



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1962748 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200610144514. X

(22) 申请日 2006. 11. 08

(30) 优先权数据

2005-326009 2005. 11. 10 JP

2006-049627 2006. 02. 27 JP

2006-273925 2006. 10. 05 JP

(73) 专利权人 捷时雅股份有限公司

地址 日本东京

(72) 发明人 宫尾健介 小林薰平 菊池利充

土居本光伸 川合高弘 八代隆郎

高濑英明

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

C08L 27/12 (2006. 01)

C08K 5/357 (2006. 01)

C08K 5/1535 (2006. 01)

C08K 5/156 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

G02B 1/11 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2000-171603 A, 2000. 06. 23, 说明书全文.

JP 特开 2003-261797 A, 2003. 09. 19, 说明书第 2 栏 [0006] 段至第 10 栏 [0047] 段.

CN 1608084 A, 2005. 04. 20, 说明书第 2 页倒数第 2 段至第 31 页最后一段.

审查员 岳瑞娟

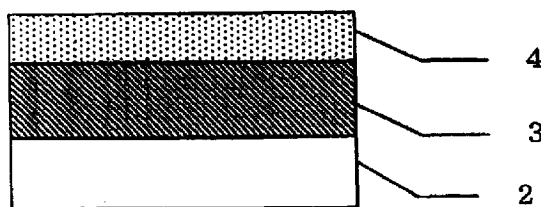
权利要求书 2 页 说明书 39 页 附图 1 页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物及防反射膜

(57) 摘要

本发明涉及一种固化性树脂组合物,其特征在于,含有:(A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物、(B) 具有 2 个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物、(C) 具有 1 个(甲基)丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物 (D) 有机溶剂。



1. 一种固化性树脂组合物,其特征在于,

含有下述成分 (A) ~ (D) :

(A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物,

(B) 具有 2 个以上 (甲基) 丙烯酰基的化合物,

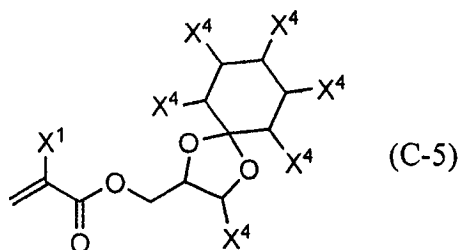
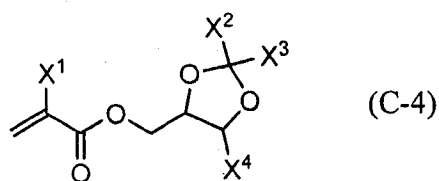
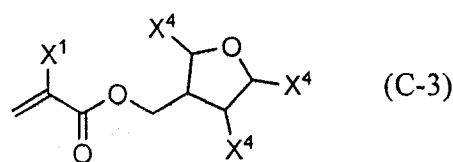
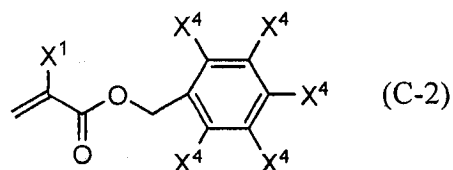
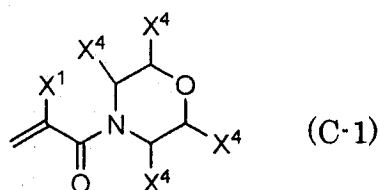
(C) 具有 1 个 (甲基) 丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物,

(D) 有机溶剂,

相对于除有机溶剂的该固化性组合物总量,该 (C) 化合物的配合比例为 0.5 ~ 40 重量%,

所述 (C) 分子量 400 以下的化合物选自下述通式 (C-1) ~ (C-5) 表示的化合物:

[化 17]



式 (C-1) ~ (C-5) 中, X^1 表示氢或甲基, X^2 和 X^3 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的直链状、分支状或环状烷基, X^4 分别独立地表示氢、氟、可被氟取代的碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 所述 (A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物为使含有至少 1 个乙烯性不饱和基的化合

物与含有羟基的含氟聚合物反应得到的含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

所述 (B) 具有 (甲基)丙烯酰基的化合物含有在分子内含 3 个以上 (甲基)丙烯酰基的化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

含有 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒。

4. 根据权利要求 3 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

所述 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒的数均粒径为 1 ~ 100nm。

5. 根据权利要求 3 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

所述 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒含有中空或多孔质的颗粒。

6. 根据权利要求 3 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

所述 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒在表面上具有 (甲基)丙烯酰基。

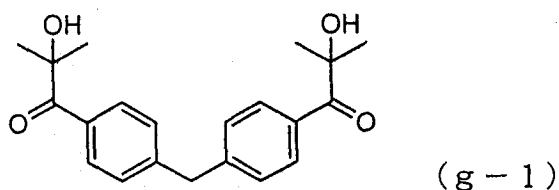
7. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

含有 (G) 通过活性能量线的照射产生活性种的化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

作为所述 (G) 通过活性能量线的照射产生活性种的化合物,含有用下述式 (g-1) 表示的化合物,

[化 18]



9. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

含有 (H) 具有聚二甲基硅氧烷骨架的化合物。

10. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

含有 (I) 氟系表面改性剂。

11. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物,其中,

其用于防反射膜。

12. 一种固化膜,其中,

其通过使权利要求 1 ~ 11 中的任意一项所述的固化性树脂组合物固化而得到。

13. 一种防反射膜,其中,

其具有由权利要求 12 所述的固化膜构成的、折射率为 1.50 以下的层。

固化性树脂组合物及防反射膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性树脂组合物及防反射膜。更具体而言,涉及:含有含乙烯性不饱和基的含氟聚合物,且在使其固化时可以得到耐擦伤性、涂敷性以及耐久性出色的固化膜的固化性树脂组合物;以及含有由这样的固化膜构成的低折射率层的防反射膜。

背景技术

[0002] 在液晶显示面板、冷阴极射线管面板、等离子显示器等各种显示面板中,为了防止外光的照射、提高图像质量,需求的是含有由低折射率性、耐擦伤性、涂敷性以及耐久性出色的固化膜构成的低折射率层的防反射膜。

[0003] 在这些显示面板中,为了除去附着的指纹、尘埃等而多用乙醇等浸渗表面的纱布擦拭,需要具备耐擦伤性。

[0004] 作为防反射膜的低折射率层用材料,例如已知含有含羟基的含氟聚合物的氟树脂系涂料(例如,专利文献1~3)。

[0005] 但是,这样的氟树脂系涂料,为了使涂膜固化,需要在酸催化剂下、加热含有羟基的含氟聚合物和三聚氰胺树脂等固化剂而使其交联,根据加热条件不同,会出现固化时间过长或者可以使用的基材种类受到限定的问题。

[0006] 另外,得到的涂膜,尽管耐气候性出色,但缺乏耐擦伤性或耐久性。

[0007] 因此,为了解决上述问题,提议一种涂料用组合物,该组合物含有:以异氰酸酯基的数目/羟基的数目的比为0.01~1.0的比例,使具有至少1个异氰酸酯基和至少1个加聚性不饱和基的含异氰酸酯基的不饱和化合物和含羟基的含氟聚合物反应得到的含不饱和基的含氟乙烯基聚合物(例如,专利文献4)。

[0008] 但是,在上述公报中,在调制含有不饱和基的含氟乙烯基聚合物时,为了使含有羟基的含氟聚合物的全部羟基反应,不使用充分量的含异氰酸酯基的不饱和化合物,主动地使该聚合物中未反应的羟基残留。

[0009] 所以,含有这样的聚合物的涂料用组合物尽管可以实现在低温、短时间内的固化,但为了使残留的羟基反应,需要进一步使用三聚氰胺树脂等固化剂使其固化。进而,在上述公报中得到的涂膜在涂敷性、耐擦伤性方面不充分。

[0010] 另外,为了改善防反射膜的耐擦伤性,广泛使用在作为防反射膜的最外层的低折射率膜中添加二氧化硅颗粒的技术(例如,专利文献5、6)。但是,大多数情况下,由于使用1种粒径较均一的二氧化硅颗粒,而不能提高颗粒的填充率,以至不能得到充分的耐擦伤性。

[0011] 进而,为了提供更低反射率的防反射膜,一直以来需要具有更低折射率的低折射率膜用材料。因此,已知的技术(例如,专利文献7~9)有,使用通过利用与丙烯酸等的树脂成分相比空气的折射率更低这一点而在多孔质颗粒或中空颗粒等颗粒内部具有空隙的颗粒(以下,总称为“中空颗粒”)。

[0012] 但是,如果使用中空颗粒,与不具有这样的空隙的颗粒(实心颗粒)相比,存在固化膜的耐擦伤性低下的缺点。

[0013] 另外,关注到生产率高、在常温下可以固化这一点,提议了各种放射线固化性材料。但是,以往的放射线固化性树脂组合物在 $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ 以下的低照射光量下,不能得到充分的耐擦伤性。

[0014] 专利文献 1 :特开昭 57-34107 号公报

[0015] 专利文献 2 :特开昭 59-189108 号公报

[0016] 专利文献 3 :特开昭 60-67518 号公报

[0017] 专利文献 4 :特开昭 61-296073 号公报

[0018] 专利文献 5 :特开 2002-265866 号公报

[0019] 专利文献 6 :特开平 10-3 16860 号公报

[0020] 专利文献 7 :特开 2003-139906 号公报

[0021] 专利文献 8 :特开 2002-317152 号公报

[0022] 专利文献 9 :特开平 10-142402 号公报

发明内容

[0023] 本发明的目的在于提供一种赋予折射率低、即使在低照射光量的情况下也出色的耐擦伤性的固化膜的固化性树脂组合物及具有由该固化膜构成的低折射率层的防反射膜。

[0024] 为了达到上述目的,本发明人等进行了潜心研究,发现在含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物以及特定的(甲基)丙烯酸酯化合物中,添加了具有特定的结构,而且具有特定的分子量的化合物的固化性树脂组合物,可以赋予具有出色的耐擦伤性的固化膜,以至完成本发明。

[0025] 利用本发明,可以提供以下固化性树脂组合物以及防反射膜。

[0026] 1. 一种固化性树脂组合物,其特征在于,含有下述成分(A)~(D):

[0027] (A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物、

[0028] (B) 具有 2 个以上(甲基)丙烯酰基的化合物、

[0029] (C) 具有 1 个(甲基)丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物、

[0030] (D) 有机溶剂,

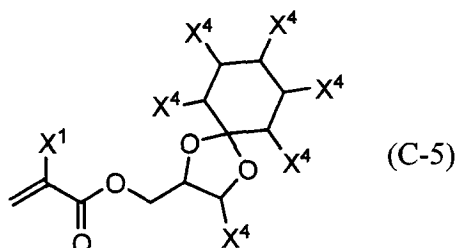
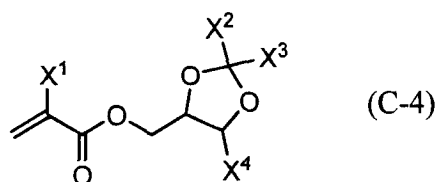
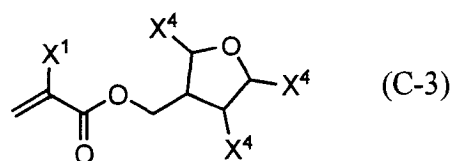
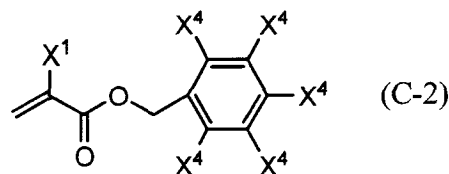
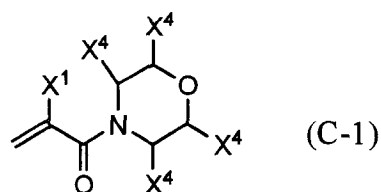
[0031] 相对除有机溶剂的该固化性组合物总量,该(C)化合物的配合比例为 $0.5 \sim 40$ 重量%。

[0032] 2. 根据上述 1 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,

[0033] 所述(C)分子量 400 以下的化合物选自下述通式(C-1)~(C-5)表示的化合物。

[0034] [化 1]

[0035]



[0036] [式 (C-1) ~ (C-5) 中, X^1 表示氢或甲基, X^2 和 X^3 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的支链状、分支状或环状烷基, X^4 分别独立地表示氢、氟、也可以用氟取代的碳原子数 1 ~ 4 的烷基。]

[0037] 3. 根据上述 1 或 2 所述的固化性树脂组合物, 其特征在于,

[0038] 所述 (A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物为使含有至少 1 个乙烯性不饱和基的化合物与含有羟基的含氟聚合物反应得到的含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物。

[0039] 4. 根据上述 1 ~ 3 中任意一项所述的固化性树脂组合物, 其特征在于,

[0040] 所述 (B) 具有 (甲基) 丙烯酰基的化合物含有在分子内含 3 个以上 (甲基) 丙烯酰基的化合物。

[0041] 5. 根据上述 1 ~ 4 中任意一项所述的固化性树脂组合物, 其特征在于,

[0042] (E) 含有以二氧化硅为主要成分的颗粒。

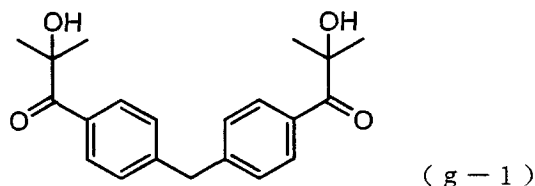
[0043] 6. 根据上述 5 所述的固化性树脂组合物, 其特征在于,

[0044] 所述 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒的数均粒径为 1 ~ 100nm。

