(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3960307号

(P3960307)

(45)発行日　平成19年8月15日(2007.8.15)　(24)登録日　平成19年5月25日(2007.5.25)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 101/06	(2006.01)	C08L 101/06		
C08K 3/22	(2006.01)	C08K 3/22		
C08K 5/16	(2006.01)	C08K 5/16		
B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/30	D	
G02B 1/11	(2006.01)	G02B 1/10	A	

請求項の数 13　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2003-424975 (P2003-424975)
(22)出願日　平成15年12月22日 (2003.12.22)
(65)公開番号　特開2004-359930 (P2004-359930A)
(43)公開日　平成16年12月24日 (2004.12.24)
審査請求日　平成17年12月19日 (2005.12.19)
(31)優先権主張番号　特願2003-136848 (P2003-136848)
(32)優先日　平成15年5月15日 (2003.5.15)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(72)発明者　田辺　隆喜
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　江利山　祐一
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　山村　哲也
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液状樹脂組成物、硬化膜及び積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を含有することを特徴とする液状樹脂組成物。

（Ａ）分子内に水酸基を有する含フッ素重合体

（Ｂ）メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物及びグリコールウリル系化合物からなる群から選択される硬化性化合物

（Ｃ）数平均粒子径が１００ｎｍ以下である金属酸化物粒子

（Ｄ）溶剤

【請求項２】

前記分子内に水酸基を有する含フッ素重合体が、水酸基を含有する単量体由来の構造単位を１０モル％～５０モル％含有してなる、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有することを特徴とする請求項１に記載の液状樹脂組成物。

【請求項３】

前記金属酸化物粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化スズ、アンチモン含有酸化亜鉛及びインジウム含有酸化亜鉛から選択される一又は二以上の金属酸化物を主成分とする粒子であることを特徴とする請求項１又は２に記載の液状樹脂組成物。

【請求項４】
前記金属酸化物粒子が、多層構造を有する金属酸化物粒子であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一に記載の液状樹脂組成物。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一に記載の液状樹脂組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化膜。
【請求項６】
前記硬化膜が、前記（Ｃ）成分が高密度に存在する層と、前記（Ｃ）成分が実質的に存在しない又は低密度に存在する層からなる二層構造であることを特徴とする請求項５に記載の硬化膜。
【請求項７】
請求項１～４のいずれか一に記載の液状樹脂組成物を加熱することにより、又は放射線を照射することにより硬化させる工程を有することを特徴とする硬化膜の製造方法。
【請求項８】
請求項５又は６に記載の硬化膜からなる層を、基材上に少なくとも一層以上有することを特徴とする積層体。
【請求項９】
前記硬化膜からなる層と前記基材との間に、他の層を有することを特徴とする請求項８に記載の積層体。
【請求項１０】
前記他の層が、ハードコート層、屈折率１．５～１．７の層、及び屈折率１．３～１．５の層と屈折率１．６～２．２の層の組合せからなる群から選択される一又は二以上の層を含んでなることを特徴とする請求項９に記載の積層体。
【請求項１１】
前記基材層が、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アクリル／スチレン共重合樹脂、ポリオレフィン樹脂、ノルボルネン系樹脂樹脂、又はガラスからなることを特徴とする請求項８～１０のいずれか一に記載の積層体。
【請求項１２】
光学用部品であることを特徴とする請求項８～１１のいずれか一に記載の積層体。
【請求項１３】
反射防止膜用であることを特徴とする請求項８～１１のいずれか一に記載の積層体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液状樹脂組成物、硬化膜及び積層体に関し、特に、低屈折率層と高屈折率層を有する硬化膜を一度の塗布工程によって形成することができる液状樹脂組成物、硬化膜及び積層体に関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、マルチメディアの発達に伴い、各種の表示装置（ディスプレイ装置）において種々の発展が見られている。そして、各種の表示装置のうち、特に、携帯用を中心に屋外で使用されるものでは、その視認性の向上がますます重要となってきており、大型表示装置においても、より見易くすることが需要者に要求されており、この事項がそのまま技術課題となっている。
【０００３】
従来、表示装置の視認性を向上させるための一手段として、低屈折率材料から構成される反射防止膜を、表示装置の基板に被覆することが行われており、反射防止膜を形成する方法としては、例えば、フッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている

。然るに、近年では、液晶表示装置を中心として、低いコストで、しかも大型の表示装置に対しても、反射防止膜を形成することのできる技術が求められている。しかしながら、蒸着法による場合には、大面積の基板に対して、高い効率で均一な反射防止膜を形成することが困難であり、しかも真空装置を必要とするために、コストを低くすることが困難である。

【０００４】

このような事情から、屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が検討されている。例えば、基板の表面にフッ素化アルキルシランを塗布することが提案されている（例えば、特許文献１及び特許文献２参照）。また、特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されている（例えば、特許文献３参照）。

【０００５】

【特許文献１】特開昭６１－４０８４５号公報

【特許文献２】特公平６－９８７０３号公報

【特許文献３】特開平６－１１５０２３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

これら従来のフッ素系材料による反射防止膜は、基材上に設けられた高屈折率層に、フッ素系材料からなる低屈折率層を形成する必要があり、これらの層を形成するための塗布工程を別々に設ける必要があった。

