Haze 值，曇度）將上昇。

數量平均粒子徑係以 10 至 80nm 爲宜，以 20 至 50nm 尤佳。

另外，「數量平均粒子徑」係金屬氧化物粒子凝聚時，爲一次粒子徑，金屬氧化物粒子若非球形時（例如針狀 ATO 等），爲長徑（縱長）與短徑（橫長）之平均。

（D）溶劑

液狀樹脂組成物之溶劑係通常可直接含有製造含氟聚合物用之溶劑。

另外，改善液狀樹脂組成物之塗佈性，與其他的目的，可添加配合其他用途的溶劑。本發之液狀樹脂組成物所含有之適合溶劑，可舉例如甲基乙基甲酮、甲基異丁基酮及環己酮等之酮類、醋酸乙酯及醋酸丁酯等之酯類。另外，本發明之液狀樹脂組成物溶液，於不析出含氟聚合物之範圍下，可併用不溶解含氟聚合物之溶液，例如水、醇類及醚類等之不良溶劑。由此，該含氟聚合物溶液將成爲具有良好的保存性與良好的塗佈性者。作爲如此之不良溶劑，可舉例如乙醇、異丙醇、叔丁醇、乙基溶纖劑、及丁基溶纖劑等。

（E）添加劑

本發明之液狀樹脂組成物中，以改善該液狀樹脂組成物之塗佈性及硬化後薄膜的物性，或賦予對塗膜之感光性等爲目的，可含有例如具有羥基之各種聚合物或單體、顏料或染料等之著色劑、抗老化劑或紫外線吸收劑等之安定劑、熱酸發生劑、感光性酸發生劑、界面活性劑、及防止聚合劑等之各種添加劑。尤其以改善所形成硬化膜之硬度及及耐久性爲目的，以添加熱酸發生劑或光酸發生劑爲宜，尤其以選擇使用不降低液狀樹脂組成物硬化後之透明性，而且均勻地溶解於該溶液者爲宜。

（1）具有羥基之聚合物

作爲可配合於本發明之液狀樹脂組成物之具有羥基之

聚合物，可舉例如共聚合羥乙基（甲基）丙烯酸酯等之含羥基共聚合性單體所得之聚合物、及作爲漆用酚醛樹脂或甲階酚醛樹脂之已知具有苯酚骨架之樹脂等。

（2）顏料或染料等之著色劑

作爲可配合於本發明之液狀樹脂組成物之著色劑，可舉例如（1）鋁白、黏土、碳酸鋇及硫酸鋇等之體質顏料；（2）鋅華、鉛白、黃鉛、鉛丹、群青、紺青、氧化鈦、鉻酸鋅、氧化鐵紅及碳黑等之無機顏料；（3）艷胭脂紅 6B、永久紅 6B、永久紅 R、聯苯胺黃、酞菁藍及酞菁綠等之有機顏料；（4）洋紅及鹼性蕊香紅等之鹼性染料；（5）直接猩紅及直接橙等之直接染料；（6）羅色靈及米塔尼爾黃等之酸性染料；其他。

（3）抗老化劑及紫外線吸收劑等之安定劑

作爲可配合於本發明之液狀樹脂組成物之抗老化劑及紫外線吸收劑，可使用已知物。

作爲抗老化劑之具體例，可舉例如二叔丁基苯酚、焦棓酚、苯醌、對苯二酚、亞甲藍、叔丁基兒茶酚、單苄醚、甲基對苯二酚、戊醌（amylquinone）、戊氧基對苯二酚、正丁基苯酚、苯酚、對苯二酚單丙基醚、4,4'－[1－〔4－（1－（4－羥苯基）－1－甲基乙基）苯基〕亞乙基]二苯酚、1,1,3－三（2,5－二甲基－4－羥基苯基）－3－苯基丙烷、二苯胺類、對苯二胺類、吩噻嗪及巯基苯并咪唑等。

另外，作爲紫外線吸收劑之具體例，例如可使用苯基

水楊酸酯所代表之水楊酸系紫外線吸收劑、二羥基二苯甲酮及 2－羥基－4－甲氧基二苯甲酮等之二苯甲酮系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑等之各種作爲塑膠添加劑所使用之紫外線吸收劑。

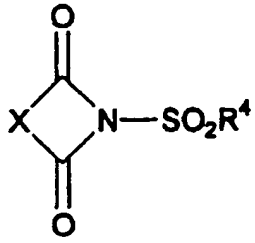
（4）熱酸發生劑

作爲可配合於本發明之液狀樹脂組成物之熱酸發生劑，係加熱該液狀樹脂組成物塗膜等以硬化時，可改善該加熱條件成更穩定者之物質。作爲此熱酸發生劑之具體例，可舉例如各種脂肪酸磺酸及其鹽、檸檬酸、醋酸及馬來酸等之各種脂肪族羧酸及其鹽、苯甲酸及苯二甲酸等之各種芳香族羧酸及其鹽、烷基苯磺酸及其銨鹽、各種金屬鹽、磷酸或有機酸之磷酸酯等。100 重量份之液狀樹脂組成物固形物中所含之此熱酸發生劑之使用比率係以 0 至 10 重量份爲宜，以 0.1 至 5 重量份尤佳。此比率若過大時，液狀樹脂組成物之保存安定性將變差，所以不適宜。

