

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5088163号
(P5088163)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

F 1

C08F 290/06
B32B 27/30

Z

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2008-36761 (P2008-36761)
 (22) 出願日 平成20年2月19日 (2008.2.19)
 (65) 公開番号 特開2008-274226 (P2008-274226A)
 (43) 公開日 平成20年11月13日 (2008.11.13)
 審査請求日 平成22年9月13日 (2010.9.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-91340 (P2007-91340)
 (32) 優先日 平成19年3月30日 (2007.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004178
 J S R 株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (74) 代理人 100112977
 弁理士 田中 有子
 (74) 代理人 100100608
 弁理士 森島 なるみ
 (72) 発明者 菊池 利充
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R 株式会社内
 (72) 発明者 平 晃雄
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性組成物、その硬化膜及び積層体

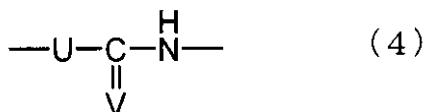
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 (A) ~ (C) :

(A) 亜鉛、インジウム、スズ、及びアンチモンよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物を主成分とする酸化物粒子 (Aa) と、分子内にアクリロイル基及び(メタ)アクリロイル基の少なくとも1つ、加水分解性シリル基、及び下記式(4)に示す基を含む有機化合物 (Ab) とを反応させることにより得られる反応性粒子であって、メジアン径が65~85nmの範囲内である反応性粒子

【化1】



10

[式(4)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

(B) 1個以上の重合性不飽和基、1個以上のアルキレンオキシド鎖および2個以上の芳香環を有する化合物

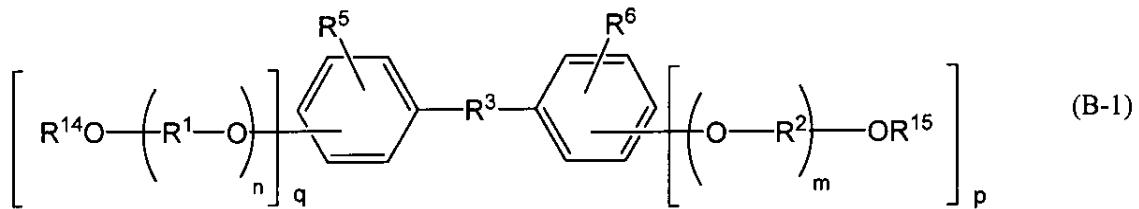
(C) 前記成分(A)及び(B)以外の、1個以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有する硬化性組成物。

【請求項 2】

20

前記成分 (B) の化合物が、下記一般式 (B-1) で示される構造を有する請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【化 2】



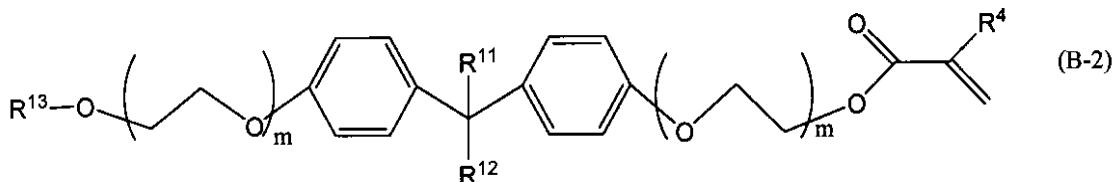
10

[式 (B-1) 中、R¹ 及び R² はそれぞれ炭素数 2 ~ 4 の 2 倍の炭化水素基、R³ は単結合又は芳香環を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 倍の炭化水素基、R⁵ 及び R⁶ は水素原子又はメチル基、R¹⁴ 及び R¹⁵ はそれぞれ水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、q 個ある R¹⁴ と p 個ある R¹⁵ のうち少なくとも 1 個は(メタ)アクリロイル基である。m 及び n はそれぞれ 1 ~ 30、p は 1 ~ 4、q は 0 ~ 4 の数を示す。]

【請求項 3】

前記成分 (B) の化合物が、下記一般式 (B-2) で示される構造を有する請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【化 3】



20

[式 (B-2) 中、R⁴ は水素原子又はメチル基を示し、R¹¹、R¹² はそれぞれ、水素原子、メチル基、フェニル基を示し、R¹³ は水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、m はそれぞれ独立に 1 ~ 30 の数を示す。]

【請求項 4】

前記成分 (A) の酸化物粒子 (Aa) が、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、フッ素含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化亜鉛からなる群から選択される請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 5】

前記成分 (A) の酸化物粒子 (Aa) が、アンチモン含有酸化スズである請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記成分 (A) の反応性粒子のメジアン径が 70 ~ 78 nm の範囲内である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

さらに、(D) 活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

40

【請求項 8】

さらに、(E) 有機溶剤を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記成分 (C) が有する重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

【請求項 11】

基材上に請求項 10 に記載の硬化膜を有する積層体。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化膜及び積層体に関する。さらに詳しくは、高屈折率かつ帯電防止性の硬化膜を与える硬化性組成物、硬化膜及び積層体に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等の各種基材表面の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コート材及び反射防止膜用コート材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、表面滑り性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要請されている。

10

【0003】

さらに、帯電防止性を有する硬化膜を与える硬化性組成物においては、導電性粒子を含有させることが行われているが、一定の帯電防止性能、透明性、反射率と耐擦傷性を安定して示す硬化膜が形成できないという問題点があった。

20

【0004】

【特許文献1】特開2004-331909号公報

【特許文献2】特開2005-31282号公報

【特許文献3】特開2005-146110号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、安定した帯電防止性能と優れた耐擦傷性、さらには高い屈折率及び高い反射率を有する硬化膜を与える硬化性組成物を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】**【0006】**

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、重合性不飽和基を有する導電性粒子の粒径を制御することにより一定の表面抵抗値を達成することができ、かつ、重合性不飽和基を有する、EO変性されたビスフェノールA骨格を有する化合物をバインダー樹脂の一部として使用することにより、高屈折率であり、耐擦傷性に優れた硬化膜を与える硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

即ち、本発明は下記の硬化性組成物、硬化膜及び積層体を提供する。

1. 下記成分(A)～(D)：

(A) 重合性不飽和基を有し、かつメジアン径が65～85nmの範囲内である、亜鉛、インジウム、スズ、及びアンチモンよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子