また、表層である低屈折率層の耐擦傷性が十分ではなかった。

本発明は、以上のような状況を背景としてなされたものであって、その目的は、低屈折率層と高屈折率層を効率的に製造できる液状樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、透明性が高く、基材に対する密着性が大きく、しかも優れた耐擦傷性及び埃拭き取り性を有する硬化膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の液状樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、（Ｂ）（Ｃ）及び（Ｄ）を含有することを特徴とする。

（Ａ）分子内に水酸基を有する含フッ素重合体

（Ｂ）メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物及びグリコールウリル系化合物からなる群から選択される硬化性化合物

（Ｃ）数平均粒子径が１００ｎｍ以下である金属酸化物粒子

（Ｄ）溶剤

【０００８】

本発明の硬化膜は、上記の液状樹脂組成物を硬化させて得られることを特徴とする。

【０００９】

本発明の硬化膜の製造方法は、上記の液状樹脂組成物を加熱することにより、又は放射線を照射することにより硬化させる工程を有することを特徴とする。

【００１０】

本発明の積層体は、上記の硬化膜からなる層と、基材とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の液状樹脂組成物を硬化させることによって得られる硬化膜は、一の塗布工程により、低屈折率層及び高屈折率層を形成することができるため、二層構造を有する硬化膜の製造工程を簡略化できる。従って、本発明の液状樹脂組成物は、特に、反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学材料の形成に有利に用いることができ、また、フッ素含量が高いことを利用して、耐候性が要求される基材に対する塗料用材料、耐候フィルム用材料、コ

ーティング用材料、その他として好適に使用することができる。しかも、当該硬化膜は、基材に対する密着性に優れ、耐擦傷性が高く、良好な反射防止効果を付与することから、反射防止膜として極めて有用であり、各種の表示装置に適用することにより、その視認性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

１．液状樹脂組成物

本発明の液状樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を含有する。

（Ａ）含フッ素重合体

（Ｂ）硬化性化合物

（Ｃ）数平均粒子径が１００ｎｍ以下である金属酸化物粒子

（Ｄ）溶剤

これらの成分について以下説明する。

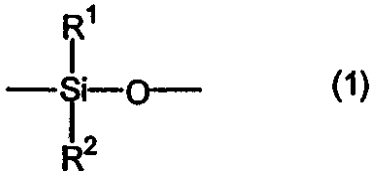
【００１３】

（Ａ）含フッ素重合体

含フッ素重合体は、分子内に炭素－フッ素結合を有する重合体であり、フッ素含量は３０重量％以上である。好ましい含フッ素重合体の例としては、分子内に水酸基を有する含フッ素重合体であれば、好適に使用することができる。好ましい含フッ素重合体の例としては、水酸基を含有する単量体由来の構造単位を１０モル％～５０モル％含有してなる、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有するものが挙げられる。含フッ素重合体は、好ましくは、フッ素含量が３０重量％以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が５０００以上である。この含フッ素重合体は、下記一般式（１）で表されるポリシロキサンセグメントを主鎖に有するオレフィン系重合体であり、含フッ素重合体における当該ポリシロキサンセグメントの割合は、通常０．１～２０モル％とされる。

【００１４】

【化１】



(1)

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

【００１５】

また、含フッ素重合体は、好ましくはフッ素含量が３０重量％以上、より好ましくは４０～６０重量％のものであり、さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算による数平均分子量が、好ましくは５０００以上、より好ましくは１００００～５０００００のものである。ここに、フッ素含量は、アリザリンコンプレクソン法により測定された値、数平均分子量は、展開溶剤としてテトラヒドロフランを用いたときの値である。

【００１６】

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

【００１７】

（ａ）成分であるフッ素含有オレフィン化合物としては、少なくとも１個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも１個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その

具体例としては、例えば、（１）テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、３，３，３－トリフロロプロピレン等のフロロオレフィン類；（２）パーフロロ（アルキルビニルエーテル）類もしくはパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；（３）パーフロロ（メチルビニルエーテル）、パーフロロ（エチルビニルエーテル）、パーフロロ（プロピルビニルエーテル）、パーフロロ（ブチルビニルエーテル）、パーフロロ（イソブチルビニルエーテル）等のパーフロロ（アルキルビニルエーテル）類；（４）パーフロロ（プロポキシプロピルビニルエーテル）等のパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、又は２種以上を併用することができる。以上のうち、特にヘキサフロロプロピレン、パーフロロ（アルキルビニルエーテル）又はパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）が好ましく、さらにはこれらを組み合わせて使用することが好ましい。

【００１８】

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

【００１９】

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

【００２０】

【化２】



(2)

式中、ｙ＝１０～５００、ｚ＝１～５０である。

【００２１】

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

【００２２】

この含フッ素重合体において、（ａ）成分に由来する構造単位は、好ましくは２０～７０モル％、さらに好ましくは２５～６５モル％、特に好ましくは３０～６０モル％である

。（ａ）成分に由来する構造単位の割合が２０モル％未満では、得られる含フッ素重合体中のフッ素含量が過少となりやすく、得られる液状樹脂組成物の硬化物は、屈折率が十分に低いものとなりにくい。一方、（ａ）成分に由来する構造単位の割合が７０モル％を超えると、得られる含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる液状樹脂組成物は、透明性及び基材への密着性が小さいものとなる。