（5）感光性酸發生劑

作爲可配合於本發明之液狀樹脂組成物之感光性酸發生劑係賦予該液狀樹脂組成物塗膜之感光性，例如由照射光等之放射線而可光硬化該塗膜之物質。作爲此感光性酸發生劑，可舉例如（1）碘鎓鹽、鋶鹽、鏻鹽、重氮鎓鹽、銨鹽及吡啶鎓鹽等之各種鎓鹽；（2）β－酮酯、β－磺醯基碸及此等之α－重氮化合物等之碸化合物；（3）烷基磺酸酯、鹵代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、及亞

胺磺酸酯等之磺酸酯類；（4）下述一般式（5）所表示之硫醯亞胺化合物類；（5）下述一般式（6）所表示之重氮甲烷化合物類；其他。



(5)

式中，X係表示亞烷基、亞芳基及亞烷氧基等之2價基，R^4係表示烷基、芳基、鹵素取代烷基及鹵素取代芳基等之1價基。



(6)

式中，R^5及R^6係表示可爲相同或相異之烷基、芳基、鹵素取代烷基及鹵素取代芳基等之1價基。

感光性酸發生劑係可單獨或併用2種以上使用，另外，亦可併用上述熱酸發生劑。100重量份之液狀樹脂組成物固形物中之感光性酸發生劑之使用比率係以0至20重量份爲宜，以0.1至10重量份尤佳。此比率若過大時，硬化膜之強度將變差，透明性亦降低，所以不適宜。

（6）界面活性劑

本發明之液狀樹脂組成物中，以改善該液狀樹脂組成

物之塗佈性爲目的，可配合界面活性劑。作爲此界面活性劑係可使用已知物，具體上雖可使用例如各種陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑及非離子系界面活性劑，但尤其爲製成硬化膜具有優異的強度，而且具有良好的光學特性，以使用陽離子系界面活性劑爲宜。另外，以4級銨鹽爲宜，其中以使用4級聚醚銨鹽時，就更進一步改善拭去塵埃性之要點上更加適宜。作爲4級聚醚銨鹽之陽離子系界面活性劑，可舉例如旭電化工業社製 AdekacolCC－15、CC－36及CC－42等。界面活性劑之使用比率係相對於100重量份之液狀樹脂組成物，以5重量份以下爲宜。

（7）聚合禁止劑

作爲可配合於本發明之液狀樹脂組成物之熱聚合禁止劑，可舉例如焦棓酚、苯醌、對苯二酚、亞甲藍、叔丁基兒茶酚、單苄醚、甲基對苯二酚、戊醌（amylquinone）、戊氧基對苯二酚、正丁基苯酚、苯酚、對苯二酚單丙基醚、4,4'－[1－〔4－（1－（羥苯基）－1－甲基乙基）苯基〕亞乙基]二苯酚、1,1,3－三（2,5－二甲基－4－羥基苯基）－3－苯基丙烷等。此熱聚合禁止劑對於100重量份之液狀樹脂組成物係以使用5重量份以下爲宜。

2、硬化膜

由本發明之液狀樹脂組成物形成硬化膜，以對基材（適用部份材料）進行被覆爲宜。作爲如此的被覆方法，

可使用浸漬法、噴霧法、條狀被覆法、滾輪被覆法、旋轉被覆法、帷幕被覆法、照相凹版印刷法、絲網印製法或噴墨法等之方法。

另外，硬化液狀樹脂組成物之手段雖亦無特別的限制，例如以加熱爲宜。此時以30至200℃，加熱1至180分鐘爲宜。依據如此地加熱，不會損傷基材或所形成之硬化膜，可更有效率地得到防止反射性優異之硬化膜。加熱係以50至180℃下之2至120分鐘爲宜，以80至150℃下之5至60分鐘尤佳。

另外，由照射放射線亦可硬化。此時，例如使用紫外線照射裝置（金屬鹵素燈或高壓水銀燈等），雖可於0.001至10J/cm^{2}之光照射條件下進行，但照射條件並不局限於此。以0.01至5J/cm^{2}爲宜，以0.1至3J/cm^{2}尤佳。

另外，硬化膜之硬化程度係例如使用三聚氰胺化合物爲硬化性化合物時，由以紅外線分光分析三聚氰胺化合物之羥甲基或烷氧基化甲基的量，或使用索格利特萃取器測定凝膠化率，可定量地確認。

塗佈液狀樹脂組成物後，於蒸發組成物中之溶媒而乾燥的過程中，金屬氧化物粒子（C）集中存在於塗佈底層側（與鄰接層之界線附近）或其相對側。因此，因爲硬化膜之一側附近，存在高密度的金屬氧化物粒子，於硬化膜之另一面附近，實質上不存在金屬氧化物粒子，或更低密度地存在，而形成低折射率之樹脂層。因此，依據硬化一

個液狀樹脂組成物，而可得到實質上具有二層結構之硬化膜。

本發明之硬化膜係實質上可具有僅上述（A）及（B）所形成層之低折射率層，以及上述（A）、（B）及（C）所形成層之高折射率層。

所得之硬化膜係於該膜厚方向，以折射率變化 0.05 至 8 爲宜，以變化 0.1 至 0.6 尤佳。另外，上述折射率變化係以於上述實質上二層結構之界線附近具有主要的變化爲宜。

