

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P4107P68

※ 申請日期：P4. 3. 16 ※IPC 分類：C08F4/00, G02B1/11

一、發明名稱：(中文/英文)

中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子、中空樹脂微粒子之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

積水化學工業股份有限公司

代表人：(中文/英文)

大久保 尚武

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市北區西天滿 2-4-4

國 籍：(中文/英文)

日本

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 前中 寬

2. 中川 道也

3. 西本 弘幸

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 日本

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004.04.05；2004-111369
2. 日本；2004.09.06；2004-258424
3. 日本；2004.11.01；2004-318300
4. 日本；2005.01.28；2005-022221

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子、中空樹脂微粒子之製造方法，該中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子作為構成低折射率抗反射層之微粒子使用時，對結合劑成分之分散性良好可防止光不規則反射，且可製得高耐鹼性之抗反射層。

【先前技術】

個人電腦、文字處理機、行動電話等之液晶顯示器或其他各種商業顯示器，其利用的領域極廣泛。於該等顯示器上會使用玻璃或塑膠等透明基板，透過該等透明基板傳達物體或文字、圖形等視覺資訊。

該等顯示器於實用上的問題點，例如由於顯示面反射而造成視讀性變差。亦即，無論於室內外於有外部光線射入的環境下使用時，由於外部光線之入射光於透明基板表面反射，而無法看清楚內部視覺資訊。

防止前述透明基板反射之方法例如有，於透明基板上形成有凹凸之塗膜層，藉由表面的凹凸使外部光線不規則反射。

例如，專利文獻 1 揭示一種抗反射膜，係將二氧化矽分散液混合於以溶膠凝膠法調製之矽酸鹽系塗布劑中，將該混合液塗布於玻璃基板上並進行燒成，使膜表面具有由二氧化矽粒子或二氧化矽凝集體形成之凹凸。又，專利文

獻 2 揭示一種抗反射膜，係於透明基材膜上形成以樹脂為主成分之中間層，並於中間層上塗布折射率 1.45 以下之含有有機超微粒子的塗布液，使膜最表層形成露出有機超微粒子之凹凸表面。

但是，於表面上形成凹凸以使外部光線不規則反射之方法雖然可以減低視覺上的刺眼，但是並未減少全體反射光的光量，會有整體變白的問題。且，指紋、皮脂、汗、化粧品等髒污容易附著於表面的凹凸，且只要髒污一旦附著由於具有微細的凹凸而不容易清除。

對於該問題點，於透明基板之表面上形成低折射率之抗反射層之方法被提出。藉由於透明基板之表面上形成低折射率之抗反射層，以防止透明基板反射並解決光不規則反射及髒污的問題。

如此之低折射率之抗反射層，目前係使用矽系或氟系材料所構成，但由於該等材質一般而言與透明基板之密合性不佳，故嘗試一種抗反射膜，係使用例如分散有奈米級之二氧化矽微粒子等低折射率微粒子之塗布劑，於透明基板上形成塗膜層。例如，專利文獻 3 揭示一種將以具有特定構造之有機矽化合物聚合物作為結合劑並配合中空二氧化矽微粒子所形成之低折射率塗布劑、及使用該低折射率塗布劑之抗反射膜。

但是，由於二氧化矽微粒子對鹼性溶液的耐受性不佳，故若使用市售鹼性清潔劑擦拭含二氧化矽微粒子之塗膜層，會使其性能下降。

且，使用無機系有機矽化合物聚合物等作為低折射率塗布劑之結合劑成分時，所得到之塗膜層質脆而欠缺機械強度。相對於此，藉由使用透明樹脂等有機系結合劑作為低折射率塗布劑之結合劑成分，可得到成膜性及機械強度良好的塗膜層。但由於二氧化矽微粒子對於無機系有機矽化合物等無機系結合劑成分之分散性雖然良好，但對於透明樹脂等有機系結合劑成分的分散性不佳，因此，若使用二氧化矽微粒子，在考量對樹脂之分散性時，要使用成膜性良好且機械強度良好之透明樹脂作為結合劑是困難的。

對於該問題點，探討使用具有一定以上空隙率之中空樹脂微粒子作為低折射率微粒子的方法。由於中空樹脂微粒子之耐鹼性或對結合劑之分散性皆良好，故若使用中空樹脂微粒子，則得到之抗反射膜可有效抑制透明基板反射、具耐髒污及抗清潔劑性，且機械強度優異。

該中空樹脂微粒子之製造方法，例如，專利文獻 4、專利文獻 5 所揭示者，係以乳化聚合形成核—殼型之聚合物，再以鹼或鹼及酸處理以製造內部有孔之聚合物粒子。又，專利文獻 6、專利文獻 7 揭示之中空樹脂微粒子之製造方法，係採用自由基聚合。專利文獻 8 揭示之中空樹脂微粒子之製造方法係採用粒種聚合。再者，專利文獻 9、專利文獻 10、專利文獻 11 則揭示以界面反應得到具有殼之微膠囊之製造方法。

然而，為使中空樹脂微粒子充分地低折射率化，必需達到高空隙率，但是由該等方法所得到粒子之粒徑皆為微

米級，並不能得到粒徑為奈米級且具有可得到充分低折射率之高空隙率的中空樹脂微粒子。

[專利文獻 1]特開平 9-101518 號公報

[專利文獻 2]特開平 7-092305 號公報

[專利文獻 3]特開 2002-317152 號公報

[專利文獻 4]特開平 1-185311 號公報

[專利文獻 5]特開平 6-248012 號公報

[專利文獻 6]特開平 2-255704 號公報

[專利文獻 7]特公平 5-040770 號公報

[專利文獻 8]特開平 8-20604 號公報

[專利文獻 9]特開平 8-48075 號公報

[專利文獻 10]特開平 8-131816 號公報

[專利文獻 11]特開平 10-24233 號公報

【發明內容】

本發明人等有鑑於上述現狀，以提供一種中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子、及中空樹脂微粒子之製造方法為目的。該中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子作為構成低折射率抗反射層之微粒子使用時，對結合劑成分之分散性良好而可防止光不規則反射、且可得到高耐鹼性之抗反射層。

本發明之中空樹脂微粒子具有單孔構造，平均粒徑為 10~100nm，且折射率為 1.40 以下。

以下詳述本發明。

本發明之中空樹脂微粒子，為具單孔構造之中空狀。

本說明書中之單孔構造，係指不含多孔質狀等複數空隙的情形而僅具有 1 個空隙。本發明之中空樹脂微粒子由於為單孔構造，故空隙內部密閉性優異，當作為抗反射膜使用時，可以防止由於結合劑或其他成分滲入粒子內部而造成之空隙率下降。

空隙內部有氣體存在。該氣體較佳為空氣，但亦可為其他的氣體。由於空氣相之折射率為大致 1.00，故藉由形成中空狀，可使折射率達極低的程度。

本發明之中空樹脂微粒子平均粒徑下限為 10nm，上限為 100nm。若未滿 10nm，則中空樹脂微粒子彼此會產生凝集，使操作性變差。而若超過 100nm，則當本發明之中空樹脂微粒子作為抗反射膜使用時，中空樹脂微粒子會使抗反射膜表面產生凹凸，使平滑性變差，或者由於中空樹脂微粒子表面之瑞利(Rayleigh)散射使抗反射膜之透明性下降，影像白化。較佳上限為 70nm，更佳之上限為 50nm。

本發明之中空樹脂微粒子之折射率上限為 1.40。若超過 1.40，則當使用於例如抗反射膜時，不能充分得到防止外部光線等入射光反射的效果，為了防止反射，必需使抗反射膜的厚度加厚至所需厚度以上。較佳上限為 1.35，更佳上限為 1.30。

本發明之中空樹脂微粒子之較佳空隙率下限為 30%。若未滿 30%，則有時會無法達成足夠低之折射率。空隙率之上限並無特別限定，但為了維持形狀以及確保某程度之

強度，較佳上限為 95%，更佳上限為 70%。

本發明之中空樹脂微粒子之粒徑 CV 值較佳上限為 20%。若超過 20%，則粒徑 100nm 以上之粗大粒子比率會變高，而當本發明之中空樹脂微粒子用於例如抗反射膜中時，會使透明性或平滑性變差。更佳上限為 15%。

前述本發明之中空樹脂微粒子，較佳為藉由使用後述親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 之中空樹脂微粒子製造方法來製造。藉由該種方法所製造之本發明之中空樹脂微粒子，至少具有由親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應所形成之樹脂所構成之最表層。

上述親油性反應成分 A 並無特別限定，可舉例如聚異氰酸酯、環氧預聚物、酸鹵化物等。

上述聚異氰酸酯具有親油性，可以與水、胺、多元醇、聚羧酸等親水性反應成分反應形成樹脂。上述聚異氰酸酯並無特別限定，可舉例如縮二脲型、加成型、三聚異氰酸酯型等。

又，上述聚異氰酸酯、多元醇、聚羧酸，係指 1 分子內具有複數該官能基之化合物。

上述環氧預聚物具有親油性，可與胺或聚羧酸、酸酐、多元硫醇、苯酚樹脂反應形成樹脂。

上述環氧預聚物並無特別限定，可舉例如雙酚 A 型、間苯二酚型、雙酚 F 型、四苯基甲烷型、酚醛清漆型、多元醇型、聚二醇型、甘油三醚型、縮水甘油醚型、縮水甘油酯型、縮水甘油胺型、脂肪族型、脂環型、胺基苯酚型、

尿囊素 (hydatoin) 型、三聚異氰酸酯型、聯苯酚型、萘型、或該等之氯化物、氟化物等。其中，又以氟化物較佳。藉由使用氟化物作為上述環氧預聚物，可以有效降低本發明之中空樹脂微粒子之折射率，或抑制後述極性介質等滲入空隙內部。

該環氧預聚物之環氧當量並無特別限定，較佳上限為 500。藉由使用環氧當量上限為 500 之環氧預聚物，可以得到高交聯度之耐熱性、耐溶劑性、強度優異之樹脂。更佳上限為 200。