[0045] 7. 根据上述 5 或 6 所述的固化性树脂组合物, 其特征在于,

[0046] 所述 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒含有中空或多孔质的颗粒。

- [0047] 8. 根据上述 5 ~ 7 中任意一项所述的固化性树脂组合物,其特征在于,
[0048] 所述 (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒在表面上具有 (甲基) 丙烯酰基。
[0049] 9. 根据上述 1 ~ 8 中任意一项所述的固化性树脂组合物,其特征在于,
[0050] 含有 (G) 利用活性能量线的照射产生活性种的化合物。
[0051] 10. 根据上述 9 所述的固化性树脂组合物,其特征在于,
[0052] 作为所述 (G) 利用活性能量线的照射产生活性种的化合物,含有用下述式 (g-1) 表示的化合物。
[0053] [化 2]
[0054]



- [0055] 11. 根据上述 1 ~ 10 中任意一项所述的固化性树脂组合物,其特征在于,
[0056] 含有 (H) 具有聚二甲基硅氧烷骨架的化合物。
[0057] 12. 根据上述 1 ~ 11 中任意一项所述的固化性树脂组合物,其特征在于,
[0058] 含有 (I) 氟系表面改性剂。
[0059] 13. 根据上述 1 ~ 12 中任意一项所述的固化性树脂组合物,其中,
[0060] 其为防反射膜用。
[0061] 14. 一种固化膜,其中,
[0062] 其为使上述 1 ~ 13 中的任意 1 项所述的固化性树脂组合物固化得到。
[0063] 15. 一种防反射膜,其中,
[0064] 具有由上述 14 所述的固化膜构成的低折射率层。
[0065] 利用本发明,可以得到赋予具有低折射率、出色的耐擦伤性的固化膜的固化性树脂组合物。
[0066] 进而,利用本发明,可以得到具有由上述固化膜构成的低折射率层、具有出色的耐擦伤性的防反射膜。

附图说明

- [0067] 图 1 是表示本发明的一个实施方式中的防反射膜的截面图。
[0068] 图 2 是表示本发明的其它实施方式中的防反射膜的截面图。
[0069] 图 3 是表示本发明的其它实施方式中的防反射膜的截面图。

具体实施方式

- [0070] 对本发明的固化性树脂组合物以及防反射膜的实施方式进行以下说明。
[0071] 1. 固化性树脂组合物
[0072] 本发明的固化性树脂组合物 (下面有时称为本发明的组合物) 含有下述成分 (A) ~ (I) 得到。这些成分中, (A) ~ (D) 为必须成分, (E) ~ (I) 为可以适当含有的任意成分。

[0073] (A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物、

[0074] (B) 具有 2 个以上 (甲基) 丙烯酰基的化合物、

[0075] (C) 具有 1 个 (甲基) 丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物、

[0076] (D) 有机溶剂、

[0077] (E) 以二氧化硅为主要成分的颗粒、

[0078] (G) 光聚合引发剂、

[0079] (H) 聚二甲基硅氧烷、

[0080] (I) 氟系表面改性剂、

[0081] (J) 其它添加剂。

[0082] 在本发明的组合物中,认为通过将 (C) 成分的一部分浸透到基底硬涂层中,可以得到硬涂层与低折射率层的密着性增大、具有高耐擦伤性的固化膜 (低折射率膜)。

[0083] 另外,通过 (E) 二氧化硅颗粒具有多孔质或中空结构,可以得到更低的低反射率。

[0084] 进而,本发明的组合物通过作为光聚合引发剂单独使用上述成分 (G) 的式 (g-1) 表示的化合物或者与其它光聚合引发剂 (G) 合用,可以提供即使为 $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ 以下的低照射光量,也具有出色的耐擦伤性的固化膜。

[0085] 对这些成分进行以下说明。

[0086] (A) 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物

[0087] 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 (A) 为氟系烯烃的聚合物。由于 (A) 成分,本发明的组合物表现出低折射率、防污性、耐药品性、耐水性等作为防反射膜用低折射率材料的基本性能。

[0088] (A) 成分优选侧链羟基被 (甲基) 丙烯酸系化合物改性。还优选被具有异氰酸酯基的 (甲基) 丙烯酸系化合物改性。通过这样的改性,可以与自由基聚合性 (甲基) 丙烯酸化合物共交联化,提高耐擦伤性。

[0089] 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物可以通过使含有至少 1 个乙烯性不饱和基的化合物和含有羟基的含氟聚合物反应得到。

[0090] (1) 含有至少 1 个乙烯性不饱和基的化合物

[0091] 作为含有至少 1 个乙烯性不饱和基的化合物,只要为在分子内含有至少 1 个乙烯性不饱和基的化合物,并具有可以与氟聚合物的羟基反应的官能团即可,没有特别限定。

[0092] 另外,作为上述乙烯性不饱和基,由于可以使后述的固化性树脂组合物更容易地固化,所以更优选具有 (甲基) 丙烯酰基的化合物。

[0093] 作为这样的化合物,可以举出 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酰氯、无水 (甲基) 丙烯酸、2-(甲基) 丙烯酰基氧乙基异氰酸酯、2-(甲基) 丙烯酰基氧丙基异氰酸酯、1,1-(双丙烯酰基氧甲基) 乙基异氰酸酯的单独一种或两种以上的组合。

[0094] 另外,作为具有异氰酸酯基的 (甲基) 丙烯酸酯的市售品,例如可以举出昭和电工 (株) 制商品名 カレンズ MOI、AOI、BEI 等。

[0095] 另外,这样的化合物也可以是使二异氰酸酯和含羟基的 (甲基) 丙烯酸酯反应合成。

[0096] 作为二异氰酸酯的例子,优选 2,4-亚苄基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚

二甲苯基二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、1,3-双(异氰酸甲酯)环己烷。

[0097] 作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯的例子,优选2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0098] 另外,作为含羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以得到大阪有机化学(株)制商品名HEA、日本化药(株)制商品名KAYARAD DPHA、PET-30、东亚合成(株)制商品名アロニックス M-215、M-233、M-305、M-400等。

[0099] (2) 含有羟基的含氟聚合物

[0100] 含有羟基的含氟聚合物优选含有下述结构单元(a)、(b)以及(c)构成。

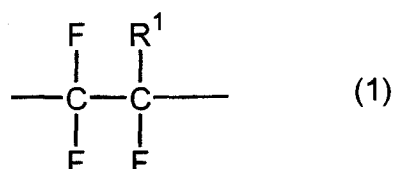
[0101] (a) 用下述式(1)表示的结构单元。

[0102] (b) 用下述式(2)表示的结构单元。

[0103] (c) 用下述式(3)表示的结构单元。

[0104] [化3]

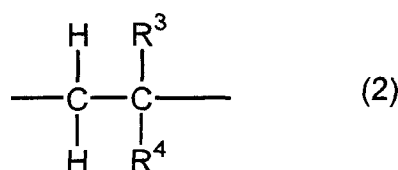
[0105]



[0106] [式(1)中, R^1 表示氟原子、氟代烷基或 $-\text{OR}^2$ 表示的基 (R^2 表示烷基或氟代烷基)]

[0107] [化4]

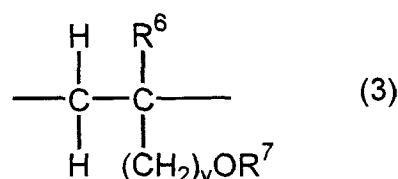
[0108]



[0109] [式(2)中, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示烷基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^5$ 或 $-\text{OCOR}^5$ 表示的基 (R^5 表示烷基或环氧丙基, x 表示0或1的数)、羧基或烷氧基羰基]

[0110] [化5]

[0111]



[0112] [式(3)中, R^6 表示氢原子或甲基, R^7 表示氢原子或羟基烷基, v 表示0或1的数]

[0113] (i) 结构单元(a)

[0114] 在上述式(1)中,作为 R^1 和 R^2 的氟代烷基,可以举出三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟己基、全氟环己基等碳原子数1~6的氟代烷基。另外,作为 R^2 的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基等碳原子数1~6的烷基。

[0115] 结构单元(a)可以通过作为聚合成分使用含氟乙烯基单体导入。作为这样的含氟乙烯基单体,只要是具有至少1个聚合性不饱和双键和至少1个氟原子的化合物,则没有特别限制。作为这样的例子,可以举出四氟乙烯、六氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯等氟代烯烃类;

烷基全氟乙烯基醚或烷氧基烷基全氟乙烯基醚类；全氟（甲基乙烯基醚）、全氟（乙基乙烯基醚）、（丙基乙烯基醚）、全氟（丁基乙烯基醚）、全氟（异丁基乙烯基醚）等全氟（烷基乙烯基醚）类；全氟（丙氧基丙基乙烯基醚）等全氟（烷氧基烷基乙烯基醚）类的单独一种或两种以上的组合。

[0116] 其中，更优选六氟丙烯和全氟（烷基乙烯基醚）或全氟（烷氧基烷基乙烯基醚），进一步优选组合使用这些。

[0117] 另外，在将含有羟基的含氟聚合物中的结构单元 (a) ~ (c) 的共计量作为 100 摩尔%时，结构单元 (a) 的含有率为 20 ~ 70 摩尔%。这是因为，如果含有率不到 20 摩尔%，则作为本发明目的的光学性含氟材料的特征的、低折射率的实现变得困难，相反，如果含有率超过 70 摩尔%，含有羟基的含氟聚合物向有机溶剂中的溶解性、透明性或向基材的密着性会降低。

[0118] 另外，由于这样的原因，相对含有羟基的含氟聚合物的总量，结构单元 (a) 的含有率更优选 25 ~ 65 摩尔%，进一步优选 30 ~ 60 摩尔%。

[0119] (ii) 结构单元 (b)

[0120] 在式 (2) 中，作为 R^4 或 R^5 的烷基，可以举出甲基、乙基、丙基、己基、环己基、月桂基等碳原子数 1 ~ 12 的烷基，作为烷氧基羰基，可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基等。

[0121] 结构单元 (b) 可以通过作为聚合成分使用具有上述取代基的乙烯基单体导入。作为这样的乙烯基单体的例子，可以举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚、正十二烷基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等烷基乙烯基醚或环烷基乙烯基醚类；乙基芳基醚、丁基烯丙基醚等烯丙基醚类；醋酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、三甲基乙酸乙酯、己酸乙酯、叔碳酸乙酯、硬脂酸乙酯等羧酸乙酯类；（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸 2-甲氧基乙基酯、（甲基）丙烯酸 2-乙氧基乙基酯、（甲基）丙烯酸 2-（正丙氧基）乙基酯等（甲基）丙烯酸酯类；（甲基）丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等不饱和羧酸类等单独一种或两种以上的组合。

[0122] 另外，在将含有羟基的含氟聚合物中的结构单元 (a) ~ (c) 的共计量设为 100 摩尔%时，结构单元 (b) 的含有率为 10 ~ 70 摩尔%。这是因为，如果含有率不到 10 摩尔%，则有时含有羟基的含氟聚合物向有机溶剂的溶解性降低，相反，如果含有率超过 70 摩尔%，则含有羟基的含氟聚合物的透明性以及低反射率性等光学特性有时会降低。

[0123] 另外，由于这样的原因，相对含有羟基的含氟聚合物的总量，结构单元 (b) 的含有率更优选 20 ~ 60 摩尔%，进一步优选 30 ~ 60 摩尔%。

[0124] (iii) 结构单元 (c)

[0125] 在式 (3) 中，作为 R^7 的羟基烷基，可以举出 2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、4-羟基丙基、3-羟基丁基、5-羟基戊基、6-羟基己基。

[0126] 结构单元 (c) 可以通过作为聚合成分使用含有羟基的乙烯基单体导入。作为这样的含有羟基的乙烯基单体的例子，可以举出 2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚、6-羟基己基乙烯基醚等含有羟基的乙烯基醚类、2-羟基乙基烯丙基醚、4-羟基丁基烯丙基

醚、甘油一烯丙基醚等含有羟基的烯丙基醚类、烯丙醇等。

[0127] 另外,作为含有羟基的乙烯基单体,除上述以外,还可以使用 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、聚亚丙基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0128] 另外,在将含有羟基的含氟聚合物中的结构单元(a)~(c)的共计量设为 100 摩尔%时,结构单元(c)的含有率为 5~70 摩尔%。这是因为,如果含有率不到 5 摩尔%,则有时含有羟基的含氟聚合物向有机溶剂的溶解性降低,相反,如果含有率超过 70 摩尔%,则含有羟基的含氟聚合物的透明性以及低反射率性等光学特性有时会降低。

[0129] 另外,由于这样的原因,相对含有羟基的含氟聚合物的总量,结构单元(c)的含有率更优选 5~40 摩尔%,进一步优选 5~30 摩尔%。

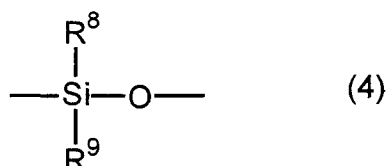
[0130] (iv) 结构单元(d)和结构单元(e)

[0131] 含有羟基的含氟聚合物还优选进一步含有下述结构单元(d)构成。

[0132] (d) 用下述式(4)表示的结构单元。

[0133] [化 6]

[0134]



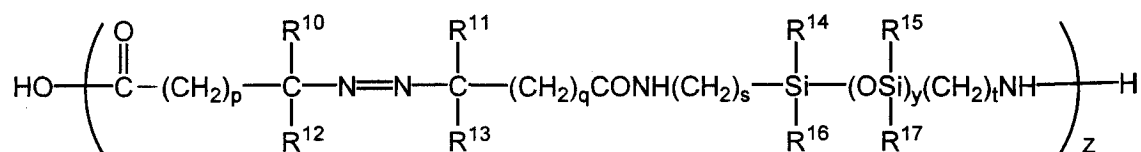
[0135] [式(4)中, R^8 和 R^9 可以相同或不同,表示氢原子、烷基、卤代烷基或芳基]