折射率變化的程度係依據金屬氧化物粒子之含量、種類、含氟聚合物之含量、組成及硬化性化合物之含量及種類等而可調整。

另外，有關硬化膜中之低折射率部份之折射率，例如 1.3 至 1.5，有關高折射率部份之折射率爲 1.6 至 2.2。

3、層合體

本發明之液狀樹脂組成物係可以溶液狀塗佈於各種基材，硬化所得之塗膜而可得到層合體。例如基材爲透明基材時，可形成優異的防止反射膜。

防止反射膜之具體結構係通常以基材、高折射率膜及低折射率膜之順序而層合者。由硬化本發明之液狀樹脂組成物所得之硬化膜係因爲由 1 個步驟，而於基材上形成高折射率層及低折射率層，而可簡化製造步驟。

防止反射膜中之本發明之硬化膜厚度，例如爲 0.05μm 至 50μm，並不局限於此。

作爲透明基材之具體例，例如三乙醯基纖維素、聚對苯二甲酸乙二醇酯（Toray（股）製 Lumirror 等）、玻璃、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯基樹脂、烯丙酸樹脂、降冰片烯樹脂（JSR（股）製 Arton 等）、甲基甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物樹脂、及聚鏈烯烴樹脂（日本 Zeon（股）製 Zeonex 等）等之各種透明塑膠板及薄膜等。以三乙醯基纖維素、聚對苯二甲酸乙二醇酯（Toray（股）製 Lumirror 等）及降冰片烯樹脂（JSR（股）製 Arton 等）爲宜。

另外，基材與硬化膜之間，亦可介在其他層，例如可設有組合硬被覆層、中折射層（折射率爲 1.5 至 1.7）、及低折射層（1.3 至 1.5）與高折射率層（1.6 至 2.2）等層。

另外，亦可設有防止帶電層。此時，由硬化本發明之液狀樹脂組成物所得之硬化膜中，即使不添加 ATO 粒子等之導電性粒子，仍可得到具有防止帶電性之防止反射膜。於防止帶電層中，可舉例如添加 ATO 等之具有導電性之金屬氧化物粒子或有機或無機之導電性化合物之硬化性膜、蒸著或濺鍍上述金屬氧化物所得之金屬氧化物膜、及由導電性有機高分子所形成膜。作爲導電性有機高分子，可舉例如聚乙炔系導電性高分子、聚苯胺系導電性高分子、聚噻吩系導電性高分子、聚吡咯系導電性高分子及聚伸苯基乙烯系導電性高分子等，但以聚噻吩等之聚噻吩系導電性高分子爲宜。

此等層係可僅形成一層，另外，亦可形成二層以上之相異層。

作爲此等層之塗佈法，可使用已知之塗佈方法，尤其可適用浸漬法、塗佈法及印刷法等之各種方法。

另外，由塗佈所形成之液狀樹脂組成物之塗膜，係因爲硬化而形成具有優異光學特性及耐久性之硬化膜，以加熱而賦予熱履歷爲宜。當然於常溫下放置時，亦隨著時間經過而同時進行硬化反應，雖形成目的之硬化膜，但實際上，加熱硬化係可有效地縮短所需時間。另外，添加熱酸發生劑爲硬化催化劑時，可更促進硬化反應。作爲此硬化催化劑，並無特別的限制，可使用一般作爲尿素樹脂及三聚氰胺樹脂等用之硬化劑所使用之上述的各種酸類或其鹽類，尤其可適合地使用銨鹽。硬化反應用之加熱條件雖可適當地選擇，但加熱溫度係必須於塗佈對象基材之耐熱溫度以下。

由硬化本發明之液狀樹脂組成物所得之硬化膜，因爲由一個塗佈步驟，可形成高折射率層與低折射率層，可簡化硬化膜之製造步驟。

另外，依據集中化金屬氧化物粒子，可提昇硬化膜之耐擦傷性。

本發明之層合體係除了防止反射膜以外，可使用於例如透鏡及選擇性滲透膜過濾器等之光學用零件。

【實施方式】

(28)

實施例

以下係說明本發明之實施例，但本發明不局限於此等實施例。另外，以下說明中之[份]及[%]，除非例外，分別表示重量份與重量%。

製造例 1

二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液（S－1）

加入 350 重量份之二氧化矽被覆之氧化鈦微粉末、80 重量份之環氧乙烷－環氧丙烷共聚物（平均聚合度：約 20）、1000 重量份之異丙醇、及 1000 重量份之丁基溶纖劑，於玻璃珠下進行分散 10 小時，除去玻璃珠，而得 2430 重量份之二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液（S－1）。在此，將所得之二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液，於鋁盤上秤量，以 120℃之加熱鐵板上乾燥 1 小時，求出總固形物濃度，爲 17 重量%。另外，將此二氧化矽被覆 TiO_2 粒子分散液－1，於磁性坩堝秤量，於 80℃之加熱鐵板上預備乾燥 30 分鐘後，於 750℃之馬弗爐中，進行煅燒 1 小時，由所得之無機殘渣量及總固形物濃度，求出總固形物中之無機含量，爲 82 重量%。

