

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-182530

(P2007-182530A)

(43) 公開日 平成19年7月19日(2007.7.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 290/12 (2006.01)	CO8F 290/12	2H025
CO9D 157/08 (2006.01)	CO9D 157/08	4J038
CO9D 4/02 (2006.01)	CO9D 4/02	4J127
CO9D 127/12 (2006.01)	CO9D 127/12	
CO9D 183/05 (2006.01)	CO9D 183/05	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-140997 (P2006-140997)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成18年5月22日 (2006.5.22)		J S R株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-151684 (P2005-151684)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(32) 優先日	平成17年5月24日 (2005.5.24)	(74) 代理人	100086759
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡辺 喜平
(31) 優先権主張番号	特願2005-187478 (P2005-187478)	(72) 発明者	星野 基樹
(32) 優先日	平成17年6月27日 (2005.6.27)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-250719 (P2005-250719)	(72) 発明者	川合 高弘
(32) 優先日	平成17年8月31日 (2005.8.31)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-353189 (P2005-353189)	(72) 発明者	八代 隆郎
(32) 優先日	平成17年12月7日 (2005.12.7)		東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		R株式会社内

最終頁に続く

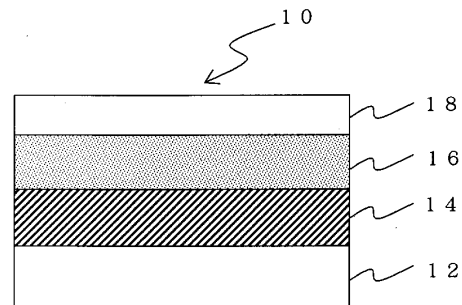
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、硬化膜、反射防止膜積層体及び硬化膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐擦傷性及び耐薬品性に優れた硬化膜を与える硬化性組成物及びそれを硬化させて得られる硬化膜及び反射防止膜を提供する。

【解決手段】下記成分、(A) 水酸基及び/又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、(B) 熱硬化性化合物、(C) 酸性化合物及び/又は加熱により酸を発生する化合物、(E) 2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、(F) 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、及び(G) 有機溶剤を含有する硬化性組成物であって、上記(G)成分を除く成分の合計を100重量%としたとき、上記(B)成分を3重量%以上、及び上記(E)成分を3重量%以上含有する硬化性組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分、

- (A) 水酸基及び/又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、
- (B) 熱硬化性化合物、
- (C) 酸性化合物及び/又は加熱により酸を発生する化合物、
- (E) 2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、
- (F) 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、及び
- (G) 有機溶剤

を含有する硬化性組成物であって、

上記(G)成分を除く成分の合計を100重量%としたとき、

上記(B)成分を3重量%以上、及び

上記(E)成分を3重量%以上含有する硬化性組成物。

10

【請求項 2】

前記(A)水酸基含有含フッ素重合体が、下記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、(a)20~70モル%、(b)5~70モル%及び(c)5~70モル%を含んでなり、かつ、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算数平均分子量が10,000~500,000である、請求項1に記載の硬化性組成物。

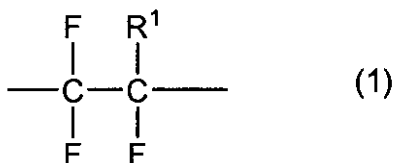
(a) 下記一般式(1)で表される構造単位。

(b) 下記一般式(2)で表される構造単位。

(c) 下記一般式(3)で表される構造単位。

20

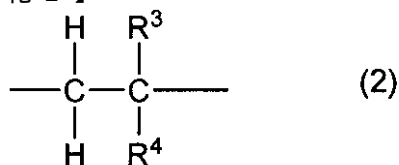
【化 1】



[一般式(1)中、 R^1 はフッ素原子、フルオロアルキル基、又は $-\text{OR}^2$ で表される基(R^2 はアルキル基、又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

30

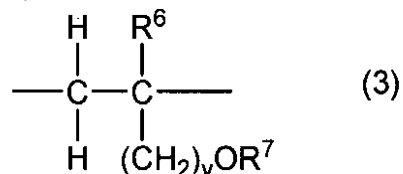
【化 2】



[一般式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}^5$ 若しくは $-\text{OCOR}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基、又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシル基、又はアルコキシカルボニル基を示す]

40

【化 3】



[一般式(3)中、 R^6 は水素原子、又はメチル基を、 R^7 は水素原子、又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