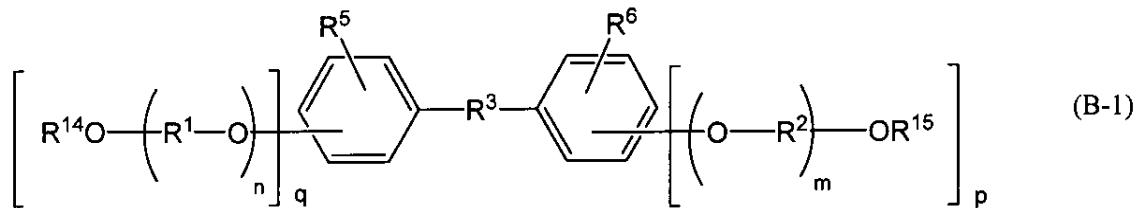
40

(B) 1個以上の重合性不飽和基、1個以上のアルキレンオキシド鎖および2個以上の芳香環を有する化合物

(C) 前記成分(A)及び(B)以外の、1個以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有する硬化性組成物。

2. 前記成分(B)の化合物が、下記一般式(B-1)で示される構造を有する上記1に記載の硬化性組成物。

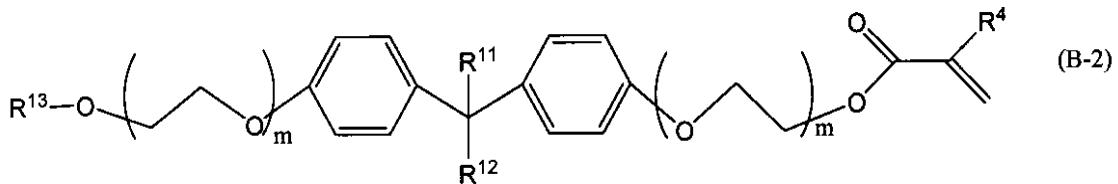
【化4】



[式(B-1)中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数2~4の2価の炭化水素基、R³は単結合又は芳香環を有していてもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基、R⁵及びR⁶は水素原子又はメチル基、R¹⁴及びR¹⁵はそれぞれ水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、q個あるR¹⁴とp個あるR¹⁵のうち少なくとも1個は(メタ)アクリロイル基である。m及びnはそれぞれ1~30、pは1~4、qは0~4の数を示す。]

3. 前記成分(B)の化合物が、下記一般式(B-2)で示される構造を有する上記1又は2に記載の硬化性組成物。

【化5】



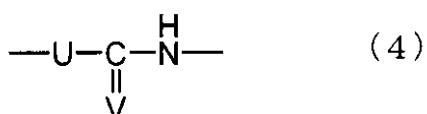
[式(B-2)中、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、R¹¹、R¹²はそれぞれ、水素原子、メチル基、フェニル基を示し、R¹³は水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、mはそれぞれ独立に1~30の数を示す。]

4. 前記成分(A)の酸化物粒子が、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、フッ素含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化亜鉛からなる群から選択される上記1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

5. 前記成分(A)の酸化物粒子が、アンチモン含有酸化スズである上記4に記載の硬化性組成物。

6. 前記成分(A)の有する重合性不飽和基が、下記式(4)に示す構造を含む基である上記1~5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【化6】



[式(4)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

7. さらに、(D)活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物を含有する上記1~6のいずれかに記載の硬化性組成物。

8. さらに、(E)有機溶剤を含む上記1~7のいずれかに記載の硬化性組成物。

9. 前記成分(C)が有する重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である上記1~8のいずれかに記載の硬化性組成物。

10. 上記1~9のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

11. 基材上に上記10に記載の硬化膜を有する積層体。

【発明の効果】

【0008】

本発明の硬化性組成物は、安定した帯電防止性能を有し、かつ屈折率及び反射率が高く、耐擦傷性に優れた硬化膜を与えることができる。

本発明の硬化膜は、反射防止積層体の帯電防止層、高屈折率層、ハードコート層として

10

20

30

40

50

用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

I. 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物（以下、本発明の組成物という）は、下記成分（A）～（F）を含み得る。これらのうち、成分（A）～（C）は必須成分であり、成分（D）～（F）は必要に応じて添加される任意成分である。

（A）重合性不飽和基を有し、かつメジアン径が65～85nmの範囲内である、亜鉛、インジウム、スズ、及びアンチモンよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子

（B）1個以上の重合性不飽和基、1個以上のアルキレンオキシド鎖及び2個以上の芳香環を有する化合物

（C）前記成分（A）及び（B）以外の、1個以上の重合性不飽和基を有する化合物

（D）活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物

（E）有機溶剤

（F）添加剤

【0010】

（1）以下、各成分について説明する。

（A）重合性不飽和基を有し、かつメジアン径が65～85nmの範囲内である、亜鉛、インジウム、スズ、及びアンチモンよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子

成分（A）は、重合性不飽和基を有し、特定のメジアン径を有する、特定の元素の酸化物を主成分とする粒子（以下、「反応性粒子」という）である。

反応性粒子は、亜鉛、インジウム、スズ、及びアンチモンよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子（Aa）と、分子内に重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する有機化合物（Ab）とを反応させることにより得られる。

成分（A）を配合することにより、後述する成分（B）及び（C）が有する重合性不飽和基と反応し、重合することにより、得られる硬化膜の硬度をさらに高めることができ、また、硬化収縮（反り）を低減することができる。

【0011】

（1）酸化物を主成分とする粒子（Aa）（以下、「酸化物粒子」という）

酸化物粒子（Aa）としては、例えば、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化アンチモン等の粒子を挙げることができる。中でも、高硬度の観点から、酸化アンチモンの粒子が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組合合わせて用いることができる。さらには、酸化物粒子（Aa）は、粉体状又は溶剤分散ゾルとして用いるのが好ましい。溶剤分散ゾルとして用いる場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、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を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

また、優れた帯電防止性を付与し得る酸化物粒子（Aa）としては、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、フッ素含有酸化スズ、アルミニウム含有酸化亜鉛等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0012】

反応性粒子のメジアン径は、65～85nmの範囲内であることが必要であり、70～80nmの範囲内であることが好ましい。粒子のメジアン径が65nm未満では、表面抵抗が高くなったり、耐擦傷性が低下するおそれがある。85nmを超えると、透明性が損なわれたり、反射率が低下したりするおそれがある。

ここで、メジアン径とは、粉体のある粒子径から2つに分けたとき、大きい側と小さい側が等量となる径を意味する。

得られた分散液に分散しているアンチモン含有酸化スズ粒子のメジアン径は以下の条件で測定することができる。

機器：(株)堀場製作所製 動的光散乱式粒径分布測定装置

10

測定条件： 温度 25

試料 サンプルを原液のまま測定

データ解析条件：粒子径基準 体積基準

分散粒子 ATO粒子 屈折率 2.05

分散媒 メタノール 屈折率 1.329

メジアン径は分散時間により制御する。つまり、分散時間を短くすることによりメジアン径を大きく、分散時間を長くすることによりメジアン径を小さくできる。

【0013】

また、アンチモン酸亜鉛粉末の水分散品としては、日産化学工業(株)製セルナックス；酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の粉末及び溶剤分散品としては、シーアイ化成(株)製ナノテック；アンチモンドープ酸化スズの水分散ゾルとしては、石原産業(株)製SN-100D；ITO粉末としては、三菱マテリアル(株)製の製品を挙げることができる。