製造例 2

調製以二氧化矽爲主要成份之粒子

將 30Kg 之固形物爲 20 重量%，pH 值爲 2.7，以 BET 法（Brunauer、Emmett、and Teller method）之比表

面積爲 226m^2/g，由甲基紅吸附法所求出之二氧化矽粒子上之矽烷醇濃度爲 4.1x 10^{-5} 莫耳/g，以原子吸光法所求出之溶劑中之金屬含量係 Na 爲 4.6ppm，Ca 爲 0.013ppm，K 爲 0.011ppm 之水分散膠體二氧化矽（日產化學工業（股）製，商品名：SnowtexO），放入桶中，於 50℃ 加熱，循環流量爲 50 公升/分鐘，壓力爲 1kg/cm^2，使用超濾膜模件（（股）Trytech）及氧化鋁製超濾膜（日本碍子（股）製，商品名：陶瓷 UF 元件，仕樣：4mmφ，19 孔，長度爲 1m，分離分子量＝15 萬，膜面積＝0.24m^2），進行濃縮。0.5 小時後，排出 10kg 之濾液，固形物成爲 30 重量%。濃縮開始前之平均滲透流速（超濾膜之每單位面積，單位小時之膜滲透重量）爲 90kg/m^2/小時，濃縮結束時爲 55kg/m^2/小時。動態光散射法所求出之數量平均粒子徑爲 11nm，濃縮前後無變化。

上述步驟結束後，將加入 14kg 之甲醇，以溫度爲 50℃，循環流量爲 50 公升/分鐘，壓力爲 1 kg/cm^2，使用上述之超濾膜模件及超濾膜，進行濃縮，排出 14kg 濾液的操作重覆 6 次，而調製 20kg 之固形物爲 30 重量%，以卡爾－費歇法所求出之水份量爲 1.5 重量%，以動態光散射法所求出之數量平均粒子徑爲 11nm 之甲醇分散膠體二氧化矽。6 次之平均滲透流速爲 60 kg/m^2/小時，所需時間爲 6 小時。所得甲醇分散膠體二氧化矽之以 BET 法之比表面積爲 237 m^2/g，由甲基紅吸附法所求出之二氧化矽粒子上之矽烷醇濃度爲 3.5x 10^{-5} 莫耳/g。

將實施例 2 所調製之液狀樹脂組成物，使用金屬棒塗佈機（wire bar coater, # 3），塗佈於單面易黏合之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜 A4100（東洋紡績（股）製，膜厚爲 188μm）之易黏合處理面或未處理面，於烤箱中，以 120℃ 乾燥 10 分鐘，而得 0.1μm 膜厚之硬化膜。

表 1

		實施例 1	實施例 2
組成	二氧化矽被覆氧化鈦粒子分散液(固形物)	24 (4.08)	0
	反應性二氧化矽粒子分散液(固形物)	0	4.3 (1.3)
	含氟重合體	2	5.6
	Saimel 303	1.2	1.7
	Catalyst 4050	0.68	0.63
	甲基乙基甲酮	32	208
	甲基異丁基酮	24	0
	丁醇	16	0
固形物		7.5%	4%

評估例

將實施例 3 至 4 所得之硬化膜以下述基準評估。結果如表 2 所示。

（1）層分離

由所得之層合體，作成厚度爲 70nm 之斷面切片，由穿透式電子顯微鏡（日本電子（股）製，JEM－2010F 型），以 3 萬倍倍率觀察，以下述基準評估。所得之結果如表 2 所示。

○：本發明之液狀樹脂組成物之硬化層係具有高密度金屬氧化物粒子層與實質上不存在金屬氧化物粒子層清楚地分離。

△：於層之厚度方向雖有金屬氧化物粒子之密度差，但相關的兩層不明顯。

x：金屬氧化物粒子係實質上均勻地分佈。

（2）濁度

對於所得層合體之濁度（曇度值），係使用曇度計測定，以下述基準評估。所得之結果如表 2 所示。

○：曇度值爲 1%以下。

△：曇度值爲 3%以下。

x：曇度值爲 5%以上。

（3）密合性

關於所得之硬化膜，依據 JIS K5400，進行方格試驗，以下述基準評估。所得之結果如表 2 所示。

○：100 個方格中，未觀察到剝離。

△：100 個方格中，觀察到 1 至 3 個方格剝離。

x：100 個方格中，觀察到 4 個方格以上剝離。

（4）防止反射性

將所得之防止反射性用層合體之防止反射性，由分光

2）均勻地褶動 5 次後，散布細斷之纖維素纖維，使之附著，接著以乾淨的不織布擦拭試樣表面。目視該硬化膜表面上所附著之細斷纖維的殘存量，以下述基準確認。

◎：細斷纖維幾乎完全拭去。

○：不能拭去而殘留於試樣表面之細斷纖維少。

x：大部份的細斷纖維不能拭去而殘留於試樣表面。

表 2

		實施例 3	實施例 4
液狀硬化性樹脂組成物		實施例 1	實施例 2
硬化膜評估	膜厚	0.2μm	0.1μm
	層分離	○	○
	濁度	○	○
	密著性	○	○
	防止反射性	○	△
	拭去塵埃性	◎	◎
	耐擦傷性	○	◎

產業上利用性

由硬化本發明之液狀樹脂組成物所得之硬化膜，係因爲由一個塗佈步驟，可形成低折射率層及高折射率層，所以可簡化具有二層結構硬化膜之製造步驟。因此，本發明之液狀樹脂組成物，尤其可有效地使用於防止反射膜及光纖纖殼材料等之光學材料，另外，利用高氟含量，亦可適