【００２３】

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

【００２４】

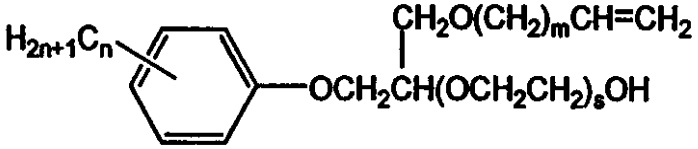
（ｃ）成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、それ自体が熱ラジカル発生剤であり、含フッ素重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。含フッ素重合体における（ｃ）成分に由来する構造単位の割合は、一般式（１）で表されるポリシロキサンセグメントが、好ましくは０．１～２０モル％、さらに好ましくは０．１～１５モル％、特に好ましくは０．１～１０モル％、特に好ましくは０．１～５モル％となる割合である。一般式（１）で表されるポリシロキサンセグメントの割合が２０モル％を超える場合には、得られる含フッ素重合体は、透明性に劣ったものとなり、また塗布剤として用いる場合には、塗布時にハジキ等が発生し易くなる。

【００２５】

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

【００２６】

【化３】

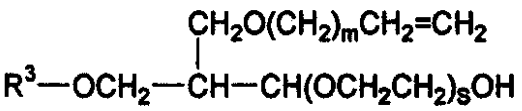


(3)

式中、ｎ、ｍ及びｓは、繰り返し単位を示し、ｎ＝１～２０、ｍ＝０～４、ｓ＝３～５０である。

【００２７】

【化４】



(4)

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

【００２８】

含フッ素重合体において、（ｄ）成分由来の構成単位の割合は、好ましくは０～１０モル％であり、さらに好ましくは０．１～５モル％、特に好ましくは０．１～１モル％であ

る。この割合が１０モル％を超えると、得られる液状樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

【００２９】

（ｅ）成分の、（ａ）成分と共重合可能な（ｂ）成分以外の単量体化合物としては、（１）メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、ｎ－ペンチルビニルエーテル、ｎ－ヘキシルビニルエーテル、ｎ－オクチルビニルエーテル、ｎ－ドデシルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；（２）酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；（３）メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－（ｎ－プロポキシ）エチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；（４）（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体化合物等であって、水酸基を含有しないものを挙げることができる。好ましくは、アルキルビニルエーテルである。

【００３０】

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

【００３１】

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

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

【００３２】

（ｃ）成分と併用することができるラジカル重合開始剤としては、例えば、（１）アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；（２）メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；（３）過酸化水素、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；（４）ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；（５）ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類；（６）アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物類；（７）過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩類；その他を挙げることができる。

【００３３】

上記のラジカル重合開始剤以外の具体例としては、例えば、パーフロロエチルアイオダ

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

【００３４】

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

【００３５】

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

【００３６】

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

【００３７】

（Ｂ）硬化性化合物

液状樹脂組成物において、硬化性化合物は含フッ素重合体と単に混合して含めてもよいし、含フッ素重合体と硬化性化合物との全部を反応させた反応生成物もしくはそれらの一部のみを反応させた状態のものを含めてもよい。

【００３８】

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

【００３９】

硬化性化合物として用いられるアミノ化合物は、含フッ素重合体中に存在する水酸基と反応可能なアミノ基、例えば、ヒドロキシアルキルアミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方又は両方を合計で２個以上含有する化合物であり、具体的には、例え

ば、メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。

【００４０】

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

【００４１】

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

【００４２】

液状樹脂組成物の固形分１００重量部中に含まれる硬化性化合物の使用量は、好ましくは７０重量部以下であり、さらに好ましくは３～５０重量部、特に好ましくは５～３０重量部である。硬化性化合物の使用量が過少であると、得られる液状樹脂組成物により形成される薄膜の耐久性が不十分となる場合があり、７０重量部を超えると、含フッ素重合体との反応においてゲル化を回避することが困難であり、硬化物が脆いものとなる場合がある。

【００４３】

含フッ素重合体と硬化性化合物との反応は、例えば、含フッ素重合体を溶解させた有機溶剤の溶液に硬化性化合物を添加し、適宜の時間加熱、攪拌等により反応系を均一化させながら行えばよい。この反応のための加熱温度は、好ましくは３０～１５０℃の範囲であり、さらに好ましくは５０～１２０℃の範囲である。この加熱温度が３０℃未満では、反応の進行が極めて遅く、１５０℃を超えると、目的とする反応の他に、硬化性化合物中のメチロール基やアルコキシ化メチル基同士の反応による橋掛け反応が生じてゲルが生成するので、好ましくない。反応の進行は、メチロール基又はアルコキシ化メチル基を赤外分光分析等により定量する方法、あるいは溶解している重合体を再沈殿法によって回収して、その増加量を測定することにより、定量的な確認を行うことができる。

【００４４】

また、含フッ素重合体と硬化性化合物との反応には、有機溶剤、例えば、含フッ素重合体の製造において用いられる有機溶剤と同じもの用いることが好ましい。本発明においては、このようにして得られる、含フッ素重合体と硬化性化合物による反応溶液を、そのまま液状樹脂組成物の溶液として用いることもできるし、必要に応じて各種の添加剤を配合した上で使用することもできる。

【００４５】

（Ｃ）数平均粒子径が１００ｎｍ以下である金属酸化物粒子

金属酸化物粒子として、好ましくは、酸化チタン、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化スズ、アンチモン含有酸化亜鉛及びインジウム含有酸化亜鉛選択される一又は二以上の金属酸化物を主成分とする粒子が使用できる。ここで、金属酸化物粒子を当該金属酸化物以外の前記一又は二以上の金属酸化物で被覆した多層構造を有する金属酸化物粒子を用いることもできる。多層構造を有する