20

【0014】

酸化物粒子(Aa)の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、纖維状、又は不定形状であり、好ましくは、球状である。酸化物粒子(Aa)の比表面積(窒素を用いた BET比表面積測定法による)は、好ましくは、10～1000m²/gであり、さらに好ましくは、100～500m²/gである。これら酸化物粒子(Aa)の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして当業界に知られている微粒子状の酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に、硬化物に優れた透明性を要求する用途においては酸化物の有機溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

30

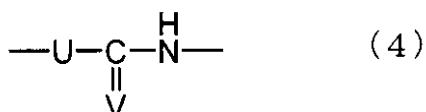
【0015】

(2) 有機化合物(Ab)

本発明に用いられる有機化合物(Ab)は、重合性不飽和基を有する化合物であり、下記式(4)に示す基を含む有機化合物であることが好ましい。

【0016】

【化7】



40

[式(4)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

【0017】

また、[-O-C(=O)-NH-]基を含み、さらに、[-O-C(=S)-NH-]基及び[-S-C(=O)-NH-]基の少なくとも1を含むものであることが好ましい。また、この有機化合物(Eb)は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

【0018】

50

(i) 重合性不飽和基

有機化合物 (E b) に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げることができる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

【0019】

(i i) 前記式 (4) に示す基

有機化合物に含まれる前記式 (4) に示す基 [- U - C (= V) - NH -] は、具体的には、 [- O - C (= O) - NH -]、 [- O - C (= S) - NH -]、 [- S - C (= O) - NH -]、 [- NH - C (= O) - NH -]、 [- NH - C (= S) - NH -]、及び [- S - C (= S) - NH -] の 6 種である。これらの基は、1 種単独で又は 2 種以上を組合させて用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 [- O - C (= O) - NH -] 基と、 [- O - C (= S) - NH -] 基及び [- S - C (= O) - NH -] 基の少なくとも 1 つとを併用することが好ましい。

前記式 (4) に示す基 [- U - C (= V) - NH -] は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材や高屈折率層等の隣接層との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

【0020】

(i i i) シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基

有機化合物 (E b) は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。このようなシラノール基を生成する化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、即ち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。

シラノール基又はシラノール基を生成する化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、酸化物粒子 (A a) と結合する構成単位である。

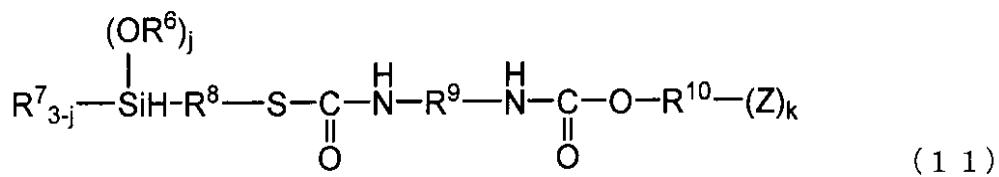
【0021】

(i v) 好ましい態様

有機化合物 (A b) の好ましい具体例としては、例えば、下記式 (11) に示す化合物を挙げることができる。

【0022】

【化8】



【0023】

式 (11) 中、R⁶、R⁷ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げることができる。ここで、j は、1 ~ 3 の整数である。

【0024】

[(R⁶O)_j R⁷_{3-j} Si -] で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリ

10

20

30

40

50

リル基又はトリエトキシリル基等が好ましい。

R^8 は、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族又は芳香族構造を有する 2 倍の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。具体例として、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。

R^9 は、2 倍の有機基であり、通常、分子量 14 から 1 万、好ましくは、分子量 76 から 500 の 2 倍の有機基の中から選ばれる。具体例として、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の 2 倍の有機基；フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ポリフェニレン等の 2 倍の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。また、これら 2 倍の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、ポリアミド結合、ポリカーボネート結合を含むこともできる。

R^{10} は、 $(k + 1)$ 倍の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

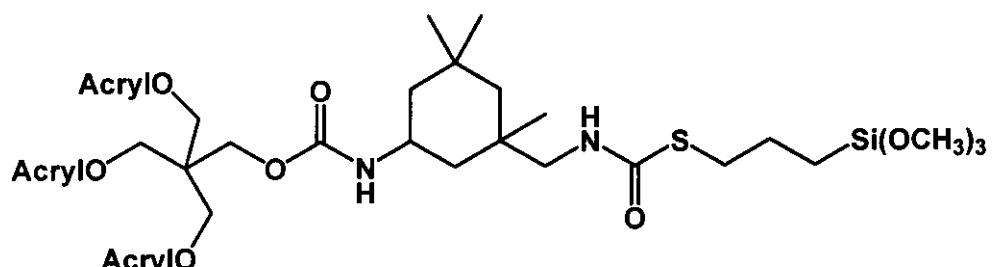
Z は、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する 1 倍の有機基を示す。また、 k は、好ましくは、1 ~ 20 の整数であり、さらに好ましくは、1 ~ 10 の整数、特に好ましくは、1 ~ 5 の整数である。

【0025】

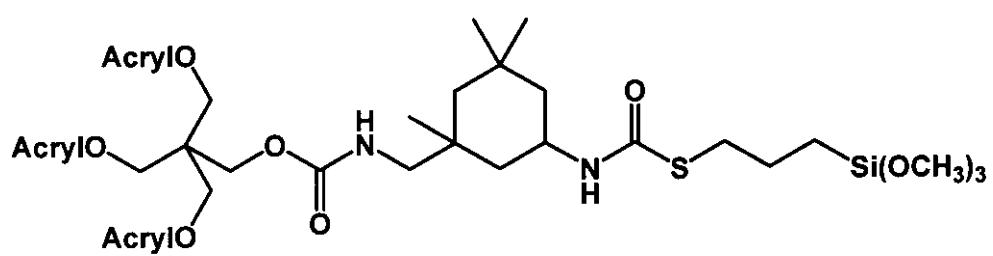
式(11)で示される化合物の具体例として、下記式(12)及び(13)で示される化合物が挙げられる。

【0026】

【化9】



30 (12)



30 (13)

[式(12)及び式(13)中、「AcrylO」は、アクリロイル基を示す。]

【0027】

本発明で用いられる有機化合物(Ab)の合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。好ましくは、メルカブトプロピルトリメトキシシランとイソホロンジイソシアネートをジブチルスズジラウレート存在下で混合し、60 ~ 70 ℃で数時間程度反応させた後に、ペンタエリスリトールトリアクリレートを添加して、さらに60 ~ 70 ℃で数時間程度反応させることにより製造される。