[0136] 在式(4)中,分别作为 R^8 或 R^9 的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基等碳原子数 1~3 的烷基,作为卤代烷基,可以举出三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基等碳原子数 1~4 的氟代烷基等,作为芳基,可以举出苯基、苄基、萘基等。

[0137] 结构单元(d)可以通过使用具有上述式(4)中表示的聚硅氧烷节段(segment)的含有偶氮基的聚硅氧烷化合物而导入。作为这样的含偶氮基的聚硅氧烷化合物的例子,可以举出下述式(5)表示的化合物。

[0138] [化 7]

[0139]



(5)

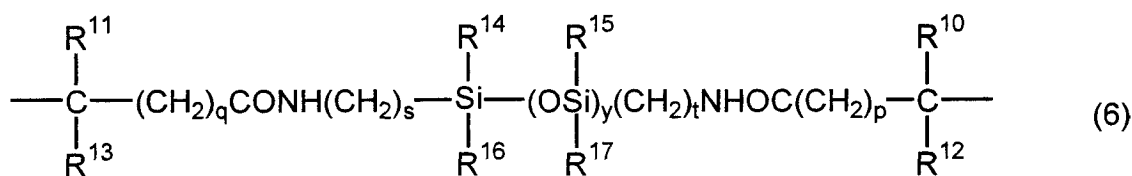
[0140] [式(5)中, $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 可以相同或不同,表示氢原子、烷基或氰基, $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ 可以相同或不同,表示氢原子或烷基, p、q 表示 1~6 的数, s、t 表示 0~6 的数, y 表示 1~200 的数, z 表示 1~20 的数。]

[0141] 使用式(5)表示的化合物时,结构单元(d)作为结构单元(e)的一部分,在含有羟基的含氟聚合物中含有。

[0142] 用(e)下述式(6)表示的结构单元。

[0143] [化 8]

[0144]

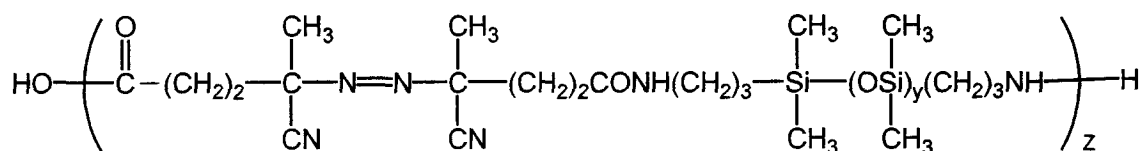
[0145] [式 (6) 中, $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ 、 p 、 q 、 s 、 t 以及 y 与上述式 (5) 相同。]

[0146] 在式 (5)、(6) 中, 作为 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 的烷基, 可以举出甲基、乙基、丙基、己基、环己基等碳原子数 1 ~ 12 的烷基, 作为 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ 的烷基, 可以举出甲基、乙基、丙基等碳原子数 1 ~ 3 的烷基。

[0147] 在本发明中, 作为用上述式 (5) 表示的含偶氮基的聚硅氧烷化合物, 特别优选下述式 (7) 表示的化合物。

[0148] [化 9]

[0149]



(7)

[0150] [式 (7) 中, y 和 z 与上述式 (5) 相同。]

[0151] 另外, 在将含有羟基的含氟聚合物中的结构单元 (a) ~ (c) 的共计量设为 100 摩尔%时, 结构单元 (d) 的含有率优选为 0.1 ~ 10 摩尔%。这是因为, 如果含有率不到 0.1 摩尔%, 固化后的涂膜的表面光滑性会降低, 涂膜的耐擦伤性会降低, 相反, 含有率如果超过 10 摩尔%, 含有羟基的含氟聚合物的透明性降低, 在作为涂敷材料使用时, 在涂敷时, 容易发生收缩。

[0152] 另外, 由于这样的原因, 相对含有羟基的含氟聚合物的总量, 结构单元 (d) 的含有率更优选 0.1 ~ 5 摩尔%, 进一步优选 0.1 ~ 3 摩尔%。由于相同的原因, 优选将其中含有的结构单元 (d) 的含有率定在上述范围内。

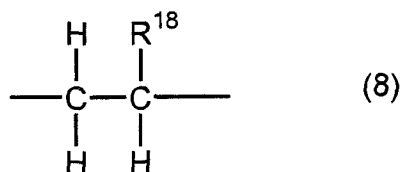
[0153] (v) 结构单元 (f)

[0154] 含有羟基的含氟聚合物还进一步优选含有下述结构单元 (f) 构成。

[0155] (f) 用下述式 (8) 表示的结构单元。

[0156] [化 10]

[0157]

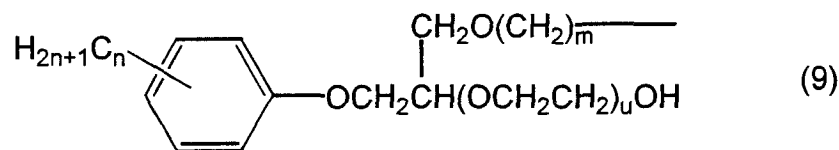
[0158] [式 (8) 中, R^{18} 表示具有乳化作用的基]

[0159] 在式 (8) 中, 作为 R^{18} 的具有乳化作用的基, 优选具有疏水性基以及亲水性基二者而且亲水性基为聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等聚醚结构的基。

[0160] 作为具有这样的乳化作用的基的例子,可以举出下述式 (9) 表示的基。

[0161] [化 11]

[0162]

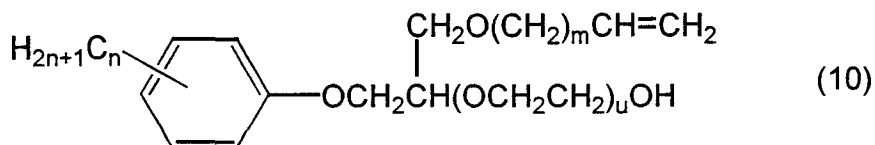


[0163] [式 (9) 中, n 表示 1 ~ 20 的数, m 表示 0 ~ 4 的数, u 表示 3 ~ 50 的数]

[0164] 结构单元 (f) 可以作为聚成分使用反应性乳化剂导入。作为这样的反应性乳化剂,可以举出下述式 (10) 表示的化合物。

[0165] [化 12]

[0166]



[0167] [式 (10) 中, n、m 和 u 与上述式 (9) 相同]

[0168] 另外,在将含有羟基的含氟聚合物中的结构单元 (a) ~ (c) 的共计量设为 100 摩尔%时,结构单元 (f) 的含有率优选为 0.1 ~ 5 摩尔%。这是因为,如果含有率在 0.1 摩尔%以上,含有羟基的含氟聚合物向溶剂的溶解性会提高,相反,含有率如果在 5 摩尔%以内,固化性树脂组合物的粘着性不会过度增加,操作变得容易,即使用于涂敷材料等,耐湿性也不会降低。

[0169] 另外,由于这样的原因,相对含有羟基的含氟聚合物的总量,结构单元 (f) 的含有率更优选 0.1 ~ 3 摩尔%,进一步优选 0.2 ~ 3 摩尔%。

[0170] (vi) 分子量

[0171] 用凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography),将四氢呋喃作为溶剂,测定含有羟基的含氟聚合物,聚苯乙烯换算的数均分子量优选为 5,000 ~ 500,000。这是因为,如果数均分子量不到 5,000,含有羟基的含氟聚合物的机械强度会降低,相反,如果数均分子量超过 500,000,后述的固化性树脂组合物的粘度会提高,薄膜涂敷变得困难。

[0172] 另外,由于这样的原因,相对含有羟基的含氟聚合物的聚苯乙烯换算数均分子量更优选 10,000 ~ 300,000,进一步优选 10,000 ~ 100,000。

[0173] 对于 (A) 成分的添加量,没有特别限制,相对有机溶剂以外的组合物总量,通常为 10 ~ 80 重量%。这是因为,如果添加量不到 10 重量%,固化性树脂组合物的固化涂膜的折射率会变高,不能得到充分的防反射效果,相反,如果添加量超过 80 重量%,不能得到固化性树脂组合物的固化涂膜的耐擦伤性。

[0174] 另外,由于这样的原因,(A) 成分的添加量更优选为 20 ~ 70 重量%,进一步优选为 30 ~ 60 重量%的范围内的值。

[0175] (B) 具有 2 个以上的 (甲基) 丙烯酰基的化合物

[0176] 2 个以上的 (甲基) 丙烯酸酯化合物是用于提高固化固化性树脂组合物得到的固化膜以及使用该固化膜的防反射膜的耐擦伤性。

[0177] 对于该化合物,只要是分子内含有至少 2 个以上的 (甲基) 丙烯酰基的化合物,则

没有特别限制。作为(甲基)丙烯酸酯基为2个以上的化合物,例如可以例示乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二酰基二亚甲基二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)三聚异氰酸二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)三聚异氰酸三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三(2-羟基乙基)三聚异氰酸三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、氧化乙烯(以下称为“EO”)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、氧化丙烯(以下称为“PO”)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚的两个末端(甲基)丙烯酸加成物、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、EO改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、PO改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、EO改性氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、PO改性氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、EO改性双酚F二(甲基)丙烯酸酯、酚醛清漆聚缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸酯等。作为这些多官能的单体的市售品,例如可以举出SA1002(以上为三菱化学(株)制)、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 700、ビスコート 540、ビスコート 3000、ビスコート 3700(以上为大阪有机化学工业(株)制)、カヤラッド R-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、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,日本化药(株)制)、アロニックス M-210、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,东亚合成(株)制)、ライトアクリレート BP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A(以上,共荣社化学(株)制)、ニューフロンティア BPE-4、BR-42M、GX-8345(以上,第一工业制药(株)制)、ASF-400(以上,新日铁化学(株)制)、リポキシ SP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060(以上,昭和高分子(株)制)、NK エステル A-BPE-4(以上,新中村化学工业(株)制)等。

[0178] 另外,在本发明的组合物中,其中,进一步优选在分子内至少含有3个以上(甲基)丙烯酸酯基的化合物。作为这样的3个以上的化合物,可以选自上述例示的三(甲基)丙烯酸酯化合物、四(甲基)丙烯酸酯化合物、五(甲基)丙烯酸酯化合物、六(甲基)丙烯酸酯化合物等中,其中,特别优选季戊四醇羟基三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。上述化合物可以分别单独1种或组合2种以上使用。

[0179] 另外,这些(甲基)丙烯酸酯化合物也可以含有氟。作为这样的化合物的例子,可以举出全氟-1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、八氟辛烷-1,6-二(甲基)丙烯酸酯、八氟辛二醇与2-(甲基)丙烯酸酯基氧乙基异氰酸酯、2-(甲基)丙烯酸酯基羟基丙基异氰酸酯、1,1-(双丙烯酸酯基羟基甲基)乙基异氰酸酯的加成物等的单独一种或两种以上的组合。

[0180] 对于(B)成分的添加量,没有特别限制,但相对有机溶剂以外的组合物总量,通常

为 5 ~ 70 重量%。这是因为,添加量如果不到 5 重量%,不能得到固化性树脂组合物的固化涂膜的耐擦伤性,相反,如果添加量超过 70 重量%,固化性树脂组合物的固化涂膜的折射率变高,不能得到充分的防反射效果。

[0181] 另外,由于这些原因,优选 (B) 成分的添加量为 10 ~ 60 重量%,进一步优选为 20 ~ 50 重量%的范围内的值。

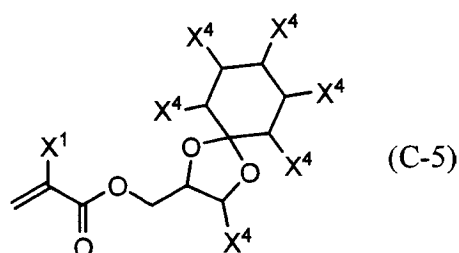
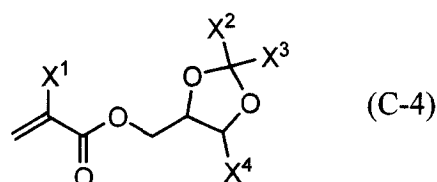
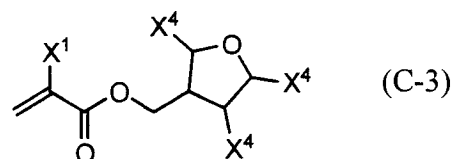
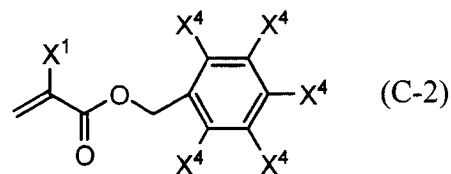
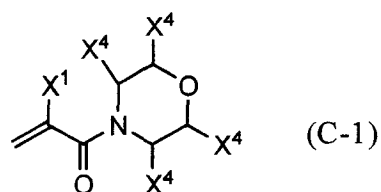
[0182] (C) 具有 1 个 (甲基) 丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物

[0183] 具有 1 个 (甲基) 丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物被用于提高固化该固化性树脂组合得到的低折射率固化膜和基底硬涂层之间的密着性、提高使用其的防反射膜耐擦伤性。(C) 成分通过一部分渗透到硬涂层中,使由本发明的组合物构成的低折射率固化膜与硬涂层共交联化,或者将腐蚀硬涂层表面 (侵蚀) 粗糙化,产生固定 (anchor) 效果。

[0184] 关于该化合物,只要是在分子内含有至少 1 个 (甲基) 丙烯酰基的碳原子数 3 以上的环状结构而且分子量在 400 以下的化合物即可,没有特别限制,作为带来上述效果的化合物的例子,可以举出下述通式 (C-1) ~ (C-5)。

[0185] [化 13]

[0186]



[0187] [式 (C-1) ~ (C-5) 中, X^1 表示氢或甲基, X^2 和 X^3 分别独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的支链状、分支状或环状烷基, X^4 分别独立地表示氢、氟、也可以用氟取代的碳原子数 1 ~ 4 的烷基。]

