

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月23日 (23.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/030695 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01)

(74) 代理人: 藤本 昇 (FUJIMOTO, Noboru); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場 1 丁目 1 番 1 4 号 堺筋稲畑ビル 2 階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016541

(22) 国際出願日: 2005 年 9 月 8 日 (08.09.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-264947 2004 年 9 月 13 日 (13.09.2004) JP
特願2004-296555 2004 年 10 月 8 日 (08.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金田 充宏 (KANADA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山本 孝幸 (YAMAMOTO, Takayuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 水谷 かおり (MIZUTANI, Kaori) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POROUS MATERIAL, POROUS MATERIAL, ANTIREFLECTIVE FILM, PROCESS FOR PRODUCING ANTIREFLECTIVE SHEET, AND ANTIREFLECTIVE SHEET

(54) 発明の名称: 多孔質体の製造方法、多孔質体、反射防止膜、反射防止シートの製造方法及び反射防止シート

(57) Abstract: This invention provides a process for producing a porous material which can be used for optical applications such as antireflective sheets and has fine and even pores and high porosity. The production process comprises the step of mixing a curable material with an additive of which the phase can be separated from the curable material or a cured product thereof to prepare an intimate mixture, the step of curing the curable material to prepare a molded product in which the additive is in a microphase separated state, and the step of removing the microphase separated additive from the molded product to form pores and, thus, to prepare a porous material.

(57) 要約: 反射防止シート等の光学用途に使用できる、微細で且つ均一な空孔と、高い空孔率を有する多孔質体の製造方法を提供する。硬化性材料と、前記硬化性材料又はその硬化体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程と、前記硬化性材料を硬化させて、前記添加剤がミクロ相分離した成形体を作製する工程と、前記成形体からミクロ相分離した添加剤を除去して空孔を形成し、多孔質体を得る工程とを含んでいる多孔質体の製造方法を提供する。

WO 2006/030695 A1

明 細 書

多孔質体の製造方法、多孔質体、反射防止膜、反射防止シートの製造方法及び反射防止シート

技術分野

[0001] 本発明は、非常に微細で均一な空孔を有する多孔質体の製造方法に関する。詳しくは、液晶ディスプレイ(LCD)、フラットパネルディスプレイ(FPD)、有機EL、PDP等の表示装置において、該表示装置の表面反射による視認性の低下を抑えることができる反射防止シート等に用いることができる多孔質体及び該表示装置の表面保護層として有用な多孔質体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来よりプラスチックフィルムは加工が容易であり、高い透明性を有するために光学用部品及び部材として、液晶基板フィルム、光学用途基板などの電子・電気機器や電子部品に応用されている。

最近では、高度情報化社会に対応した大量の情報を蓄積し、高速に処理、高速に伝達するための電子機器が多数開発され、これらに使用される表示装置にも高性能化が要求されている。

特に、液晶表示装置や有機EL、プラズマテレビなどに代表される薄型表示装置の表面保護層として、摩擦に対する耐性が高く、反射防止機能を有する素材(例えば、反射防止シート)が求められている。

[0003] 反射防止機能を発現させる方法としては、例えば、表面保護層を形成する素材自体(例えば、プラスチック材料)の屈折率を低下させる方法がある。

一般にプラスチック材料の屈折率は、その分子骨格によって決定されるため、反射を抑制するために分子骨格を変成して屈折率を低下させることも有効である。

しかし、屈折率の小さいプラスチックとして知られるポリ-4-メチル-1-ペンテンでもその屈折率は約1.466、ポリテトラフルオロエチレンでも1.35~1.38であり、その制御には制限がある。

[0004] その他、反射防止機能を発現させる方法としては、低屈折率材料と高屈折率材料

とを組み合わせる使用する方法や、プラスチック材料を多孔化し、空気の屈折率が1であることを利用して、プラスチック材料を多孔化し、その空孔率によって屈折率を制御しようとする方法などが提案されている。

- [0005] プラスチック材料を多孔化させる方法としては、クロロフルオロカーボン類又は炭化水素類などの低沸点液体(発泡剤)をポリマーに分散させ、加熱し該発泡剤を揮発させることにより気泡を形成させる物理的方法や、ベースポリマーに添加された化合物(発泡剤)の熱分解により生じたガスにより空孔を形成し、発泡体を得る化学的方法などが一般的である。

例えば、物理的方法としては、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタンなどを発泡体として用いて、発泡ポリエーテルイミドを形成する手法(特許文献1参照)が開示されているが、このような手法は一般的に気泡径数十ミクロン以上の多孔質体を得るのに好適であるが、光学用途で求められるような透明性が高い、微細且つ均一な気泡径を有する発泡体を得るのは難しい。

また、発泡剤として用いる物質がオゾン層を破壊する等の問題が懸念される。

- [0006] 更に、最近では空孔径が小さく、空孔密度の高い発泡体の製造方法として、窒素や二酸化炭素等の気体を高圧下でポリマー中に溶解させた後、圧力を開放し、ポリマーのガラス転移温度やビガー軟化点又はその近傍まで加熱することにより気泡を形成する方法(特許文献2参照)が提案されている。

このような手法は、微孔質発泡体を得る方法としては優れているが、これにより得られる発泡体の気泡径は10～300 μ m程度であり、光学用途に要求されるような透明で厚みの少ないフィルムを得るのは難しい。

- [0007] 非常に微細な空孔を有する多孔質体の製造方法として、発泡剤を熱分解させて気体を発生させたり、混合した分解性樹脂を電磁波、電子線及びイオンビーム等によって分解させて、独立気泡を形成する化学的発泡法、炭酸ガス、低沸点溶剤を樹脂に混合してシートを形成した後に、加熱し発泡させる物理的発泡法、或いは樹脂に発泡核を含有させ、成形後に延伸等の配向処理を行うことで空孔を形成する方法により多孔化する方法(特許文献3参照)が開示されているが、気泡径が微細で光学用途に要求されるような透明で厚みの少ないフィルムを得るのは難しい。

- [0008] そのため、反射防止シート等の光学用途に使用できる、微細で且つ均一な空孔と、高い空孔率を有する多孔質体の製造方法が要望されている。

特許文献1: 米国特許第4532263号明細書

特許文献2: 日本国特開平6-322168号公報

特許文献3: 日本国特開2004-66638号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、上記問題に鑑み、反射防止シート等の光学用途に使用できる、微細で且つ均一な空孔と、高い空孔率を有する多孔質体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、硬化性材料と添加剤とを混合して均一状態とし、前記添加剤がマイクロ相分離した成形体を作製し、該成形体から前記添加剤を除去することで、微細な空孔からなり、高い空孔率を有する多孔質体を得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

- [0011] 即ち、本発明は、硬化性材料と、前記硬化性材料又はその硬化体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程と、前記硬化性材料を硬化させて、前記添加剤がマイクロ相分離した成形体を作製する工程と、前記成形体からマイクロ相分離した添加剤を除去して空孔を形成し、多孔質体を得る工程とを含んでいることを特徴とする多孔質体の製造方法を提供する。

かかる方法においては、前記均一状態から添加剤がマイクロ相分離した成形体を作製し、該成形体から前記マイクロ相分離した添加剤を除去することで均一で微細な空孔を有する多孔質体を得られる。