金属酸化物粒子の具体例としては、シリカ被覆酸化チタン粒子、アルミナ被覆酸化チタン粒子、ジルコニア被覆酸化チタン粒子等を挙げることができる。このような金属酸化物粒子の中で、シリカを主成分とする粒子、酸化チタンを主成分とする粒子又はシリカ被覆酸化チタン粒子が特に好ましい。

多層構造を有する金属酸化物粒子を用いることにより、酸化チタンの光触媒活性を抑制することができ、硬化物の分解を抑止することができる。その結果、高屈折率で、耐光性に優れた硬化膜を得ることができる。

また、アンチモン含有酸化スズ粒子（ＡＴＯ）等を用いることにより、硬化膜に帯電防止性を付与できる。この場合、後述するように、ＡＴＯ粒子が偏在化するため、より少量の粒子添加量で有効な帯電防止性と良好な透明性を両立できる。

【００４６】

シリカを主成分とする粒子としては、公知のものを使用することができ、また、その形状も、球状であれば通常のコロイダルシリカに限らず中空粒子、多孔質粒子、コア・シェル型粒子等であっても構わない。また、球状に限らず、不定形の粒子であっても良い。動的光散乱法で求めた数平均粒子径が１～１００ｎｍ、固形分が１０～４０重量％、ｐＨが２．０～６．５のコロイダルシリカが好ましい。

【００４７】

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

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

【００４８】

また、コロイダルシリカ表面に化学修飾等の表面処理を行ったものを使用することができ、例えば分子中に１以上のアルキル基を有する加水分解性ケイ素化合物又はその加水分解物を含有するもの等を反応させることができる。このような加水分解性ケイ素化合物としては、トリメチルメトキシシラン、トリブチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、１，１，１－トリメトキシ－２，２，２－トリメチル－ジシラン、ヘキサメチル－１，３－ジシロキサン、１，１，１－トリメトキシ－３，３，３－トリメチル－１，３－ジシロキサン、α－トリメチルシリル－ω－ジメチルメトキシシリル－ポリジメチルシロキサン、α－トリメチルシリル－ω－トリメトキシシリル－ポリジメチルシロキサンヘキサメチル－１，３－ジシラザン等を挙げることができる。また、分子中に１以上の反応性基を有する加水分解性ケイ素化合物を使用することもできる。分子中に１以上の反応性基を有する加水分解性ケイ素化合物は、例えば反応性基としてNH_2基を有するものとして、尿素プロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等、ＯＨ基を有するものとして、ビス（２－ヒドロキシエチル）－３－アミノトリプロピルメトキシシラン等、イソシアネート基を有するものとして３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等、チオシアネート基を有するものとして３－チオシアネートプロピルトリメトキシシラン等、エポキシ基を有するものとして（３－グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等、チオール基を有するものとして、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げること

ができる。好ましい化合物として、３－メルカプトプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

【００４９】

液状樹脂組成物の固形分１００重量部中に含まれる金属酸化物粒子の使用割合は、好ましくは１０～１００重量部であり、さらに好ましくは１０～８０重量部である。

【００５０】

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

数平均粒子径は、１０～８０ｎｍがより好ましく、２０～５０ｎｍがさらに好ましい。

尚、「数平均粒子径」は金属酸化物粒子が凝集しているときは、一次粒子径であり、金属酸化物粒子が球形でないときは（例えば、針状ＡＴＯ等）、長径（縦長）と短径（横長）の平均である。

【００５１】

（Ｄ）溶剤

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

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

【００５２】

（Ｅ）添加剤

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

【００５３】

(1) 水酸基を有するポリマー

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

【００５４】

(2) 顔料又は染料等の着色剤

本発明の液状樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、例えば、（１）アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；（２）亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；（３）ブリリアントカーミン６Ｂ、パーマネントレッド６Ｂ、パーマネントレッドＲ、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料

；（４）マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；（５）ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料；（６）ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料；その他を挙げることができる。

【００５５】

(3) 老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤

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

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

【００５６】

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

【００５７】

(4) 熱酸発生剤

本発明の液状樹脂組成物に配合することができる熱酸発生剤は、当該液状樹脂組成物の塗膜等を加熱して硬化させる場合に、その加熱条件を、より穏和なものに改善することができる物質である。この熱酸発生剤の具体例としては、例えば、各種脂肪族スルホン酸とその塩、クエン酸、酢酸、マレイン酸等の各種脂肪族カルボン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。液状樹脂組成物の固形分１００重量部中に含まれるこの熱酸発生剤の使用割合は、好ましくは０～１０重量部、さらに好ましくは０．１～５重量部である。この割合が過大となると、液状樹脂組成物の保存安定性が劣るものとなるので好ましくない。

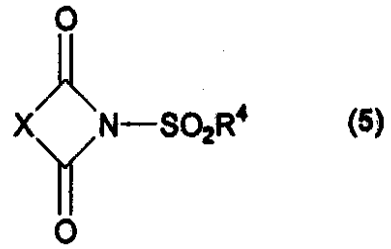
【００５８】

(5) 感光性酸発生剤

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

【００５９】

【化５】

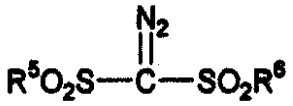


(5)

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

【００６０】

【化６】



(6)