【請求項 3】

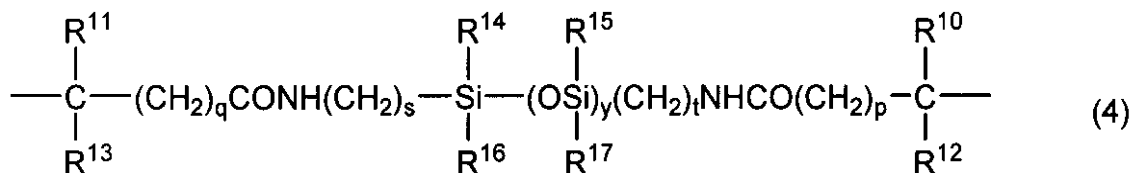
前記(A)水酸基含有含フッ素共重合体が、上記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、下記構造単位(d)0.1~10重量部を含むことを特徴と

50

する請求項 2 に記載の硬化性組成物。

(d) 下記一般式 (4) で表される構造単位。

【化 4】



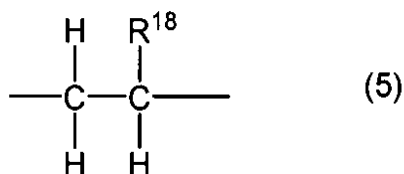
[一般式 (4) 中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は水素原子、アルキル基、又はシアノ基を示し、 $R^{14} \sim R^{17}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 p, q は 1 ~ 6 の数、 s, t は 0 ~ 6 の数、 y は 1 ~ 200 の数を示す。]

【請求項 4】

前記 (A) 水酸基含有含フッ素重合体が、上記構造単位 (a)、(b) 及び (c) の合計 100 重量部に対して、下記構造単位 (e) 0.1 ~ 30 重量部を含む請求項 2 又は 3 に記載の硬化性組成物。

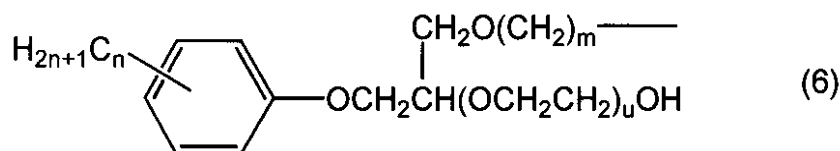
(e) 下記一般式 (5) で表される構造単位。

【化 5】



[一般式 (5) 中、 R^{18} は下記式 (6) で示される基を示す]

【化 6】



[一般式 (6) 中、 n は 1 ~ 20 の数、 m は 0 ~ 4 の数、 u は 3 ~ 50 の数を示す]

【請求項 5】

前記 (A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体が、1 個のイソシアネート基と少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、前記水酸基含有含フッ素重合体と、を反応させて得られるものである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記 1 個のイソシアネート基と、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物が、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートである請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記 (E) 2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物が、3 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

さらに、(H) シリカ粒子を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記 (H) シリカ粒子が、エチレン性不飽和基を有する、請求項 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一に記載の硬化性組成物の塗布膜を、加熱し、次いで放射線を照射する工程により硬化させる、硬化膜の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 に記載の硬化膜を含む反射防止膜積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、この硬化性組成物の硬化物からなる硬化膜、及びこの硬化膜からなる低屈折率層を含む反射防止膜に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示パネル、冷陰極線管パネル、プラズマディスプレイ等の各種表示パネルにおいて、外光の映りを防止し、画質を向上させるために、低屈折率性、耐擦傷性、塗工性、及び耐久性に優れた硬化膜からなる低屈折率層を含む反射防止膜が求められている。

これら表示パネルにおいては、付着した指紋、埃等を除去するため表面をエタノール等を含浸したガーゼで拭くことが多く、耐擦傷性が求められている。

特に、液晶表示パネルにおいては、反射防止膜は、偏光板と貼り合わせた状態で液晶ユニット上に設けられている。また、基材としては、例えば、トリアセチルセルロース等が用いられているが、このような基材を用いた反射防止膜では、偏光板と貼り合わせる際の密着性を増すために、通常、アルカリ水溶液でケン化を行う必要がある。

従って、液晶表示パネルの用途においては、耐久性において、特に、耐アルカリ性に優れた反射防止膜が求められている。

【0003】

反射防止膜の低屈折率層用材料として、例えば、水酸基含有含フッ素重合体を含むフッ素樹脂系塗料が知られている（特許文献 1 ~ 3）。

しかし、このようなフッ素樹脂系塗料では、塗膜を硬化させるために、水酸基含有含フッ素重合体と、メラミン樹脂等の硬化剤とを、酸触媒の存在下、加熱して架橋させる必要があり、加熱条件によっては、硬化時間が過度に長くなったり、使用できる基材の種類が限定されてしまうという問題があった。