- [0012] また、本発明は、以下の工程、(1)架橋可能な化合物と、前記化合物又はその架橋体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程、(2)前記化合物を架橋して架橋高分子とし、マイクロ相分離構造を有する成形体を作製する工程、(3)前記成形体から添加物を取り除いて空孔を形成し、多孔質体を得る工程、を含むことを特徴とする多孔質体の製造方法を提供する。

かかる方法においては、架橋可能な化合物又はその架橋体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にし、該均一状態から添加剤がマイクロ相分離した成形体を作製し、該成形体から前記マイクロ相分離した添加剤を除去することで微細な空孔を有する多孔質体を得られる。

- [0013] 更に、本発明は、硬化性樹脂材料と、該硬化性樹脂材料とは異なり且つ該硬化性樹脂材料に対して相溶性で該硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体に対して不溶化しうる添加剤とを混合して塗工液を調製する第1工程と、前記塗工液を塗布して塗膜を形成する第2工程と、前記塗膜に硬化処理を施し、該塗膜中の前記硬化性樹脂材料を硬化させて前記添加剤を不溶化し、該硬化体中に、不溶化した添加剤が非連続に分散したマイクロ相分離構造を有する成形体を形成する第3工程と、前記成形体から前記不溶化した添加剤を除去し、空孔を形成する第4工程とを含んでいることを特徴とする多孔質体の製造方法を提供する。

かかる方法においては、硬化性樹脂材料に対して相溶性で該硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体と相分離する添加剤を用いて、均一な塗工液を調製し、該塗工液に硬化処理を施すことで硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体中に不溶化した添加剤が非連続に分散した微細なマイクロ相分離構造が形成され、該不溶化した添加剤を除去することで均一で微細な空孔を有する多孔質体を得られる。

- [0014] また、本発明は、硬化性樹脂材料と、該硬化性樹脂材料とは異なり且つ該硬化性樹脂材料に対して相溶性で該硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体に対して不溶化しうる添加剤と溶媒とを混合して塗工液を調製する第1工程と、前記塗工液を塗布して塗膜を形成する第2工程と、前記塗膜から前記溶媒を除去する溶媒除去工程と、前記溶媒除去工程で溶媒を除去した塗膜に硬化処理を施し、該塗膜中の前記硬化性樹脂材料を硬化させて前記添加剤を不溶化し、該硬化体中に、不溶化した添加剤が非連続に分散したマイクロ相分離構造を有する成形体を形成する第3工程と、前記成形体から不溶化した添加剤を除去し、空孔を形成する第4工程とを含んでいることを特徴とする多孔質体の製造方法を提供する。

かかる方法においては、硬化性樹脂材料に対して相溶性で該硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体と相分離する添加剤と溶媒とを用いて、均一な塗工液を調製し、

溶媒除去後に硬化処理を施すことで硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体中に不溶化した添加剤が非連続に分散した微細なマイクロ相分離構造が形成され、該不溶化した添加剤を除去することで均一で微細な空孔を有する多孔質体を得られる。

[0015] 本発明において、添加剤の重量平均分子量は、10,000以下であることが好ましい。

[0016] 本発明において、成形体から添加剤を取り除くには、溶媒により添加剤を抽出することが好ましく、更に、前記溶媒として液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素或いは不溶化した添加剤を選択的に溶解する有機溶媒を使用することが好ましい。

[0017] 本発明において、多孔質体の平均空孔径は、1 μ m以下であることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法によれば、通常、極めて微細(1 μ m以下)且つ均一な空孔を高い空孔率で形成することができるため、透明性が高く且つ反射率の低い多孔質体を得ることができる。特に、硬化性材料として、表面硬度の高いポリマーを用いた場合には、該ポリマーの持つ耐摩擦性、機械的特性等の優れた性質を有することにより、例えば、電子機器等の表示装置に用いられる光学用途としての反射防止シート等として有効に利用できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、実施例1で得られた多孔質体シートの断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図2]図2は、実施例2で得られた多孔質体シートの断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図3]図3(a)及び(b)は、実施例3で得られた多孔質体シートの断面を示す倍率50,000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

[図4]図4(a)及び(b)は、実施例4で得られた多孔質体シートの断面を示す倍率50,000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]図5は、実施例5で得られた多孔質体シートの断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図6]図6は、比較例1で得られた多孔質体シートの断面構造を示す走査型電子顕微

鏡写真である。

[図7]図7は、比較例2で得られた多孔質体シートの断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明の多孔質体の製造方法について説明する。

本発明における多孔質体の製造方法は、硬化性材料と、前記硬化性材料又はその硬化体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程と、前記硬化性材料を硬化させて、前記添加剤がマイクロ相分離した成形体を作製する工程と、前記成形体からマイクロ相分離した添加剤を除去して空孔を形成し、多孔質体を得る工程とを含んでいるものである。

[0021] 本発明における第1の工程は、硬化性材料と、前記硬化性材料又はその硬化体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程である。

[0022] 本発明において前記硬化性材料は、主に分子中に熱、紫外線(UV)、電子線(EB)などにより硬化する種々の硬化性官能基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー等の硬化性樹脂材料、特に三次元網目状構造を形成可能な構造を有する架橋可能な化合物を用いることができる。

これらの中でも、材料自体の透明性が高く、かつ硬化後の表面硬度が比較的高く、耐摩擦性を有する化合物を特に好適に用いることができる。

かかる材料を用いることで摩擦に対して耐性のある多孔質体を得られる。

[0023] 前記硬化性樹脂材料としては、該硬化性樹脂材料を硬化させた後、被膜等としての十分な強度(耐摩耗性)と透明性を有するものを特に制限なく用いることができる。

[0024] 前記架橋可能な化合物としては、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートなどの、末端又は側鎖に(メタ)アクリロイル基等の架橋性官能基を有するポリマーなどが挙げられる。

[0025] ポリエステル(メタ)アクリレートは、多価アルコール(例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど)と多塩基酸(例えば、フタル酸、

アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸など)との反応によって得られるポリエステル(特にポリエステルポリオール)や、ラク톤の開環重合体の末端を、(メタ)アクリル酸でエステル化することによって製造される。

- [0026] 前記ポリウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、トリレンジイソシアネートのようなイソシアネート基を有する化合物と、ポリオール類(例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなど)と、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート(例えば、ヒドロキシエチルアクリレートなど)との反応により得られる化合物である。
- [0027] エポキシ(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールA型、ノボラック型、脂環系など種々の化合物が挙げられるが、エポキシ樹脂のエポキシ基を(メタ)アクリル酸でエステル化し、官能基を(メタ)アクリロイル基としたものである。
- [0028] 前記架橋可能な化合物としては、ウレタンプレポリマーなども好適に用いられる。ウレタンプレポリマーは、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどの多価アルコールと、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートとの反応によって得られる。
- [0029] また、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールや、その片末端がメチル基などのアルキル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基、アセチル基や(メタ)アクリロイル基などのアシル基、又はこれらの組み合わせにより封鎖された封鎖物などであって、架橋性官能基を有する化合物が挙げられる。
- [0030] 前記架橋可能な化合物としては、また、トリメチロールプロパントリ(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、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPEHA)、1,4-ブタンジオールアクリレート(BUDA)、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアネートトリアクリレート(THEIC)のようなアクリル系モノマー、又は上記アクリル系モノマーを含む重合体であって、架橋性官能基を有するものなどが挙げられる。
- [0031] これらの架橋可能な化合物の中から1種又は2種以上を組み合わせ使用すること