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

【００６１】

感光性酸発生剤は、単独で、又は２種以上を併用することができ、さらに前記熱酸発生剤と併用することもできる。液状樹脂組成物の固形分１００重量部中の感光性酸発生剤の使用割合は、好ましくは０～２０重量部、さらに好ましくは０．１～１０重量部である。この割合が過大であると、硬化膜の強度が劣ったものとなり、透明性も低下するために好ましくない。

【００６２】

(6)　界面活性剤

本発明の液状樹脂組成物には、当該液状樹脂組成物の塗布性を改善する目的で界面活性剤を配合することができる。この界面活性剤としては、公知のものを使用することができ、具体的には、例えば、各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に、硬化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、カチオン系界面活性剤を用いることが好ましい。さらには、第４級アンモニウム塩であることが好ましく、その中でも第４級ポリエーテルアンモニウム塩を用いると、埃拭き取り性がさらに改善される点で特に好ましい。第４級ポリエーテルアンモニウム塩であるカチオン系界面活性剤としては、旭電化工業社製アデカコールＣＣ－１５、ＣＣ－３６、ＣＣ－４２等が挙げられる。界面活性剤の使用割合は、液状樹脂組成物１００重量部に対して、好ましくは５重量部以下である。

【００６３】

(7)　重合禁止剤

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

【００６４】

２．硬化膜

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

【００６５】

また、液状樹脂組成物を硬化する手段も特に制限されないが、例えば、加熱することが好ましい。この場合、３０～２００℃で、１～１８０分間加熱するのが好ましい。このように加熱することにより、基材や形成される硬化膜を損傷することなく、より効率的に反射防止性に優れた硬化膜を得ることができる。好ましくは、５０～１８０℃で、２～１２０分間、より好ましくは、８０～１５０℃で、５～６０分間加熱する。

また、放射線を照射することによっても硬化することができる。この場合、例えば、紫外線照射装置（メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等）を用いて、０．００１～１０Ｊ／ｃｍ^{2}の光照射条件のもとで行なうことができるが、照射条件はこれに限定されない。０．０１～５Ｊ／ｃｍ^{2}がより好ましく、０．１～３Ｊ／ｃｍ^{2}がさらに好ましい。

尚、硬化膜の硬化程度は、例えば、硬化性化合物としてメラミン化合物を用いた場合は、メラミン化合物のメチロール基又はアルコキシ化メチル基の量を赤外分光分析したり、又は、ゲル化率を、ソックスレー抽出器を用いて測定することにより、定量的に確認することができる。

【００６６】

液状樹脂組成物を塗布後、組成物中の溶媒が蒸発して乾燥する過程において、金属酸化物粒子（Ｃ）が塗布下地側（隣接層との境界付近）又はその反対側に偏在化する。そのため、硬化膜の一方の側付近では、金属酸化物粒子が高密度で存在し、硬化膜の他方の面付近では、金属酸化物粒子が実質的に存在しないか、より低密度に存在するため、低屈折率の樹脂層が形成される。従って、一の液状樹脂組成物を硬化させることにより、実質的に二層構造を有する硬化膜が得られる。

本発明の硬化膜は、実質的に上記（Ａ）、（Ｂ）成分のみからなる層である低屈折率層と、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分からなる層である高屈折率層を有するようにできる。

【００６７】

得られる硬化膜は、その膜厚方向に、屈折率が０．０５～０．８変化することが好ましく、０．１～０．６変化することがより好ましい。更に、上記屈折率変化が前記実質的な二層構造の境界付近で主要な変化を有することが好ましい。

屈折率の変化の程度は、金属酸化物粒子の含有量、種類、含フッ素重合体の含有量、組成、及び硬化性化合物の含有量、種類等により調整できる。

また、硬化膜における低屈折率部分における屈折率は、例えば、１．３～１．５であり、高屈折率部分における屈折率は、１．６～２．２である。

【００６８】

３．積層体

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

反射防止膜の具体的構造は、通常、基材、高屈折率膜、及び低屈折率膜をこの順に積層したものである。本発明の液状樹脂組成物を硬化することによって得られる硬化膜は、一の工程によって、基材の上に、高屈折率層及び低屈折率層を形成できるため、製造工程の簡略化ができる。

【００６９】

反射防止膜における本発明の硬化膜の膜厚は、例えば、０．０５μｍ～５０μｍであるが、これに限定されない。

【００７０】

透明基材の具体例としては、例えば、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタ

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

【００７１】

尚、基材と硬化膜の間には、他の層を介在させてもよく、例えば、ハードコート層、中屈折率層（屈折率１．５～１．７）、及び低屈折率層（１．３～１．５）と高屈折率層（１．６～２．２）の組み合わせ等の層を設けることができる。

また、帯電防止層を設けることもできる。この場合、本発明の液状樹脂組成物を硬化することによって得られる硬化膜中にＡＴＯ粒子等の導電性粒子を添加しなくても、帯電防止性を有する反射防止膜を得ることができる。帯電防止層には、ATO等の導電性を有する金属酸化物粒子、あるいは有機、又は無機の導電性化合物を添加した硬化性膜、前記金属酸化物を蒸着あるいはスパッタリングすることで得られる金属酸化物膜、導電性有機高分子からなる膜を挙げることができる。導電性有機高分子としては、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリアニリン系導電性高分子、ポリチオフェン系導電性高分子、ポリピロール系導電性高分子、ポリフェニレンビニレン系導電性高分子等を例示することができるが、ポリチオフェン等のポリチオフェン系導電性高分子が好ましい。