【0028】

(3) 反応性粒子(A)の調製

シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を有する有機化合物(Eb)を金属酸化物粒子(Aa)と混合し、加水分解させ、両者を結合させる。得られる反

10

20

30

40

50

応性粒子(E)中の有機重合体成分即ち加水分解性シランの加水分解物及び縮合物の割合は、通常、乾燥粉体を空气中で完全に燃焼させた場合の重量減少%の恒量値として、例えば空气中で室温から通常800までの熱重量分析により求めることができる。

【0029】

酸化物粒子(A a)への有機化合物(A b)の結合量は、反応性粒子(A)(金属酸化物粒子(A a)及び有機化合物(A b)の合計)を100重量%として、好ましくは、0.01重量%以上であり、さらに好ましくは、0.1重量%以上、特に好ましくは、1重量%以上である。金属酸化物粒子(A a)に結合した有機化合物(A b)の結合量が0.01重量%未満であると、組成物中における反応性粒子(A)の分散性が十分でなく、得られる硬化物の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。また、反応性粒子(A)製造時の原料中の金属酸化物粒子(A a)の配合割合は、好ましくは、5~99重量%であり、さらに好ましくは、10~98重量%である。反応性粒子(A)を構成する酸化物粒子(A a)の含有量は、反応性粒子(A)の65~95重量%であることが好ましい。

【0030】

本発明の組成物中における成分(A)の配合量は、有機溶剤を除く、組成物全量を100重量%としたときに、50~90重量%とすることが好ましく、65~85重量%とすることがより好ましく、75~80重量%の範囲内とすることが特に好ましい。成分(A)の配合量が50重量%未満であると、硬化膜としたときに高い反射率を得られないことがあります、90重量%を超えると、成膜性が不十分となることがある。

尚、反応性粒子(A)の含有量は、固体分を意味し、反応性粒子(A)が溶剤分散ゾルの形態で用いられるときは、その含有量には溶剤の量を含まない。

【0031】

(B) 1個以上の重合性不飽和基、1個以上のアルキレンオキシド鎖及び2個以上の芳香環を有する化合物

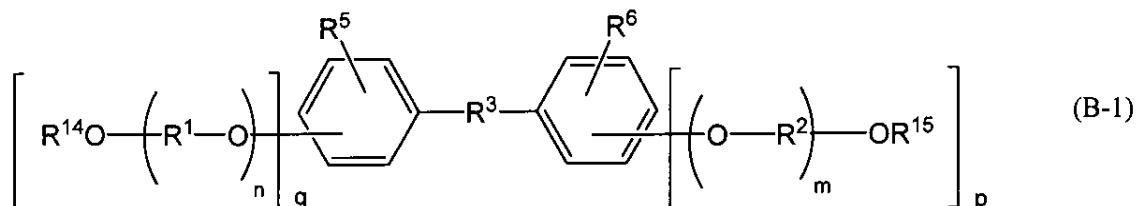
成分(B)は、屈折率が高い化合物であるだけでなく、酸化物粒子に付着しやすく、空気が付着し難いという性質を有しており、得られる硬化膜をより高屈折率にことができる。

従来、ビスフェノール骨格を有する化合物をアルキレンオキシド(A O)変性すると、化合物のフレキシビリティが高くなるため、得られる硬化膜の硬度は低下するものと考えられていた。しかしながら、アンチモン含有酸化スズ(A T O)との組み合わせにおいては、耐擦傷性等の硬化膜の硬度を低下させないことが本発明者によって見出された。

【0032】

成分(B)の化合物は、下記一般式(B - 1)によって示される構造を有することが好ましい。

【化10】



【0033】

式(B - 1)中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数2~4の2価の炭化水素基であり、好ましくはエチレン基、プロピレン基である。

R³は単結合又は芳香環を有していてもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基であり、2価の炭化水素基としては、メチレン、イソプロピリデン、メチルフェニルメチリデン等が好ましい。

R⁵及びR⁶は水素原子又はメチル基を示す。

R¹⁴及びR¹⁵はそれぞれ水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、q個あるR

10

20

30

40

50

R^1 と p 個ある R^1 のうち少なくとも 1 個は (メタ) アクリロイル基である。

m 及び n はそれぞれ 1 ~ 30 の数を示し、好ましくは 1 ~ 10 である。

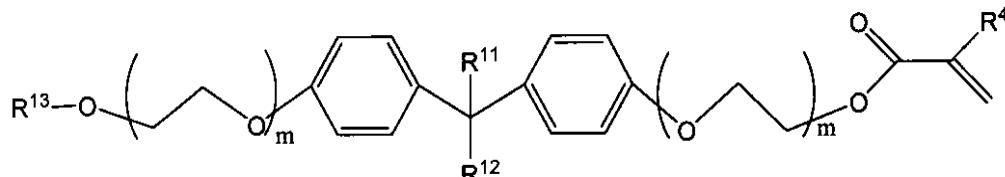
p は 1 ~ 4 の数を示し、好ましくは 1 ~ 2 である。

q は 0 ~ 4 の数を示し、好ましくは 1 ~ 2 である。

【0034】

成分 (B) の化合物は、下記一般式 (B-2) で示される構造を有することがより好ましい。

【化11】



(B-2)

10

式 (B-2) 中、 R^4 はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ、水素原子、メチル基、フェニル基を示す。

R^{13} は、水素原子、または (メタ) アクリロイル基を示す。

m は 1 ~ 30 の数を示し、好ましくは 1 ~ 10 である。

【0035】

(1) 重合性不飽和基

成分 (B) が有する重合性不飽和基としては、特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げることができる。

20

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により成分 (A) 及び (C) と付加重合をする構成単位である。

【0036】

(2) 成分 (B) の化合物の製造方法

成分 (B) の化合物で、アルキレンオキシドがエチレンオキシド (EO) の場合は、次のようにして製造することができる。

塩基性条件下でビスフェノールとオキシランを反応させ、ビスフェノールの EO 付加物を調製する。パラトルエンスルホン酸を触媒とし、ビスフェノールの EO 付加体にアクリル酸を反応させ、ビスフェノールの EO 付加物ジアクリレートを調製できる。

30

【0037】

(3) 具体例

成分 (B) の化合物の具体例としては、ビスフェノール A のエチレンオキシド (以下「EO」という。) 付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のプロピレンオキシド (以下「PO」という。) PO 付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F の EO 付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F の PO 付加物ジ (メタ) アクリレート等が挙げられ、ビスフェノール A の EO 付加物ジ (メタ) アクリレート等が好ましい。