ができるが、特に三官能以上の多官能性化合物を含むことが望ましい。

- [0032] 前記添加物としては、例えば、前記硬化性材料又はその硬化体と相分離し、該硬化性材料を硬化させた成形体から特定の溶媒等で抽出(溶解)できるもの等を用いることができる。

また、硬化性材料と混合した場合、相分離するものであっても、後述する有機溶媒を加えることで均一状態(均一溶液)となるものも前記添加剤として用いることができる。

- [0033] 前記添加剤としては、特に制限されないが、重量平均分子量が10,000以下(例えば、100～10,000程度、より好ましくは200～3,000程度)であることが望ましく、モノマーや、同一又は相異なる2以上の単量体が重合している比較的低重合度のオリゴマーなどが好適に用いられる。

重量平均分子量が100未満では、添加剤が多孔質体の主材料に完全に相溶したままとなって相分離が難しくなる場合がある。

一方、添加剤の重量平均分子量が10,000を超えると、形成されるマイクロ相分離構造が大きくなりすぎたり、除去が難しくなることがある。

該添加剤としては、オリゴマーを用いることが好ましい。

尚、添加剤は、成形体を作製する工程において、その一部が硬化性材料と硬化しても何ら問題はない。

尚、重量平均分子量は、実施例記載の方法により測定される。

- [0034] 前記添加剤としては、例えば、ポリアクリレートオリゴマー類、ポリエーテルオリゴマー類、ポリエステルオリゴマー類、ポリウレタンオリゴマー類などが挙げられる。なお、これらのオリゴマー類を含む添加剤には、更にモノマーが含まれていてもよい。

- [0035] ポリアクリレートオリゴマー類としては、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどや、ヘキサンジオールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールやヒドロキシ酸の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0036] ポリエーテルオリゴマー類としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、及び、これらの片末端又は両末端がメチル基などのアルキル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基、アセチル基や(メタ)アクロイル基などのアシル基、又はこれらの組み合わせにより封鎖された封鎖物などが挙げられる。

[0037] ポリエステルオリゴマー類としては、例えば、 ϵ -カプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンオリゴマーなどのポリエステルオリゴマー、及びこれらの片末端又は両末端がメチル基などのアルキル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基などのアリール基、アセチル基や(メタ)アクリロイル基などのアシル基、又はこれらの組み合わせにより封鎖された封鎖物などが挙げられる。

[0038] ポリウレタンオリゴマー類としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセリンジメタクリレートなどのヒドロキシ(メタ)アクリレートと、メチレンジイソシアネートなどのイソシアネート基を有する化合物と、ポリオール類(例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなど)との反応生成物などが挙げられる。

[0039] 前記添加剤としては、例えば、セテンなどのアルケン類などを用いてもよい。
これらの添加剤は、1種又は2種以上を選択し組み合わせて使用することもできる。

[0040] 前記硬化性材料と前記添加剤との混合量は、特に制限されず、硬化性材料と添加剤との組み合わせに応じて適宜選択できる。通常、硬化性材料100重量部に対して添加剤が10～700重量部であり、好ましくは、添加剤が10～200重量部、より好ましくは50～150重量部である。

硬化性材料100重量部に対して添加剤が10～700重量部の範囲で混合させることで、形成される空孔径を通常1 μ m以下にすることができ、また、光学特性の効果を発現させるレベルの空孔率を達成することができる。

前記添加剤の混合量が700重量部を超える場合、得られる多孔質体の空孔率が大きくなりすぎて強度が低下する。

また、前記添加剤の混合量が10重量部未満の場合、空孔が十分に形成されないため光学用途に用いる多孔質体を得ることができない。

[0041] 前記硬化性材料と前記添加剤との好ましい組み合わせとしては、例えば、紫外線

硬化型樹脂と分子量1万以下のオリゴマーとの組み合わせが好ましく、(メタ)アクリル系紫外線硬化樹脂とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、前記ポリアルキレングリコールの片末端若しくは両末端メチル封鎖物、又は片末端若しくは両末端(メタ)アクリレート封鎖物との組み合わせ或いはポリウレタン(メタ)アクリレート系材料とポリアルキレングリコール、前記ポリアルキレングリコールの片末端若しくは両末端メチル封鎖物、又は片末端若しくは両末端(メタ)アクリレート封鎖物との組み合わせがより好ましい。

[0042] 前記第1の工程において、硬化性材料と添加剤とを混合して均一状態とするためには、例えば、硬化性材料と、該硬化性材料とは異なり且つ該硬化性材料に対して相溶性で該硬化性材料を硬化させた硬化体に対して不溶化しうる添加剤とを無溶媒で混合して均一な混合物たる溶液を調製するか、又は該硬化性材料と該添加剤とを有機溶媒を用いて混合し溶解して均一な混合物たる溶液を調製してもよい。

[0043] 前記有機溶媒としては、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。

有機溶媒の使用量は、前記硬化性材料100重量部に対して、通常、10～500重量部であり、好ましくは30～200重量部である。

有機溶媒の使用量が、500重量部を超えると混合物の粘度が低いため、該混合物を塗工してフィルム状の成形体を形成する場合等において、塗膜が薄くなりすぎて得られる多孔質体が極端に薄くなる等の問題を有する。

また、有機溶媒の使用量が、10重量部未満であれば粘度が高くなり、塗工ムラや厚みムラが生じやすくなる等の問題を有する。

[0044] 前記硬化性材料が硬化性樹脂材料である場合においては、前記均一な混合物に架橋反応或いは重合反応等の硬化反応を促進するための、適宜な開始剤や架橋剤等が含まれていてもよい。

[0045] 開始剤としては、紫外線や電子線又は熱により分解してラジカルを生成する化合物を用いることができ、通常、ラジカル重合に用いられる全ての開始剤を使用することができる。例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンハ

イドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物や、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物等が挙げられる。

また、光(紫外線等)の照射により硬化性樹脂材料を硬化させる開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ジアセチル類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、ヒドロキシフェニルケトン類等の化合物を挙げることができる。開始剤は、通常の重合反応における使用量を配合すればよく、例えば、前記硬化性樹脂材料100重量部に対して0.01～5重量部、好ましくは0.05～1重量部配合すればよい。

- [0046] 前記架橋剤としては、例えば、カルボキシル基や水酸基を有するアクリル系化合物に対し、これらの官能基と反応しうる多官能性化合物として、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート、ポリエポキシ、各種金属塩、キレート化合物などが挙げられる。