[0188] 具体而言,可以举出 (甲基) 丙烯酰吗啉、(甲基) 丙烯酸苄基酯、丙烯酸四氢糠酯、4-(甲基) 丙烯酰基氧甲基 -2- 甲基 -2- 乙基 -1,3- 二噁茂烷、4-(甲基) 丙烯酰基氧甲基 -2- 甲基 -2- 异丁基 -1,3- 二噁茂烷、4-(甲基) 丙烯酰基氧甲基 -2- 甲基 -2- 环己基 -1,3- 二噁茂烷、4-(甲基) 丙烯酰基氧甲基 -2,2- 二甲基 -1,3- 二噁茂烷等。这些化合物中,特别优选 (甲基) 丙烯酰基吗啉、(甲基) 丙烯酸苄基酯。

[0189] 作为这些化合物的市售品,例如可以举出 MMDOL30、MEDOL30、MIBDOL30、CHDOL30、MEDOL10、MIBDOL10、MIBDOL10、CHDOL10、ビスコート 150、ビスコート 160 (以上为大阪有機化学工業 (株) 制)、ACMO (以上为 (株) 兴人制) 等

[0190] (C) 成分的添加量相对除有机溶剂的组合物总量,通常为 0.5 ~ 40 重量%。这是因为,如果不到 0.5 重量%,向基底硬涂层的渗入 (浸透) 不充分,密着性不提高,不能得到固化涂膜的耐擦伤性,相反,添加量如果超过 40 重量%,固化性树脂组合物的固化涂膜的硬度降低,不能得到固化涂膜的耐擦伤性。

[0191] 另外,由于这些原因,(C)成分的添加量更优选1~40重量%,进一步优选3~40重量%的范围内的值。

[0192] (D)有机溶剂

[0193] 固化性树脂组合物含有有机溶剂。通过添加有机溶剂,可以均一地形成薄膜的防反射膜。作为有机溶剂的具体例子,可以举出丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基戊烷基酮等酮类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙二醇一甲基醚醋酸酯等酯类;丙二醇一甲基醚、甲醇、乙醇、仲丁醇、叔丁醇、2-丙醇、异丙醇等醇类;苯、甲苯、氯苯等芳香族类;己烷、环己烷等脂肪族类等的单独一种或两种以上的组合。其中,优选丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基戊烷基酮等酮类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙二醇一甲基醚醋酸酯等酯类;丙二醇一甲基醚、甲醇、乙醇、仲丁醇、叔丁醇、2-丙醇、异丙醇等醇类,更优选甲基异丁基酮、甲基戊烷基酮、叔丁醇的单独一种或两种以上的组合。

[0194] 对于有机溶剂的添加量没有特别限制,相对固态成分100重量份,优选100~100,000重量份。这是因为,如果添加量不到100重量份,则固化性树脂组合物的粘度调整困难,相反,添加量超过100,000重量份,固化性树脂组合物的保存稳定性会降低,或者粘度会降得过低,难以处理。

[0195] (E)以二氧化硅为主要成分的颗粒

[0196] (1)以二氧化硅为主要成分的颗粒

[0197] 在本发明的组合物中可以配合以数均粒径1~100nm的二氧化硅为主要成分的颗粒(E)。以二氧化硅为主要成分的颗粒(E)可以分别单独或组合配合以数均粒径40~100nm的二氧化硅为主要成分的颗粒(E1)和以数均粒径1~30nm的二氧化硅为主要成分的颗粒(E2)的粒径不同的2种颗粒。以二氧化硅为主要成分的颗粒的粒径利用透射型电子显微镜测定。

[0198] 通过配合以数均粒径1~30nm的二氧化硅为主要成分的颗粒(E2),可以改善使本发明的组合物固化而成的固化膜的耐擦伤性、特别是钢丝棉耐性。

[0199] 作为以这些二氧化硅为主要成分的颗粒,可以使用公知的颗粒,另外,其形状只要是球状,不限于通常的胶态(colloidal)二氧化硅,也可以为中空颗粒、多孔质颗粒、核(core)·壳(shell)型颗粒等。但是,从减低组合物的折射率的观点出发,优选中空颗粒或多孔质颗粒,特别优选成分(E1)和(E2)的任意一方或二者为中空颗粒。另外,不限于球状,不定形的颗粒也可以。优选固态成分10~40重量%的胶态二氧化硅。

[0200] 另外,分散介质优选水或有机溶媒。作为有机溶媒,可以举出甲醇、异丙醇、乙二醇、丁醇、乙二醇一丙基醚等醇类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、 γ -丁内酯等酯类;四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚类等有机溶剂,其中,优选醇类和酮类。这些有机溶剂可以单独或混合2种以上作为分散基质使用。

[0201] 作为以二氧化硅为主要成分的颗粒的市售品,作为胶态二氧化硅,例如可以举出日産化学工業(株)制商品名:メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、MEK-ST-S、MEK-ST-L、IPA-ZL、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUT、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等。

[0202] 另外,可以使用在胶态二氧化硅表面上进行了化学改性等表面处理的化合物,例

如可以使含有在分子中具有 1 以上的烷基的水解性硅化合物或其水解物的化合物等反应。作为这样的水解性硅化合物,可以举出三甲基甲氧基硅烷、三丁基甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、1,1,1-三甲氧基-2,2,2-三甲基-二硅烷、六甲基-1,3-二硅氧烷、1,1,1-三甲氧基-3,3,3-三甲基-1,3-二硅氧烷、 α -三甲基甲硅烷基- ω -二甲基甲氧基甲硅烷基-聚二甲基硅氧烷、 α -三甲基甲硅烷基- ω -三甲氧基甲硅烷基-聚二甲基硅氧烷六甲基-1,3-二硅氮烷等。另外,也可以使用在分子中具有 1 以上的反应性基的水解性硅化合物。在分子中具有 1 以上的反应性基的水解性硅化合物,例如作为反应性基而具有 NH_2 基的化合物,可以举出尿素丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等,作为具有 OH 基的化合物,可以举出双(2-羟基乙基)-3-氨基三丙基甲氧基硅烷等,作为具有异氰酸酯基的化合物,可以举出 3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等,作为具有硫异氰酸酯基的混合物,可以举出 3-硫异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷,作为具有环氧基的化合物,可以举出(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷等,作为具有巯基的化合物,可以举出 3-巯基丙基三甲氧基硅烷等。作为优选的化合物,可以举出 3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

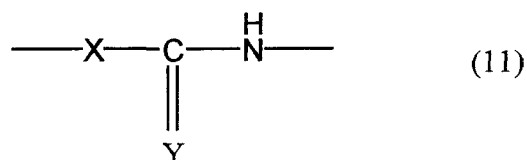
[0203] 以二氧化硅为主要成分的颗粒 (E) 优选利用含有聚合性不饱和基的有机化合物(以下有时称为“特定有机化合物”)进行表面处理的颗粒。通过这样的表面处理,可以使其与 UV 固化系丙烯酸单体共交联化,提高耐擦伤性。

[0204] (2) 特定有机化合物

[0205] 本发明中使用的特定有机化合物为在分子内含有聚合性不饱和基的聚合性化合物。该化合物优选为在分子内进一步含有下述式 (11) 所示的基的化合物、以及在分子内具有硅烷醇基的化合物或利用水解产生硅烷醇基的化合物。

[0206] [化 14]

[0207]



[0208] [式 (11) 中, X 表示 NH, O(氧原子) 或 S(硫原子), Y 表示 O 或 S。]

[0209] (i) 聚合性不饱和基

[0210] 作为在特定有机化合物中含有的聚合性不饱和基,没有特别限制,例如作为优选例子,可以举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、丙烯基、丁间二烯基、苯乙烯基、乙炔基、肉桂酰基、马来酸酯基、丙烯酰胺基。

[0211] 该聚合性不饱和基为利用活性自由基种加成聚合的构成单元。

[0212] (ii) 式 (11) 中所示的基

[0213] 特定有机化合物优选为在分子内进一步含有上述式 (11) 所示的基的化合物。上述式 (11) 所示的基 $[-X-C(=Y)-NH-]$ 具体而言为 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及 ν $[-S-C(=S)-NH-]$ 的 6 种。这些基可以使用单独 1 种或组合 2 种以上。其中,从热稳定性的观点出发,优选合用 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基、与 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基和 $[-S-C(=O)-NH-]$ 基的至少 1 种。

[0214] 上述式 (11) 所示的基 $[-X-C(=Y)-NH-]$ 在分子间利用氢键产生适度的凝聚力, 成为固化膜时, 赋予出色的机械强度、与基材的密着性以及耐热性等特性。

[0215] (iii) 硅烷醇基或利用水解产生硅烷醇基的基

[0216] 特定有机化合物优选为在分子内具有硅烷醇基的化合物 (以下有时称为“含硅烷醇基化合物”) 或利用水解产生硅烷醇基的化合物 (以下称为“硅烷醇基产生化合物”)。作为这样的硅烷醇基产生化合物, 可以举出在硅原子上具有烷氧基、芳氧基、乙酰基、氨基、卤原子等的化合物, 但优选在硅原子上含有烷氧基或芳氧基的化合物即含烷氧基甲硅烷基化合物或含芳氧基甲硅烷基化合物。

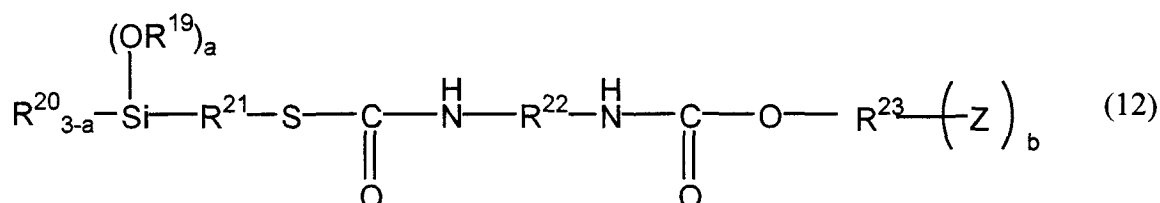
[0217] 硅烷醇基或硅烷醇基产生化合物的硅烷醇基产生部位为根据缩聚反应或水解之后产生的缩聚反应, 与氧化物颗粒结合的结构单元。

[0218] (iv) 优选方式

[0219] 作为梯度有机化合物的优选具体例子, 例如可以举出下述式 (12) 所示的化合物。

[0220] [化 15]

[0221]



[0222] R^{19} 、 R^{20} 可以相同或不同, 为氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的烷基或芳基, a 表示 1、2 或 3 的数。

[0223] 作为 R^{19} 、 R^{20} 的例子, 可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、苯基、二甲苯基等。

[0224] 作为 $[(R^{19}O)_a R^{20}_{3-a}Si-]$ 表示的基, 例如可以举出三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三苯氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、二甲基甲氧基甲硅烷基等。这样的基中, 优选三甲氧基甲硅烷基或三乙氧基甲硅烷基等。

[0225] R^{21} 为具有碳原子数 1 ~ 12 的脂肪族或芳香族结构的 2 价有机基, 也可以含有链状、分支状或环状的结构。作为这样的有机基, 例如可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、环己亚基、亚苯基、亚二甲苯基、十二亚甲基等。其中, 优选的例子为亚甲基、亚丙基、环己亚基、亚苯基等。

[0226] 另外, R^{22} 为 2 价的有机基, 通常从分子量 14 到 1 万、优选分子量 76 到 500 的 2 价有机基中选择。例如, 可以举出亚己基、亚辛基、亚十二烷基等链状聚亚烃基; 环己亚基、亚降冰片烷基等脂环式或多环式 2 价有机基; 亚苯基、亚萘基、亚联苯基、聚亚苯基等 2 价芳香族基; 以及它们的烷基取代化合物、芳基取代化合物。另外, 这些 2 价有机基可以含有含碳和氢原子以外的元素的原子团, 也可以含有聚醚键、聚酯键、聚酰胺键、聚碳酸酯键、进而上述式 (11) 所示的基。

[0227] R^{23} 为 $(b+1)$ 价的有机基, 优选选自链状、分支状或环状的饱和烃基、不饱和烃基。

[0228] Z 表示分子中具有在活性自由基种的存在下、分子间交联反应的聚合性不饱和基的 1 价有机基。例如, 可以举出丙烯酰(氧)基、甲基丙烯酰(氧)基、乙烯(氧)基、丙烯(氧)基、丁二烯(氧)基、苯乙烯(氧)基、乙炔(氧)基、肉桂酰(氧)基、马来酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基等。其中, 优选丙烯酰(氧)基以及甲基丙烯酰(氧)基。另

外, b 优选为 1 ~ 20 的正的整数, 进而优选为 1 ~ 10, 特别优选为 1 ~ 5。

[0229] 本发明中使用的特定有机化合物的合成例如可以使用特开平 9-100111 号公报中记载的方法。即, 可以利用 (イ) 巯基烷氧基硅烷、聚异氰酸酯化合物、含活性羟基的聚合性不饱和化合物之间的加成反应进行。另外, (ロ) 可以利用在分子中具有烷氧基甲硅烷基以及异氰酸酯基的化合物、含活性羟基的聚合性不饱和化合物之间的直接反应进行。进而, (ハ) 也可以利用在分子中具有聚合性不饱和基和异氰酸酯基的化合物与巯基烷氧基硅烷或氨基硅烷之间的加成反应直接合成。

[0230] 为了合成上述式 (12) 所示的化合物, 优选使用这些方法中的 (イ)。更具体地说, 例如可以举出

[0231] (a) 法: 首先, 通过使羟基烷氧基硅烷与聚异氰酸酯化合物反应, 形成在分子中含有烷氧基硅烷基、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 基以及异氰酸酯基的中间体, 接着使含活性羟基的聚合性不饱和化合物与在中间体中残留的异氰酸酯反应, 并使该不饱和化合物通过 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基结合的方法,