合地使用於對於要求耐候性基材之塗料用材料、耐候薄膜用材料、被覆用材料及其他。而且，因爲該硬化膜對於基材之密合性優異，耐擦傷性高，賦予良好的防止反射效果，所以作爲防止反射膜係極爲有效的，依據適當地使用於各種顯示裝置，可提昇其視認性。

70℃下，繼續攪拌反應 20 小時，壓力降至 1.7×10^5Pa 時，將高壓釜水冷，停止反應。達成室溫後，放出未反應單體而開放高壓釜，而得固形物濃度爲 26.4%之聚合物溶液。將所得之聚合物溶液投入甲醇，析出聚合物後，以甲醇洗淨，於 50℃下進行真空乾燥，而得 220g 之含氟聚合物。

關於所得之聚合物，確認由凝膠滲透層析法之聚苯乙烯換算數量平均分子量（Mn）爲 48000，由 DSC（示差掃描量熱儀）之玻璃轉移溫度（Tg）爲 26.8℃，及由 alizarin complexone 法之含氟量爲 50.3%。

以下係以實施例 1 至 2 表示本發明之液狀樹脂組成物之調製例。

實施例 1

調製液狀樹脂組成物 1

將 24g 之製造例 1 所得之二氧化矽被覆氧化鈦分散液（S－1）、2g 之製造例 5 所得之含氟聚合物、1.2g 之交聯性化合物之甲氧基化甲基三聚氰胺「Saimel303」（三井 Scitec 股份有限公司製）、及 0.68g 之硬化催化劑 Catalyst4050（三井 Scitec（股）製，芳香族磺酸化合物）。溶解於 32g 之溶劑甲基乙基甲酮、24g 之甲基異丙酮及 16g 之叔丁醇中，而得液狀樹脂組成物 1。將此液狀樹脂組成物中之總固形物濃度，與製造例 1 同樣地測定時爲 7.5 重量%。

實施例 2

調製液狀樹脂組成物 2

將 4.3g 之製造例 4 所得之反應性二氧化矽微粉末（S－2）、5.6g 之製造例 5 所得之含氟聚合物、1.7g 之交聯性化合物之甲氧基化甲基三聚氰胺「Saimel303」（三井 Scitec 股份有限公司製）、及 0.63g 之硬化催化劑 Catalyst4050（三井 Scitec（股）製，芳香族磺酸化合物）。溶解於 208g 之溶劑甲基乙基甲酮中，而得液狀樹脂組成物 2。將此液狀樹脂組成物中之總固形物濃度，與製造例 1 同樣地測定時爲 4 重量%。

實施例 1 至 2 之液狀樹脂組成物之組成及總固形物濃度如表 1 所示。

以下係以實施例 3 至 4 表示本發明之硬化膜之製造例。

實施例 3

將實施例 1 所調製之液狀樹脂組成物，使用金屬棒塗佈機（wire bar coater, # 3），塗佈於單面易黏合之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜 A4100（東洋紡績（股）製，膜厚爲 188μm）之易黏合處理面或未處理面，於烤箱中，以 120℃ 乾燥 10 分鐘，而得 0.2μm 膜厚之硬化膜。

實施例 3

伍、中文發明摘要

發明之名稱：液狀樹脂組成物、硬化膜及層合體

本發明係關於含有（A）含氟聚合物、（B）硬化性化合物、（C）數量平均粒子徑爲 100nm 以下之金屬氧化物粒子、及（D）溶劑之液狀樹脂組成物。硬化此組成物時，（C）金屬氧化物粒子集中化，膜厚方向之折射率變化 0.05 至 0.8，可製造實質上低折射率層與高折射率層之二層結構之硬化膜。

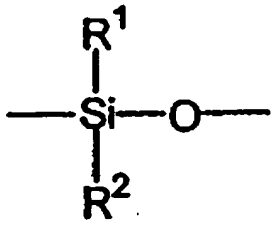
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

止反射膜的方法。例如提出於基板表面塗佈氟化烷基矽烷（例如參考特開昭 61－40845 號公報及特公平 6－98703 號公報）。另外，提出塗佈具有特定結構之氟系聚合物的方法（例如參考特開平 6－115023 號公報）。

此等由傳統的氟系材料之防止反射膜係於基材上所設有高折射率層，有必要形成由氟系材料所形成之低折射率層，形成此等層用之塗佈步驟，有必要分別設置。

另外，表層之低折射率層之耐擦傷性並不充份。

本發明係以上述狀況爲背景所實施者，其目的係提供可有效率地製造低折射率層與高折射率層之液狀樹脂組成物。另外，本發明之其他目的係提供對基材之密合性大，而且具有優異耐擦傷性及拭去塵埃性之硬化膜。

【發明內容】

發明之揭示

依據本發明，係提供下述之液狀樹脂組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及層合體。

1、以含有下述成份（A）、（B）、（C）及（D）爲特徵之液狀樹脂組成物。

（A）含氟聚合物

（B）硬化性化合物

（C）數量平均粒子徑爲 100nm 以下之金屬氧化物粒子

（D）溶劑

（B）硬化性化合物

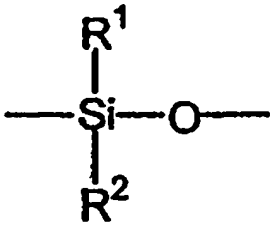
（C）數量平均粒子徑爲 100nm 以下之金屬氧化物粒子

（D）溶劑

以下係說明關於此等成份，

（A）含氟聚合物

含氟聚合物係分子內具有碳－氟鍵結之聚合物，含氟量爲 30 重量%以上。適合之含氟聚合物例，係只要分子內具有羥基之含氟聚合物即可適合於使用。作爲適合之含氟聚合物，可舉例如含有 10 莫耳%至 50 莫耳%之來自含有羥基單體之結構單位所形成之於主鏈中具有聚矽氧烷片段者。含氟聚合物係以含氟量爲 30 重量%以上爲宜，以聚苯乙烯換算之數量平均分子量爲 5000 以上。此含氟聚合物係於主鏈中具有以下述一般式（1）所表示之聚矽氧烷片段之鏈烯烴系聚合物，於含氟聚合物中之該聚矽氧烷片段之比率，通常爲 0.1 至 20 莫耳%。