環氧當量上限為 200 之環氧預聚物並無特別限定，可舉例如，耶波特特 YD115、耶波特特 YD127、耶波特特 YD125(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 825、耶皮可特 827、耶皮可特 828(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 840、EPICLON 850(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之雙酚 A 型環氧樹脂；耶波特特 YDF-170、耶波特特 YDF175S(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 806、耶皮可特 807(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON830、EPICLON835(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之雙酚 F 型環氧樹脂；耶波特特 YDPN-638、耶波特特 YDCN-701、耶波特特 YDCN-702、耶波特特 YDCN-703、耶波特特 YDCN-704、耶波特特 YDCN-500(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 152、耶皮可特 154(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON N-655、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N

— 775、EPICLON N—865 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之酚醛清漆型環氧樹脂；耶波特特 YH—434、耶波特特 YH434—L(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 1031S、耶皮可特 1032H60、耶皮可特 604、耶皮可特 630 (商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 430 (商品名，大日本油墨化學公司製)、TETRAD—X、TETRAD—C(商品名，皆為三菱氣體化學公司製)等特殊多官能型；耶皮可特 YX4000、耶皮可特 YL6121H、耶皮可特 YL6640、耶皮可特 YL6677(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)等聯苯型環氧樹脂；耶波特特 YH—300、耶波特特 YH—301、耶波特特 YH—315、耶波特特 YH—324、耶波特特 YH—325(商品名，皆為東都化成公司製)等脂肪族聚縮水甘油醚型環氧樹脂；耶波特特 YDC—1312、耶波特特 YSLV—80XY(商品名，皆為東都化成公司製)等結晶性環氧樹脂；EPICLON HP—4032、EPICLON EXA—4700(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等蔡型環氧樹脂；耶皮可特 191P、耶皮可特 YX310(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON HP—820(商品名，大日本油墨化學公司製)等特殊功能型環氧樹脂；EPICLON 725(商品名，大日本油墨化學公司製)等反應性稀釋劑等，或該等之氟化物等。其中，較佳為氟化物。藉由使用氟化物，可以有效降低本發明之中空樹脂微粒子之折射率、及抑制後述極性介質等滲入空隙內部。

又，環氧當量為超過 200、500 以下之環氧預聚物並無特別限定，例如有，耶波特特 YD134、耶波特特 YD011(商

品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 801、耶皮可特 1001(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 860、EPICLON 1050、EPICLON 1055 (商品名，大日本油墨化學公司製)等雙酚 A 型環氧樹脂;耶波特特 YDF-2001 (商品名，東都化成公司製)等雙酚 F 型環氧樹脂;EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-695 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之漆用酚醛型環氧樹脂;耶皮可特 157S70 (商品名，日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 5500 (商品名，大日本油墨化學公司製)等特殊多官能型;耶波特特 YDB-360、耶波特特 YDB-400、耶波特特 YDB-405(商品名，皆為東都化成公司製)、EPICLON 152、EPICLON 153(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等溴化環氧樹脂;耶波特特 YD-171(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 871(商品名，日本環氧樹脂公司製)、EPICLON TSR-960、EPICLON TSR-601 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等可透性環氧樹脂;耶波特特 ST-3000(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 YX8000、耶皮可特 YX8034 (商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)等氫化型環氧樹脂;EPICLON HP-7200 (商品名，大日本油墨化學公司製)等二環戊二烯型環氧樹脂，及該等之氟化物等。其中，較佳者為氟化物。藉由使用氟化物，可以有效降低本發明之中空樹脂微粒子之折射率、及可抑制後述極性介質等滲入空隙內部。

該等環氧預聚物可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

又，環氧當量超過 500 之環氧預聚物，例如有，耶波特特 YD-012、耶波特特 YD-013、耶波特特 YD-014、耶波特特 YD-017、耶波特特 YD-019(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 1002、耶皮可特 1003、耶皮可特 1055、耶皮可特 1004、耶皮可特 1007、耶皮可特 1009、耶皮可特 1010 (商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 3050、EPICLON 4050、EPICLON AM-020-P、EPICLON AM-030-P、EPICLON AM-040-P、EPICLON 7050、EPICLON HM-091、EPICLON HM-101 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等雙酚 A 型環氧樹脂；耶波特特 YDF-2004(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 4004P、耶皮可特 4007P、耶皮可特 4010P、耶皮可特 4110、耶皮可特 4210(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)等雙酚 F 型環氧樹脂；耶波特特 YDB-405(商品名，東都化成公司製)、EPICLON 1123P-75M(商品名，大日本油墨化學公司製)等之溴化環氧樹脂；耶波特特 YD-172(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 872 (商品名，日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 1600-75X (商品名，大日本油墨化學公司製)等可透性環氧樹脂；耶波特特 ST-4000D(商品名，東都化成公司製)等氫化型環氧樹脂；EPICLON 5800 (商品名，大日本油墨化學公司製)等多官能型環氧樹脂，及該等之氟化物。其中，較佳者為氟化物。藉由使用氟化物，可以有效降低本發明之中空樹脂微粒子之折射率、及可抑制

聚酯。

上述胺並無特別限定，可舉例如，乙二胺及其加成物、二乙三胺、二丙三胺、三乙四胺、四乙五胺、二甲基胺基丙胺、二乙基胺基丙胺、二丁基胺基丙胺、六甲二胺及其變性物、N-胺基乙基哌嗪、二-胺基丙基哌嗪、三甲基六甲二胺、二-六甲三胺、二氰基二醯胺、二乙醯丙烯醯胺、各種變性脂肪族多胺、聚環氧丙烷二胺等脂肪族胺；3,3'-二甲基 4,4'-二胺基二環己基甲烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、1,3-二(胺基甲基)環己烷、N-二甲基環己胺等脂環族胺及其變性物；4,4'-二胺基二苯基甲烷(甲撐二苯胺)、4,4'-二胺基二苯醚、二胺基二苯基砒、間苯二胺、2,4'-甲苯二胺、間甲苯二胺、鄰甲苯二胺、間二甲苯二胺、二甲苯二胺等芳香族胺及其變性物；其他特殊胺變性物、醯胺基胺、胺基聚醯胺樹脂等聚醯胺基胺、二甲基胺基甲基苯酚、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、三(二甲基胺基甲基)苯酚之三-2-乙基己烷鹽等 3 級胺類以及其錯化物、酮亞胺、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-異丙基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氰乙基-2-苯基咪唑偏

苯三甲酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三吡嗪、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-s-三吡嗪、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三吡嗪、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑氯化物、1,3-二苄基-2-甲基咪唑氯化物、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(氰基乙氧基甲基)咪唑、2-甲基咪唑與三吡嗪複合物、2-苯基咪唑與三吡嗪複合物等之咪唑類；間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等醯肼類、環氧樹脂之胺基加成物等含胺基預聚物等。

上述多元醇並無特別限定，可舉例如，乙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、兒茶酚、間苯二酚、氫醌、鄰二羥基甲基苯、4,4'-二羥基二苯基甲烷、2,2-二(4-羥基苯基)-丙烷、1,1,1-三羥甲基丙烷；聚乙烯醇、聚羥基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇、聚環氧丙二醇、聚環氧烷撐二醇等含羥基聚合物等。

上述聚羧酸並無特別限定，可舉例如含有草酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、丙二酸、琥珀酸、1,4-環己基二羧酸、(鄰-、間-、對-)苯二羧酸、馬來酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等中任一者 10 重量%以上之聚合物共聚物等。

藉由使用以上化合物作為上述親水性反應成分 B，可使本發明之中空樹脂微粒子為耐熱性、耐溶劑性、強度等

優異者。

本發明之中空樹脂微粒子之最表層，較佳為將上述親油性反應成分 A 及上述親水性反應成分 B 組合，以含有選自聚脲、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚酯、尼龍及環氧聚合物所構成群中之至少 1 種樹脂。

又，本發明之中空樹脂微粒子，較佳為含有由無機成分交聯化形成之樹脂。本發明之中空樹脂微粒子，其構造中具有機骨架，而使耐熱性及耐溶劑性變得優異，且可有效防止結合劑成分滲入空隙中。

該種由無機成分交聯化形成之樹脂，例如可藉由將本發明之中空樹脂微粒子中所含樹脂之官能基，與構造內部具有環氧基或異氰酸酯基、脲基、胺基、硫醇基、鹵素基之矽烷偶合劑反應而得到。

該具有單孔構造之本發明之中空樹脂微粒子，可藉由具有分散液調製製程及反應製程之方法來製造；該分散液調製製程，係將含有上述親油性反應成分 A 之聚合性液滴分散於含有上述親水性反應成分 B 之極性介質中；該反應製程，係將上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 進行反應。

該中空樹脂微粒子之製造方法亦為本發明之一。

本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，包括分散液調配製程：將含有上述親油性反應成分 A 之聚合性液滴分散於含有上述親水性反應成分 B 之極性介質中。

本發明之中空樹脂微粒子之製造方法中，亦可於上述

親油性反應成分 A 中配合非聚合性化合物。

上述非聚合性化合物，具有於極性介質中形成安定的聚合性液滴、或控制親油性反應成分 A 與親水性反應成分 B 之反應速度的作用。又，藉由於上述親油性反應成分 A 中配合非聚合性化合物，會使後述製程所調製之樹脂微粒子內包上述非聚合性化合物(及未反應之親油性反應成分 A)，藉由從該樹脂微粒子除去上述非聚合性化合物(及未反應之親油性反應成分 A)，可製造高空隙率之中空樹脂微粒子。

上述非聚合性化合物，只要是於上述親油性反應成分 A 與親水性反應成分 B 之反應溫度呈液狀，而可與親油性反應成分 A 混合，但不會與親油性反應成分 A 反應，且可藉加熱輕易地蒸散者即可，並無特別限定，可舉例如丁烷、戊烷、己烷、環己烷、甲苯、二甲苯、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、乙酸乙酯、甲乙酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、二異丁基酮、甲基氯、亞甲基氯、氯仿、四氯化碳等有機溶劑。

上述非聚合性化合物可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

上述非聚合性化合物中，以辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷等碳數 8~20 之高級烷或長鏈狀疏水性化合物可有效抑制極性介質中聚合性液滴結合為

一，故若適當併用該等非聚合性化合物與該等以外之非聚合性化合物，可以安定地形成奈米級之聚合性液滴。

上述非聚合性化合物之配合量並無特別限定，但對上述親油性反應成分 A 90 重量份，較佳下限為 10 重量份，較佳上限為 1000 重量份。若未滿 10 重量份，所得到之中空樹脂微粒子的空隙率會變低，可能無法達到足夠的低折射率，而若超過 1000 重量份，則除去非聚合性化合物後無法維持粒子形狀，會得不到中空樹脂微粒子，或所得到中空樹脂微粒子之強度會非常差。