[0232] (b) 法: 首先, 通过使聚异氰酸酯化合物与含活性羟基的聚合性不饱和化合物反应, 形成在分子中含有聚合性不饱和基、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基、以及异氰酸酯基的中间体, 向其中反应羟基烷氧基硅烷, 通过 $[-S-C(=O)-NH-]$ 基, 使该羟基烷氧基硅烷结合的方法等。进而, 在两者中, 从利用迈克尔 (michael) 加成反应而聚合性不饱和基的减少很少的观点出发, 优选 (a) 法。

[0233] 在上述式 (12) 所示的化合物的合成中, 作为可以利用与异氰酸酯基之间的反应形成 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基的烷氧基硅烷的例子, 可以举出在分子中分别具有 1 个以上的、烷氧基甲硅烷基和巯基的化合物。作为这样的巯基烷氧基硅烷, 例如可以举出巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、巯基丙基甲氧基二甲基硅烷、巯基丙基三苯氧基硅烷、巯基丙基三丁氧基硅烷等。其中, 优选巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷。另外, 还可以利用氨基取代烷氧基硅烷与乙氧基取代硫醇之间的加成产物、乙氧基硅烷与 α, ω -二巯基化合物之间的加成产物。

[0234] 作为合成特定有机化合物时使用的聚异氰酸酯化合物, 可以选自由链状饱和烃、环状饱和烃、芳香族烃构成的聚异氰酸酯化合物。

[0235] 作为这样的聚异氰酸酯化合物的例子, 例如可以举出 2,4-亚甲基二异氰酸酯、2,6-亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基亚苯基二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、双(2-异氰酸酯乙基)富马酸酯、6-异丙基-1,3-苯基二异氰酸酯、4-二苯基丙烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、2,5(或6)-双(异氰酸酯基甲基)-二环[2.2.1]庚烷等。其中, 优选 2,4-亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷等。这些可以单独 1 种或组合 2 种以上使用。

[0236] 在特定有机化合物的合成中,作为可以通过与上述聚异氰酸酯化合物加成反应、借助 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基结合的含活性羟基的聚合性不饱和化合物的例子,可以举出具有 1 个以上的可以利用在分子内与异氰酸酯基之间的加成反应而形成 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基的活性氢原子而且含有 1 个以上的聚合性不饱和基的化合物。

[0237] 作为这些含活性氢的聚合性不饱和化合物,例如可以举出 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯基氧丙基(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇-(甲基)丙烯酸酯、2-羟基烷基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基环己基(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇一(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇一(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。另外,可以使用烷基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、缩水甘油(甲基)丙烯酸酯等含缩水甘油基的化合物与(甲基)丙烯酸之间的加成反应得到的化合物。这些化合物中,优选 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

[0238] 这些化合物可以作为单独 1 种或 2 种以上的混合物使用。

[0239] (3) 利用特定化合物的以二氧化硅为主要成分的颗粒(以下也称为颗粒。)

[0240] 作为利用特定有机化合物的颗粒的表面处理方法,没有特别限制,也可以通过混合特定有机化合物与颗粒,并加热、搅拌处理而制造。另外,为了有效地使特定有机化合物具有的硅烷醇基产生部位与颗粒结合,反应优选在水的存在下进行。但是,特定有机化合物具有硅烷醇基时,也可以没有水。因而,可以通过包括至少混合颗粒以及特定有机化合物的操作的方法进行表面处理。

[0241] 将颗粒以及特定有机化合物的共计设为 100 重量%,颗粒与特定有机化合物的反应量优选为 0.01 重量%以上,进而优选 0.1 重量%以上,特别优选为 1 重量%以上。如果不到 0.01 重量%,组合物中的颗粒的分散性可能不充分,得到的固化膜的透明性、耐擦伤性可能变得不充分。

[0242] 下面作为特定有机化合物,将上述式(12)所示的含烷氧基甲硅烷基的化合物(烷氧基硅烷化合物)作为例子,进一步具体地说明表面处理方法。

[0243] 在表面处理时,烷氧基硅烷化合物在水解中消耗的水量,只要是 1 分子中的硅上的烷氧基的至少 1 个为水解的量即可。水解时添加或存在的水量优选相对硅上的全部烷氧基的摩尔数为 3 分之一以上,进而优选为全部烷氧基的摩尔数的 2 分之一以上、不到 3 倍。在完全没有水存在的条件下,混合烷氧基硅烷化合物与颗粒得到的产物为,烷氧基硅烷化合物物理吸附在颗粒表面上的产物,在含有由这样的成分构成的颗粒的组合物中,可以表现出的高硬度和耐擦伤性的效果低。

[0244] 在进行表面处理时,可以选自:将上述烷氧基硅烷化合物放在其它水解操作中之后,混合其与粉状物体颗粒或颗粒的溶剂分散溶胶,进行加热、搅拌操作的方法;在颗粒存在下进行上述烷氧基硅烷化合物的水解的方法;或者,在其他的成分,例如,聚合引发剂的存在下,进行颗粒的表面处理的方法等。其中,优选在颗粒的存在下进行上述烷氧基硅烷化合物的水解的方法。表面处理时,其温度优选为 0℃ 以上、150℃ 以下,进而优选 20℃ 以上、100℃ 以下。另外,处理时间通常为 5 分钟到 24 小时的范围。

[0245] 在进行表面处理时,使用粉状物体的情况下,为了顺利而均一地进行与上述烷氧

基硅烷化合物之间的反应,还可以添加有机溶剂。作为这样的有机溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、辛醇等醇类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己醇等酮类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯等酯类;乙二醇一甲基醚、二乙二醇一丁基醚等醚类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类。其中,优选甲醇、异丙醇、丁醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯。

[0246] 这些溶剂的添加量只要能够实现顺利、均一地进行反应的目的即可,没有特别限制。

[0247] 作为颗粒使用溶剂分散溶胶时,可以通过至少混合溶剂分散溶胶与特定有机化合物而制造。在此,为了确保反应初期的均一性、使反应顺利地进行,也可以添加与水均一地互溶的有机溶剂。

[0248] 另外,在进行表面处理时,为了促进反应,作为催化剂,也可以添加酸、盐或碱。

[0249] 作为酸,例如可以举出盐酸、硝酸、硫酸、磷酸等无机酸;甲烷磺酸、甲苯磺酸、邻苯二甲酸、丙二酸、甲酸、醋酸、草酸等有机酸;甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸等不饱和有机酸,作为盐,可以举出例如四甲基盐酸铵盐、四丁基盐酸铵盐等铵盐,另外,作为碱,可以举出例如氨水、二乙基胺、三乙基胺、二丁基胺、环己基胺等1级、2级或3级脂肪族胺、吡啶等芳香族胺、氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵等4级氢氧化铵类等。

[0250] 其中,优选例为,作为酸,可以举出有机酸、不饱和有机酸,作为碱,可以举出3级胺或4级氢氧化铵。这些酸、盐或碱的添加量相对烷氧基硅烷化合物100重量份,优选为0.001重量份到1.0重量份,进而优选为0.01重量份到0.1重量份。

[0251] 另外,为了促进反应,也可以优选添加脱水剂。

[0252] 作为脱水剂,可以使用沸石、无水二氧化硅、无水氧化铝等无机化合物,或原甲酸甲酯、原甲酸乙酯、四乙氧基甲烷、四丁氧基甲烷等有机化合物。其中,优选有机化合物,进而优选原甲酸甲酯、原甲酸乙酯等原酯类。

[0253] 另外,与颗粒结合的烷氧基硅烷化合物的量,是通过作为通常在空气中完全燃烧干燥粉状物体时的重量减少%的恒量值,利用在空气中、110℃到800℃的热重量分析来求得。

[0254] 作为(E)成分,在组合以数均粒径为40~100nm的二氧化硅为主要成分的颗粒(E-1)与数均粒径为1~30nm的二氧化硅为主要成分的颗粒(E2)使用的情况下,(E1)成分的配合量相对除有机溶剂以外的组合物总量通常配合1~70重量%,优选为10~60重量%,进而优选为20~50重量%, (E2)成分的配合量相对除有机溶剂以外的组合物总量通常配合1~40重量%,优选为1~30重量%,进而优选为1~10重量%。

[0255] 另外,颗粒的量表示固态成分,颗粒以溶剂分散溶胶的形式使用时,其配合量中不包括溶剂的量。

[0256] (G)利用活性能量线的照射产生活性种的化合物

[0257] 成分(G)为所谓的光聚合引发剂,是用于利用紫外线等活性能量线使本发明的组合物固化而使用的成分。

[0258] 作为成分(G)的光聚合引发剂的例子,例如可以举出苯乙酮、苯乙酮苄基酮缩醇、蒽醌、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、咔唑、氧杂蒽醌、4-氯苯酮、4,4'-二

氨基苯酮、1,1-二甲氧基脱氧苯偶姻、3,3'-二甲基-4-甲氧基苯酮、噻吨酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮、三苯基胺、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基膦化氧、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、茚酮、茚、苯甲醛、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯酮、米蚩酮、3-甲基苯乙酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)苯酮(BTTB)、2-(二甲基氨基)-1-[4-(吗啉基)苯基]-2-苯基甲基)-1-丁酮、4-苯偶姻-4'-甲基二苯基硫化物、苄基或BTTB与氧杂蒽醌、噻吨、香豆素、香豆满酮、其它色素增感剂之间的组合等。

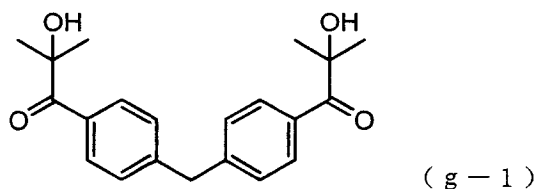
[0259] 这些光聚合引发剂中,可以举出优选2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基膦化氧、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-1-[4-(吗啉基)苯基]-2-苯基甲基)-1-丁酮等,进而优选1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-1-[4-(吗啉基)苯基]-2-苯基甲基)-1-丁酮等。

[0260] 作为上述光聚合引发剂的市售品,例如优选イルガキユア 369(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ制造,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1)、イルガキユア 907(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ制造,2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮)。

[0261] 另外,作为(G)成分,如果使用下述式(g-1)所示的チバ・スペシャルティ・ケミカルズ制Irg127(2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮),即使在单独使用的情况下,或者与其它聚合引发剂合用的情况下,以 $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ 以下的低照射光量,可以使本发明的组合物固化而成的固化膜显示出出色的耐擦伤性。

[0262] [化 16]

[0263]



[0264] 上述式(g-1)所示的化合物由于具有2个以上 α -羟基酮基,所以为高敏感度,即使以低照射光量,也可以有效地固化本发明的组合物,提高得到的固化膜的耐擦伤性。

[0265] 另外,活性能量线是指可以分解产生活性种的化合物(光聚合引发剂)产生活性种的能量线。作为这样的活性能量线,可以举出可见光、紫外线、X线、 α 线、 β 线、 γ 线等光能量线。其中,从具有一定能量水平、固化速度快、而且照射装置比较便宜、体积小的角度出发,优选使用紫外线。

[0266] (G)成分的添加量相对除有机溶剂以外的组合物总量,通常为0.1~20重量%。这是因为,如果添加量不到0.1重量%,会引起固化不良,相反,如果添加量超过20重量%,过剩量的成分会引起涂膜强度的降低。

[0267] 另外,由于这个原因,(G)成分的添加量更优选0.5~10重量%,进而优选0.5~8重量%的范围内的值。

[0268] (H) 具有聚二甲基硅氧烷骨架的化合物

[0269] 具有聚二甲基硅氧烷骨架的化合物具有改善表面光滑性、提高固化涂膜的耐擦伤性的效果,同时可以赋予防污性。具有聚二甲基硅氧烷骨架的化合物优选进一步具有(甲基)丙烯酰基或羟基等反应性基。作为这些具体例,可以举出サイラプレーン FM-4411、FM-4421、FM-4425、FM-7711、FM-7721、FM-7725、FM-0411、FM-0421、FM-0425、FM-DA11、FM-DA21、FM-DA26、FM0711、FM0721、FM-0725、TM-0701、TM-0701T(チツソ(株)制)、UV3500、UV3510、UV3530(ビツクケミー・ジヤパン(株)制)、BY16-004、SF8428(東レ・ダウコーニングシリコン(株)制)、VPS-1001(和光纯药制)等。

[0270] (H) 成分的添加量相对除了有机溶剂以外的组合物总量通常为 0.01 ~ 20 重量%。这是因为,添加量如果不到 0.01 重量%,则不能得到充分的光滑性改善效果,相反,如果添加量超过 20 重量%,过剩量的成分会引起涂膜强度的降低或涂敷性恶化。

[0271] 另外,从这样的理由出发,(H) 成分的添加量更优选为 0.1 ~ 10 重量%,进而优选为 0.5 ~ 8 重量%的范围内的值。

[0272] (I) 氟系表面改性剂

[0273] 具有全氟烷基的化合物具有改善涂膜的表面、提高防污性的效果,同时还可以改善涂敷性。具有全氟烷基的化合物优选进一步具有氧化乙烯的开环缩聚物或亲水性/亲油性基。作为这些具体例,可以举出メガファック F-114、F410、F411、F450、F493、F494、F443、F444、F445、F446、F470、F471、F472SF、F474、F475、R30、F477、F478、F479、F480SF、F482、F483、F484、F486、F487、F172D、F178K、F178RM、ESM-1、MCF350SF、BL20、R08、R61、R90(大日本インキ化学工业(株)制)。

[0274] (I) 成分的添加量相对除了有机溶剂以外的组合物总量通常为 0.01 ~ 20 重量%。这是因为,如果添加量不到 0.01 重量%,则不能得到充分的光滑性改善效果,相反,如果添加量超过 20 重量%,过剩量的成分会引起涂膜强度的降低或涂敷性恶化。