成分 (B) の化合物の市販品の例としては、ビスコート 700 (ビスフェノール A、EO 付加物ジアクリレート；大阪有機化学 (株) 製)、ライトエステル BP-2EM (ビスフェノール A の EO 付加物ジメタクリレート)、ライトアクリレート BP-4EA (ビスフェノール A の EO 付加物ジアクリレート)、ライトアクリレート BP-4PA (ビスフェノール A の PO 付加物ジアクリレート)；共栄社化学 (株) 製、アロニックス M-208 (ビスフェノール F の EO 付加物ジアクリレート)、アロニックス M-210、アロニックス 211B (ビスフェノール A の EO 付加物ジアクリレート)；東亞合成 (株) 製、SR-349、SR-601、SR-602 (ビスフェノール A の EO 付加物ジアクリレート)、SR-348、SR-480、SR-9036 (ビスフェノール A の EO 付加物ジメタクリレート) カヤラッド R-551、R-712 (ビスフェノール A の EO 付加物ジアクリレート)；日本化薬 (株) 製、NK ESTER

40

50

A B E - 3 0 0 、 A - B P E - 4 、 A - B P E - 1 0 、 A - B P E - 2 0 、 A - B P E - 3 0 、 A - B P E - 3 (ピスフェノール A の E O 付加物ジアクリレート) 、 N K E S T E R

B P E - 1 0 0 、 B P E - 2 0 0 、 B P E - 3 0 0 、 B P E - 5 0 0 、 B P E - 9 0 0 、 B P E - 1 3 0 0 N (ピスフェノール A の E O 付加物ジメタクリレート) ; 新中村化学工業 (株) 製等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の組成物中における成分 (B) の配合量は、有機溶剤を除いた組成物全量を 1 0 0 重量 % としたときに、通常 1 ~ 1 5 重量 % 、好ましくは 2 ~ 1 0 重量 % 、より好ましくは 4 ~ 6 重量 % の範囲内である。成分 (B) の含有量が 1 重量 % 未満では、反射率が低下するおそれがあり、 1 5 重量 % を超えると、硬化性が不十分となるおそれがある。

【 0 0 3 9 】

(C) 成分 (A) 及び (B) 以外の、 1 個以上の重合性不飽和基を有する化合物 10 個以上の重合性不飽和基を有する化合物は、本発明の組成物を硬化して得られる硬化膜及びそれを用いた反射防止膜の耐擦傷性を高めるために用いられる。

【 0 0 4 0 】

この化合物については、分子内に少なくとも 1 個以上の重合性不飽和基を含有する化合物であれば特に制限されるものではない。重合性不飽和基としては、 (メタ) アクリロイル基が好ましい。

【 0 0 4 1 】

(メタ) アクリロイル基を 1 個有する化合物としては、例えば、アクリロイルモルホリン、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、ジシクロペントニル (メタ) アクリレート、ジシクロペントニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の脂環式構造含有 (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 4 - プチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、 t - ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、 2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレンジリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレンジリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリブロピレンジリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレンジリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレンジリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレンジリコール (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、 N , N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、 t - オクチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、 7 - アミノ - 3 , 7 - ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、 N , N - ジエチル (メタ) アクリルアミド、 N , N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、 2 - エチルヘキシルビニルエーテル、下記式 (1 5) で表される化合物等が挙げられる。

10

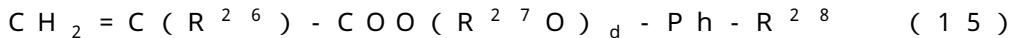
20

30

40

50

【0042】



(式中、 $R^{2 \sim 6}$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^{2 \sim 7}$ は炭素数 2 ~ 6、好ましくは 2 ~ 4 のアルキレン基を示し、 $R^{2 \sim 8}$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 9 のアルキル基を示し、Ph はフェニレン基を示し、d は 0 ~ 12、好ましくは 1 ~ 8 の数を示す。)

【0043】

これらの市販品としては、アロニックス M-101、M-102、M-111、M-113、M-114、M-117(以上、東亜合成(株)製)；ビスコート LA、STA、IBXA、2-MTA、#192、#193(大阪有機化学(株)製)；NK エステル AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G(以上、新中村化学工業(株)製)；ライトアクリレート L-A、S-A、IB-XA、PO-A、PO-200A、NP-4EA、NP-8EA(以上、共栄社化学(株)製)；FA-511、FA-512A、FA-513A(以上、日立化成工業(株)製)等が挙げられる。

10

【0044】

(メタ)アクリロイル基を 2 個以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等を例示することができる。これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えば、SA1002(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株)製)、カヤラッドR-526、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、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205(以上、日本化薬(株)製)、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、東亜合成(株)製)、ニューフロンティアBPE-4、BR-42M、GX-8345(以上、第一工業製薬(株)製)、ASF-400(以上、新日鐵化学(株)製)、リポキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4

20

30

40

50

010、SP-4060（以上、昭和高分子（株）製）等を挙げることができる。

【0045】

尚、本発明の組成物には、これらのうち、分子内に少なくとも3個以上の（メタ）アクリロイル基を含有する化合物がさらに好ましい。かかる3個以上の化合物としては、上記に例示されたトリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ペンタ（メタ）アクリレート化合物、ヘキサ（メタ）アクリレート化合物等の中から選択することができ、これらのうちペンタエリスリトールヒドロキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましい。上記の化合物は、各々1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0046】

本発明の組成物中における成分（C）の配合量については、特に制限されるものではないが、有機溶剤以外の組成物全量を100重量%としたときに、通常1～15重量%、好ましくは5～14重量%、より好ましくは11～13重量%の範囲内である。成分（C）の配合量が1重量%未満となると、得られる硬化塗膜の耐擦傷性が得られない場合があるためであり、一方、15重量%を超えると、屈折率が低下するおそれがある。

【0047】

（D）活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物

本発明の組成物中には、活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物（以下「（D）成分」ということがある。）を添加する。このような化合物は、硬化性組成物を効率的に硬化させるために用いられる。

【0048】

活性エネルギー線の照射により活性種を発生する化合物（以下「光重合開始剤」ということがある）としては、活性種として、ラジカル種を発生する光ラジカル発生剤等が挙げられる。

尚、活性エネルギー線とは、活性種を発生する化合物を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 γ 線、 β 線等の光エネルギー線が挙げられる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が速く、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

【0049】

光ラジカル発生剤の例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-（4-ドデシルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（BTTB）、2-（ジメチルアミノ）-1-[4-（モルフォリニル）フェニル]-2-フェニルメチル]-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-（1-メチルビニル）フェニル]プロパノールオリゴマー、ベンジル、又はBTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリン、その他の色素増感剤との組み合わせ等を挙げることができる。