上述極性介質並無特別限定，可舉例如水、乙醇、甲醇、異丙醇等通常於懸浮聚合法中所使用者。又，若上述親油性反應成分 A 為聚異氰酸酯時，使用水及/或醇作為極性介質亦會兼具親水性反應成分 B 之功能。

上述分散液之調製方法並無特別限定，可使用習知的方法，例如，藉由使用高剪切力之乳化裝置，可有效調製奈米級聚合性液滴之分散液。該高剪切力之乳化裝置，可舉例如全方位混合器、超音波均質機、微流體粉碎機等。

調製上述分散液時，亦可添加各種添加劑於上述極性介質中，例如，月桂基硫酸鈉、高級醇硫酸鈉、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸銨、聚環氧乙烷月桂醚硫酸鈉、聚環氧乙烷烷基醚硫酸鈉、聚環氧乙烷烷基醚硫酸三乙醇胺、十二烷基苯磺酸鈉、烷基萘磺酸鈉、二烷基磺基琥珀酸鈉、烷基二苯基醚二磺酸鈉、聚環氧乙烷烷基醚磷酸鉀、烯基琥珀酸二鉀、烷烴磺酸鈉等陰離子性乳化劑、聚環氧

乙烷月桂醚、聚環氧乙烷鯨蠟醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷油鹽醚、聚環氧乙烷肉豆蔻醚、聚環氧乙烷烷醚、聚環氧乙烷高級醇醚、聚環氧乙烷烷撐烷醚、聚環氧乙烷二苯乙烯化苯醚、單月桂酸山梨糖醇酐酯、單棕櫚酸山梨糖醇酐酯、單硬脂酸山梨糖醇酐酯、三硬脂酸山梨糖醇酐酯、單油酸山梨糖醇酐酯、三油酸山梨糖醇酐酯、單月桂酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、月桂酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、單棕櫚酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、單硬脂酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、三硬脂酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、單油酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、三油酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、單硬脂酸甘油酯、單油酸甘油酯等非離子性乳化劑、月桂基三甲基氯化銨、硬脂基三甲基氯化銨、鯨蠟基三甲基氯化銨、二硬脂基二甲基氯化銨、烷基苄基三甲基氯化銨等陽離子性乳化劑、月桂基甜菜鹼、硬脂基甜菜鹼、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑甜菜鹼、月桂基二甲基胺氧化物等兩性乳化劑、部分鹼化聚乙酸乙烯酯、纖維素衍生物、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯鹽胺、馬利阿利姆(MALIALIM)、聚苯乙烯磺酸等高分子分散劑、或鯨蠟醇等分散助劑。

上述聚合性液滴，係將上述親油性反應成分 A 均勻溶解而形成。上述聚合性液滴之製造方法並無特別限定，例如可將上述親油性反應成分 A 與依需要添加之添加劑等其他親油性成分計量、混合後，再攪拌至溶解均勻為止。

為了安定地形成奈米級之聚合性液滴，而併用碳數 8~20 之高級烷或長鏈狀疏水性化合物以及該等以外之非聚合性化合物時，對親油性反應成分 A 及非聚合性化合物合計量 100 重量份，其配合比較佳下限為 0.1 重量份。若未滿 0.1 重量份，則可能不能有效地抑制聚合性液滴結合為一。

本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，具有將上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 進行反應之製程。

例如，將上述分散液加熱至上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 之反應溫度，以使上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 反應而生成樹脂。此時，由於含有上述親油性反應成分 A 之上述聚合性液滴會與含有上述親水性反應成分 B 之上述極性介質發生相分離，故反應僅會於上述聚合性液滴與上述極性介質的交界附近發生，可製造具有由生成樹脂所構成殼之本發明之中空樹脂微粒子。

該本發明之中空樹脂微粒子之製造方法中，所製造之中空樹脂微粒子，有時會內包未反應之上述親油性反應成分 A。此時，本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，較佳為具有將被內包之上述未反應上述親油性反應成分 A 除去之製程。

由內包上述未反應上述親油性反應成分 A 之中空樹脂微粒子除去上述未反應上述親油性反應成分 A 之方法，並

無特別限定，可舉例如，對得到之中空樹脂微粒子分散液吹入氮氣、空氣等氣體之方法；將上述中空樹脂微粒子加熱至未反應親油性反應成分 A 及所使用溶劑之沸點以上之方法；將反應系全體減壓之方法；將未反應之親油性反應成分 A 以溶劑萃取之方法等。

上述溶劑萃取時所使用之溶劑只要是容易與親油性反應成分 A 混合者即可，並無特別限定，例如，可使用上述非聚合性化合物等。

若依本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，可製造本發明之中空樹脂微粒子，其具單孔構造、平均粒徑下限 10、上限為 100nm，且折射率為 1.40 以下。

具單孔構造、且具有至少由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成複合外殼、並且空隙率為 30% 以上之中空樹脂微粒子亦為本發明之一。以下，將此中空樹脂微粒子稱為第 2 之本發明之中空樹脂微粒子。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子，具有單孔構造且具有複合外殼，該複合外殼至少由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成。

藉由使粒子外殼為至少由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成之複合外殼，可使上述粒子外殼具備多種功能，而能有效得到空隙率高且折射率低之中空樹脂微粒子。例如，若中空樹脂微粒子係由具有由折射率高但耐熱性、耐溶劑性、強度良好之樹脂成分所構成之最外層，以及由耐熱性、耐溶劑性、強度不佳但折射率低之樹脂成分所構成

之內側層所構成時，除了耐熱性等功能，尚可具有高空隙率，並且使中空樹脂微粒子整體的折射率降低。此外，藉由適當選擇構成最外層、內側層之樹脂成分，可以任意地賦予中空樹脂微粒子折射率、極性、結晶性、耐熱性、耐溶劑性、強度、耐候性、透明性等特性。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子具有單孔構造，為中空狀。

由於為單孔構造，故空隙內部的密閉性良好，例如，當第 2 之本發明之中空樹脂微粒子用於抗反射膜時，可以防止由於結合劑或其他成分滲入粒子內部所造成之空隙率下降。

又，空隙內部有氣體存在。該氣體較佳為空氣，但亦可為其他的氣體。由於空氣相之折射率約為 1.00，故藉由作成中空狀可達到極低的折射率。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子，其空隙率下限為 30%。若未滿 30%，則無法達到夠低的折射率。空隙率之上限不特別限定，但為了維持形狀以及確保某程度的強度，其較佳上限為 95%，更佳為 70%。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之平均粒徑較佳下限為 10nm，較佳上限為 100nm。若未滿 10nm，則第 2 之本發明之中空樹脂微粒子彼此會發生凝集，使操作性變差，而若超過 100nm，當將第 2 之本發明之中空樹脂微粒子用於例如抗反射膜時，在抗反射膜表面會出現中空樹脂微粒子所造成之凹凸，使平滑性變差，或者由於中空樹脂微粒

子表面之瑞利(Rayleigh)散射使抗反射膜之透明性下降，使影像白化。較佳上限為 70nm，更佳之上限為 50nm。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子，其折射率較佳上限為 1.40。若超過 1.40，則當第 2 之本發明之中空樹脂微粒子使用於例如抗反射膜時，不能充分得到防止外部光線等入射光反射的效果，為了防止反射，必需使抗反射膜的厚度加厚至所需厚度以上。較佳上限為 1.35，更佳上限為 1.30。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之粒徑 CV 值較佳上限為 20%。若超過 20%，則粒徑為 100nm 以上的粗大粒子比率會變高，使第 2 之本發明之中空樹脂微粒子在使用於例如抗反射膜時透明性或平滑性變差。更佳上限為 15%。

如該第 2 之本發明之中空樹脂微粒子，可由後述使用親油性反應成分 A、親水性反應成分 B、及親油性反應成分 C(不會與親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應)之方法製造。以上述方法所製造之第 2 之本發明之中空樹脂微粒子最外層，係由親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應形成的樹脂所構成，內側層則為上述由親油性反應成分 C(不會與親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B)反應之所構成之樹脂。藉由調整第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之最外層及內側層的構成，可以達到上述平均粒徑、空隙率以及折射率。

上述親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 並無特別限定，可舉例如與上述已說明之本發明之中空樹脂微粒子

中親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 相同者。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之最外層，較佳為藉由組合上述親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B，以使其含有選自由聚脲、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚酯、尼龍及環氧聚合物所構成群中之至少 1 種樹脂。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之最外層，較佳為含有以無機成分交聯化之樹脂。該第 2 之本發明之中空樹脂微粒子由於最外層具有無機骨架，不僅耐熱性及耐溶劑性良好，且可有效防止結合劑成分滲入空隙內。

該以無機成分交聯化之樹脂，可藉由使例如第 2 之本發明之中空樹脂微粒子中所含樹脂之未反應官能基，與構造內部具有環氧基或異氰酸酯基、脲基、胺基、硫醇基、鹵基之矽烷偶合劑反應以得到。

上述親油性反應成分 C，只要不會與上述親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應即可，不特別限定，基於反應成分選擇廣度、操作簡便性之考量，較佳為使用自由基聚合性之單體。

上述自由基聚合性之單體並無特別限定，可舉例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸枯酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯等(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-

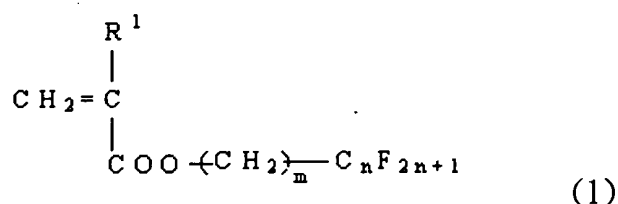
羥基丙酯等含極性基(甲基)丙烯酸系單體、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯等芳香族乙烯基單體、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯、氯乙烯、偏氯乙烯等含鹵素單體、乙烯基吡啶、鄰苯二甲酸 2-丙烯醯氧基乙酯、衣康酸、富馬酸、乙烯、丙烯、聚二甲基聚矽氧烷聚單體等單官能性單體、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、環氧乙烷變性三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸新戊四酯、四(甲基)丙烯酸新戊四酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、二乙烯基苯、丁二烯等多官能性單體等。