[0275] 另外,由于这个原因,(I) 成分的添加量更优选 0.1 ~ 10 重量%,进而优选 0.5 ~ 8 重量%的范围内的值。

[0276] (J) 添加剂

[0277] 在不牺牲本发明的目的或效果的范围,本发明的组合物中优选进一步含有二氧化硅颗粒以外的无机颗粒、光增感剂、热聚合引发剂、聚合禁止剂、聚合引发辅助剂、流平剂、润湿改良剂、表面活性剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防静电剂、硅烷耦合剂、颜料、染料、滑爽剂等添加剂。

[0278] 无机颗粒用于改善涂膜强度特别有效,添加时优选数均粒径 1 ~ 100nm 的范围,可以使用球形、数珠状、不定形颗粒,而且还可以使用内部结构有空隙的多孔质、中空颗粒。作为可以使用的无机颗粒,优选无机氧化物或氟化物,例如,可以举出氧化铝、氧化钛、氧化锆、氟化镁等。另外,这些无机颗粒的表面可以用任意有机基进行表面改性,可以通过用(甲基)丙烯酰基改性,提高与固化性树脂组合物之间的互溶性,而且在固化时与其它固化性组合物共交联,可以改良固化膜的耐擦伤性。

[0279] 热聚合引发剂为通过热产生活性种的化合物,可以举出作为活性种产生自由基的热自由基产生剂等。作为热自由基产生剂的例子,可以举出过氧化苯甲酰、叔丁基-羟基苯甲酸酯、偶氮双异丁腈、乙酰化过氧、过氧化月桂基、叔丁基过乙酸酯、过氧化枯基、过氧

化叔丁基、叔丁基氢过氧化物、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等单独一种或两种以上的组合。

[0280] 接着,说明本发明的固化性树脂组合物的调制方法以及固化条件。

[0281] 本发明的固化性树脂组合物可以根据上述(A)~(D)以及状况,通过分别添加(E)~(J)成分,在室温或加热条件下混合而调制。具体而言,可以使用混合器、捏合机(kneader)、球磨机(ball mill)、三根辊等混合机调制。其中,加热条件下混合的情况下,优选在热聚合引发剂的分解开始温度以下进行。

[0282] 对本发明的组合物的固化条件没有特别限制,例如使用活性能量线的情况下,优选照射光量在 $0.01 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 的范围内的值。

[0283] 这是因为,如果照射光量不到 0.01 J/cm^2 ,有时会产生固化不良,相反,如果照射光量超过 10 J/cm^2 ,固化时间有时会过长。

[0284] 另外,在本发明的组合物中配合成分(G)的式(g-1)的光聚合引发剂时,即使以 0.2 J/cm^2 这样的低照射光量,也可以得到具有出色的耐擦伤性的固化膜。因而,考虑照射时间和生产效率,可以选择低照射光量。

[0285] 另外,还可以加热并进一步使本发明的组合物固化,这种情况下,优选以 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 的范围内的温度,加热 $0.5 \sim 180$ 分钟。通过这样加热,不会损坏基材等,而可以更有效地得到耐擦伤性出色的防反射膜。

[0286] 另外,由于这个原因,更优选以 $50 \sim 180^\circ\text{C}$ 的范围内的温度加热 $0.5 \sim 120$ 分钟,进而优选以 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 的范围内的温度加热 $1 \sim 60$ 分钟。

[0287] 2. 防反射膜

[0288] 本发明的防反射膜含有由使上述光滑性树脂组合物固化的固化膜构成的低折射率层。进而,本发明的防反射膜还可以在低折射率层之下含有高折射率层、硬涂层和/或基材等。

[0289] 图1是表示该防反射膜的截面图。如图1所示,在基材2上层叠硬涂层3、低折射率层4。

[0290] 此时,在基材2上,也可以代替硬涂层3,直接形成高折射率层。另外,在硬涂层3与低折射率层4之间也可以设置高折射率层5(图2)。另外,在硬涂层3与高折射率5之间,也可以设置中折射率层6(图3)。

[0291] (1) 低折射率层

[0292] 低折射率层由固化本发明的固化性树脂组合物得到的固化膜构成。关于固化性树脂组合物的结构等,由于如上所述,所以在此省略其具体说明,下面对低折射率层的折射率和厚度进行说明。

[0293] 固化本发明的固化性树脂组合物得到的固化膜的折射率(Na-D线的折射率,测定温度 25°C)、即低折射率膜的折射率优选设为1.50以下。这是因为如果低折射率膜的折射率超过1.50,防反射效果会显著降低。因而,更优选低折射率膜的折射率为1.48以下,进而优选为1.45以下。

[0294] 另外,设置多层低折射率膜的情况下,只要其中的至少一层具有上述范围内的折射率的值即可,因而,其它的低折射率膜的折射率也可以是超过1.50的值。

[0295] 对于低折射率层没有特别限制,例如优选 50 ~ 200nm。这是因为,低折射率层的厚度如果不到 50nm,则不能充分地得到防反射效果,相反,如果厚度超过 200nm,则产生光衍射,防反射效果低下。

[0296] 因而,更优选低折射率层的厚度为 50 ~ 250nm,进而优选为 70 ~ 150nm。

[0297] (2) 高折射率层

[0298] 作为用于形成高折射率层的固化性组合物,没有特别限制,作为被膜形成成分,优选含有环氧系树脂、酚系树脂、蜜胺系树脂、烷化物系树脂、氰酸酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、氨基甲酸酯系树脂、硅氧烷系树脂等的单独一种或两种以上的组合。这是因为,只要是这些树脂,作为高折射率层,可以形成坚固的薄膜,结果可以显著地提高防反射膜的耐擦伤性。

[0299] 但是,通常这些树脂单独的折射率为 1.45 ~ 1.62,不足以得到高防反射性能。所以,更优选配合高折射率的无机颗粒例如金属氧化物颗粒。另外,作为固化方式,可以使用热固化、紫外线固化、电子线固化,其中,更优选使用生产效率高的紫外线固化性组合物。

[0300] 对高折射率层的厚度没有特别限制,例如优选 50 ~ 30,000nm。这是因为,高折射率层的厚度如果不到 50nm,在与低折射率层组合的情况下,防反射效果或相对基材的密着性低下,相反,如果厚度超过 30,000nm,会产生光干涉,防反射效果反而低下。

[0301] 另外,为了得到更高的防反射性,在多层设置高折射率层而形成多层结构的情况下,只要其多个折射率层的厚度共计为 50 ~ 30,000nm 即可。

[0302] 另外,在高折射率层与基材之间设置硬涂层的情况下,高折射率层的厚度可以为 50 ~ 300nm。

[0303] (3) 硬涂层

[0304] 对于用于本发明的防反射膜的硬涂层的构成材料没有特别限制。作为这样的材料,可以举出硅氧烷树脂、丙烯酸树脂、蜜胺树脂、环氧树脂等单独一种或两种以上的组合。

[0305] 另外,对硬涂层的厚度没有特别限制,优选为 1 ~ 100 μm ,更优选为 3 ~ 30 μm 。这是因为硬涂层的厚度如果不到 1 μm ,作为硬涂的硬度低下,相反,如果厚度超过 100 μm ,硬涂层的固化收缩有时会引起基材变形。

[0306] (4) 基材

[0307] 对本发明的防反射膜使用的基材的种类没有特别限制,例如可以举出由玻璃、聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂、三乙酰纤维素树脂(TAC)等构成的基材。通过成为含有这些基材的防反射膜,可以在照相机的镜头部、电视(CRT)的图像显示部或者液晶显示装置中的滤色器等广泛的防反射膜的应用领域,得到出色的防反射效果。

[0308] [实施例]

[0309] 以下举出实施例,对本发明进行更详细地说明,本发明的范围不限于这些实施例的记载。只要不是特别断定,“份”和“%”都意味着“重量份”和“重量%”。

[0310] (制造例 1)

[0311] 含有羟基的含氟聚合体的合成

[0312] 利用氮气充分置换容积 2.0 升的带有电磁搅拌机的不锈钢制高压釜之后,加入醋酸乙酯 400g、全氟(丙基乙烯基醚)53.2g、乙基乙烯基醚 36.1g、羟基乙基乙烯基醚 44.0g、过氧化月桂酰 1.00g、用上述式(7)表示的含有偶氮基的聚二甲基硅氧烷(VPS1001(商品

名)、和光纯药工业(株)制)6.0g以及非离子性反应性乳化剂(NE-30(商品名)、旭电化工业(株)制)20.0g,用干冰甲醇冷却至50℃之后,重新用氮气除去体系内的氧。

[0313] 接着,加入六氟丙烯120.0g,开始升温。在高压釜内的温度达到60℃的時刻的压力显示为 $5.3 \times 10^5 \text{Pa}$ 。然后,以70℃搅拌20小时下继续反应,在压力降至 $1.7 \times 10^5 \text{Pa}$ 的時刻水冷高压釜,使反应停止。达到室温之后,放出未反应单体,开放高压釜,得到固态成分浓度26.4%的聚合物溶液。将得到的聚合物溶液投入到甲醇中,使其析出聚合物,然后用甲醇清洗,在50℃下进行真空干燥,得到220g含有羟基的含氟聚合物。将其作为含有羟基的含氟聚合物。使用的单体和溶剂的加入量显示于表1。

[0314] [表1]

[0315]

	单体和溶剂	含有羟基的含氟聚合物
加入重量(g)	六氟丙烯	120.0
	全氟(丙基乙烯基醚)	53.2
	乙基乙烯基醚	36.1
	羟基乙基乙烯基醚	44.0
	过氧化月桂酰	1.0
	VPS1001	6.0
	NE-30	20.0
	醋酸乙酯	400.0

[0316] 对得到的含有羟基的含氟聚合物,分别测定利用凝胶渗透色谱的聚苯乙烯换算数均分子量和利用茜素氨羧络合剂(alizarin complexon)的氟含量。另外,由 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 的两个NMR分析结果、元素分析结果以及氟含量,确定构成含有羟基的含氟聚合物的各单体成分的比例。结果显示于表2。

[0317] [表2]

[0318]

	单体	含有羟基的含氟聚合物
单体组成(摩尔%)	六氟丙烯	41.1
	全氟(丙基乙烯基醚)	10.0
	乙基乙烯基醚	20.9
	羟基乙基乙烯基醚	24.8
	NE-30	0.8
	聚二甲基硅氧烷骨架(摩尔%)	2.4
	数均分子量	34,000

[0319] 另外,VPS1001为数均分子量7~9万、聚硅氧烷部分的分子量约10,000、用上述式(7)表示的含有偶氮的聚二甲基硅氧烷。NE-30为在上述式(10)中n为9、m为1、u为30的非离子性反应性乳化剂。

[0320] 进而,在表2中,单体与结构单元之间的对应关系如下所述。

- [0321] 单体 结构单元
- [0322] 六氟丙烯 (a)
- [0323] 全氟(丙基乙烯基醚) (a)
- [0324] 乙基乙烯基醚 (b)
- [0325] 羟基乙基乙烯基醚 (c)
- [0326] NE-30 (f)
- [0327] 聚二甲基硅氧烷骨架 (d)
- [0328] (制造例 2)

[0329] 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1(甲基丙烯酸改性氟聚合物)((A)成分)的合成

[0330] 在具备电磁搅拌机、玻璃制冷却管以及温度计的容量 1 升的可分离型烧瓶(separable flask)中,加入在制造例 1 得到的含有羟基的含氟聚合物 50.0g、作为聚合禁止剂的 2,6-二叔丁基甲基苯酚 0.01g 以及甲基异丁基酮(MIBK)370g,20℃下在 MIBK 中溶解含有羟基的含氟聚合物 1,搅拌直至溶液变得透明、均一。

[0331] 接着,在该系中添加 2-甲基丙烯酰基氧乙基异氰酸酯 15.1g,搅拌直至溶液变得均一之后,添加二丁基二月桂酸锡 0.1g,开始反应,将体系的温度保持在 55~65℃,继续搅拌 5 小时,从而得到含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1 的 MIBK 溶液。

[0332] 在氧化皿上称量 2g 该溶液之后,在 150℃的热板上干燥 5 分钟,称量,求得固态成分含量,为 15.0 重量%。使用的化合物、溶剂和固态成分含量显示于表 3。

[0333] [表 3]

[0334]

加入重量 (g)	乙烯性含有 不饱和基的 含氟聚合物 A-1
含有羟基的含氟聚合物	50.0
2-甲基丙烯酰基氧乙基异氰酸酯	15.1
2,6-二叔丁基甲基苯酚	0.01
二丁基二月桂酸锡	0.1
甲基异丁基酮 (g)	370

加入重量 (g)	乙烯性含有不饱和基的含氟聚合物 A-1
相对含有羟基的含氟聚合物的羟基含量的 2-甲基丙烯酰基氧乙基异氰酸酯的加入量 (摩尔比)	1.1
固态成分含量 (重量%)	15.0

[0335] (制造例 3)

[0336] 硬涂层用组合物的调制

[0337] 在遮挡紫外线的容器中,通过在 50℃下搅拌季戊四醇羟基三丙烯酸酯 95 重量份、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮 5 重量份、MIBK100 重量份,得到均一溶液的硬涂层用组合物。在氧化皿上称量 2g 该组合物之后,在 120℃的热板上干燥 1 小时,称量,求得固态成分含量,为 50 重量%。

[0338] (制造例 4)

[0339] 固化性树脂组合物涂敷用基材的制作

[0340] 利用线涂机在 TAC 薄膜 (厚度 50 μm) 上涂敷膜厚 6 μm 制造例 3 调制的硬涂层用组合物,在烤炉中,以 80℃干燥 1 分钟,形成涂膜。接着,在空气中,使用高压汞灯,以 300mJ/cm² 的光照射条件下,照射紫外线,制作固化性树脂组合物涂敷用基材。