【0050】

これらの光重合開始剤のうち、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2

10

20

30

40

50

- ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、 1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン、 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (モルフォリニル) フェニル] - 2 - フェニルメチル) - 1 - ブタノン、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパノールオリゴマー等が好ましく、さらに好ましくは、 1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン、 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (モルフォリニル) フェニル] - 2 - フェニルメチル) - 1 - ブタノン、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパノールオリゴマー等を挙げることができる。

10

【 0 0 5 1 】

本発明の組成物中における成分 (D) の配合量は特に制限されるものではないが、有機溶剤を除く組成物全量を 100 重量 % としたときに、 0 ~ 15 重量 % とするのが好ましく、 2 ~ 8 重量 % とするのがより好ましく、 3 ~ 6 重量 % の範囲内とするのが特に好ましい。 15 重量 % を超えると、硬度が低下するおそれがある。

【 0 0 5 2 】

(E) 有機溶剤

本発明の組成物は、有機溶剤を含有することができる。有機溶剤を含有することにより、薄膜の反射防止膜を均一に形成することができる。このような有機溶剤としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、 s e c - ブタノール、 t - ブタノール、 2 - プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族類等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。これらの内、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、 s e c - ブタノール、 t - ブタノール、 2 - プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましく、より好ましくはメチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、 t - ブタノールの一種単独又は二種以上の組み合わせである。

20

【 0 0 5 3 】

有機溶剤としては、前述した成分 (A) の反応性粒子の分散媒のみを用いてもよいし、さらに別の有機溶剤を併用してもよい。

【 0 0 5 4 】

有機溶剤の配合量については特に制限されるものではないが、有機溶剤を除く組成物全量 100 重量部に対し、 10 ~ 100,000 重量部とするのが好ましい。この理由は、有機溶剤の配合量が 10 重量部未満となると、硬化性組成物の粘度調整が困難となる場合があるためであり、一方、 100,000 重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下したり、あるいは粘度が低下しすぎて取り扱いが困難となる場合があるためである。

30

【 0 0 5 5 】

(F) 添加剤

本発明の組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることも好ましい。

【 0 0 5 6 】

(2) 本発明の組成物の調製方法

40

50

本発明の組成物は、前記(A)～(D)成分を含有する組成物と、必要に応じて、前記(E)～(F)成分をそれぞれ添加して、室温又は加熱条件下で混合することにより調製することもがきる。具体的には、ミキサ、ニーダー、ボールミル、三本ロール等の混合機を用いて、調製することができる。

【 0 0 5 7 】

(3) 本発明の組成物の硬化条件

本発明の組成物は、熱及び/又は放射線(光)によって硬化させることができる。熱による場合、その熱源としては、例えば、電気ヒーター、赤外線ランプ、熱風等を用いることができる。放射線(光)による場合、その線源としては、組成物をコーティング後短時間で硬化させることができるものである限り特に制限はないが、例えば、赤外線の線源として、ランプ、抵抗加熱板、レーザー等を、また可視光線の線源として、日光、ランプ、蛍光灯、レーザー等を、また紫外線の線源として、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を、また電子線の線源として、市販されているタンゲステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式及びイオン化したガス状分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式を挙げることができる。また、アルファ線、ベータ線及びガンマ線の線源として、例えば、 Co^{60} 等の核分裂物質を挙げることができ、ガンマ線については加速電子を陽極へ衝突させる真空管等を利用することができます。これら放射線は1種単独で又は2種以上を同時に又は一定期間をおいて照射することができる。

【 0 0 5 8 】

加熱により硬化させる条件としては、30～200の範囲内の温度で、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、基材等を損傷することなく、より効率的に耐擦傷性に優れた反射防止膜を得ることができる。

また、このような理由から、50～180の範囲内の温度で、2～120分間加熱するのがより好ましく、80～150の範囲内の温度で、5～60分間加熱するのがさらに好ましい。

続く放射線照射の条件は、露光量を0.01～10J/cm²の範囲内の値とするのが好ましい。

この理由は、露光量が0.01J/cm²未満となると、硬化不良が生じる場合があるためであり、一方、露光量が10J/cm²を超えると、硬化時間が過度に長くなる場合があるためである。

また、このような理由により、露光量を0.1～5J/cm²の範囲内の値とするのがより好ましく、0.3～3J/cm²の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【 0 0 5 9 】

I I . 硬化膜及び積層体

本発明の硬化膜は、上記本発明の組成物を硬化させた硬化物からなる。本発明の硬化膜は、高屈折率であり、かつ帯電防止性を有するため、高屈折率帯電防止層として有用である。

本発明の積層体は、本発明の硬化膜からなる層を含んでなる。本発明の硬化膜からなる層は、高屈折率層及び/又は帯電防止層の機能を有する層である。さらに、本発明の積層体が反射防止膜である場合には、上記層の他、低屈折率層、ハードコート層及び/又は基材等を含むことができる。

図1に、かかる反射防止膜の断面図を示す。図1に示すように、基材2の上に、ハードコート層3、高屈折率層4及び低屈折率層5が積層されている。

このとき、基材2の上に、ハードコート層3の代わりに、直接高屈折率層4を形成してもよい。また、ハードコート層3と高屈折率層4との間に、中屈折率層6を設けてよい(図示せず)。

【 0 0 6 0 】

(1) 低屈折率層

低屈折率層を形成するための硬化性組成物としては、特に制限されるものでなく、公知

10

20

30

40

50

の低屈折率層形成用材料を用いることができる。

【0061】

低屈折率層の屈折率（Na - D線の屈折率、測定温度25℃）は、1.50以下とすることが好ましい。この理由は、低屈折率膜の屈折率が1.50を超えると反射防止効果が著しく低下する場合があるためである。従って、低屈折率膜の屈折率を1.48以下とするのがより好ましく、1.45以下とするのがさらに好ましい。

尚、低屈折率膜を複数層設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していればよく、従って、その他の低屈折率膜の屈折率は1.50を超えた値であってもよい。

【0062】

低屈折率層の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば、50～200nmであることが好ましい。この理由は、低屈折率層の厚さが50nm未満となると、反射防止効果が十分に得られない場合があるためであり、一方、厚さが200nmを超えると、光干渉が生じて反射防止効果が低下する場合があるためである。

従って、低屈折率層の厚さを50～250nmとするのがより好ましく、70～150nmとするのがさらに好ましい。

【0063】

(2) 高屈折率層

高屈折率層は、本発明の組成物を硬化して得られる硬化膜から構成される。高屈折率層は、帯電防止性をも有するため、積層体の防塵性を向上させる。

本発明の組成物の構成等については、上述の通りであるため、ここでの具体的な説明は省略するものとし、以下、高屈折率層の屈折率及び厚さについて説明する。

高屈折率層の屈折率は、1.57以上であることが好ましく、1.58以上であることがより好ましく、1.59以上であることが特に好ましい。高屈折率層の屈折率が1.57未満であると、良好な反射防止特性を得られないおそれがある。