このような架橋剤の使用量は特に制限されないが、硬化性樹脂材料100重量部に対して20重量部以下(例えば、0.5～20重量部)にするのがよい。

尚、これら架橋剤は1種類又は2種類以上を組み合わせても使用することもできる。

- [0047] また、必要に応じて連鎖移動剤、可塑剤などを配合してもよい。

更に、多孔質体の主材料である樹脂等の特性を損なわない範囲内で、以下の配合剤などを含ませてもよい。

配合剤としては、例えば、フェノール類、アミン類、含硫黄化合物類、亜リン酸塩類、多価アルコール類などの酸化防止剤;ベンゾフェノン系、サルシレート系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系などの各種紫外線吸収剤、及び光安定剤;タルク、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、チタン酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、カオリンクレーなどの各種充填剤;ガラス繊維、ガラス粒子等の各種補強剤;アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性などの各種界面活性剤;非イオン系高分子形型、カチオン系高分子型、アニオン系高分子型などの各種帯電防止剤;着色剤などが挙げられる。これらの配合剤は、1種又は2種以上を組み合わせても使用することができる。

- [0048] 前記第1の工程において、均一な混合物を調製するための混合方法としては、何ら特別な方法を採用する必要はなく、例えば、攪拌、超音波照射等の一般的な混合方

法が用いられる。

[0049] 本発明における第2の工程は、硬化性材料を硬化させて、添加剤がマイクロ相分離した硬化被膜等の成形体を作製する工程である。

該マイクロ相分離構造は、通常、硬化性材料を海、添加剤を島とする海島構造を取っている。

[0050] 前記成形体は、できる限り無色透明であることがよく、400～800nmの波長領域における透過率が80%以上のものが好ましく、該透過率が90%以上のものがより好ましい。

[0051] 混合物として硬化性材料と添加剤とを無溶媒で混合した混合物を塗工液として用い、塗膜を形成して成形体を作製するには、例えば、該塗膜に硬化処理を施し、該塗膜中の前記硬化性材料を硬化させて前記添加剤を不溶化すればよい。

[0052] また、混合物として硬化性材料と添加剤と溶媒とを混合した混合物を用いて成形体を作製するには、例えば、溶媒を蒸発(乾燥)させてマイクロ相分離構造を形成した後、硬化性材料を硬化させることにより、マイクロ相分離構造を有する成形体を作製してもよく、また、硬化後、例えば、溶媒を蒸発(乾燥)させることにより、マイクロ相分離構造を有する成形体を作製してもよい。

尚、前記溶媒を蒸発(乾燥)する際の温度は特に制限されず、用いた溶媒の種類等により選択すればよい。通常、30～150℃、好ましくは35～100℃程度から選択される。

[0053] 前記硬化性材料を硬化させる手段としては、紫外線、電子線等の照射や加熱などの手段を用いることができる。紫外線や電子線等の照度や照射時間、又は加熱時の温度や加熱時間は特に制限されず、成形体を得るのに十分な条件を選択して照射、又は加熱すればよい。

[0054] 前記成形体は、例えば、前記均一な混合物を用いてフィルム状に成形したものを挙げることができる。

前記成形体を、フィルム状に成形するには、前記均一な混合物をダイスなどの吐出手段を有する塗工装置を用いて基材上に連続的に供給、塗工(塗布)する方式などが挙げられるが、特に手段は制限されず、ワイヤーバー方式、キスコート方式、グラビ

ア方式などの適宜な塗工手段を用いることができる。

上記連続的に供給、塗工(塗布)する方式の他、均一な混合物を基材上に流延して、アプリケーターやワイヤーバー或いはナイフコーターで成形するバジジ方式を用いてもよい。

[0055] 前記均一な混合物が塗工(塗布)される基材としては、平滑な表面を有するものであれば透明であっても不透明であってもよく、透明基材としては、例えば、ガラスや各種透明プラスチック樹脂フィルムを挙げることができる。また、不透明基材としては、ステンレス、銅、アルミニウム等の金属箔等を挙げることができる。好ましくは前記透明基材が用いられる。

[0056] 前記透明プラスチック樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー;ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー;ポリカーボネート系ポリマー;ポリメチルメタクリレート系等のアクリル系ポリマー;塩化ビニル系ポリマー;酢酸ビニル系ポリマー;ポリアミド系ポリマー等の各種ポリマーフィルムを挙げることができる。

また、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー;ポリエチレン、ポリプロピレン、環状乃至ノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン系ポリマー;ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー等のポリマーフィルムも挙げられる。

更に、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマーや前記ポリマーのブレンド物等のポリマーフィルムを挙げることができる。

尚、本発明においては、前記フィルムの1種を単層で、又は同種或いは異種のフィルムを2枚以上積層して用いてもよい。

尚、前記フィルムは、できる限り無色透明であることがよく、400~800nmの波長領域における透過率が80%以上が好ましく、該透過率が90%以上がより好ましい。

[0057] 前記透明プラスチック樹脂フィルムは、延伸されたものであってもよく、その場合、二

軸延伸されたフィルムであることが好ましい。

延伸手段や延伸倍率は、特に制限されないが、幅方向(MD方向)、縦方向(TD方向)の何れの方向にも等倍であるのが好ましい。

前記延伸倍率は、0.5～3倍であり、好ましくは1～2倍である。

尚、一般的にプラスチック樹脂フィルムは、延伸処理を施すことで複屈折性を発現するため、反射防止シートの基材として用いる場合、既に設定されている液晶セルの偏光状態を乱さないように無延伸の状態のものが好ましい。

[0058] 前記透明プラスチック樹脂フィルムは、少なくとも一面側の表面にはコロナ処理、UV処理、EB処理等の各種の表面処理が施されていてもよい。

該フィルムの表面に前記表面処理を行うことで、前記塗工液を塗布、硬化させて得られる硬化被膜等の成形体と該フィルムとの密着性を向上させることができる。

[0059] 前記基材の厚さは、適宜決定しうるが、一般的には、強度、取り扱い性等の作業性、薄膜性等の点より10～300 μm であり、好ましくは30～200 μm である。

[0060] 塗布する厚みは特に制限されないが、多孔質体を薄型表示装置等の表面保護層として用いる場合には、乾燥後の厚みが0.1～50 μm (好ましくは1～25 μm)となるように塗布するのがよい。

[0061] 上述の如く透明プラスチック樹脂フィルムを基材として前記均一な混合物を塗布し成形体としたものは、そのまま光学フィルムとして用いることができる。

尚、本発明においては、前記の如き透明基材を用いず金属製などのエンドレスベルト上に前記均一な混合物を塗工した後、乾燥、硬化を行い、硬化後ベルトから剥離して若しくはエンドレスベルト上に均一な混合物を塗工し、乾燥後に剥離し、硬化させて成形体を得、これを光学フィルムとして用いてもよい。

[0062] 本発明における第3の工程は、前記成形体からマイクロ相分離した添加剤を除去して空孔を形成し、多孔質体を得る工程である。

前記成形体から不溶化した添加剤を除去することにより、成形体中で該添加剤が占めていた部分が除かれて非常に微細な空孔を有する多孔質体得られる。

[0063] 前記添加剤を取り除く方法は、特に制限されないが、溶媒で抽出することにより添加剤を取り除くのがよい。このとき、用いる溶媒は、添加剤に対して良溶媒であって、

且つ硬化性材料を硬化させた成形体を溶解しないものであれば、特に制限されず、硬化性材料の硬化体や添加剤の種類に応じて一般的な有機溶媒の中から適宜選択して使用することができ、また、液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素を使用することができる。