これらの層は一層のみ形成してもよく、また、異なる層を二層以上形成してもよい。

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

【００７２】

また、塗布により形成される液状樹脂組成物の塗膜は、硬化させて優れた光学特性と耐久性を有する硬化膜を形成させるために、特に、加熱による熱履歴を与えることが好ましい。もちろん、常温で放置した場合にも、時間の経過と共に硬化反応が進み、目的とする硬化膜が形成されるが、実際上は、加熱して硬化させることが、所要時間を短縮する上で効果的である。また、熱酸発生剤を硬化触媒として添加しておくことにより、さらに硬化反応を促進させることができる。この硬化触媒としては特に制限は無く、一般のウレア樹脂、メラミン樹脂等のための硬化剤として使用されている前述の各種酸類やその塩類を利用することができ、特に、アンモニウム塩を好ましく用いることができる。硬化反応のための加熱条件は適宜選択することができるが、加熱温度は、塗布の対象である基材の耐熱限界温度以下であることが必要である。

【００７３】

本発明の液状樹脂組成物を硬化することによって得られる硬化膜は、一の塗布工程によって、高屈折率層と低屈折率層を形成することができるため、硬化膜の製造工程が簡略化できる。

また、金属酸化物粒子を偏在化させることによって、硬化膜の耐擦傷性を向上することができる。

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

【実施例】

【００７４】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらの実施例に制約されるものではない。また、以下の説明において「部」及び「％」は、特にことわらない限り、それぞれ重量部及び重量％を示す。

【００７５】

製造例１

シリカ被覆TiO_2粒子分散液（Ｓ－１）

シリカ被覆された酸化チタン微粉末３５０重量部、エチレンオキサイド－プロピレンオ

キサイド共重合体（平均重合度：約２０）８０重量部、イソプロピルアルコール１０００重量部、ブチルセロソルブ１０００重量部を加え、ガラスビーズにて１０時間分散を行い、ガラスビーズを除去して、シリカ被覆酸化チタン粒子分散液（Ｓ－１）を２４３０重量部得た。ここで、得られたシリカ被覆TiO_2粒子分散液をアルミ皿上で秤量し、１２０℃のホットプレート上で１時間乾燥して全固形分濃度を求めたところ、１７重量％であった。また、このシリカ被覆TiO_2粒子分散液－１を磁性るつぼに秤量し、８０℃のホットプレート上で３０分予備乾燥した後、７５０℃のマッフル炉中で１時間焼成を行ない、得られた無機残渣量、及び全固形分濃度から全固形分中の無機含量を求めたところ、８２重量％であった。

【００７６】

製造例２

シリカを主成分とする粒子の調製

固形分が２０重量％、ｐＨが２．７、ＢＥＴ法での比表面積が２２６m^2／ｇ、メチルレッド吸着法により求めたシリカ粒子上のシラノール濃度が４．１×１０$^{-5}$モル／ｇ、原子吸光法で求めた溶媒中の金属含量が、Ｎａとして４．６ｐｐｍ、Ｃａとして０．０１３ｐｐｍ、Ｋとして０．０１１ｐｐｍの水分散コロイダルシリカ（日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックス－Ｏ）３０ｋｇをタンクに入れ、５０℃に加熱し、循環流量５０リットル／分、圧力１ｋｇ／ｃｍ^{2}で、限外濾過膜モジュール（（株）トライテック製）及びアルミナ製限外濾過膜（日本碍子（株）製、商品名：セラミックＵＦエレメント、仕様：４ｍｍΦ、１９穴、長さ１ｍ、分画分子量＝１５万、膜面積＝０．２４m^2）を用いて濃縮を行った。０．５時間後、１０ｋｇの濾液を排出したところ、固形分は３０重量％となった。濃縮開始前の平均透過流速（限外濾過膜の単位面積、単位時間あたりの膜透過重量）は９０ｋｇ／m^2／時間であり、濃縮終了時は５５ｋｇ／m^2／時間であった。動的光散乱法で求めた数平均粒子径は１１ｎｍと濃縮前後で変化しなかった。

【００７７】

前述の工程終了後、メタノール１４ｋｇを加え、温度５０℃、循環流量５０リットル／分、圧力１ｋｇ／ｃｍ^{2}で前記限外濾過膜モジュール及び限外濾過膜を用いて濃縮を行い、１４ｋｇの濾液を排出する操作を６回繰り返すことで、固形分３０重量％、カールフィッシャー法で求めた水分量が１．５重量％、動的光散乱法で求めた数平均粒子径が１１ｎｍのメタノール分散コロイダルシリカ２０ｋｇを調製した。６回の平均透過流速は６０ｋｇ／m^2／時間、所要時間は６時間であった。得られたメタノール分散コロイダルシリカのＢＥＴ法での比表面積は２３７m^2／ｇ、メチルレッド吸着法により求めたシリカ粒子上のシラノール濃度は３．５×１０$^{-5}$モル／ｇであった。

【００７８】

製造例３

シリカ粒子ゾルの製造

製造例２で調製したメタノール分散コロイダルシリカ２０ｋｇに、トリメチルメトキシシラン（東レダウコーニング（株）製）０．６ｋｇを加え、６０℃で３時間加熱攪拌した。動的光散乱法で求めた数平均粒子径は１１ｎｍであり、処理前と変化は見られなかった。得られたメタノール分散疎水化コロイダルシリカのＢＥＴ法での比表面積は２４０m^2／ｇ、メチルレッド吸着法により求めたシリカ粒子上のシラノール濃度は２．１×１０$^{-5}$モル／ｇであった。