該等親油性反應成分 C 可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

又，第 2 之本發明之中空樹脂微粒子中，亦可使用含氟系單體作為上述親油性反應成分 C。藉由使用含氟系單體，可以有效降低第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之折射率、及可抑制後述極性介質等滲入空隙內部。

上述含氟系單體並無特別限定，可舉例如，氟乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、全氟-2,2-二甲基-1,3-二噁茂等氟烯烴類；(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等下述通式(1)表示之(甲基)丙烯酸之部分

或完全氟化烷酯衍生物類，或(甲基)丙烯酸之部分或完全氟化乙烯醚類等。



式中， R^1 表示氫原子、甲基或氟原子， m 、 n 表示自然數。

使用自由基聚合性單體作為上述親油性反應成分 C 時，較佳為含有作為反應觸媒之自由基聚合起始劑。

上述自由基聚合起始劑並無特別限定，可舉例如，二第三丁基過氧化物、二枯基過氧化物、二第三丁基過氧化物、二第二丁基過氧化碳酸酯、過氧化月桂酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、己酸第三丁基過氧化-2-乙酯、單碳酸第三丁基過氧化異丙酯、過氧化苯甲酸第三己酯、1,1-二(第三丁基過氧化)-3,5,5-三甲基己烷、1,1-二(第三丁基過氧化)-2-甲基環己烷、1,1-二(第三丁基過氧化)環己烷、及苯甲醯基過氧化物等各種酮過氧化物、過氧化酮縮醇、過氧化氫、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯、過氧化碳酸酯、過氧化酯等有機系過氧化物；2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(環己烷-1-羧腈)、2,2'-偶氮二[N-(2-丙基)-2-甲基丙醯胺]、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮二(N-環己

基-2-甲基丙醯胺)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮二(2,2,4-三甲基戊烷)、VPS-0501(商品名,和光純藥工業公司製)、VPS-1001(商品名,和光純藥工業公司製)等偶氮系起始劑;氧化還原起始劑等。

藉由使用上述成分作為上述親油性反應成分 C,可以使第 2 之本發明之中空樹脂微粒子折射率降低。

上述親油性反應成分 C 之配合量並無特別限定,對上述親油性反應成分 A 100 重量份之較佳下限為 1 重量份,較佳上限為 1000 重量份。若未滿 1 重量份,則所得到之中空樹脂微粒子可能無法充分達到目的之密閉性、折射率、極性、結晶性等,而若超過 1000 重量份,則無法保持粒子形狀,可能會得不到中空樹脂微粒子,或者所得到中空樹脂微粒子之強度會極差。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子,其該最外層與該內側層係密合的狀態。此狀態可用電子顯微鏡(日本電子公司製,「JEM-1200EXII」)等加以確認。

該第 2 之本發明之中空樹脂微粒子,可藉由包括下述製程之方法來製造:調配分散液之製程,將含有上述親油性反應成分 A 之聚合性液滴分散於含有上述親水性反應成分 B 之極性介質中;於該聚合性液滴表面形成最外層之製程,將上述聚合性液滴表面之上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 進行反應;以及形成內側層之製程,使上述聚合性液滴內部之上述親油性反應成分 C 反應。

該第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法亦為本

發明之一。以下，該製造方法亦稱為第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，具有調配分散液之製程：將含有上述親油性反應成分 A 之聚合性液滴分散於含有上述親水性反應成分 B 之極性介質中。

上述調配分散液之順序並無特別限定，可先於上述極性介質中加入上述親水性反應成分 B 後，使含有上述親油性反應成分 A 及親油性反應成分 C 之聚合性液滴分散；亦可先將含有上述親油性反應成分 A 及親油性反應成分 C 之聚合性液滴分散於上述極性介質中後，再加入上述親水性反應成分 B。

上述極性介質並無特別限定，例如可使用水、乙醇、甲醇、異丙醇等通常用於懸浮聚合法中者。又，若上述親油性反應成分 A 為聚異氰酸酯時，作為極性介質之水及/或醇本身亦具有親水性反應成分 B 之功能。

上述調配分散液之方法並無特別限定，例如，可使用高剪切力的乳化裝置以調製奈米級之聚合性液滴之分散液。該高剪切力之乳化裝置，可舉例如全能混合器、超音波均質機、微流體粉碎機等。

上述調配分散液時，可於上述極性介質中添加各種添加劑，例如，月桂基硫酸鈉、高級醇硫酸鈉、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸銨、聚環氧乙烷月桂醚硫酸鈉、聚環氧乙烷烷基醚硫酸鈉、聚環氧乙烷烷基醚硫酸三乙醇胺、十二烷基苯磺酸鈉、烷基羧磺酸鈉、二烷基磺基琥珀

酸鈉、烷基二苯基醚二磺酸鈉、聚環氧乙烷烷基醚磷酸鉀、
 烯基琥珀酸二鉀、烷烴磺酸鈉等陰離子性乳化劑、聚環氧
 乙烷月桂醚、聚環氧乙烷鯨蠟醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚
 環氧乙烷油酸醚、聚環氧乙烷肉豆蔻醚、聚環氧乙烷烷醚、
 聚環氧乙烷高級醇醚、聚環氧乙烷烷撐烷醚、聚環氧乙烷
 二苯乙烯化苯醚、單月桂酸山梨糖醇酐酯、單棕櫚酸山梨
 糖醇酐酯、單硬脂酸山梨糖醇酐酯、三硬脂酸山梨糖醇酐
 酯、單油酸山梨糖醇酐酯、三油酸山梨糖醇酐酯、單月桂
 酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、月桂酸聚環氧乙烷山梨糖醇
 酐酯、單棕櫚酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、單硬脂酸聚環
 氧乙烷山梨糖醇酐酯、三硬脂酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐
 酯、單油酸聚環氧乙烷山梨糖醇酐酯、三油酸聚環氧乙烷
 山梨糖醇酐酯、單硬脂酸甘油酯、單油酸甘油酯等非離子
 性乳化劑、月桂基三甲基氯化銨、硬脂基三甲基氯化銨、
 鯨蠟基三甲基氯化銨、二硬脂基二甲基氯化銨、烷基苄基
 三甲基氯化銨等陽離子性乳化劑、月桂基甜菜鹼、硬脂基甜
 菜鹼、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑甜菜鹼、
 月桂基二甲基胺氧化物等兩性乳化劑、部分鹼化聚乙酸乙
 烯酯、纖維素衍生物、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸共
 聚物、聚乙炔基吡咯烷酮、聚丙烯醯胺、馬利阿利姆
 (MALIALIM)、聚苯乙烯磺酸等高分子分散劑、或鯨蠟
 醇等分散助劑。

上述聚合性液滴，係將上述親油性反應成分 A 及親油
 性反應成分 C 溶解均勻而成。上述聚合性液滴之製造方法

烷、十八烷、十九烷、二十烷等碳數 8~20 之高級烷或長鏈狀疏水性化合物可有效抑制極性介質中聚合性液滴合而為一，故若適當併用該等非聚合性化合物以及該等以外之非聚合性化合物，則可安定地形成奈米級之聚合性液滴。

上述非聚合性化合物之配合量並無特別限定，對上述親油性反應成分 A 及上述親油性反應成分 C 90 重量份之較佳下限為 10 重量份，較佳上限為 1000 重量份。若未滿 10 重量份，則所得到之中空樹脂微粒子空隙率會變低可能無法足夠低之折射率，而若超過 1000 重量份，則除去非聚合性化合物時將無法保持粒子形狀，可能會得不到中空樹脂微粒子，或者所得到中空樹脂微粒子之強度會極差。

為了安定地形成奈米級聚合性液滴，而併用碳數 8~20 左右之高級烷或長鏈狀疏水性化合物及該等以外之非聚合性化合物時，對親油性反應成分 A 及親油性反應成分 C 與非聚合性化合物之合計量 100 重量份，其配合比之較佳下限為 0.1 重量份。若未滿 0.1 重量份，則有時無法有效抑制聚合性液滴的結合。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，具有使上述聚合性液滴表面之上述親油性成分 A、與上述極性介質中之上述親水性反應成分 B 反應以於上述聚合性液滴表面形成最外層之製程。

藉由將上述分散液加熱至上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 之反應溫度，可以使上述親油性反應成分 A 與上述親水性反應成分 B 進行反應，以生成樹脂。

此時，由於含有親油性反應成分 A 之上述聚合性液滴會與含有親水性反應成分 B 之極性介質發生相分離，故反應僅會發生於該聚合性液滴與該極性介質的交界附近，所形成之樹脂微粒子可具有由生成樹脂構成之最外層，並內包親油性反應成分 C。

第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，具有使上述聚合性液滴內部之上述親油性反應成分 C 反應以形成內側層之製程。

藉由將上述分散液加熱至上述親油性反應成分 C 之反應溫度，可使上述親油性反應成分 C 反應。

如上述，由於上述親油性反應成分 A 與親水性反應成分 B 之反應，僅會發生於上述聚合性液滴與上述極性介質的交界附近以形成最外層，故上述親油性反應成分 C 之反應所生成之樹脂會形成內側層，藉此可製造具有由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成之複合外殼之中空樹脂微粒子。

又，上述形成內側層之製程，可藉由上述反應觸媒以控制反應條件，且可於上述形成最外層製程之前、中、後任一者進行。

如上第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法中，所製造之中空樹脂微粒子有時候會內包未反應之親油性反應成分 A 與未反應之親油性反應成分 C。於此情形，第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，較佳為具有將被內包之上述未反應親油性反應成分 A 與未反應親油性反應

成分 C 去除之製程。

將上述樹脂微粒子中所內包之未反應親油性反應成分 A 與未反應親油性反應成分 C 去除之方法並無特別限定，例如，對所得中空樹脂微粒子之分散液吹入氮氣或空氣等氣體的方法、將中空樹脂微粒子加熱至未反應親油性反應成分 A 與未反應親油性反應成分 C 之沸點以上的方法、將系全體減壓之方法、將未反應親油性反應成分 A 與未反應親油性反應成分 C 以溶劑萃取之方法等。

上述萃取時所使用之溶劑只要可與親油性反應成分 A 與親油性反應成分 C 互溶即可，並無特別限定，可使用上述非聚合性化合物等。

又，藉由本製程，亦可除去上述樹脂微粒子中所內包之溶劑。

若依第 2 之本發明之中空樹脂微粒子之製造方法，可製造第 2 之本發明之中空樹脂微粒子，其至少具有由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成之複合外殼，且空隙率為 30% 以上。