また、得られた塗膜についても、耐候性には優れているものの、耐擦傷性や耐久性に乏しいという問題があった。

【0004】

そこで、上記の問題点を解決するため、少なくとも 1 個のイソシアネート基と少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを有するイソシアネート基含有不飽和化合物と水酸基含有含フッ素重合体とを、イソシアネート基の数 / 水酸基の数の比が 0.01 ~ 1.0 の割合で反応させて得られる不飽和基含有含フッ素ビニル重合体を含む塗料用組成物が提案されている（特許文献 4）。

【0005】

【特許文献 1】特開昭 57 - 34107 号公報

【特許文献 2】特開昭 59 - 189108 号公報

【特許文献 3】特開昭 60 - 67518 号公報

【特許文献 4】特公平 6 - 35559 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記特許文献 4 に記載の塗料用組成物では、不飽和基含有含フッ素ビニル重合体を調製する際に、水酸基含有含フッ素重合体のすべての水酸基を反応させるのに十分な

10

20

30

40

50

量のイソシアネート基含有不飽和化合物を用いず、積極的に当該重合体中に未反応の水酸基を残存させるものであった。

このため、このような重合体を含む塗料用組成物は、低温、短時間での硬化を可能とするものであったが、上記特許文献4の組成物から得られた塗膜は、塗工性、耐擦傷性についても十分とはいえないという課題があった。

また、エチレン性不飽和基を有する化合物を含む組成物の放射線照射による硬化は窒素ガスのような不活性ガス雰囲気下で行わないと十分な耐擦傷性を得られず、そのため、かかる組成物の硬化において放射線照射部に不活性ガスを送気する装置を設置する必要があった。

【0007】

上記現状に鑑み、本発明は、耐擦傷性及び耐薬品性に優れた硬化膜を与える硬化性組成物、それを硬化させて得られる硬化膜、反射防止膜及び硬化膜の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ね、エチレン性不飽和基を有する含フッ素重合体及び/又は水酸基を有する含フッ素重合体と、熱硬化性化合物と、硬化触媒と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する(メタ)アクリレート化合物と、光ラジカル重合開始剤と、有機溶剤を含有する硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜が、耐擦傷性、塗工性及び耐久性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

本発明によれば、下記の硬化性組成物、それからなる硬化膜及び反射防止膜積層体が提供される。

1. 下記成分、

- (A) 水酸基及び/又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、
- (B) 熱硬化性化合物、
- (C) 酸性化合物及び/又は加熱により酸を発生する化合物、
- (E) 2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、
- (F) 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、及び
- (G) 有機溶剤

を含有する硬化性組成物であって、

上記(G)成分を除く成分の合計を100重量%としたとき、

上記(B)成分を3重量%以上、及び

上記(E)成分を3重量%以上含有する硬化性組成物。

2. 前記(A)水酸基含有含フッ素重合体が、下記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、(a)20~70モル%、(b)5~70モル%及び(c)5~70モル%を含んでなり、かつ、

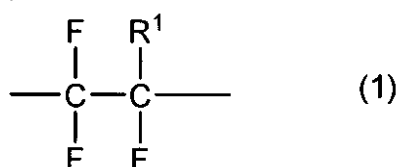
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算数平均分子量が10,000~500,000である、上記1に記載の硬化性組成物。

(a) 下記一般式(1)で表される構造単位。

(b) 下記一般式(2)で表される構造単位。

(c) 下記一般式(3)で表される構造単位。

【化7】



[一般式(1)中、R¹はフッ素原子、フルオロアルキル基、又は-O R²で表される基(R²はアルキル基、又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

10

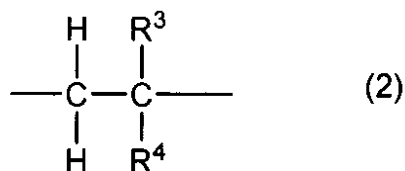
20

30

40

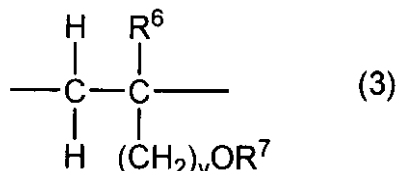
50

【化 8】



[一般式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 はアルキル基、 $-(CH_2)_x-O$ R^5 若しくは $-OCOR^5$ で表される基(R^5 はアルキル基、又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシル基、又はアルコキシカルボニル基を示す]