また、低屈折率層の屈折率との差が0.16以上であることが好ましく、0.17以上であることがより好ましい。高屈折率層と低屈折率層の屈折率差が0.16未満であると、反射防止効果が得られないおそれがある。

【0064】

高屈折率層の厚さは特に制限されるものではないが、例えば、50～30,000nmであることが好ましい。この理由は、高屈折率層の厚さが50nm未満となると、低屈折率層と組み合わせた場合に、反射防止効果や基材に対する密着力が低下する場合があるためであり、一方、厚さが30,000nmを超えると、光干渉が生じて逆に反射防止効果が低下する場合があるためである。

従って、高屈折率層の厚さを50～1,000nmとするのがより好ましく、60～500nmとするのがさらに好ましい。

また、より高い反射防止性を得るために、高屈折率層を複数層設けて多層構造とする場合には、その複数の高屈折率層の厚さの合計を50～30,000nmとすればよい。

尚、高屈折率層と基材との間にハードコート層を設ける場合には、高屈折率層の厚さを50～300nmとすることができる。

【0065】

(3) ハードコート層

本発明の反射防止膜に用いるハードコート層の構成材料については特に制限されるものでない。このような材料としては、シロキサン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0066】

また、ハードコート層の厚さについても特に制限されるものではないが、1～100μmとするのが好ましく、3～30μmとするのがより好ましい。この理由は、ハードコート層の厚さが1μm未満となると、ハードコートとしての硬度が低下する場合があるためであり、一方、厚さが100μmを超えると、ハードコートの硬化収縮により基材が変形

する場合があるためである。

【0067】

(4) 基材

本発明の反射防止膜に用いる基材の種類は特に制限されるものではないが、例えば、ガラス、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)、トリアセチルセルロース樹脂(TAC)等からなる基材を挙げることができる。これらの基材を含む反射防止膜とすることにより、カメラのレンズ部、テレビ(CRT)の画面表示部、あるいは液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を得ることができる。

【実施例】

10

【0068】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。尚、「%」及び「部」は、特に断らない限り重量%及び重量部を意味する。

【0069】

製造例1：アンチモン粒子分散液の調製

アンチモン含有酸化スズ粒子(石原テクノ(株)製、商品名：SN-100P、一次粒径10~30nm)、分散剤((株)ADEKA、商品名：アデカブルロニックTR-701)、及びメタノールを、29.1/0.9/70(重量比)の配合量で混合した(全固形分含量30%、全無機含量29.1%)。

20

三井鉱山(株)製SCミルを用いて以下の条件で1時間処理し、メジアン径が59nmの粒子分散溶液を得た。

機器：三井鉱山(株)製SCミル

周波数：60Hz(回転数3600rpmに相当)

ケーシング容量：59ml

液量：500g

分散ビーズ充填量：ガラスピーツ(TOSHINRIKO 製、BZ-01)
(ビーズ径0.1mm) 40g 体積充填率27%

【0070】

得られた分散液に分散しているアンチモン含有酸化スズ粒子のメジアン径は以下の条件で測定した。

30

機器：(株)堀場製作所製 動的光散乱式粒径分布測定装置

測定条件：温度 25

試料 サンプルを原液のまま測定

データ解析条件：粒子径基準 体積基準

分散粒子 ATO粒子 屈折率2.05

分散媒 メタノール 屈折率1.329

【0071】

製造例2：重合性不飽和基を有する有機化合物(A b)の製造

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン221部、ジブチル錫ジラウレート1部からなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート222部を攪拌しながら50で1時間かけて滴下後、70で3時間加熱攪拌した。これに新中村化学製NKエステルA-TMM-3LM-N(ペンタエリスリトールトリアクリレート60重量%とペンタエリスリトールテトラアクリレート40重量%とからなる。このうち、反応に関与するのは、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレートのみである。)549部を30で1時間かけて滴下後、60で10時間加熱攪拌することで重合性不飽和基を含む有機化合物(A b)を得た。生成物中の残存イソシアネート量をFT-IRで分析したところ0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。生成物の赤外吸収スペクトルは原料中のメルカプト基に特徴的な2550cm⁻¹の吸収ピーク及び原料イソシアネート化合物に特徴的な2260cm⁻¹の吸収ピークが消失し、新たにウレタン結

40

で1時間かけて滴下後、60で10時間加熱攪拌することで重合性不飽和基を含む有機化合物(A b)を得た。生成物中の残存イソシアネート量をFT-IRで分析したところ0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。生成物の赤外吸収スペクトルは原料中のメルカプト基に特徴的な2550cm⁻¹の吸収ピーク及び原料イソシアネート化合物に特徴的な2260cm⁻¹の吸収ピークが消失し、新たにウレタン結

50

合及び $S(C=O)NH-$ 基に特徴的な 1660 cm^{-1} のピーク及びアクリロキシ基に特徴的な 1720 cm^{-1} のピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロキシ基と $-S(C=O)NH-$ 、ウレタン結合を共に有するアクリロキシ基修飾アルコキシシランが生成していることを示した。

【0072】

製造例3：反応性粒子分散液Aの調製

製造例1で製造したアンチモン粒子分散液98.6部、製造例2で製造した組成物1.2部、イオン交換水0.02部、及びp-ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル0.01部の混合液を、60、4時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル0.20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Aを得た。この分散液をアルミ皿に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%であった。また、分散液を磁性るつぼに2g秤量後、80のホットプレート上で30分予備乾燥し、750のマッフル炉中で1時間焼成した後の無機残渣より、固形分中の無機含量を求めたところ、96%であった。

【0073】

製造例4：反応性粒子分散液Bの調製

製造例1におけるアンチモン粒子分散液のメジアン径を70nmとし、他は、製造例1～3に準じて反応性粒子分散液Bを調製した。

【0074】

製造例5：反応性粒子分散液Cの調製

製造例1におけるアンチモン粒子分散液のメジアン径を78nmとし、他は、製造例1～3に準じて反応性粒子分散液Cを調製した。

【0075】

製造例6：反応性粒子分散液Dの調製

製造例1におけるアンチモン粒子分散液のメジアン径を89nmとし、他は、製造例1～3に準じて反応性粒子分散液Dを調製した。

【0076】

実施例1

(1) 高屈折率帯電防止硬化性組成物の調製

紫外線を遮蔽した容器中に、表1に示す各成分を加え、室温で1時間攪拌して均一な組成物を得た。

【0077】

(2) ハードコート及び高屈折率帯電防止層を有する積層体の作製

ハードコート材料（JSR（株）製、商品名：Z7501）を、ワイヤーバー（#12）を装着したコーティング用いて、基材であるポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡績（株）製PET A4300）上に塗工した。その後、オーブン中にて80で3分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中で高圧水銀ランプを用いて、900mJ/cm²の光照射条件で塗膜を紫外線硬化させた。更に、上記(1)で調製した組成物を、ワイヤーバー（#3）を装着したコーティング用いてハードコート層硬化膜上に塗工した。その後、オーブン中にて80で2分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中で高圧水銀ランプを用いて、600mJ/cm²の光照射条件で塗膜を紫外線硬化させ、積層体を作製した。