具有有機骨架及無機骨架且折射率為 1.40 以下之有機無機混成微粒子(以下亦稱混成微粒子)亦為本發明之一。

如上本發明之混成微粒子，由於其有機骨架形成之網絡，故耐鹼性優異。故，使用如上本發明之混成微粒子所製作之抗反射膜，在使用市售的鹼性清潔劑擦拭髒污時，抗反射膜中所含之本發明之混成微粒子不會溶解於鹼性清潔劑中，不會使抗反射膜的性能下降。又，本發明之混成

微粒子由於具有無機骨架，故耐熱性及耐溶劑性良好，若使用本發明之混成微粒子製作抗反射膜，當成膜時使用溶劑時等，本發明之混成微粒子會成為如後述內部具有空隙之中空構造，可以有效防止微粒子骨架因溶劑而軟化造成空隙收縮、及防止結合劑成分滲入空隙內。且，由於內部具有空氣相(折射率=1.00)，可有效降低折射率，故使用含有該種低折射率混成微粒子之塗布劑所形成之抗反射膜其折射率亦可降低。

本發明之混成微粒子之折射率上限為 1.40。若超過 1.40，則當本發明之混成微粒子使用於例如抗反射膜時，無法充分得到防止外部光線等入射光反射的效果，造成必需使抗反射膜的厚度加至必要以上以防止反射。較佳上限為 1.35，更佳上限為 1.30。

如上本發明之混成微粒子較佳為內部具有空隙之中空構造。藉由使內部具有空隙，可更降低本發明之混成微粒子之低折射率。

當本發明之混成微粒子內部具有空隙時，空隙率之較佳下限為 30%。若未滿 30%，有時會無法達到足夠低的折射率。空隙率之較佳上限並無特別限定，但由於必需維持形狀以及確保某種程度的強度，故較佳上限為 95%，更佳上限為 70%。

如上具中空構造之混成微粒子之合成方法並無特別限定，例如，可使用構造內部具乙烯基之聚合性矽烷偶合劑與非聚合性有機溶劑進行乳化聚合、滴下型之乳化聚合、

無皂基聚合、微乳化聚合、迷你乳化聚合、微懸浮聚合；使用構造內部具有環氧基或異氰酸酯基、脲基、胺基、硫醇基、鹵基之矽烷偶合劑進行界面聚合等，可使用適當聚合方法進行合成。

上述構造內部具有乙烯基之聚合性矽烷偶合劑並無特別限定，可舉例如，乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基甲基乙氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷等。該等構造內部中具有乙烯基之聚合性矽烷偶合劑可單獨使用，亦可混合任意 2 種以上的聚合性單體後使用。

上述聚合性單體並無特別限定，單官能性單體可舉例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸枯酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯等(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯等含極性基之(甲基)丙烯酸系單體；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯等芳香族乙烯基單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯；氯乙烯、偏氯乙烯等含鹵素單體；乙烯基吡啶、鄰苯二甲酸 2-丙烯

鹽氧基乙酯、衣康酸、富馬酸、乙烯、丙烯、聚二甲基聚矽氧烷聚單體等。

上述聚合性單體之多官能性單體並無特別限定，可舉例如二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、二或三烯丙基化合物、二乙烯基化合物。該等可以單獨使用，亦可以併用 2 種以上。又，可添加上述多官能性單體以提高上述混成微粒子之玻璃轉化溫度(Tg)及改善耐熱性、耐溶劑性。

上述二(甲基)丙烯酸酯並無特別限定，可舉例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷。

上述三(甲基)丙烯酸酯無特別限定，可舉例如三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、環氧乙烷變性三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸新戊四酯等。

上述二或三烯丙基化合物無特別限定，可舉例如四(甲基)丙烯酸新戊四酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、富馬酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯等。

上述二乙烯基化合物無特別限定，可舉例如二乙烯基苯、丁二烯等。

上述非聚合性有機溶劑，只要可與上述構造內部具有乙烯基之聚合性矽烷偶合劑混合、且於聚合溫度呈液狀者即可，並無特別限定。例如，較佳為丁烷、戊烷、己烷、環己烷、庚烷、癸烷、十六烷、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、

甲乙酮、甲基異丁酮、1,4-二噁烷、甲基氯、亞甲基氯、氯苯乙烯、氯仿、四氯化碳等有機溶劑。

上述構造內部具有環氧基之矽烷偶合劑並無特別限定，可舉例如，2-(3,4 環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等。

上述構造內部具有異氰酸酯基之矽烷偶合劑，並無特別限定，可舉例如 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷等。

上述構造內部具有脲基之矽烷偶合劑無特別限定，可舉例如 3-脲基丙基三乙氧基矽烷等。

上述構造內部具有胺基之矽烷偶合劑無特別限定，可舉例如，N-2(胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基甲基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基甲基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-丁撐)丙基胺 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽、特殊胺基矽烷等。

上述構造內部具有硫醇基之矽烷偶合劑無特別限定，可舉例如，3-硫醇基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷等。

上述構造內部具有鹵基之矽烷偶合劑無特別限定，可舉例如 3-氯丙基三甲氧基矽烷等。

該等可進行界面聚合之矽烷偶合劑可單獨使用，亦可

與任意為界面聚合反應性物質之環氧預聚物、異氰酸酯、胺、鹵化物、聚硫醇、聚氯化物等混合 2 種以上使用。

當上述矽烷偶合劑係與上述界面聚合反應性物質混合使用時，上述矽烷偶合劑，可於上述界面聚合反應性物質之反應初期添加，亦可於上述界面聚合反應性物質之反應後半添加。當上述矽烷偶合劑係於上述界面聚合反應性物質之反應後半添加時，所得到之構成本發明混成微粒子之樹脂，會成為以上述矽烷偶合劑交聯的構造。

上述環氧預聚物具有親油性，會與胺或聚羧酸、酸酐、聚硫醇、苯酚樹脂反應成為樹脂。

上述環氧預聚物無特別限定，可舉例如雙酚 A 型、間苯二酚型、雙酚 F 型、四苯基甲烷型、酚醛清漆型、多元醇型、聚二醇型、甘油三醚型、縮水甘油醚型、縮水甘油酯型、縮水甘油胺型、脂肪族型、脂環型、胺基苯酚型、尿囊素型、三聚異氰酸酯型、聯苯型、萘型或該等之氫化物、氟化物等。

該環氧預聚物之環氧當量並無特別限定，較佳上限為 500。當使用環氧當量上限為 500 之環氧預聚物，可以得到高交聯度且耐熱性、耐溶劑性、強度良好之樹脂。更佳上限為 200。

環氧當量上限為 200 之環氧預聚物並無特別限定，可舉例如耶波特特 YD115、耶波特特 YD127、耶波特特 YD125(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 825、耶皮可特 827、耶皮可特 828(商品名，皆為日本環氧樹脂公

司製)、EPICLON840、EPICLON850(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之雙酚 A 型環氧樹脂;耶波特特 YDF-170、耶波特特 YDF175S(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 806、耶皮可特 807(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 830、EPICLON 835(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之雙酚 F 型環氧樹脂;耶波特特 YDPN-638、耶波特特 YDCN-701、耶波特特 YDCN-702、耶波特特 YDCN-703、耶波特特 YDCN-704、耶波特特 YDCN-500(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 152、耶皮可特 154(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON N-655、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775、EPICLON N-865 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之酚醛清漆型環氧樹脂;耶波特特 YH-434、耶波特特 YH434-L(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 1031S、耶皮可特 1032H60、耶皮可特 604、耶皮可特 630 (商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 430 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)、TETRAD-X、TETRAD-C(商品名，皆為三菱氣體化學公司製)等特殊多官能型;耶皮可特 YX4000、耶皮可特 YL6121H、耶皮可特 YL6640、耶皮可特 YL6677(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)等聯苯型環氧樹脂;耶波特特 YH-300、耶波特特 YH-301、耶波特特 YH-315、耶波特特 YH-324、耶波特特 YH-325(商品名，皆為東都化成公司製)等脂肪族聚縮水甘油醚型環氧樹脂;耶波特特 YDC

— 1312、耶波特特 YSLV—80XY(商品名，皆為東都化成公司製)等結晶性環氧樹脂；EPICLON HP—4032、EPICLON EXA—4700(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等苯型環氧樹脂；耶皮可特 191P、耶皮可特 YX310(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON HP—820(商品名，大日本油墨化學公司製)等特殊功能型環氧樹脂；EPICLON 725(商品名，大日本油墨化學公司製)等反應性稀釋劑等。

又，環氧當量超過 200、500 以下之環氧預聚物並無特別限定，可舉例如耶波特特 YD134、耶波特特 YD011(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 801、耶皮可特 1001(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 860、EPICLON 1050、EPICLON 1055(商品名，大日本油墨化學公司製)等雙酚 A 型環氧樹脂；耶波特特 YDF—2001(商品名，東都化成公司製)等雙酚 F 型環氧樹脂；EPICLON N—660、EPICLON N—665、EPICLON N—670、EPICLON N—673、EPICLON N—680、EPICLON N—695(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等之酚醛清漆型環氧樹脂；耶皮可特 157S70(商品名，日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 5500(商品名，大日本油墨化學公司製)等特殊多官能型；耶波特特 YDB—360、耶波特特 YDB—400、耶波特特 YDB—405(商品名，皆為東都化成公司製)、EPICLON 152、EPICLON 153(商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等溴化環氧樹脂；耶波特特 YD—171(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 871(商品名，日本環氧樹脂公司製)、EPICLON

TSR-960、EPICLON TSR-601 (商品名，皆為大日本油墨化學公司製)等可透性環氧樹脂；耶波特特 ST-3000(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 YX8000、耶皮可特 YX8034 (商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)等氫化型環氧樹脂；EPICLON HP-7200 (商品名，大日本油墨化學公司製)等二環戊二烯型環氧樹脂。