【化 9】

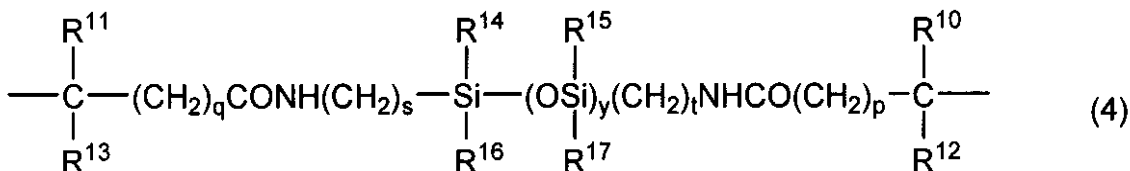


[一般式(3)中、 R^6 は水素原子、又はメチル基を、 R^7 は水素原子、又はヒドロキシアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

3. 前記(A)水酸基含有含フッ素共重合体が、上記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、下記構造単位(d)0.1~10重量部を含むことを特徴とする上記2に記載の硬化性組成物。

(d)下記一般式(4)で表される構造単位。

【化 10】

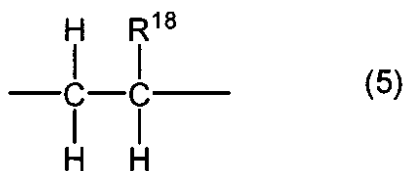


[一般式(4)中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は水素原子、アルキル基、又はシアノ基を示し、 $R^{14} \sim R^{17}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 p 、 q は1~6の数、 s 、 t は0~6の数、 y は1~200の数を示す。]

4. 前記(A)水酸基含有含フッ素重合体が、上記構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、下記構造単位(e)0.1~30重量部を含む上記2又は3に記載の硬化性組成物。

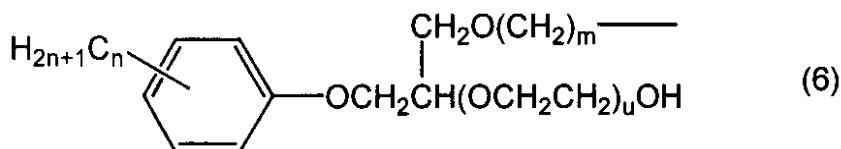
(e)下記一般式(5)で表される構造単位。

【化 11】



[一般式(5)中、 R^{18} は下記式(6)で示される基を示す]

【化 12】



[一般式(6)中、 n は1~20の数、 m は0~4の数、 u は3~50の数を示す]

5. 前記(A)エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体が、

10

20

30

40

50

1 個のイソシアネート基と少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物と、前記水酸基含有含フッ素重合体と、

を反応させて得られるものである、上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の硬化性組成物。

6 . 前記 1 個のイソシアネート基と、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物が、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートである上記 5 に記載の硬化性組成物。

7 . 前記 (E) 2 個以上の (メタ)アクリロイル基を有する化合物が、3 個以上の (メタ)アクリロイル基を有する化合物である、上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。

8 . さらに、(H)シリカ粒子を含有する、上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の硬化性組成物。

10

9 . 前記 (H)シリカ粒子が、エチレン性不飽和基を有する、上記 8 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 . 上記 1 ~ 9 のいずれかに記載の硬化性組成物の塗布膜を、加熱し、次いで放射線を照射する工程により硬化させる、硬化膜の製造方法。

12 . 上記 10 に記載の硬化膜を含む反射防止膜積層体。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化性組成物によれば、優れた耐擦傷性、及び耐薬品性を有する硬化膜を与える硬化性組成物が得られる。

20

本発明の硬化性組成物は、加熱による硬化処理を行った後に、放射線照射を行うことで、空気雰囲気での放射線照射でも優れた耐擦傷性を有する硬化膜を与えることができる。

本発明の硬化性組成物は、水酸基含有含フッ素共重合体及び / 又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体を用いたことにより、低温、短時間での硬化、及び大気雰囲気下での放射線照射による硬化が可能である。

本発明によれば、優れた耐擦傷性、及び耐薬品性を有する硬化膜を有する反射防止積層体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の硬化性組成物、硬化膜及び反射防止積層体の実施形態について、以下説明する。