[0064] 前記液化二酸化炭素や超臨界状態にある二酸化炭素(超臨界二酸化炭素)は、前記硬化被膜等の成形体に浸透し、該成形体中にマイクロ相分離して存在する不溶化した添加剤を効率よく除去することができる。

[0065] 前記液化二酸化炭素や超臨界状態にある二酸化炭素(超臨界二酸化炭素)を用いて添加剤を抽出する場合、通常、圧力容器を用いる。

前記圧力容器としては、例えば、バッチ式の圧力容器或いは耐圧性を有するシート繰り出し・巻き取り装置等を有する圧力容器を用いることができる。

前記圧力容器には、通常、ポンプ、配管、バルブなどにより構成される二酸化炭素供給手段が備えられている。

[0066] 液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素により添加剤を抽出する際の温度は、二酸化炭素の臨界点以上であればよく、通常、32～230℃、好ましくは40～200℃程度である。

また、この際の圧力も二酸化炭素の臨界点以上であればよく、通常、7.3～100MPa、好ましくは10～50MPa程度である。該抽出はマイクロ相分離構造を有する成形体を入れた耐圧容器内に、液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給、排出して行ってもよく、抽出容器を閉鎖系(投入した成形体、二酸化炭素等が容器外へ移動しない状態)にして行ってもよい。

超臨界状態では、成形体の膨潤を促進し、且つ不溶化した添加剤の拡散係数の向上によって、効率よく成形体中から不溶化した添加剤が除去される。

尚、液化二酸化炭素による場合は、前記拡散係数は低下するが、前記成形体への浸透性が向上するため、前記超臨界二酸化炭素と同様に前記成形体中から不溶化した添加剤が効率よく除去される。

[0067] 液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素により添加剤を抽出する際の抽出時間は、抽出時の温度、圧力、添加剤の配合量、マイクロ相分離構造を有する成形体の形状

や厚みにもよるが、通常1～10時間、好ましくは2～10時間程度である。

[0068] 上述の如く、前記抽出溶媒として、成形体を溶解せず、該成形体中から不溶化した添加剤を溶解する有機溶媒を用いることもできる。

前記有機溶媒を用いれば大気圧下で不溶化した添加剤を除去できるため、例えば、臨界状態にある二酸化炭素を用いるような加圧下で不溶化した添加剤を除去する場合に比べて多孔質体の変形を押さえることができる。

また、有機溶媒を選択することで、抽出時間を短縮することもできる。更に、有機溶媒中に順次成形体を通すことで、該成形体から不溶化した添加剤を除去する工程を連続的に行うことも可能である。

[0069] 前記有機溶媒としては、不溶化した添加剤を完全に溶解するものが好ましい。該有機溶媒としては、例えば、トルエン、エタノール、酢酸エチル、ヘプタン等が挙げられるが中でもトルエン又はエタノールが好ましい。

[0070] 有機溶媒を用いて前記添加剤を取り除く方法としては、特に限定されず、例えば、成形体を有機溶媒中に浸漬させて添加剤を抽出する方法、有機溶媒を成形体にスプレーノズル等からシャワーする方法等が挙げられる。

添加剤の効率的除去の観点から、成形体を有機溶媒に浸漬して添加剤を除去することが好ましい。例えば、室温下で成形体(縦:10cm×横:15cm×厚み:4 μ m)に対して250ccの有機溶媒に10分間浸漬することで、添加剤を除去することも可能となりうる。また、数回に亘って有機溶媒を取り替えたり攪拌したりしながら抽出することで、効率的に添加剤を除去できる。

[0071] 本発明の製造方法により製造された多孔質体の平均空孔径は、1 μ m以下、更に好ましくは100nm以下とするのが望ましい。空孔径が1 μ mより大きいと、薄型表示装置の表面保護層として用いたとき、光が散乱してしまい、透過率や解像度が低下して好ましくない。

前記空孔の大きさは、実施例記載の方法により測定される。

[0072] また、本発明の製造方法により製造された多孔質体の空孔率(平均開孔率)は、5～50%であり、より好ましくは5～30%である。

空孔率が、5%未満であると透過率が不十分であり、透明性に劣ることとなる。また、

空孔率が50%より大きいと、強度に劣ることとなる。

尚、空孔率は、実施例記載の方法により測定される。

- [0073] 前記基材上に多孔質体を形成し、光学フィルムとする場合においては、該多孔質体の厚みは、特に制限されないが0.5～30 μm であり、好ましくは3～20 μm である。

多孔質体の厚みが30 μm を超えると特に大きな弊害はないが、厚くなることでハンドリング低下に繋がる。また、多孔質体の厚みが0.5 μm 未満の場合には、光学フィルムの表面層として要求される特性が十分に発現されず、特に耐摩耗性が低下する虞がある。

- [0074] 本発明の製造方法により製造された多孔質体は、主材料である硬化性材料の持つ耐摩擦性、機械的性質等の優れた性質を生かしつつ、微細且つ均一な空孔を高い空孔率で有するために、高い透過率と低い反射率とを同時に発現することができる。また、極めて薄層に形成することも可能であるため、例えば、電子機器等の表示装置の表面保護層として極めて有効に利用できる。

- [0075] 本発明の多孔質体の製造方法を用いて、反射防止機能を有する反射防止膜を製造することができる。また、本発明の多孔質体の製造方法を用いて、透明基材上に反射防止膜を形成することで表示装置の表面反射を防止する反射防止シートを製造することができる。

更に、反射防止シートを製造する際に、耐摩擦性の硬化性材料を用いれば、耐摩擦性を有し且つ反射防止機能を有するものとすることができる。

実施例

- [0076] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

- [0077] (重量平均分子量の測定方法)

重量平均分子量は、GPC法で標準ポリスチレンにより換算した値である。

GPC本体として、東ソー社製のHLC-8120GPCを使用し、カラム温度40℃、ポンプ流量0.5ml/min、検出器RIを用いた。データ処理は、予め分子量が既知の標準ポリスチレンの検量線(分子量2060万、842万、448万、111万、70.7万、35.4万、18.9

万、9.89万、3.72万、1.71万、9830、5870、2500、1050、500を用いて検量線を作成)を用い、換算分子量より分子量を求めた。

使用カラム:TSKgel GMH-H(S)×2本(東ソー社製)

移動相:テトラヒドロフラン

注入量:100 μ l

サンプル濃度:1.0g/l(テトラヒドロフラン溶液)

[0078] (透過率、反射率の測定方法)

全光線透過率は分光光度計(島津製作所製、分光光度計MPS-2000、測定範囲400nm~700nm)にて積分球を用いて測定した。

反射率は同測定装置にて鏡面反射率を測定した。

[0079] (多孔質体の形態観察方法)

実施例において作成した多孔質体シートを樹脂に包埋させ、切片を作製、該切片の断面を走査型電子顕微鏡(SEM:日立社製、S-570)を用い加速電圧12kVにて観察した。また、比較例において作製したシートは、イオンビームによるエッチングにて断面を作製し、該断面を走査型電子顕微鏡を用いて、加速電圧12kVにて観察した。

[0080] (表面硬度の測定方法)