該等環氧預聚物可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

又，環氧當量超過 500 之環氧預聚物，可舉例如，耶波特特 YD-012、耶波特特 YD-013、耶波特特 YD-014、耶波特特 YD-017、耶波特特 YD-019(商品名，皆為東都化成公司製)、耶皮可特 1002、耶皮可特 1003、耶皮可特 1055、耶皮可特 1004、耶皮可特 1007、耶皮可特 1009、耶皮可特 1010 (商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)、EPICLON 3050、EPICLON 4050、EPICLON AM-020-P、EPICLON AM-030-P、EPICLON AM-040-P、EPICLON 7050、EPICLON HM-091、EPICLON HM-101 (商品名，大日本油墨化學公司製)等雙酚 A 型環氧樹脂；耶波特特 YDF-2004(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 4004P、耶皮可特 4007P、耶皮可特 4010P、耶皮可特 4110、耶皮可特 4210(商品名，皆為日本環氧樹脂公司製)等雙酚 F 型環氧樹脂；耶波特特 YDB-405(商品名，東都化成公司製)、EPICLON 1123P-75M(商品名，大日本油墨化學公司製)等之溴化環氧樹脂；耶波特特 YD-172(商品名，東都化成公司製)、耶皮可特 872 (商品名，日本環氧樹脂公

司製)、EPICLON 1600-75X (商品名, 大日本油墨化學公司製)等可透性環氧樹脂;耶波特特 ST-4000D(商品名, 東都化成公司製)等氫化型環氧樹脂;EPICLON 5800 (商品名, 大日本油墨化學公司製)等多官能型環氧樹脂。

上述異氰酸酯並無特別限定, 可舉例如縮二脲型、加成型、三聚異氰酸酯型等。

上述胺無特別限定, 可舉例如, 乙二胺及其加成物、二乙三胺、二丙三胺、三乙四胺、四乙五胺、二甲基胺基丙胺、二乙基胺基丙胺、二丁基胺基丙胺、六甲二胺及其變性物、N-胺基乙基哌嗪、二-胺基丙基哌嗪、三甲基六甲二胺、二-六甲三胺、二氰基二醯胺、二乙醯丙烯醯胺、各種變性脂肪族多胺、聚環氧丙烷二胺等脂肪族胺;3,3'-二甲基 4,4'-二胺基二環己基甲烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、1,3-二(胺基甲基)環己烷、N-二甲基環己胺等脂環族胺及其變性物;4,4'-二胺基二苯基甲烷(甲撐二苯胺)、4,4'-二胺基二苯醚、二胺基二苯基砒、間苯二胺、2,4'-甲苯二胺、間甲苯二胺、鄰甲苯二胺、間二甲苯二胺、二甲苯二胺等芳香族胺及其變性物;其他特殊胺變性物、醯胺基胺、胺基聚醯胺樹脂等聚醯胺基胺、二甲基胺基甲基苯酚、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、三(二甲基胺基甲基)苯酚之三-2-乙基己烷鹽等 3 級胺類以及其錯化物、酮亞胺、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1

- 苄基 - 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-
 - 氯乙基 - 2-甲基咪唑、1-氯乙基 - 2-十一烷基咪唑、
 1-氯乙基 - 2-異丙基咪唑、1-氯乙基 - 2-苯基咪唑、
 1-氯乙基 - 2-甲基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氯乙基 - 2-
 十一烷基咪唑偏苯三甲酸酯、1-氯乙基 - 2-苯基咪唑偏
 苯三甲酸酯、2,4-二胺基 - 6-[2'-甲基咪唑基 - (1)']-
 乙基 - s-三吡嗪、2,4-二胺基 - 6-[2'-十一烷基咪唑基
 - (1)']-乙基 - s-三吡嗪、2,4-二胺基 - 6-[2'-乙基 -
 4'-甲基咪唑基 - (1)']-乙基 - s-三吡嗪、1-十二烷基
 - 2-甲基 - 3-苄基咪唑氯化物、1,3-二苄基 - 2-甲基
 咪唑氯化物、2-苯基 - 4-甲基 - 5-羥基甲基咪唑、2-
 苯基 - 4,5-二羥基甲基咪唑、1-氯乙基 - 2-苯基 - 4,5-
 - 二(氯基乙氧基甲基)咪唑、2-甲基咪唑與三吡嗪複合
 物、2-苯基咪唑與三吡嗪複合物等之咪唑類；間苯二甲酸
 二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等醯肼類、環氧樹
 脂之胺基加成物等含胺基預聚物等。

上述鹵化物無特別限定，可舉例如，己二醯基二氯化
 物、鄰苯二甲醯基二氯化物、對苯二甲醯基二氯化物、1,4-
 - 環己烷二羧基氯化物等二鹼基酸鹵化物。

藉由將上述本發明之第 2 之本發明之中空樹脂微粒子
 及本發明之混成微粒子(以下總稱為本發明之微粒子)分散
 於適當之結合劑中，可製造用以製造抗反射膜之抗反射性
 樹脂組成物。該含有本發明微粒子之抗反射性樹脂組成物
 亦為本發明之一。

本發明中使微粒子分散之上述結合劑只要為透明且可成膜之材料即可，並無特別限定，可舉例如樹脂等有機系材料、無機系材料、可聚合之單體溶液等。

上述有機系材料無特別限定，可舉例如，三乙醯基纖維素、二乙醯基纖維素、丙醯基纖維素、丁醯基纖維素、乙醯基丙醯基纖維素乙酸酯、硝基纖維素等纖維素衍生物；聚醯胺、聚碳酸酯；聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸-1,4-環己烷二甲酯、聚乙烯 1,2-二苯氧基乙烷-4,4-二羧酸酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、及聚萘酸乙二醇酯等聚酯；聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、聚砜、聚醚砜、聚芳酯、聚醚醯亞胺、聚甲基丙烯酸甲酯或該等之各種含氟物等較低折射率的透明樹脂等。

又，當使用透明樹脂作為上述結合劑時，較佳為使用玻璃轉化溫度較本發明之中空樹脂微粒子的玻璃轉化溫度為低者。藉此，可得到足夠的膜強度。

上述無機系材料無特別限定，可舉例如，各種元素之烷氧化物、有機酸之鹽、與配位性化合物結合之配位化合物等，具體而言，可列舉如：四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四第二丁氧基鈦、四第三丁氧基鈦、三乙氧基鋁、三異丙氧基鋁、三丁氧基鋁、三乙氧基銻、三丁氧基銻物、四乙氧基鋇、四異丙氧基鋇、四正丙氧基鋇、四正丁氧基鋇、四第二丁氧基鋇、四第三丁氧基鋇等金屬醇鹽化合物；二異丙氧基鈦二乙醯基醋酸酯、二丁氧基鈦二乙醯基醋酸酯、二乙氧基鈦二乙醯基

醋酮酸酯、二乙醯基丙酮鋅、鋁乙醯基醋酮酸酯、二正丁氧化鋁單乙基乙醯基乙酸酯、二異丙氧化鋁單甲基乙醯基乙酸酯、三正丁氧化鋁單乙基乙醯基乙酸酯等之螯合化合物；碳酸鋅銨或以鋅為主成分之活性無機聚合物等。

上述可聚合單體溶液中可聚合之單體，只要為透明者即可，並無特別限定，可舉例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸枯酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯等(甲基)丙烯酸烷酯；(甲基)丙腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯等含極性基之(甲基)丙烯酸系單體；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯等芳香族乙烯基單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙酯等乙烯基酯；氯乙烯、偏氯乙烯等含鹵素單體；乙烯基吡啶、2-丙烯醯氧乙基鄰苯二甲酸、衣康酸、富馬酸、乙烯、丙烯等。

該等單體可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

上述可聚合性單體溶液中，亦可含有多官能單體，以提升膜強度。

上述多官能單體無特別限定，可舉例如，二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷等二(甲基)丙烯酸酯；三(甲基)丙烯

酸三羥甲基丙烷、環氧乙烷變性三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸新戊四酯等四(甲基)丙烯酸酯;六(甲基)丙烯酸新戊四酯等六(甲基)丙烯酸酯;四(甲基)丙烯酸新戊四酯、富馬酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯等二或三烯丙基化合物;二乙烯基苯、丁二烯等二乙烯基化合物等。

該等多官能單體可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

本發明之微粒子與上述結合劑的配合比率並無特別限定，但本發明微粒子之配合量較佳下限為 5 體積%，較佳上限為 95 體積%。若未滿 5 體積%，則使用例如本發明之抗反射性樹脂組成物所形成之抗反射膜之折射率有時無法達到足夠低的程度，而若超過 95 體積%，則有時上述抗反射膜之機械強度會不佳。更佳下限為 30 體積%，更佳上限為 90 體積%，又更佳下限為 50 體積%，又更佳上限為 80 體積%。

本發明之抗反射性樹脂組成物，當使用硬化型之結合劑時，本發明微粒子可懸浮於結合劑中形成乳化狀態，此外，亦可用適當的揮發性溶劑加以稀釋。

上述揮發性溶劑並無特別限定，由組成物的安定性、潤濕性、揮發性等觀點，可舉例如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇等醇類;丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮等酮類;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類;二異丙醚等醚類;乙二醇、丙二醇、己二醇等二醇類;乙基 2-乙氧基乙醇、丁基 2-乙氧基乙醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇等

二醇醚類；己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烴類；鹵化烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴；N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺等。該等揮發性溶劑可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

又，上述本發明之抗反射性樹脂組成物，可以作為用以製造抗反射膜之抗反射膜用塗布劑使用。由該本發明之抗反射性樹脂組成物所構成之抗反射膜用塗布劑亦為本發明之一。

又，使用本發明之抗反射用塗布劑所構成之抗反射膜亦為本發明之一。

製造本發明抗反射膜之方法並無特別限定，例如，將本發明之抗反射膜用塗布劑塗布於離型膜等上、或直接塗布於透明基板上後再進行乾燥之方法。

塗布本發明之抗反射用塗布劑的方法並無特別限定，可列舉如，浸塗法、旋轉塗布法、流塗法、噴塗法、輥塗法、照相凹版塗布法、氣刀塗法、板塗法、纏線棒塗布法、刮刀塗布法、逆輥塗膜法、移膜塗布法、微照相凹版塗布法、輕觸塗布法、澆鑄塗布法、狹縫型孔口式塗布法、輥壓塗布法、模口塗布法等。

將本發明之抗反射膜用塗布劑依上述方法塗布於離型膜等上或直接塗布於透明基板上後，以加熱乾燥形成塗膜，之後，再進行加熱、加濕、紫外線照射、電子束照射，使上述塗膜硬化以得到本發明之抗反射膜。