(1)

式中之 R^1 及 R^2 係可爲相同或相異，表示氫原子、烷基、鹵化烷基或芳基。

另外，含氟聚合物係以含氟量爲 30 重量%以上爲

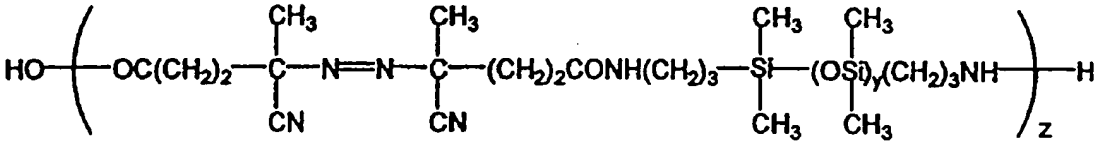
[S]

(7)

99.8.24

作為（b）成份之含羥基單體化合物係可舉例如（1）2－羥乙基乙烯醚、3－羥丙基乙烯醚、2－羥丙基乙烯醚、4－羥丁基乙烯醚、3－羥丁基乙烯醚、5－羥戊基乙烯醚、及 6－羥己基乙烯醚等之含羥基乙烯醚類；（2）2－羥乙基烯丙醚、4－羥丁基烯丙醚、及丙三醇單烯丙醚等之含羥基烯丙醚類；（3）烯丙醇；（4）羥乙基（甲基）丙烯酸酯；其他。此等化合物係可單獨或併用 2 種以上。以含羥基烷基乙烯醚類尤佳。

作為（c）成份之含偶氮基聚矽氧烷化合物，含有以－N＝N－所表示的容易熱分解之偶氮基，以及具有上述一般式（1）所表示之聚矽氧烷片段之化合物，例如可由特開平 6－93100 號公報所記載的方法而製造者。作為（c）成份之具體例，可舉例如下述一般式（2）所表示之化合物。



(2)

式中，y＝10 至 500，z＝1 至 50。

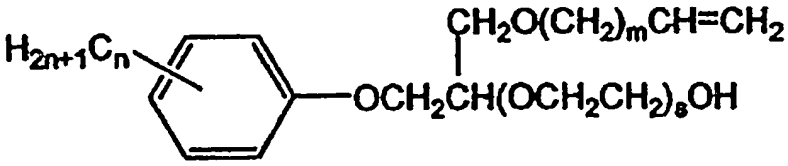
上述之（a）成份、（b）成份及（c）成份之適合組合係例如（1）氟化鏈烯烴/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位、（2）氟化鏈烯烴/全氟（烷基乙烯醚）/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基矽氧烷單位、（3）氟化鏈烯烴/全氟（烷氧基烷基乙烯醚）/含羥基烷基乙烯醚/聚二甲基

[S]

99年8月24日修正替換頁

自由基發生劑，雖具有作爲得到含氟聚合物用聚合反應中之聚合開始劑的作用，但亦可併用其他自由基開始劑。來自含氟聚合物中之（c）成份結構單位之比率，以一般式（1）所表示之聚矽氧烷片段之所成比率係以0.1至20莫耳%爲宜，以0.1至15莫耳%尤佳，以0.1至10莫耳%更好，以0.1至5莫耳%最好。一般式（1）所表示之聚矽氧烷片段之比率若超過20莫%時，所得之含氟聚合物成爲透明性不佳者，另外，作爲塗佈劑使用時，塗佈時容易發生反濺等。

上述（a）至（c）成份以外，另外，作爲（d）成份，係以使用反應性乳化劑爲單體成份爲宜。由使用此（d）成份，使用含氟聚合物爲塗佈劑時，可得到良好的塗佈性與塗平性。作爲此反應性乳化劑，尤其以使用非離子性反應性乳化劑爲宜。作爲非離子性反應性乳化劑之具體例，可舉例如以下述一般式（3）或一般式（4）所示之化合物。



(3)

式中，n、m及s係表示重覆單位，n＝1至20，m＝0至4，s＝3至50。

[S]

99年8月24日修正替換頁

物中所存在的羥基反應之胺基，例如含有合計爲 2 個以上之羥烷基胺基及烷氧基烷基胺基中任一種或兩種之化合物，具體上可舉例如三聚氰胺系化合物、尿素系化合物、苯并鳥糞胺系化合物、及甘脲系化合物等。