指で表面を数回こすり剥離するかを見た。

その結果、剥離した場合を×、剥離しなかった場合を○と評価した。

[0081] (平均孔径及び空孔率の測定法)

得られた多孔質体シートの断面の走査型電子顕微鏡写真を画像処理して平均孔径を求めた。また、試料を液体窒素で冷却し、そのまま鋭利な刃物で切断し、その断面にAu蒸着処理してSEM観察し、画像を画像処理ソフトにより二値化の処理をして、空孔部と硬化樹脂部とに分離し、その面積比から空孔率を算出した。

空孔率=空孔部の面積÷(空孔部の面積+硬化樹脂部の面積)×100

尚、略円形でないびつな空孔は断面形状を円とみなして処理した。

[0082] (実施例1)

ウレタンアクリレート系樹脂(大日本インキ工業社製、商品名「ユニディック」:トリス-

2-ヒドロキシエチル)イソシアネートトリアクリレート,ペンタエリストールトリアクリレート,ジペンタエリストールヘキサアクリレート,ペンタエリストールテトラアクリレート,イソホロンジイソシアネート系ポリウレタン混和物)100重量部に対して、溶媒としてトルエン106重量部、 α -アミノケトン系光開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名「イルガキュア907」)4重量部混合した溶液中に、さらに添加剤としてポリプロピレングリコールを前記ウレタンアクリレート系樹脂100重量部に対して100重量部添加して攪拌し、透明均一溶液を得た。

前記透明均一溶液をトリアセチルセルロースフィルム(厚み70 μ m)上にワイヤーバーを用いて、乾燥後の塗膜厚さが3 μ mとなるように塗布し、温度25°Cで5分間加熱して溶媒を除去し、該フィルム上に塗膜を形成した。

前記塗膜を形成したフィルムに強度300mJ/cm²の紫外線を1分間照射する硬化処理を2回行った。該硬化処理で塗膜には、若干の白濁が認められた。

前記硬化処理を行ったフィルムを100mm×150mmの短冊状に切断し、500ccの耐圧容器に入れ、40°Cに加熱、25MPaに加圧した後、該圧力を保ったまま5リットル/minの流量で二酸化炭素を注入、排気して前記ポリプロピレングリコールを抽出する操作を2時間行い、多孔質体シートを得た。

得られた多孔質体シートの断面の構造を示す走査型電子顕微鏡写真を図1に示した。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0083] (実施例2)

トリアセチルセルロースフィルムに代えて透明ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚み50 μ m)に変更し、乾燥後の塗膜厚さが4 μ mにした以外は、実施例1と同様に行った。尚、硬化処理で塗膜には、若干の白濁が認められた。

得られた多孔質体シートの断面の構造の走査型電子顕微鏡写真を図2に示した。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0084] (実施例3)

トリアセチルセルロースフィルムに代えて透明ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚み $50\mu\text{m}$)を用いた点、添加剤として重量平均分子量500のポリエチレングリコールジメチルエーテルを用いた点及び乾燥後の塗膜厚さが $5\mu\text{m}$ となるように塗布した点以外は、実施例1と同様に行った。

得られた多孔質シートの断面の構造を示す走査型電子顕微鏡写真を図3に示した。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

尚、図3に示す走査型電子顕微鏡写真は、加速電圧3kVで観察した。

[0085] (実施例4)

トリアセチルセルロースフィルムに代えて透明ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚み $50\mu\text{m}$)を用いた点、添加剤として重量平均分子量250のポリプロピレングリコールを用いた点及び乾燥後の塗膜厚さが $5\mu\text{m}$ となるように塗布した点以外は、実施例1と同様に行った。

得られた多孔質シートの断面の構造を示す走査型電子顕微鏡写真を図4に示した。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

尚、図4に示す走査型電子顕微鏡写真は、加速電圧3kVで観察した。

[0086] (実施例5)

乾燥後の塗膜厚さを $6\mu\text{m}$ とした以外は実施例2と同様に行った。

得られた多孔質体シートの断面の構造の走査型電子顕微鏡写真を図5に示した。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0087] (実施例6)

架橋処理を行ったフィルムを $100\text{mm} \times 150\text{mm}$ の短冊状に切断し、250ccのトルエンに雰囲気温度 25°C で10分間浸漬し、ポリプロピレングリコールを抽出する操作を行った以外、実施例1と同様の操作を行い多孔質体シートを得た。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0088] (比較例1)

ウレタンアクリレート系樹脂(大日本インキ工業社製、商品名「ユニディック」)100重量部に対して、溶媒としてトルエン106重量部、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(α -アミノケトン系光開始剤:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名「イルガキュア907」)4重量部混合を加えて攪拌し、透明均一溶液を得た。

前記透明均一溶液をPETフィルム(厚み30 μ m)上にワイヤーバーを用いて、乾燥後の塗膜厚さが10 μ mとなるように塗布し、温度25℃で5分間加熱して溶媒を除去し、該フィルム上に塗膜を形成した。前記塗膜を形成したフィルムに強度300mJ/cm²の紫外線を1分間照射する架橋処理を2回行った。該架橋処理を行ったフィルムを100mm×150mmの短冊状に切断し、500ccの耐圧容器に入れ、40℃に加熱、25MPaに加圧下、二酸化炭素を含浸させ、圧力を開放して物理発泡処理を行った。

得られたフィルムの断面の走査型電子顕微鏡写真を図6に示したが、空孔は形成されていなかった。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0089] (比較例2)

ポリプロピレングリコールに代えてオクチルアクリレート100重量部を添加した以外は実施例1と同様に行った。尚、透明均一溶液は得られず、混合した溶液は白濁し相分離していた。

得られたフィルムの断面の走査型電子顕微鏡写真を図7に示したが、空孔は形成されていなかった。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0090] (比較例3)

ウレタンアクリレート系樹脂(大日本インキ工業社製、商品名「ユニディック」)をトルエンで希釈し、この溶液を厚さ50 μm の透明PETフィルム上にワイヤーバーを用いて、乾燥後の塗膜厚さが5 μm となるように塗布し、温度40℃の乾燥機内で10分間加熱して溶媒を除去した。

このフィルムを金属容器に投入し圧力25MPa、温度25℃で二酸化炭素を含浸後、圧力を開放して物理発泡処理を施した。

得られたフィルムに空孔は形成していなかった。

得られた多孔質体シートの平均空孔径、空孔率、透過率、鏡面反射率及び表面硬度を測定し、その結果を表1に示した。

[0091] [表1]

	空孔形成 の有無	平均空孔径 (nm)	空孔率 (%)	透過率 (%)(*1)	鏡面反射率 (%)(*1)	表面硬度
実施例1	○	54	9	85.1	1.37	○
実施例2	○	34	6	96.8	0.30	○
実施例3	○	25	28	89.2	0.65	○
実施例4	○	35	25	84.8	0.62	○
実施例5	○	37	6	95.7	0.25	○
実施例6	○	35	6	75.0	1.24	○
比較例1	×	0	0	89.5	4.34	○
比較例2	×	0	0	89.9	3.00	○
比較例3	×	0	0	—	—	○