本發明之抗反射膜，較佳為表面為平滑的。又，本說明書中所指表面平滑，意指依 JIS B 0601 所規定方法算出

之表面粗糙度 R_z 為 0.2Mm 以下者。

表面為平滑之本發明抗反射膜不會由於表面之光不規則反射造成全體偏白，且指紋、皮脂、汗、化粧品等髒污不易附著於表面上，而即使髒污附著也可輕易地去除。

本發明之抗反射膜除了具有使用本發明抗反射膜用塗布劑所形成之層以外，尚可具有基材層。藉由具有基材層，可以提高本發明抗反射膜之機械強度、提高操作性。

上述基材層只要為透明即可，並無特別限定，由成形性或機械強度的觀點，較佳為由例如上述可作為結合劑使用之透明樹脂所構成者。

本發明抗反射膜之厚度無特別限定，較佳下限為 50nm ，較佳上限為 200nm 。若未滿 50nm ，則有耐擦傷性不足之情形，而若超過 200nm ，則會有膜容易破裂的情形。

又，若本發明之抗反射膜具有上述基材層時，基材層之厚度並無特別限定，但較佳下限為 $3\mu\text{m}$ ，較佳上限為 $7\mu\text{m}$ 。若未滿 $3\mu\text{m}$ ，則本發明抗反射膜之強度會不佳，而若超過 $7\mu\text{m}$ ，則本發明抗反射膜之透明性不佳，而會有不容易看到內部視覺資訊之情形。

若依本發明，可提供中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子、中空樹脂微粒子之製造方法，該等微粒子在作為構成低折射率抗反射層之微粒子使用時，對於結合劑成分之分散性良好，不僅可防止光不規則反射，且可得到高耐鹼性之抗反射層。

【實施方式】

以下，揭示實施例以更詳細說明本發明，但本發明不限於該等實施例。

(實施例 1)

(1)中空樹脂微粒子之調製

於將作為聚異氰酸酯成分之度拉內特 21S(旭化成化學公司製)30 重量份與作為非聚合性化合物之甲苯 70 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量中，添加含有作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份、及作為分散助劑之鯨蠟醇 2 重量份之離子交換水 400 重量份，以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化，調製成分散有平均粒徑 50nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器，使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後，進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後，投入所得到之分散液，將聚合器升溫至 80℃開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後，將聚合器冷卻至室溫。

將所得到之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析，以除去過多的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所製得之樹脂微粒子進行真空乾燥以得到中空樹脂微粒子。

將所得到之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製，S-3500N)觀察的結果，其形狀大致為圓球形。

(2)抗反射膜用塗布劑之調製以及抗反射膜之形成

對作為結合劑之聚甲基丙烯酸甲酯 100 體積分，混合所製得之中空樹脂微粒子 100 體積分、與作為稀釋溶劑的甲苯 800 體積分，以調製抗反射膜用塗布劑。

將所製得之抗反射膜用塗布劑塗布於三乙醯基纖維素(TAC)薄膜上，於 120℃ 乾燥 10 分鐘，形成厚度 100nm 之抗反射膜。

(實施例 2)

於將作為聚異氰酸酯成分之度拉內特 21S(旭化成化學公司製)30 重量份與作為非聚合性化合物之甲苯 70 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量中，添加含有作為多元醇成分之乙二醇 10 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份、及作為分散助劑之鯨蠟醇 2 重量份之離子交換水 390 重量份，以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化，調製成分散有平均粒徑 60nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器，使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後，進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後，投入所得到之分散液，將聚合器升溫至 80℃ 開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後，將聚合器冷卻至室溫。

將所得到之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析，以除去過量的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所得到之樹脂微粒子進行

真空乾燥以製得中空樹脂微粒子。

將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製, S-3500N)觀察的結果, 其形狀大致為圓球形。

除使用所製得之中空樹脂微粒子外, 與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑, 並形成抗反射膜。

(實施例 3)

於將作為環氧預聚物成分之耶皮可特 828(日本環氧樹脂公司製)30 重量份與作為非聚合性有機溶劑之甲苯 70 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量中, 添加含有作為胺成分之二乙三胺 10 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份、及作為分散助劑之鯨蠟醇 2 重量份之離子交換水 390 重量份, 以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化, 調製成分散有平均粒徑 65nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器, 使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後, 進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後, 投入所得到之分散液, 將聚合器升溫至 80℃開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後, 將聚合器冷卻至室溫。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析, 以除去過多的界面活性劑及無機鹽類, 再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所得到之樹脂微粒子進行真空乾燥以製得中空樹脂微粒子。

將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製, S-3500N)觀察的結果, 其形狀大致為圓球形。

除使用所製得之中空樹脂微粒子外, 與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑, 並形成抗反射膜。

(實施例 4)

將作為環氧預聚物成分之耶皮可特 828(日本環氧樹脂公司製)50 重量份、甲苯 50 重量份, 添加至含有作為胺成分之二乙三胺 10 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份及作為分散助劑之鯨蠟醇 2 重量份之離子交換水 390 重量份中, 以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化, 調製成分散有平均粒徑 72nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器, 使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後, 進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後, 投入所得到之分散液, 將聚合器升溫至 80℃開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後, 將聚合槽冷卻至室溫。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析, 以除去過多的界面活性劑及無機鹽類, 再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所得到之樹脂微粒子進行真空乾燥以製得中空樹脂微粒子。

將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製, S-3500N)觀察的結果, 其形狀大

致為圓球形。

除使用所製得之中空樹脂微粒子外，與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，並形成抗反射膜。

(實施例 5)

於將作為環氧預聚物成分之耶皮可特 828(日本環氧樹脂公司製)30 重量份與作為非聚合性有機溶劑之甲苯 65 重量份及十六烷 5 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量中，添加含有作為胺成分之二乙三胺 10 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份及作為分散助劑之鯨蠟醇 2 重量份之離子交換水 390 重量份，以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化，調製成分散有平均粒徑 42nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器，使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後，進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後，投入所得到之分散液，將聚合器升溫至 80℃開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後，將聚合槽冷卻至室溫。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析，以除去過多的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所得到之樹脂微粒子進行真空乾燥以製得中空樹脂微粒子。

將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製，S-3500N)觀察的結果，其形狀大致為圓球形。

除使用所製得之中空樹脂微粒子外，與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，並形成抗反射膜。

(比較例 1)

除使用以有機矽化合物被覆平均粒徑 60nm、折射率 1.36 之多孔性二氧化矽粒子表面者作為低折射率粒子以外，與實施例 1 依同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，形成抗反射膜。

(實施例 6)

對作為環氧預聚物成分(親油性反應成分 A)之耶皮可特 828(日本環氧樹脂公司製)20 重量份、作為自由基聚合性單體成分(親油性反應成分 C)之甲基丙烯酸全氟辛基乙酯 10 重量份、作為聚合起始劑之偶氮二異丁腈 1 重量份、作為非聚合性有機溶劑之甲苯 65 重量份、十六烷 5 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量，添加含有作為胺成分(親水性反應成分 B)之二乙三胺 10 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份之離子交換水 390 重量份，以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化，調製成分散有平均粒徑 78nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器，使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後，進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後，投入所得到之分散液，將聚合器升溫至 80℃開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後，將聚合器冷卻至室溫。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜

進行透析，以除去過多的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所得到之樹脂微粒子進行真空乾燥以製得中空樹脂微粒子。

將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製，S-3500N)觀察的結果，其形狀大致為圓球形。又，將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡(日本電子公司製，JEM-1200EXII)觀察之結果，其具有雙層構造。

除使用所製得之中空樹脂微粒子以外，與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，並形成抗反射膜。

(實施例 7)

於將作為聚異氰酸酯成分(親油性反應成分 A)之度拉內特 21S(旭化成化學公司製)20 重量份、作為自由基聚合性單體成分(親油性反應成分 C)之甲基丙烯酸全氟辛基乙酯 10 重量份、作為聚合起始劑之偶氮二異丁腈 1 重量份、作為非聚合性有機溶劑之甲苯 65 重量份、十六烷 5 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量中，添加含有作為多元醇成分(親水性反應成分 B)之乙二醇 10 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份之離子交換水 390 重量份，以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化，調製成分散有平均粒徑 65nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器，使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後，進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後，投入所得到之

分散液，將聚合器升溫至 80℃ 開始聚合。聚合 4 小時、再經過 1 小時熟成後，將聚合器冷卻至室溫。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析，以除去過多的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分。將所得到之樹脂微粒子進行真空乾燥以製得中空樹脂微粒子。

將所製得之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡觀察(日立 Hitechnologies 公司製，S-3500N)觀察的結果，其形狀大致為圓球形。又，將所得到之中空樹脂微粒子以電子顯微鏡(日本電子公司製，JEM-1200EXII)觀察之結果，其具有雙層構造。

除使用所製得之中空樹脂微粒子外，與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，並形成抗反射膜。

(實施例 8)

(1)有機無機混成微粒子之製作

於具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之 20 公升容積之聚合器內，對 pH 值調整為 9 之作為極性溶劑的離子交換水添加乳化劑，並開始攪拌。

將聚合器內減壓進行容器內之脫氧後，以氮氣使壓力回復至大氣壓，使內部呈氮氣環境氣氛。

將聚合器升溫至 80℃ 後，將於極性溶劑中之聚合性矽烷偶合劑與聚合性單體、作為非聚合性有機溶劑之乙酸乙酯、作為聚合起始劑之偶氮二異丁腈混合溶液以轉子(rotor)－固定子(stator)型均質機乳化為奈米級大小，以調製分散

有平均粒徑為 62nm 之聚合性液滴的分散液，進行聚合性液滴之聚合。

之後，以乙酸將系之 pH 調整至 5，並熟成 4 小時之後，將聚合器冷卻至室溫以製得漿狀物。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析，以除去過多的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分，製作成有機無機混成微粒子。

除使用所製得之有機無機混成微粒子以外，與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，並形成抗反射膜。

(實施例 9)

於將作為環氧預聚物成分之耶皮可特 828(日本環氧樹脂公司製)30 重量份、作為非聚合性有機溶劑之甲苯 65 重量份、及十六烷 5 重量份混合攪拌而成之混合溶液全量中，添加含有作為胺成分之二乙三胺 7 重量份、作為水溶性乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 2 重量份及作為分散助劑之鯨蠟醇 2 重量份之離子交換水 390 重量份，以超音波均質機進行 60 分鐘的強制乳化，調製成分散有平均粒徑 63nm 之聚合性液滴的分散液。