三聚氰胺系化合物係已知爲一般具有氮原子鍵結於三氮雜苯環之骨架之化合物，具體上雖可舉例如三聚氰胺、烷基化三聚氰胺、羥甲基三聚氰胺、及烷氧基化甲基三聚氰胺等，但以 1 分子中具有合計爲 2 個以上之羥甲基及烷氧基化甲基中任一種或兩種者爲宜。具體上，將三聚氰胺與甲醛於鹼性條件下反應所得之羥甲基化三聚氰胺、烷氧基化甲基三聚氰胺、或此等之衍生物爲宜，尤其對於液狀樹脂組成物，可得到良好保存安定性之要點，以及得到良好反應性之要點上，以烷氧基化甲基三聚氰胺尤佳。作爲硬化性化合物所使用之羥甲基化三聚氰胺及烷氧基化甲基三聚氰胺並無特別地限制，例如亦可使用以文獻「塑膠材料講座[8]尿素・三聚氰胺樹脂」（日刊工業新聞社）中記載之方法所得之各種樹脂狀物。

另外，作爲尿素系化合物，可舉例如尿素之外，聚羥甲基化尿素之衍生物之烷氧基化甲基尿素、具有糖醛酸內酯環之羥甲基化糖醛酸內酯及烷氧基化甲基糖醛酸內酯等。其次，關於尿素衍生物等之化合物，亦可使用上述文獻記載之各種樹脂狀物。

100 重量份之液狀樹脂組成物固形物中所含硬化性化合物之使用量係以 70 重量份以下爲宜，以 3 至 50 重量份

99年11月4日修正本

製造例 3

製造二氧化矽粒子溶膠

於 20kg 之製造例 2 所調製之甲醇分散膠體二氧化矽，加入 0.6kg 之三甲基甲氧基矽烷（Toray Dow Corning（股）製），以 60℃ 加熱攪拌 3 小時。以動態光散射法所求出之數量平均粒子徑爲 11nm，未發現與處理前之改變。所得甲醇分散膠體二氧化矽之以 BET 法之比面積爲 240m^2/g，由甲基紅吸附法所求出之二氧化矽粒子上之矽烷醇濃度爲 2.1x10^{-5} 莫耳/g。

上述步驟結束後，將加入 14kg 之甲基乙基甲酮（MEK），以溫度爲 50℃，循環流量爲 50 公升/分鐘，壓力爲 1 kg/cm^2，使用上述之超濾膜模件進行濃縮，排出 14kg 濾液的操作重覆 5 次，而調製 20kg 之固形物爲 30 重量%，以卡爾－費歇法所求出之水份量爲 0.3 重量%，以氣相層析法所求之甲醇量爲 3.2 重量%，以動態光散射法所求出之數量平均粒子徑爲 11nm 之 MEK 分散膠體二氧化矽。5 次之平均滲透流速爲 70 kg/m^2/小時，所需時間爲 4 小時。所得 MEK 分散膠體二氧化矽之以 BET 法之比表面積爲 230 m^2/g，由甲基紅吸附法所求出之二氧化矽粒子上之矽烷醇濃度爲 1.8x10^{-5} 莫耳/g。另外，以原子吸光法所求出之 MEK 分散疏水化膠體二氧化矽之溶劑中之金屬含量係 Na 爲 0.05ppm，Ca 及 K 爲 0.001ppm 之極微量。

95.12.24

製造例 4

製造反應性二氧化矽粒子溶膠（S－2）

將 3.7 份之 3－巯基丙基三甲氧基矽烷、93.2 份之製造例 3 所製造之二氧化矽粒子溶膠（二氧化矽粒子爲 28 份）及 0.25 份之離子交換水之混合液，於 60℃下，攪拌 3 小時後，添加 2.9 份之原甲酸甲酯，再以同一溫度加熱攪拌 1 小時而得反應性粒子（分散液（S－2））。將此分散液（S－2）於鋁盤秤量 2g 後，以 175℃之加熱鐵板上乾燥 1 小時，秤量求出固形物含量，爲 31 重量%。

製造例 5

製造含氟聚合物

將內容積爲 1.5L 之附有電磁攪拌機之不銹鋼製高壓釜，充份地以氮氣取代後，加入 500g 之醋酸乙酯、43.2g 之全氟（丙基乙烯醚）、41.2g 之乙基乙烯醚、21.5g 之羥乙基乙烯醚、40.5g 之非離子性反應性乳化劑之「Adeka reasoap NE-30」（旭電化工業股份有限公司製）、6.0g 之含偶氮基聚二甲基矽氧烷「VPS－1001」（和光純藥工業股份有限公司）及 1.25g 之過氧化月桂醯，以乾冰－甲醇冷卻至－50℃後，再次以氮氣除去系統內的氧氣。

其次，加入 97.4g 之六氟丙烯，開始昇溫。當高壓釜內之溫度達成 60℃時之壓力顯示爲 5.3×10^5Pa。之後，於

反射率測定裝置（組合大型試樣室積分球附屬裝置 150－09090 之自動記錄分光光度計 U－3410，日立製作所（股）製），以波長爲 340 至 700nm 之範圍測定反射率而評估。具體上，以鋁蒸著膜之反射率爲基準（100%），測定對於各波長之防止反射性用層合體（防止反射膜）之反射率，由其中波長爲 550nm 時之光反射率，以下述基準評估防止反射性。