【００７９】

前述の工程終了後、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）１４ｋｇを加え、温度５０℃、循環流量５０リットル／分、圧力１ｋｇ／ｃｍ^{2}で前記限外濾過膜を用いて濃縮を行い、１４ｋｇの濾液を排出する操作を５回繰り返すことで、固形分３０重量％、カールフィッシャー法で求めた水分量が０．３重量％、ガスクロマトグラフィーで求めたメタノール量が３．２重量％、動的光散乱法で求めた数平均粒子径が１１ｎｍのＭＥＫ分散疎水化コロイダルシリカ２０ｋｇを調製した。５回の平均透過流速は７０ｋｇ／m^2／時間、所要時間は４時間であった。得られたＭＥＫ分散コロイダルシリカのＢＥＴ法での比表面積は２３０

m^2／ｇ、メチルレッド吸着法により求めたシリカ粒子上のシラノール濃度は１．８×１０$^{-5}$モル／ｇであった。また、原子吸光法で求めたＭＥＫ分散疎水化コロイダルシリカの溶媒中の金属含量はＮａが０．０５ｐｐｍ、Ｃａ、Ｋが０．００１ｐｐｍと極めて微量であった。

【００８０】

製造例４

反応性シリカ粒子ゾル（Ｓ－２）の製造

３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン３．７部、製造例３で製造したシリカ粒子ゾル９３．２部（シリカ粒子として２８部）、イオン交換水０．２５部の混合液を、６０℃、３時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル２．９部を添加し、さらに１時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子（分散液（Ｓ－２））を得た。この分散液（Ｓ－２）をアルミ皿に２ｇ秤量後、１７５℃のホットプレート上で１時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、３１重量％であった。

【００８１】

製造例５

含フッ素重合体の製造

内容積１．５Ｌの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル５００ｇ、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）４３．２ｇ、エチルビニルエーテル４１．２ｇ、ヒドロキシエチルビニルエーテル２１．５ｇ、ノニオン性反応性乳化剤として「アデカリアソープＮＥ－３０」（旭電化工業株式会社製）４０．５ｇ、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンとして「ＶＰＳ－１００１」（和光純薬工業株式会社製）６．０ｇ及び過酸化ラウロイル１．２５ｇを加え、ドライアイス－メタノールで－５０℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

次いでヘキサフルオロプロピレン９７．４ｇを加え、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が６０℃に達した時点での圧力は５．３×１０^5 Ｐａを示した。その後、７０℃で２０時間攪拌下に反応を継続し、圧力が１．７×１０^5 Ｐａに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出しオートクレーブを開放し、固形分濃度２６．４％のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、５０℃にて真空乾燥を行い２２０ｇの含フッ素重合体を得た。

【００８２】

得られたポリマーにつき、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）が４８０００、ＤＳＣによるガラス転移温度（Ｔｇ）が２６．８℃、及びアリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量が５０．３％であることを確認した。

【００８３】

以下、本発明の液状樹脂組成物の調製例を実施例１～２に示す。

実施例１

液状樹脂組成物１の調製

製造例１で得られたシリカ被覆酸化チタン分散液（Ｓ－１）２４ｇ、製造例５で得られた含フッ素重合体２ｇ、架橋性化合物のメトキシ化メチルメラミン「サイメル３０３」（三井サイテック株式会社製）１．２ｇと硬化触媒である、キャタリスト４０５０（三井サイテック（株）製、芳香族スルホン酸化合物）０．６８ｇを溶剤のメチルエチルケトン３２ｇ、メチルイソブチルケトン２４ｇ、ターシャリーブタノール１６ｇ中に溶解させることにより、液状樹脂組成物１を得た。この液状樹脂組成物中の全固形分濃度を、製造例１と同様に測定したところ７．５重量％であった。

【００８４】

実施例２

液状樹脂組成物２の調製

製造例４で得られた反応性シリカ微粉末ゾル（Ｓ－２）４．３ｇ、製造例５で得られた

含フッ素重合体５．６ｇ、架橋性化合物のメトキシ化メチルメラミン「サイメル３０３」（三井サイテック株式会社製）１．７ｇと硬化触媒である、キャタリスト４０５０（三井サイテック（株）製、芳香族スルホン酸化合物）０．６３ｇを溶剤のメチルエチルケトン２０８ｇ中に溶解させることにより、液状樹脂組成物２を得た。この液状樹脂組成物中の全固形分濃度を、製造例１と同様に測定したところ４重量％であった。

【００８５】

実施例１～２の液状樹脂組成物の組成、及び全固形分濃度を表１に示す。

以下、本発明の硬化膜の製造例を実施例３～４に示す。

実施例３

実施例１で調製した液状樹脂組成物をワイヤーバーコータ（＃３）を用いて、片面易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムＡ４１００（東洋紡績（株）製、膜厚１８８μｍ）の易接着処理面、又は未処理面に塗工し、オーブン中、１２０℃で１０分間乾燥し、０．２μｍ膜厚の硬化膜を得た。

【００８６】

実施例４

実施例２で調製した液状樹脂組成物をワイヤーバーコータ（＃３）を用いて、片面易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムＡ４１００（東洋紡績（株）製、膜厚１８８μｍ）の易接着処理面、又は未処理面に塗工し、オーブン中、１２０℃で１０分間乾燥し、０．１μｍ膜厚の硬化膜を得た。