使用具備攪拌機、套管、回流冷卻器及溫度計之容量 20 公升之聚合器，使聚合器內減壓並進行容器內脫氧後，進行氮氣取代使內部成為氮氣環境氣氛後，投入所得到之分散液，將聚合器升溫至 80℃ 開始聚合。聚合 4 小時，加入用於無機交聯之 N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基

矽烷 3 重量份作為胺成分，再聚合 4 小時。之後經過 1 小時之熟成期間後，將聚合器冷卻至室溫。

將所製得之漿狀物使用分級分子量為 1 萬的纖維素膜進行透析，以除去過多的界面活性劑及無機鹽類，再以過濾除去凝集粒子及不溶成分，以製作有機無機混成微粒子。

除使用所製得之有機無機混成微粒子以外，與實施例 1 以同樣的方法調製抗反射膜用塗布劑，並形成抗反射膜。

(比較例 2)

依特開平 1-185311 號公報所揭示之方法，製作平均粒徑為 98nm 之多孔性樹脂粒子。

除使用多孔性樹脂粒子代替實施例 8 所製作之有機無機混成微粒子以外，與實施例 8 以同樣方式調製抗反射膜用塗布劑，製造抗反射膜。

(評價)

對實施例 1~7 及比較例 1 所製得之中空樹脂微粒子(低折射率粒子)及抗反射膜，以及實施例 8、9 及比較例 2 所製得之有機無機混成微粒子，依如下方法實施評價。結果如表 1 所示。

(1)微粒子之平均粒徑及粒徑之 CV 值測定

使用動態光散射式粒度分布計(Particle Sizing Systems 公司製，NICOMP model 380 ZLS-S)，測定各實施例及比較例所製得微粒子之體積平均粒徑及粒徑之 CV 值。

(2)抗反射膜之反射率測定

將基材膜面用砂紙磨平，並塗布無光澤的黑色塗料後，使用分光光度計(島津製作所公司製，UV-3101PC)，測定光波長 550nm 的光於入射角 5° 時之單面反射率。

(3)微粒子之折射率及空隙率測定

由抗反射膜之反射率值預估抗反射層之折射率、未使用粒子僅有結合劑時之折射率，並由抗反射層中所添加粒子之比例算出粒子之折射率。

使用所算出之粒子之折射率與實測值、以及由組成所計算出粒子之樹脂部分的折射率值，計算於各實施例及比較例所製得之微粒子之空隙率。依此方式算出之空隙率、與由以電子顯微鏡觀察到之微粒子粒徑及膜厚所計算出之粒子空隙率顯示良好的一致性。

(4)抗反射膜之耐鹼性評價

將抗反射膜用浸泡過市售鹼性清潔劑之纖維製不織布以負重 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 來回擦拭 100 次後，以目視觀察膜外觀，並依下述基準進行判定。

○:良好

△:大致良好

×:不良

表 1

		微粒子				抗反射膜	
		平均粒徑 (nm)	CV 值(%)	空隙率(%)	折射率(%)	反射率(%)	耐鹼性
中空樹脂 微粒子	實施例 1	48	16	73	1.16	0.6	○
	實施例 2	62	14	58	1.23	0.8	○
	實施例 3	64	18	64	1.20	0.7	○
	實施例 4	72	19	52	1.28	1.0	○
	實施例 5	42	18	70	1.17	0.6	○
	比較例 1	62	—	20	1.36	1.8	×
中空樹脂 微粒子	實施例 6	78	16	70	1.15	0.6	○
	實施例 7	65	18	59	1.2	0.7	○
有機無機 混成微粒 子	實施例 8	62	20	71	1.18	0.6	○
	實施例 9	63	17	68	1.19	0.7	○
	比較例 2	98	22	0	1.50	3.7	×

依據本發明，可提供中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子、及中空樹脂微粒子之製造方法，該中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子當作為構成低折射率抗反射層之微粒子使用時，對結合劑成分之分散性良好，可防止光不規則反射且可得到高耐鹼性之抗反射層。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明之目的為提供一種中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子、中空樹脂微粒子之製造方法，該中空樹脂微粒子、有機無機混成微粒子作為構成低折射率之抗反射層之微粒子使用時，對結合劑成分之分散性良好可防止光不規則反射，且可製得高耐鹼性之抗反射層。

本發明之中空樹脂微粒子具有單孔構造，平均粒徑為10~100nm，且折射率為1.40以下。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

後述極性介質等滲入空隙內部。

上述酸鹵化物並無特別限定，可舉例如己二醯基二氯化物、鄰苯二甲醯基二氯化物、對苯二甲醯基二氯化物、1,4-環己烷二羧基氯化物等二鹵基酸鹵化物。

藉由使用上述化合物作為上述親油性反應成分 A，可以使本發明之中空樹脂微粒子之耐熱性、耐溶劑性、強度優異。

上述親水性反應成分 B 並無特別限定，可配合上述親油性反應成分 A 適當決定，以與上述親油性反應成分 A 反應生成樹脂。

具體而言，例如，使用聚異氰酸酯作為上述親油性反應成分 A 使用時，上述親水性反應成分 B 較佳為選自水、胺、多元醇及聚羧酸所構成群中之至少 1 種。

於此場合，聚異氰酸酯會與水及/或胺反應而生成聚脲，聚異氰酸酯與多元醇反應而生成聚胺基甲酸酯，聚異氰酸酯與聚羧酸反應而生成聚醯胺。

又，例如使用環氧預聚物作為上述親油性反應成分 A 使用時，上述親水性反應成分 B 較佳為選自胺及/或聚羧酸。

於此場合，環氧預聚物與胺、聚羧酸、多元醇及/或苯酚樹脂會反應生成環氧聚合物。

又，例如使用酸鹵化物作為上述親油性反應成分 A 時，上述親水性反應成分 B 較佳為胺、多元醇。

於此場合，酸鹵化物會與胺、多元醇反應而生成尼龍、

並無特別限定，例如可將上述親油性反應成分 A 及親油性反應成分 C、與視需要添加之上述自由基聚合起始劑等其他親油性成分計量、混合後，再攪拌至溶解均勻為止。

上述聚合性液滴中，較佳為加入非聚合性化合物。上述非聚合性化合物，具有於極性介質中形成安定聚合性液滴、及控制親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應速度之作用。又，藉由於上述聚合性液滴中添加非聚合性化合物，可使依後述製程調製之樹脂微粒子中內包上述非聚合性化合物(以及未反應之親油性反應成分 A)，而藉由將非聚合性化合物(及未反應之親油性反應成分 A)除去，可以製造高空隙率之中空樹脂微粒子。

上述非聚合性化合物，只要於上述親油性反應成分 A 與親水性反應成分 B 之反應溫度呈液狀、且可與親油性反應成分 A 與親油性反應成分 C 混合、並且不會與親油性反應成分 A 與親油性反應成分 C 反應，而可輕易地以加熱蒸散者即可，並無特別限定，可舉例如丁烷、戊烷、己烷、環己烷、甲苯、二甲苯、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、乙酸乙酯、甲乙酮、甲基異丁酮、甲基戊基酮、二異丁酮、甲基氯、亞甲基氯、氯仿、四氯化碳等有機溶劑等。

上述非聚合性化合物可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

上述非聚合性化合物中，由於辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七

十、申請專利範圍：

1.一種中空樹脂微粒子，其特徵在於，係具有單孔構造者，平均粒徑為 10~100nm，且折射率為 1.40 以下，且

至少具有最外層，該最外層係由聚異氰酸酯構成之親油性反應成分 A 與水、胺、多元醇或聚羧酸構成之親水性反應成分 B 反應形成之樹脂所構成。

2.一種中空樹脂微粒子，其特徵在於，係具有單孔構造者，平均粒徑為 10~100nm，且折射率為 1.40 以下，且

至少具有最外層，該最外層係由環氧預聚物構成之親油性反應成分 A 與胺、聚羧酸、酸酐、多元硫醇或苯酚樹脂構成之親水性反應成分 B 反應形成之樹脂所構成。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之中空樹脂微粒子，其空隙率為 30% 以上。

4.一種中空樹脂微粒子，具單孔構造、且具有至少由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成之複合外殼，空隙率為 30% 以上、平均粒徑為 10~100nm，且折射率為 1.40 以下。

5.如申請專利範圍第 4 項之中空樹脂微粒子，其中最外層係由親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應而成之樹脂所構成，內側層為由親油性反應成分 C(不會與親油性反應成分 A 及親水性反應成分 B 反應)反應而成之樹脂所構成。

6.如申請專利範圍第 1、2、4 或 5 項之中空樹脂微粒子，其含有含氟系單體。

7.如申請專利範圍第 1、2、4 或 5 項之中空樹脂微粒子，

其最外層，含有選自由聚脲、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚酯、尼龍及環氧聚合物所構成群中之至少 1 種樹脂。

8.如申請專利範圍第 1、2、4 或 5 項之中空樹脂微粒子，其中含有以無機成分交聯化之樹脂。

9.一種有機無機混成微粒子，具有有機骨架及無機骨架，且折射率為 1.40 以下，呈內部具有空隙之中空構造，且空隙率為 30%以上。

10.一種抗反射性樹脂組成物，其特徵在於，係含有申請專利範圍第 1、2、4 或 5 項之中空樹脂微粒子、及/或申請專利範圍第 9 項之有機無機混成微粒子。

11.一種抗反射膜用塗布劑，其特徵在於，由申請專利範圍第 10 項之抗反射性樹脂組成物所構成。

12.一種抗反射膜，其特徵在於，係使用申請專利範圍第 11 項之抗反射膜用塗布劑所形成。

13.一種中空樹脂微粒子之製造方法，其特徵在於，係用以製造具單孔構造、且至少具有由最外層及內側層 2 層樹脂層所構成複合外殼之中空樹脂微粒子，具有：

分散液調製製程，將含有親油性反應成分 A 及親油性反應成分 C 之聚合性液滴分散於含有親水性反應成分 B 之極性介質中；

最外層形成製程，使該聚合性液滴表面之親油性反應成分 A，與該極性介質中之親水性反應成分 B 進行反應，以於該聚合性液滴表面形成最外層；以及

內側層形成製程，使該聚合性液滴內部之親油性反應

成分 C 反應以形成內側層。

十一、圖式：

無