(*1):550nmにおける測定値である。

[0092] 実施例1～実施例6においては、多孔質体シートを得ることができた。

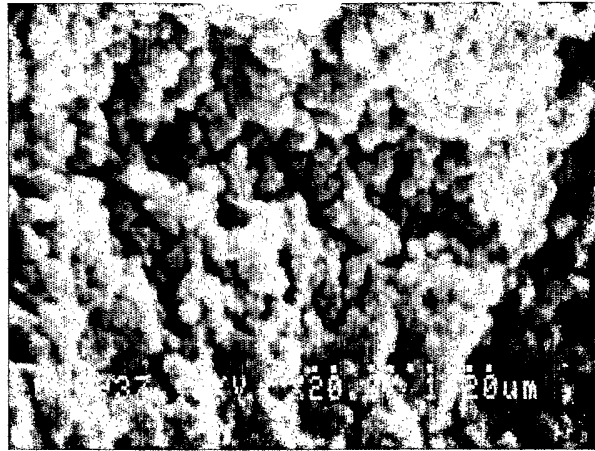
請求の範囲

- [1] 硬化性材料と、前記硬化性材料又はその硬化体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程と、
前記硬化性材料を硬化させて、前記添加剤がマイクロ相分離した成形体を作製する工程と、
前記成形体からマイクロ相分離した添加剤を除去して空孔を形成し、多孔質体を得る工程とを含んでいることを特徴とする多孔質体の製造方法。
- [2] 以下の工程、
(1) 架橋可能な化合物と、前記化合物又はその架橋体と相分離する添加剤とを混合して均一状態にする工程、
(2) 前記化合物を架橋して架橋高分子とし、マイクロ相分離構造を有する成形体を作製する工程、
(3) 前記成形体から添加物を取り除いて空孔を形成し、多孔質体を得る工程、
を含むことを特徴とする多孔質体の製造方法。
- [3] 硬化性樹脂材料と、該硬化性樹脂材料とは異なり且つ該硬化性樹脂材料に対して相溶性で該硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体に対して不溶化しうる添加剤とを混合して塗工液を調製する第1工程と、
前記塗工液を塗布して塗膜を形成する第2工程と、
前記塗膜に硬化処理を施し、該塗膜中の前記硬化性樹脂材料を硬化させて前記添加剤を不溶化し、該硬化体中に、不溶化した添加剤が非連続に分散したマイクロ相分離構造を有する成形体を形成する第3工程と、
前記成形体から前記不溶化した添加剤を除去し、空孔を形成する第4工程とを含んでいることを特徴とする多孔質体の製造方法。
- [4] 硬化性樹脂材料と、該硬化性樹脂材料とは異なり且つ該硬化性樹脂材料に対して相溶性で該硬化性樹脂材料を硬化させた硬化体に対して不溶化しうる添加剤と溶媒とを混合して塗工液を調製する第1工程と、
前記塗工液を塗布して塗膜を形成する第2工程と、
前記塗膜から前記溶媒を除去する溶媒除去工程と、

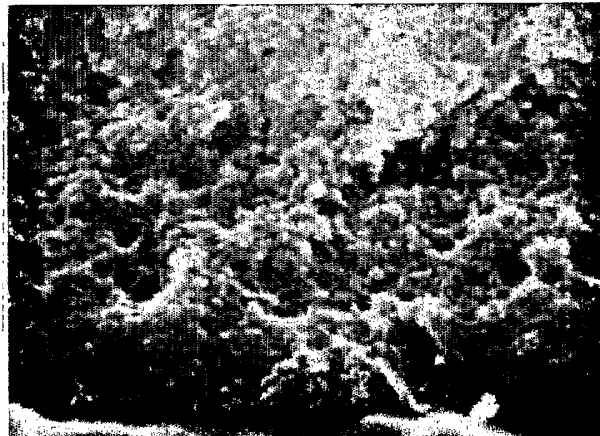
前記溶媒除去工程で溶媒を除去した塗膜に硬化処理を施し、該塗膜中の前記硬化性樹脂材料を硬化させて前記添加剤を不溶化し、該硬化体中に、不溶化した添加剤が非連続に分散したマイクロ相分離構造を有する成形体を形成する第3工程と、前記成形体から不溶化した添加剤を除去し、空孔を形成する第4工程とを含んでいることを特徴とする多孔質体の製造方法。

- [5] 前記硬化性樹脂材料が、熱硬化型樹脂又は紫外線硬化型樹脂であり、前記第3工程における硬化処理が加熱処理又は紫外線照射処理である請求項3又は4記載の多孔質体の製造方法。
- [6] 添加剤の重量平均分子量が、10,000以下である請求項1～5の何れか一項に記載の多孔質体の製造方法。
- [7] 前記成形体から、添加剤の除去を溶媒抽出により行う請求項1～6の何れか一項に記載の多孔質体の製造方法。
- [8] 前記溶媒抽出に用いる溶媒が、液化二酸化炭素又は超臨界状態にある二酸化炭素である請求項7記載の多孔質体の製造方法。
- [9] 前記溶媒抽出に用いる溶媒が、不溶化した添加剤を選択的に溶解する有機溶媒である請求項7記載の多孔質体の製造方法。
- [10] 多孔質体の平均空孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1～9の何れか一項に記載の多孔質体の製造方法。
- [11] 請求項1～10の何れか一項に記載の製造方法により得られる多孔質体。
- [12] 請求項11記載の多孔質体を含む反射防止膜。
- [13] 請求項12記載の反射防止膜を透明基材上に形成する反射防止シートの製造方法。
- [14] 請求項13記載の製造方法により得られる反射防止シート。

[図1]

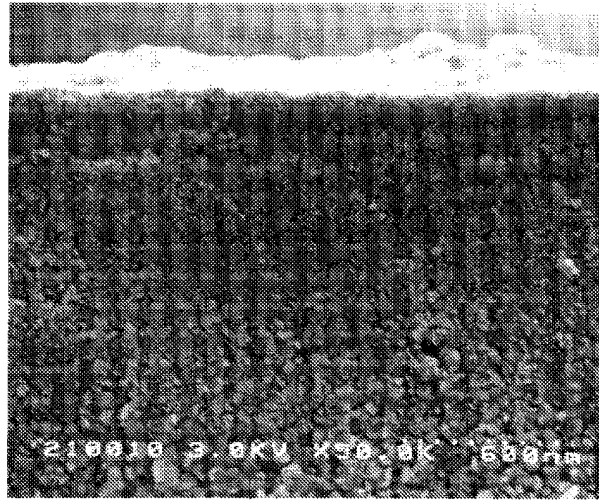


[図2]

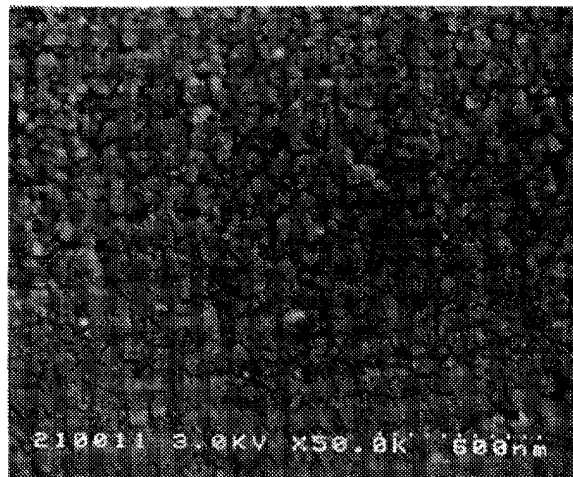


[図3]