【0078】

(3) ハードコート、高屈折率帯電防止層及び低屈折率層を有する積層体の作製

上記(2)に従って作製した積層体に、ワイヤーバー（#12）を装着したコーティング用いて低屈折率材料（JSR（株）製、商品名：TU2157）を塗工した。その際、低屈折率材料はメチルイソブチルケトンで固形分を3.6%に希釈したものを用いた。その後、オーブン中にて80で2分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、窒素雰囲気下で高圧水銀ランプを用いて、600mJ/cm²の光照射条件で塗膜を紫外線硬化させ、積層体を作製した。

10

20

40

50

【0079】

(4) ハードコート及び高屈折率帯電防止層を有する積層体の評価

上記(2)に従って作製した積層体について、透明性(ヘーズ)、表面抵抗、及び反射率を測定した。

尚、ヘーズは、カラーへーズメーター(スガ試験機(株)製)を用いて、ASTMD1003に従い測定した。

表面抵抗(/)はAgilent Technology製のHigh Resistance Meter 4339Bを使用し、印加電圧100Vで測定した。

反射率測定は分光光度計(日本分光(株)製、商品名:V-570)に大型積分球装置(日本分光(株)製、商品名:ILV-471)を取り付け測定した。 10

結果を表1に示す。

【0080】

(5) ハードコート、高屈折率帯電防止層及び低屈折率層を有する積層体の評価

上記(3)に従い作製した積層体について、以下に示す方法で耐擦傷性(耐スチールワール性)を測定した。

スチールワール(ボンスターNo.0000、日本スチールワール(株)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233g/cm²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確認し、以下の基準に従って評価した。結果を表1に示す。

：硬化膜にわずかな細い傷が認められる。 20

×：硬化膜全面に筋状の傷が認められる。

【0081】

実施例2及び比較例1~4

表1に記載した配合とした他は、実施例1と同様にして組成物を調製し、積層体を作製し評価した。結果を表1に示す。

【0082】

【表 1】

成分	組成 (重量部)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
0 0 8 3】	反応性粒子 A (メジアン径59nm)	—	—	78.58	—	—	—
	反応性粒子 B (メジアン径70nm)	78.58	—	—	—	78.58	—
(A)	反応性粒子 C (メジアン径78nm)	—	78.58	—	—	—	78.58
—	反応性粒子 D (メジアン径89nm)	—	—	—	78.58	—	—
(B)	ビスコ-1700	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
	固形分合計	100	100	100	100	100	100
(E)	アロピレングリコール/メチルテルメタノール(粒子の分散媒を含む)	1250	1250	1250	1250	1250	1250
	溶剤合計	225	225	225	225	225	225
	固形分濃度 (重量%)	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%
	高屈折率帯電防止層/ハニカム層/PET積層体						
	ヘース (%)	1.6	1.5	1.2	1.8	1.6	1.5
	表面抵抗 (Ω /□)	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
	低屈折率層/高屈折率帶電防止層/ハニカム層/PET積層体	○	○	×	○	○	○
	耐擦傷性 (スチール耐性)						

表 1 中の成分は下記のものを示す。

反応性粒子 A : 製造例 3、メジアン径 5 9 nm

反応性粒子 B : 製造例 4、メジアン径 7 0 nm

反応性粒子 C : 製造例 5、メジアン径 7 8 nm

反応性粒子 D : 製造例 6、メジアン径 8 9 nm

ビスコート 700 : 大阪有機化学(株)製、ビスフェノール A、EO 付加物ジアクリレート

PETA : 新中村化学(株)製、テトラメチロールメタントリアクリレート

Irg. 907 : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン

10

【0084】

表 1 の結果から、反応性粒子のメジアン径が 7 0 nm 及び 7 8 nm であり、成分 (B) の化合物を含有する実施例 1、2 では、表面抵抗が $10^9 / \text{cm}^2$ オーダーと低く、最高反射率が高く、耐擦傷性にも優れていることがわかる。これに対し、反応性粒子のメジアン径が 5 9 nm と小さい比較例 1 では、表面抵抗が高く、耐擦傷性が悪いことがわかる。逆に反応性粒子のメジアン径が 8 9 nm と大きい比較例 2 では、ヘーズが高く、最高反射率が低いことがわかる。また、成分 (B) の化合物を含有しない比較例 3 及び 4 では、最高反射率が低くなることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

20

本発明の硬化性組成物は、屈折率が高く、帯電防止性及び耐擦傷性に優れた硬化膜を製造するのに有用である。

本発明の硬化膜は、帯電防止性及び耐擦傷性を必要とするコーティング膜として、また、反射防止膜の、高屈折率帯電防止層として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図 1】本発明の積層体(反射防止膜)の一実施形態を示す模式図である。

【符号の説明】

【0087】

30

1 反射防止膜

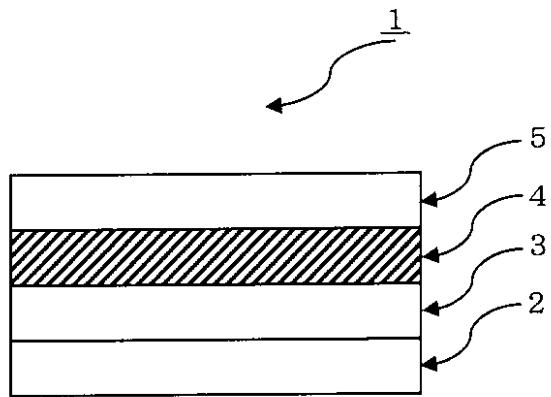
2 基材

3 ハードコート層

4 高屈折率帯電防止層

5 低屈折率層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 仁史
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内

(72)発明者 菅原 周一
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内

(72)発明者 高瀬 英明
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内

審査官 河野 隆一郎

(56)参考文献 特開2000-230107 (JP, A)
特開2001-310912 (JP, A)
特開2006-231317 (JP, A)
特開2007-038199 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F 283/01
C 08 F 290/00 - 290/14
C 08 F 299/00 - 299/08