[0341] (制造例 5)

[0342] 特定有机化合物 (S1) 的制造

[0343] 在干燥空气中,将由巯基丙基三甲氧基硅烷 23.0 份、二丁基锡二月桂酸酯 0.5 份构成的溶液,边搅拌,边在 50℃下滴落异佛尔酮二异氰酸酯 60.0 份 1 小时,然后在 70℃下搅拌 3 小时。在 30℃下在其中滴落新中村化学制 NK 酯 A-TMM-3LM-N (由季戊四醇三丙烯酸酯 60 质量%和季戊四醇四丙烯酸酯 40 质量%构成。其中,关系到反应的只是具有羟基的季戊四醇三丙烯酸酯。) 202.0 份 1 小时,然后在 60℃下加入搅拌 3 小时,从而得到特定有机化合物 (S1)。

[0344] 产物的红外吸收光谱在原料中的巯基的特征性的 2550 凯塞 (Kayser) 的吸收峰以及异氰酸酯基的特征性的 2260 凯塞吸收峰消失,重新观察到 [O-C(=O)-NH-] 基以及 [S-C(=O)-NH-] 基中的羰基的特征性的 1660 凯塞峰以及丙烯酰基的特征性的 1720 凯塞峰,产生同时具有作为聚合性不饱和基的丙烯酰基和 [-S-C(=O)-NH-] 基、[-O-C(=O)-NH-] 基的特定有机化合物。

[0345] (制造例 6)

[0346] 以二氧化硅为主要成分的颗粒 (E) 成分的制造

[0347] 将平均粒径 5nm、SiO₂ 浓度 20 重量%的二氧化硅凝胶 100g 和纯水 1900g 分混合

物加热到 80℃。该反应母液的 pH 为 10.5, 在相同母液中同时添加作为 SiO_2 的 1.17 重量% 的硅酸钠水溶液 9000g 和作为 Al_2O_3 的 0.83 重量% 的铝酸钠水溶液 9000g。此间将反应液的温度保持在 80℃。反应液的 pH 在添加之后上升到 2.5, 然后, 几乎没有变化。添加结束之后, 将反应液冷却到室温, 用超滤膜清洗, 调制固态成分浓度 20 重量% 的 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核颗粒分散液。

[0348] 向该核颗粒分散液 500g 中加入纯水 1,700g, 加热到 98℃, 一边保持该温度, 一边添加已用阳离子交换树脂对硅酸钠水溶液脱碱得到的硅酸液 (SiO_2 浓度 3.5 重量%) 3,000g, 得到已形成二氧化硅外壳的核颗粒分散液。

[0349] 接着, 清洗超滤膜, 向形成了成为固态成分 13 重量% 的二氧化硅外壳的核颗粒的分散液 500g 中加入纯水 1,125g, 进而滴落浓盐酸 (35.5%), pH 成为 1.0, 进行脱铝处理。接着, 一边加入 pH3 的盐酸水溶液 10 升和纯水 5 升, 一边用超滤膜分离已溶解的铝盐, 接着, 使用超滤膜, 将溶媒置换为乙醇, 调制由固态成分 20 重量% 的二氧化硅外壳构成的中空二氧化硅系颗粒的分散液 E1-1。

[0350] 该二氧化硅系颗粒的平均粒径、折射率分别为 50nm、1.29。在此, 平均粒径是利用透射型电子显微镜测定的。

[0351] (制造例 7)

[0352] 碱改性中空颗粒 E1-2(E 成分) 的制造

[0353] 使用制造例 5 中合成的特定有机化合物 (S1) 8.7 份、制造例 6 中合成的中空二氧化硅颗粒 (E1-1) 137 份 (固态成分 27.4 份)、离子交换水 0.1 份、0.05mol/L 的稀硫酸 0.01 份、原甲酸甲酯 1.4 份, 得到颗粒分散液 E1-2。求得 E1-2 的固态成分含量为 25 重量%。

[0354] 该二氧化硅系颗粒的平均粒径为 50nm。在此, 平均粒径是利用透射型电子显微镜测定的。

[0355] (制造例 8)

[0356] 丙烯酸改性实心二氧化硅颗粒 E2-2(E 成分) 的制造

[0357] 80℃ 搅拌 3 小时搅拌制造例 5 中合成的特定有机化合物 (S1) 8.7 份、甲基乙基酮硅溶胶 (日产化学工业 (株) 制、商品名: MEK-ST (数均粒径 0.022 μm 、二氧化硅浓度 30%)) 91.3 份 (固态成分 27.4 份)、异丙醇 0.2 份以及离子交换水 0.1 份的混合液, 然后添加原甲酸甲酯 1.4 份, 进而在同一温度下加入搅拌 1 小时, 得到无色透明的颗粒分散液 E2-2。用铝皿称量 E2-22g, 然后在 120℃ 的热板上干燥 1 小时, 称量, 求得固态成分含量为 35 重量%。

[0358] 该二氧化硅系颗粒的平均粒径为 20nm。在此, 平均粒径是利用透射型电子显微镜测定的。

[0359] (实施例 1)

[0360] 如表 4 所示, 将制造例 2 得到的含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1 的 MIBK 溶液 313g (作为 (A) 成分的固态成分 47g)、季戊四醇羟基三丙烯酸酯 45g (PET-30, 日本化药制、(B) 成分)、丙烯酰基吗啉 5g (ACMO, 兴人制、(C) 成分)、作为光聚合引发剂, 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1 (イルガキュア 369, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ制) 3g 以及 MIBK 900g、甲基戊基酮 1860g 加入到带有搅拌机的玻璃制可分离烧瓶中, 室温下搅拌 1 小时, 得到均一的固化性树脂组合物。另外, 利用制造例 2 的方法

求得固态成分浓度为 3.5 重量%。

[0361] (实施例 2 ~ 23、比较例 1 ~ 5)

[0362] 除了表 4 ~ 11 所示的组成以外,进行与实施例 1 同样的过程,得到各固化性组合物。

[0363] 在此,表 4 表明成分 (A) ~ (D) 为本发明的组合物的必须成分,进而,表明了成分 (C) 的配合量的临界意义。

[0364] 表 5 表明了成分 (C) 的化合物的变动 (variation)。

[0365] 表 6 表明了成分 (E) 的二氧化硅颗粒的添加效果。

[0366] 表 7 表明了作为成分 (G) 的光聚合引发剂的添加效果和使本发明的组合物固化时的照射线量的影响。

[0367] 表 8 表明了作为成分 (H) 的聚二甲基硅氧烷化合物的添加效果。

[0368] 表 9 表明了作为成分 (I) 的氟系表面活性剂的添加效果。

[0369] 表 10 表明了使本发明的组合物在空气环境下固化的情况下的固化膜特性。

[0370] 另外,在各表中,同一编号的实施例和比较例相同。

[0371] (评价例 1)

[0372] 外观的评价

[0373] 使用线涂器,在制造例 4 中得到的固化性树脂组合物涂敷用基材的硬涂层上,涂敷实施例 1 ~ 23 和比较例 1 ~ 5 中得到的各固化性树脂组合物,使其膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$,在 80°C 下干燥 1 分钟,形成涂膜。接着,在氮气流下,使用高压汞灯,以表 4 ~ 6 所示的照射光量 (mJ/cm^2) 照射紫外线,制作防反射膜。通过目视来评价得到的防反射膜的外观。评价基准如下所述。将结果显示于表 4 ~ 10。

[0374] ○ :没有涂敷不均

[0375] △ :有若干涂敷不均

[0376] × :有全面涂敷不均

[0377] (评价例 2)

[0378] 浊度

[0379] 对于在评价例 1 中得到的防反射膜,用彩色浊度器测定浊度,评价。评价基准如下所述。将结果显示于表 4 ~ 10。

[0380] ○ :浊度在 0.3% 以下

[0381] △ :浊度超过 0.3%、1.0% 以下

[0382] × :浊度超过 1.0%

[0383] (评价例 3)

[0384] 固化膜的折射率测定

[0385] 利用旋涂器,在硅片上涂敷各固化性树脂组合物,干燥后的厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$,然后在氮气流下,使用高压汞灯,以 $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 的光照射条件照射紫外线,使其固化。对于得到的固化膜,使用椭圆偏振器 (elipsometer),测定 25°C 下的波长 589nm 的折射率 (n_D^{25})。将结果显示于表 4 ~ 10。

[0386] (评价例 4)

[0387] 防反射膜的反射率

[0388] 用黑色喷雾器涂装评价例 1 中得到的防反射膜的背面,利用分光反射率测定装置(安装了大型样品室积分球附属装置 150-09090 的自记分光光度计 U-3410、日立制作所(株)制),在波长 340 ~ 700nm 的范围内,从基材侧测定反射率,评价。具体而言,将铝的蒸镀膜的反射率作为基准(100%),测定各波长下的防反射用层叠体(防反射膜)的反射率,其中,从波长 550nm 的光的反射率,以以下基准评价防反射性。将结果显示于表 4 ~ 10。

[0389] ◎:反射率为 1.5% 以下

[0390] ○:反射率为 3.0% 以下

[0391] △:反射率超过 3.0%、4.0% 以下

[0392] ×:反射率超过 4.0%

[0393] (评价例 5)

[0394] 耐擦伤性试验(钢丝棉(steel wool)耐性试验)

[0395] 将钢丝棉(ボンスター No. 0000、日本スチールウール(株)制)安装在学振型摩擦坚固度试验机(AB-301、tester 产业(株)制),以负重 500g 的条件,重复 10 次来回蹭评价例 1 得到的固化膜的表面,以以下基准目视确认该固化膜的表面有无擦伤。评价基准如下所述。将结果显示于表 4 ~ 10。

[0396] ◎:固化膜上没有擦伤。

[0397] ○:几乎未见固化膜的剥离或擦伤,或者固化膜上可见非常细小的擦伤。

[0398] △:固化膜整个面可见条状擦伤。

[0399] ×:产生固化膜的剥离。

[0400] (评价例 6)

[0401] 耐污染性

[0402] 在评价例 1 得到的防反射膜上印指纹,用无纺布(旭化成制,商品名:ベンコット S-2)擦去涂膜表面。以以下基准评价耐污染性。将结果显示于表 4 ~ 10。

[0403] ○:完全擦去涂膜表面的指纹。

[0404] ×:指纹痕迹未被擦去,残留在样品表面。

[0405] [表 4]

[0406]

成分	组成 (重量份)	比较例 5	比较例 4	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 2	比较例 3
(A)	含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1	—	647 (97) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]
(B)	季戊四醇二(3-丙基酯)	97	—	50	45	35	25	15	5	—
(C)	丙烯酸酯类 (式(C-1)的化合物)	—	—	—	5	15	25	35	45	50
(G)	イルガキュア 369	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D)	固成分分共計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	甲基异丁基酮	900	900	900	900	900	900	900	900	900
	甲基乙基酮	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860
	固成分含量 (重量%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射能量 (mJ / cm ²)		600	600	600	600	600	600	600	600	600
固化气氛		氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下
固化物的特性	(1) 外观	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2) 油度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.52	1.40	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
	(4) 反射率	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	(5) 耐擦伤性 (钢丝棉)	△	×	×	○	○	○	△	×	×
	(6) 耐污染性	×	○	○	○	○	○	○	○	○

[0407] ^{*}) 括号内的数值表示固态成分量。

[0408] 从表 4 的结果可知, 含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 (成分 (A)) 对于改善外

观、反射率、耐擦伤性、耐污染性而言是必须的（比较例 5）。季戊四醇羟基三丙烯酸酯（成分（B））对于耐擦伤性而言是必须的（比较例 4）。丙烯酰基吗啉（成分（C））对于改善耐擦伤性而言是必须的（比较例 1）。

[0409] 另外，还可知丙烯酰基吗啉（成分（C））的配合量在 5～25 重量%的范围内，耐擦伤性的改善是显著的，但 35 重量%稍低（实施例 1～4）。

[0410] [表 5]

[0411]

成分	组成(重量份)	实施例2	实施例5	实施例6	实施例24	实施例25
(A)	含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物A-1	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]
(B)	季戊四醇羟基三丙烯酸酯	35	35	35	35	35
(C)	丙烯酰基吗啉 (式(C-1)的化合物)	15	—	—	—	—
	丙烯酸四氢糠酯 (式(C-3)的化合物)	—	15	—	—	—
	苄基丙烯酸酯 (式(C-2)的化合物)	—	—	15	—	—
	MEDOL10 (式(C-4)的化合物)	—	—	—	15	—
	CHDOL10 (式(C-5)的化合物)	—	—	—	—	15
(G)	イルガキュア 369	3	3	3	3	3
固态成分共计		100	100	100	100	100
(D)	甲基异丁基酮	900	900	900	900	900
	甲基戊基酮	1860	1860	1860	1860	1860
固态成分含量(重量%)		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射光量(mJ/cm ²)		600	140	140	140	140
固化气氛		氮下	氮下	氮下	氮下	氮下
固化物的特性	(1) 外观	○	○	○	○	○
	(2) 浊度	○	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
	(4) 反射率	○	○	○	○	○
	(5) 耐擦伤性(钢丝棉)	○	○	○	○	○
	(6) 耐污染性	○	○	○	○	○

[0412] ^{*}) 括号内的数值表示固态成分量。

[0413] 从表 5 的结果可知，通过使用作为具有 1 个（甲基）丙烯酰基和碳原子数 3 以上的环状结构的分子量 400 以下的化合物（成分（C））优选的化合物，固化膜的耐擦伤性、耐污染性等特性良好。在实施例 5 和 6 中使用的丙烯酸四氢糠酯以及苄基丙烯酸酯的折射率也降低。

[0414]

[表 6]