(a)

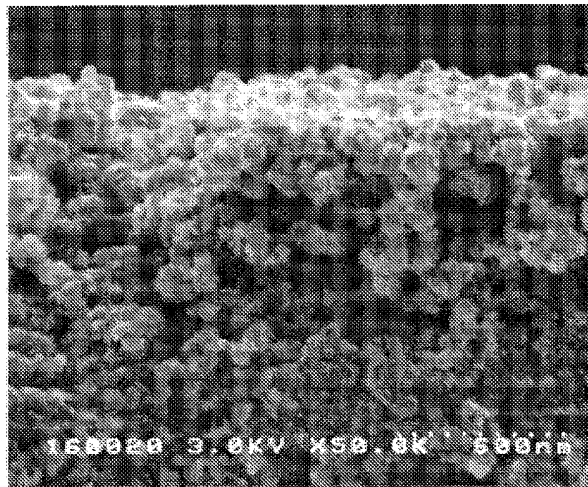


(b)

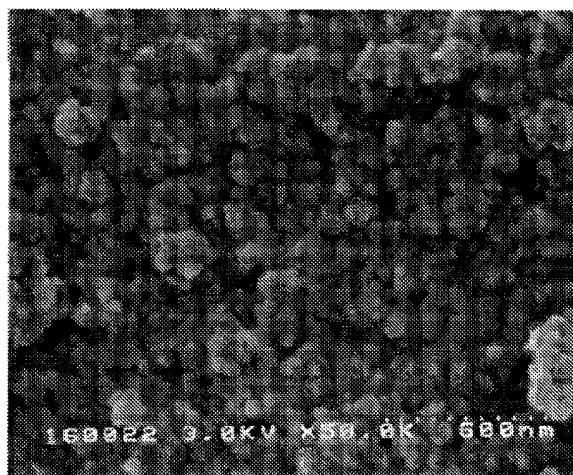


[図4]

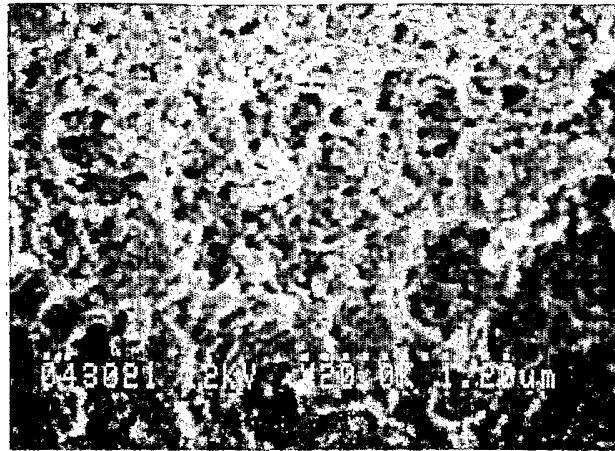
(a)



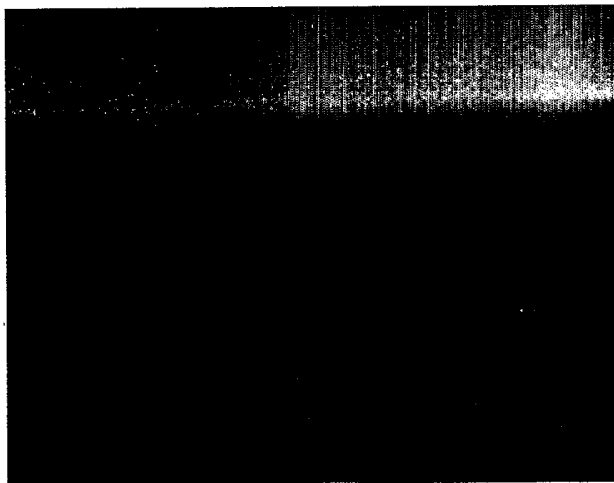
(b)



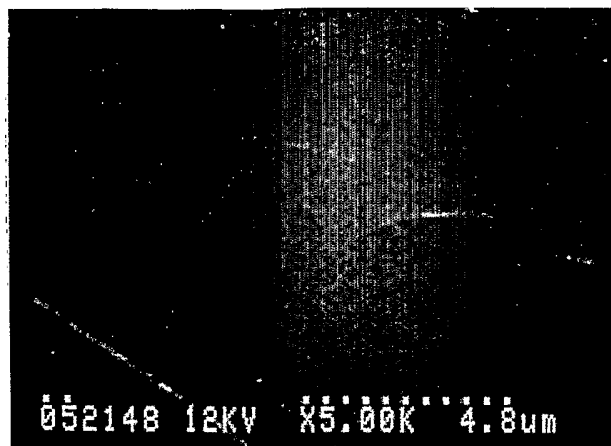
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/26(2006.01), **G02B5/22**(2006.01), **C08L101/00**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/26(2006.01), **G02B5/22**(2006.01), **C08L101/00**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-181436 A (SK Kaken Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-2, 6-7, 10-11 3-5, 8-9, 12-14
X Y A	JP 2004-26954 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text (Family: none)	1-7, 9-11 8, 10-11 12-14
X Y A	JP 2004-244607 A (SK Kaken Co., Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Full text (Family: none)	1-2, 6-7, 9-11 8, 10-11 3-5, 12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2005 (09.11.05)Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-19790 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 23 January, 2001 (23.01.01), Full text (Family: none)	1-11 8 12-14
X Y	JP 2003-342411 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text & WO 2003/099915 A1	1-7,9-14 8,10-11
X A	JP 9-95553 A (Zeon Rize Co., Ltd., Yugen Kaisha Suzuki Kenkyusho, Honda Motor Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Full text (Family: none)	1-3,5-6, 10-11 4,7-9,12-14
A	JP 2004-171023 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. Nos. [0009] to [0017] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/26 (2006.01), G02B5/22 (2006.01), C08L101/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/26 (2006.01), G02B5/22 (2006.01), C08L101/00 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2001-181436 A (エスケー化研株式会社) 2001.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 6-7, 10-11 3-5, 8-9, 12-14
X Y A	J P 2004-26954 A (三菱化学株式会社) 2004.01.29, 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9-11 8, 10-11 12-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.11.2005

国際調査報告の発送日

22.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9553

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2004-244607 A (エスケー化研株式会社) 2004.09.02, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 6-7, 9-11 8, 10-11 3-5, 12-14
X Y A	JP 2001-19790 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.01.23, 全文 (ファミリーなし)	1-11 8 12-14
X Y	JP 2003-342411 A (旭硝子株式会社) 2003.12.03, 全文 & WO 2003/099915 A1	1-7, 9-14 8, 10-11
X A	JP 9-95553 A (ゼオンライズ株式会社, 有限会社鈴木 研究所, 本田技研工業株式会社) 1997.04.08, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 10-11 4, 7-9, 12-14
A	JP 2004-171023 A (大日本印刷株式会社) 2004.06.17, 特許請求の範囲, 【0009】～【0017】 (ファミリーなし)	1-14