○：反射率爲 0.5% 以下。

△：反射率爲 1% 以下。

×：反射率爲 2% 以下。

（5）耐擦傷性試驗（鋼絲棉耐性試驗）

硬化膜之鋼絲棉耐性試驗係以如下述之方法實施。亦即，安裝鋼絲棉（bonstarNo.0000，日本鋼絲棉（股）製）於學振型摩擦堅牢度（AB－301，Tester 產業（股）製），以負重 200g 之條件下，重覆 10 次摩擦硬化膜表面，目視該硬化膜表面上有無傷痕發生，以下述基準確認。

◎：認爲幾乎完全無硬化膜之剝離或傷痕發生。

○：認爲硬化膜有微細傷痕。

×：認爲部份硬化膜發生剝離，或硬化膜表面發生條狀傷痕。

（6）拭去塵埃性

於溫度爲 23℃，相對濕度爲 30% 環境下，將硬化膜整體表面上，以不織布（旭化成工業社製 BEMCOT S－

拾、申請專利範圍

第 93113719 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本 99年8月24日修正替換頁

民國 99 年 8 月 24 日修正

1. 一種液狀樹脂組成物，其特徵係含有下述成分（A）、（B）、（C）及（D），

（A）含氟量爲 30 重量%～60 重量%，以膠體滲透層析法所得之聚苯乙烯換算的數平均分子量爲 5000～500000，具羥基單體由来之構造單元的含有量爲 10 莫耳%～50 莫耳%，主鏈中含有聚矽氧烷片段 0.2 莫耳%～20 莫耳%之含氟聚合物

（B）選自三聚氰胺系化合物、尿素系化合物、苯并鳥糞胺系化合物及甘脲系化合物群之硬化性化合物

（C）選自以動態光散射所求得數平均粒徑爲 100nm 以下之二氧化矽被覆氧化鈦粒子、氧化鋁被覆氧化鈦粒子、氧化鋯被覆氧化鈦粒子、氧化鋯粒子、含銻氧化錫粒子、含氧化錫銦粒子、氧化鋁粒子、氧化鈰粒子、氧化鋅粒子、氧化錫粒子、含銻氧化鋅粒子及含銦氧化鋅粒子之一種或二種以上的粒子

（D－1）酮類之溶劑

（D－2）不析出前述（A）含氟聚合物範圍的量之選自水、醇類及醚類之不溶解前述（A）含氟聚合物之貧溶劑。

2. 一種液狀樹脂組成物，其特徵係含有下述成分

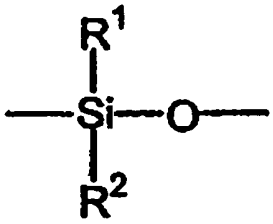
（A）、（B）、（C）及（D），

（A）至少爲下述成分（a）、（b）及（C）之共聚物，且含有下述成分（a）由来之構造單元 20～70 莫耳%、下述成分（b）由来之構造單元 10～50 莫耳%、及下述成分（c）由来之構造單元以下述一般式（1）所表示之聚矽氧烷片段成爲 0.1～20 莫耳%之比例的方式含有之聚苯乙烯換算之數平均分子量爲 5000～500000 之含氟聚合物

（a）選自氟鏈烯烴類、全氟（烷基乙烯基醚）類、全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）類、全氟（烷基乙烯基醚）類及全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）類之一個以上的含氟鏈烯烴化合物

（b）選自含羥基乙烯基醚類、含羥基烯丙基醚類、烯丙基醇及羥基乙基（甲基）丙烯酸酯的一個以上的可與（a）成分共聚合之含羥基單體化合物

（c）含有以－N＝N－所表示的容易熱解裂之偶氮基，且具有以下述一般式（1）所表示之聚矽氧烷片段之含偶氮基之聚矽氧烷化合物



(1)

（B）選自三聚氰胺系化合物、尿素系化合物、苯并鳥糞胺系化合物及甘脲系化合物之群的硬化性化合物

（C）以動態光散射求得之數平均粒徑爲 100nm 以下的二氧化矽爲主成分之金屬氧化物粒子

（D）酮類之溶劑。

3. 一種硬化膜，其特徵爲，硬化如申請專利範圍第1項至第2項中任一項之液狀樹脂組成物而得之。

4. 如申請專利範圍第3項之硬化膜，其係由折射率1.3至1.5的低折射率部份、與折射率1.6至2.2的高折射率部份所成。

5. 如申請專利範圍第3項之硬化膜，其中該硬化膜係由（C）成份高密度存在之層，與（C）成份實質上不存在或低密度存在之層所形成。

6. 一種硬化膜之製造方法，其特徵爲，具有將申請專利範圍第1項至第2項中任一項之液狀樹脂組成物經由加熱，或照射放射線而硬化之步驟。

7. 一種層合體，其特徵爲，基材上具有至少一層以上之如申請專利範圍第3項之硬化膜所形成之層。

8. 如申請專利範圍第7項之層合體，其中該硬化膜所形成層與該基材之間，具有其他層。

9. 如申請專利範圍第8項之層合體，其中該其他層係含有1層或2層以上選自硬被覆層、折射率爲1.5至1.7之層、及折射率爲1.3至1.5之層、以及折射率爲1.6至2.2之層之組合所成群而成。

10. 如申請專利範圍第7項之層合體，其中該基材層係由三乙醯基纖維素、聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸/苯乙烯共聚樹脂、聚鏈烯烴樹脂、降冰片烯系樹脂、或玻璃所形成。

11. 如申請專利範圍第 7 項之層合體，其爲光學用零件。

12. 如申請專利範圍第 7 項之層合體，其爲防止反射膜用。