【００８７】

【表１】

		実施例１	実施例２
組成	シリカ被覆酸化チタン粒子分散液（固形分）	２４（４．０８）	０
	反応性シリカ粒子分散液（固形分）	０	４．３（１．３）
	含フッ素重合体	２	５．６
	サイメル３０３	１．２	１．７
	キャタリスト４０５０	０．６８	０．６３
	メチルエチルケトン	３２	２０８
	メチルイソブチルケトン	２４	０
	ｔ－ブタノール	１６	０
固形分		７．５％	４％

【００８８】

評価例

実施例３，４得られた硬化膜を以下の基準で評価した。結果を表２に示す。

（１）層分離

得られた積層体から、厚さ７０ｎｍの断面切片を作成し、透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製、ＪＥＭ－２０１０Ｆ型）により、倍率３万倍で観察し、以下の基準で評価した。得られた結果を表２に示す。

○；本願発明の液状樹脂組成物の硬化層が、金属酸化物粒子を高密度に有する層と金属酸化物粒子が実質的に存在しない層に明瞭に分離している。

△；層の厚み方向に金属酸化物粒子の密度差があるがかかる二層の分離が不明瞭である。

×；金属酸化物粒子が実質的に均一に分布している。

【００８９】

（２）濁度

得られた積層体における濁度（Ｈａｚｅ値）を、Ｈａｚｅ計を用いて測定し、以下の基準で評価した。得られた結果を表２に示す。
○：Ｈａｚｅ値が１％以下である。
△：Ｈａｚｅ値が３％以下である。
×：Ｈａｚｅ値が５％以上である。
【００９０】
（３）密着性
得られた硬化膜について、ＪＩＳ　Ｋ５４００に準拠した碁盤目試験を行い、以下の基準で評価した。得られた結果を表２に示す。
○：１００個の碁盤目において、剥離が観察されなかった。
△：１００個の碁盤目において、１～３個の碁盤目の剥離が観察された。
×：１００個の碁盤目において、４個以上の碁盤目の剥離が観察された。
【００９１】
（４）反射防止性
得られた反射防止用積層体の反射防止性を、分光反射率測定装置（大型試料室積分球付属装置１５０－０９０９０を組み込んだ自記分光光度計Ｕ－３４１０、日立製作所（株）製）により、波長３４０～７００ｎｍの範囲で反射率を測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準（１００％）として、各波長における反射防止用積層体（反射防止膜）の反射率を測定し、そのうち波長５５０ｎｍにおける光の反射率から、反射防止性を、以下の基準で評価した。
○：反射率が０．５％以下である。
△：反射率が１％以下である。
×：反射率が２％以下である。
【００９２】
（５）耐擦傷性テスト（スチールウール耐性テスト）
硬化膜のスチールウール耐性テストを次に示す方法で実施した。即ち、スチールウール（ボンスターＮｏ．０００００、日本スチールウール（株）社製）を学振型摩擦堅牢度試験機（ＡＢ－３０１、テスター産業（株）製）に取りつけ、硬化膜の表面を荷重２００ｇの条件で１０回繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を目視で、以下の基準で確認した。
◎：硬化膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。
○：硬化膜に細い傷が認められる。
×：硬化膜の一部に剥離が生じ、又は硬化膜の表面に筋状の傷が発生した。
【００９３】
（６）埃拭き取り性評価
温度２３℃、相対湿度３０％環境下において、硬化膜の表面全体を不織布（旭化成工業社製ＢＥＭＣＯＴ　Ｓ－２）で均一に５回摺動後に細断セルロース繊維を散布して付着させ、次いで清浄な不織布で試料表面を拭いた。当該硬化膜の表面における付着していた細断繊維の残存量を目視で、以下の基準で確認した。
◎：細断繊維がほぼ完全に拭き取られる。
○：拭き取られずに試料表面に残存した細断繊維が少ない。
×：大半の細断繊維が拭き取られずに試料表面に残存する。
【００９４】

【表２】

		実施例３	実施例４
液状硬化性樹脂組成物		実施例１	実施例２
硬化膜評価	膜厚	０．２μｍ	０．１μｍ
	層分離	○	○
	濁度	○	○
	密着性	○	○
	反射防止性	○	△
	埃拭き取り性	◎	◎
	耐擦傷性	○	◎

【産業上の利用可能性】

【００９５】

本発明の液状樹脂組成物を硬化させることによって得られる硬化膜は、一の塗布工程により、低屈折率層及び高屈折率層を形成することができるため、二層構造を有する硬化膜の製造工程を簡略化できる。従って、本発明の液状樹脂組成物は、特に、反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学材料の形成に有利に用いることができ、また、フッ素含量が高いことを利用して、耐候性が要求される基材に対する塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料、その他として好適に使用することができる。しかも、当該硬化膜は、基材に対する密着性に優れ、耐擦傷性が高く、良好な反射防止効果を付与することから、反射防止膜として極めて有用であり、各種の表示装置に適用することにより、その視認性を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　康伸
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　下村　宏臣
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　土居本　光伸
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

審査官　藤本　保

(56)参考文献　特開２００２－３７２６０１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２８５０６９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１７１６０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ１／００－１０１／１６
Ｃ０８Ｋ３／００－１３／０８
Ｃ０９Ｄ５／００－２０１／１０
Ｂ３２Ｂ２７／３０
Ｇ０１Ｂ１／１０－１／１２