成分	组 成 (重量份)	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
(A)	含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1	313 (47) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}
(B)	季戊四醇羟基三丙内酯树脂	45	25	19	19	16	16	16	16	16	16	16
(C)	丙稀酸基四咪林 (式(C-1)的化合物)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(G)	イルガキュア 369	—	—	—	3	—	3	3	3	3	3	3
(E)	イルガキュア 127	3	3	3	—	3	—	—	—	—	—	—
	丙稀酸改性中空颗粒 E1-2 (平均粒径: 50nm)	—	228 (57) ^{*)}	228 (57) ^{*)}	228 (57) ^{*)}	—	228 (57) ^{*)}	—	228 (57) ^{*)}	—	228 (57) ^{*)}	—
	中空颗粒 E1-1 (平均粒径: 50nm)	—	—	—	—	259 (57) ^{*)}	—	259 (57) ^{*)}	—	259 (57) ^{*)}	—	259 (57) ^{*)}
	丙稀酸改性实心颗粒 E2-2 (平均粒径: 20nm)	—	—	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}
(H)	丙稀酸改性聚二甲基硅氧烷 聚二甲基硅氧烷预聚物	—	—	1	1	1	—	—	—	—	—	—
(I)	全氟烷基氧化乙烯加成物	—	—	—	—	—	3	3	—	—	3	3
(D)	固态成分共计	100	100	100	100	97	99	99	99	99	102	102
	甲基异丁基酮	900	900	900	900	869	900	869	900	869	900	869
	甲基戊基酮	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860
固态成分含量 (重量%)		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射光量 (mJ/cm ²)		100	100	100	600	100	100	100	100	100	100	100
固化物 的特性	固化气氛	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮素下	氮素下	氮素下	氮素下
	(1) 外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2) 油度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.47	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37

[0415]

[0416] [表 7]
[0417]

	(4) 反射率	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(5) 耐擦伤性 (铜丝棉)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(6) 耐污染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*) 括号内的数值表示固态成分量。

从表 6 的结果可知，通过添加颗粒成分（成分（E）），可以显著地改善反射率、耐擦伤性。另外，通过添加中空颗粒成分，可以使折射率降低。

成分	组 成 (重量份)	实施例1	实施例7	实施例8	实施例9
(A)	含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物A-1	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]	313 (47) [*]
(B)	季戊四醇三丙烯酸酯	45	45	45	45
(C)	丙烯酸基吗啉 (式(C-1)的化合物)	5	5	5	5
(G)	イルガキュア 369	3	3	1.5	—
	イルガキュア 127	—	—	1.5	3
固态成分共计		100	100	100	100
(D)	甲基异丁基酮	900	900	900	900
	甲基戊基酮	1860	1860	1860	1860
固态成分含量 (重量%)		3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射光量 (mJ/cm ²)		600	100	100	100
固化气氛		氮下	氮下	氮下	氮下
固化物的特性	(1) 外 观	○	○	○	○
	(2) 浊度	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.47	1.47	1.47	1.47
	(4) 反射率	○	○	○	○
	(5) 耐擦伤性 (钢丝棉)	○	△	○	○
	(6) 耐污染性	○	○	○	○

[0418] ^{*}) 括号内的数值表示固态成分量。

[0419] 从表 7 的结果可知,作为光引发剂,使用イルガキュア 369(成分(C))的情况下,照射光量低至 100mJ/cm² 的情况下,耐擦伤性稍差(实施例 7),但作为光引发剂使用イルガキュア 127 的情况下,即使照射光量低,也可以得到充分的耐擦伤性(实施例 8 和 9)。

[0420]

[表 8]

成分	组成 (重量份)	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 20	实施例 14	实施例 15	实施例 21	实施例 22	实施例 23
(A)	含有乙烯性不饱和键的含氟聚合物 A-1	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]	67 (10) [*]
(B)	季戊四醇衍基三丙烯酸酯	19	19	16	16	16	16	16	16	16
(C)	丙烯酸羟乙酯 (式(C-1)的化合物)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(G)	イソガキア 369	—	3	—	—	3	3	3	3	3
	イソガキア 127	3	—	3	3	—	—	—	—	—
(E)	丙烯酸改性中空颗粒 E1-2 (平均粒径: 50nm)	228 (57) [*]	228 (57) [*]	—	—	228 (57) [*]	—	—	—	—
	中空颗粒 E1-1 (平均粒径: 50nm)	—	—	259 (57) [*]	259 (57) [*]	—	259 (57) [*]	259 (57) [*]	259 (57) [*]	259 (57) [*]
(H)	丙烯酸改性实心颗粒 E2-2 (平均粒径: 20nm)	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]	14.3 (5) [*]
	丙烯酸改性聚二甲基硅氧烷 聚二甲基硅氧烷聚合物	1	1	1	1	—	—	—	—	—
(I)	全氟烷基氧化乙烯加成物	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	固态成分共计	100	100	97	97	99	99	99	99	102
(D)	甲基异丁基甲酮	900	900	869	869	900	869	869	869	869
	甲基戊基酮	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860
固态成分含量 (重量%)		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射光量 (mJ/cm ²)		100	600	100	100	100	100	100	100	100
固化气氛		氮下	氮下	氮下	空气下	氮下	氮下	空气下	空气下	空气下
固化物的特性	(1) 外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2) 浊度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
	(4) 反射率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0421]

	(5) 耐擦傷性 (鋼絲棉)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(6) 耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*) 括号内的数值表示固态分量。

从表 8 的结果可知，通过添加聚二甲基硅氧烷化合物（成分（H）），耐擦伤性可以显著地改善。

[表 9]

成分	组 成 (重量份)	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
(A)	含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}
(B)	季戊四醇全基三丙醇醚酯	16	16	16	16	16	16
(C)	丙烯酸基吗林 (式(C-1)的化合物)	5	5	5	5	5	5
(G)	イルガキュア 369	3	3	3	3	3	3
(E)	丙烯酸改性中空颗粒 E1-2 (平均粒径: 50nm)	228 (57) ^{*)}	—	228 (57) ^{*)}	—	228 (57) ^{*)}	—
	中空颗粒 E1-1 (平均粒径: 50nm)	—	259 (57) ^{*)}	—	259 (57) ^{*)}	—	259 (57) ^{*)}
	丙烯酸改性实心颗粒 E2-2 (平均粒径: 20nm)	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}
(H)	聚二甲基硅氧烷缩聚物	3	3	—	—	3	3
(I)	全氟烷基氧化乙烯加成物	—	—	3	3	3	3
固态成分共计		99	99	99	99	102	102
(D)	甲基异丁基酮	900	869	900	869	900	869
	甲基戊基酮	1860	1860	1860	1860	1860	1860
	固态成分含量 (重量%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射光量 (mJ/cm ²)		100	100	100	100	100	100

[0423]

固化气氛		氮下	氮下	氮下	氮下	氮下	氮下
固化物的特性	(1) 外观	○	○	○	○	○	○
	(2) 油度	○	○	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
	(4) 反射率	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(5) 耐擦傷性 (钢丝棉)	◎	◎	○	○	○	◎
	(6) 耐汚染性	○	○	◎	◎	◎	◎

*) 括号内的数值表示固态成分量。

从表 9 的结果可知，通过添加全氟烷基氧化乙烯加成物（成分 (I)），耐汚染性可以显著地改善。

[表 10]

成分	组 成 (重量份)	实施例 13	实施例 20	实施例 15	实施例 21	实施例 17	实施例 22	实施例 19	实施例 23
(A)	含有乙烯性不饱和基的含氟聚合物 A-1	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}	67 (10) ^{*)}
(B)	季戊四醇经基三丙稀酸酯	16	16	16	16	16	16	16	16
(C)	丙稀酸基吗啉 (式(C-1)的化合物)	5	5	5	5	5	5	5	5
(G)	イソガキア 369	—	—	3	3	3	3	3	3
	イルガキュア 127	3	3	—	—	—	—	—	—
(E)	中空颗粒 EI-1 (平均粒径: 50nm)	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}	259 (57) ^{*)}
	丙稀酸改性实心颗粒 E2-2 (平均粒径: 20nm)	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}	14.3 (5) ^{*)}
(H)	丙稀酸改性聚二甲基硅氧烷 聚二甲基硅氧烷溶液聚合物	1	1	—	—	—	—	—	—
(I)	全氟烷基氧化乙烯加成物	—	—	—	—	3	3	3	3
固态成分共计		97	97	99	99	99	99	102	102

(D)	甲基异丁基酮	869	869	869	869	869	869	869	869	869
	甲基戊基酮	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860	1860
固态成分含量 (重量%)		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
固化时的照射光量 (mJ/cm ²)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
固化气氛		氮下	空气下	氮下	空气下	氮下	空气下	氮下	空气下	空气下
固化物的特性	(1) 外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2) 油度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(3) 折射率	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37
	(4) 反射率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(5) 耐擦伤性 (钢丝棉)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(6) 耐污染性	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎

*) 括号内的数值表示固态成分量。

[0424] 从表 10 的结果可知,本发明的组合物即使固化气氛为空气下,也会得到具有与氮下同等的特性的固化膜。

[0425] 从表 4~10 的结果可知,在含有 (C) 成分的实施例中,照射光量只要是600mJ/cm²,耐擦伤性就会出色。与此相对,如果是不含有 (C) 成分的比较例的组合物,即使在以 600mJ/cm² 的照射光量使其固化的情况下,耐擦伤性也不充分。特别是含有イルガキユア 127 ((G)

成分)的实施例的组合物,即使是 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 这样的低照射光量,也会提供具有出色的耐擦伤性的固化膜。

[0426] 表 4 ~ 10 中的成分如下所述。

[0427] 季戊四醇羟基三丙烯酸酯:日本化药制、PET-30

[0428] 丙烯酰基吗啉:兴人制、ACMO

[0429] 丙烯酸四氢糠酯:大阪有机化学工业制、ビスコート 150

[0430] 苄基丙烯酸酯:大阪有机化学工业制、ビスコート 160

[0431] MEDOL10:大阪有机化学工业制、式(C-4)表示的化合物(X^1 :H、 X_2 : CH_3 、 X_3 : CH_2CH_3 、 X^4 :H)

[0432] CHDOL10:大阪有机化学工业制、式(C-5)表示的化合物(X^1 :H、 X^4 :H)

[0433] イルガキュア 127:2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ制

[0434] イルガキュア 369:2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮、チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ制

[0435] 丙烯酸改性聚二甲基硅氧烷:サイラプレーン FM-0725、チツソ制

[0436] 中空颗粒 E-3:JX-1009SIV(催化剂化成工业制、固态成分浓度 22%、平均粒径 50nm)

[0437] 聚二甲基硅氧烷缩聚物:VPS1001(和光纯药制)

[0438] 全氟烷基氧化乙烯加成物:F-444(大日本油墨インキ化学工业制)

[0439] 工业上的可利用性

[0440] 本发明的固化性树脂组合物可以提供耐擦伤性、涂敷性以及耐久性出色的固化膜,特别作为防反射膜用材料有用。

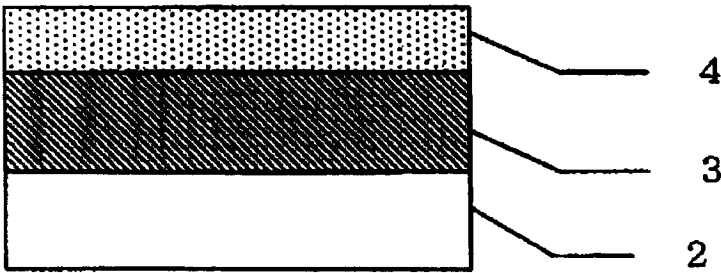


图 1

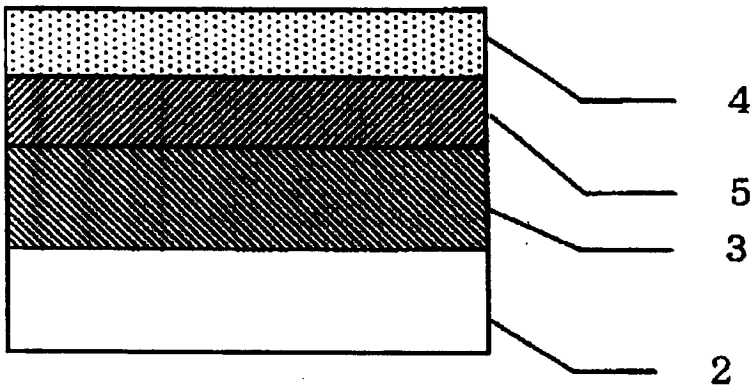


图 2

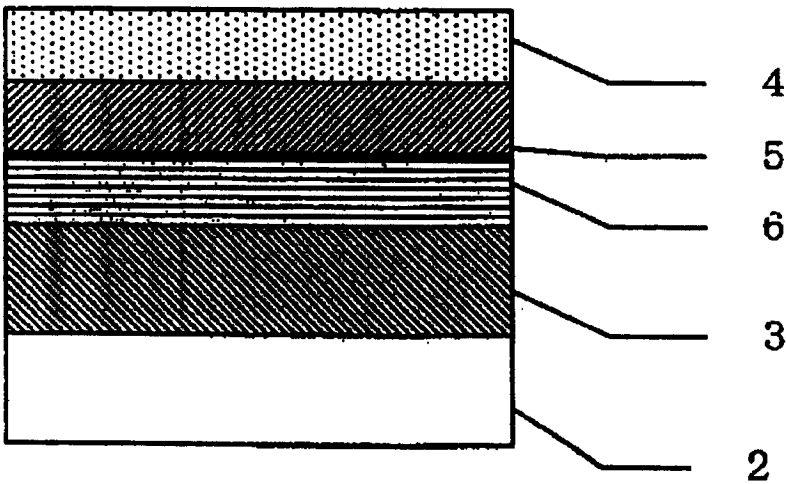


图 3