30

【0012】

1 . 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ことがある) は、(A) 水酸基含有含フッ素重合体及び / 又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体、(B) 熱硬化性化合物、(C) 酸性化合物及び / 又は加熱により酸を発生する化合物、(E) 2 個以上の (メタ)アクリロイル基を有する化合物、(F) 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、及び (G) 有機溶剤を含む。

【0013】

(1) 硬化性組成物の成分

40

(A) 水酸基含有含フッ素重合体及び / 又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体
含フッ素重合体とは、分子内に炭素 - フッ素結合を有する重合体であり、フッ素含量は 30 重量%以上であることが好ましい。ここで、フッ素含量は、アリザリンコンプレクソン法により測定された値である。

水酸基含有含フッ素重合体 (A1) とは、分子内に水酸基を有する含フッ素重合体であり、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体 (A2) とは、分子内にエチレン性不飽和基を有する含フッ素重合体である。

【0014】

(A1) 水酸基含有含フッ素重合体

本発明で用いる (A1) 水酸基含有含フッ素重合体は、少なくとも下記構造単位 (a)

50

、(b)及び(c)の共重合体であることが好ましい。また、該共重合体の重量中に占める、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計量が70重量%以上であることが好ましい。

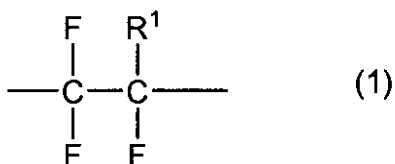
【0015】

[1] 構造単位(a)

構造単位(a)は、下記一般式(1)で表される構造単位である。

【0016】

【化13】



10

[一般式(1)中、 R^1 はフッ素原子、フルオロアルキル基、又は $-OR^2$ で表される基(R^2 はアルキル基、又はフルオロアルキル基を示す)を示す]

上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 のフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロシクロヘキシル基等の炭素数1~6のフルオロアルキル基が挙げられる。また、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

20

【0017】

構造単位(a)は、含フッ素ビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このような含フッ素ビニル単量体としては、少なくとも1個の重合性不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子とを有する化合物であれば特に制限されるものではない。このような例としてはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン等のフルオロレフィン類；アルキルパーフルオロビニルエーテル又はアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類；パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類；パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

30

これらの中でも、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)又はパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)がより好ましく、これらを組み合わせる用いることがさらに好ましい。

【0018】

尚、構造単位(a)の含有率は、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、20~70モル%である。この理由は、含有率が20モル%未満になると、本発明が意図するところのフッ素含有材料の光学的特徴である、低屈折率の発現が困難となる場合があるためであり、一方、含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性、透明性、又は基材への密着性が低下する場合があるためである。

40

また、このような理由により、構造単位(a)の含有率を、構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、25~65モル%とするのがより好ましく、30~60モル%とするのがさらに好ましい。

【0019】

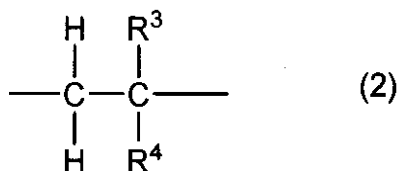
[2] 構造単位(b)

構造単位(b)は、下記一般式(2)で表される構造単位である。

【0020】

50

【化 1 4】



[一般式(2)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^4 はアルキル基、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{R}^5$ 若しくは $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}^5$ で表される基(R^5 はアルキル基、又はグリシジル基を、 x は0又は1の数を示す)、カルボキシル基、又はアルコキシカルボニル基を示す]

一般式(2)において、 R^4 又は R^5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ラウリル基等の炭素数1~12のアルキル基が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

10

【0021】

構造単位(b)は、上述の置換基を有するビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このようなビニル単量体の例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(*n*-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸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。

20

【0022】

尚、構造単位(b)の含有率は、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、5~70モル%である。この理由は、含有率が5モル%未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性、及び低反射率性等の光学特性が低下する場合があるためである。

30

また、このような理由により、構造単位(b)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、5~65モル%とするのがより好ましく、5~60モル%とするのがさらに好ましい。

【0023】

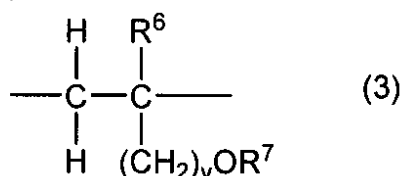
[3] 構造単位(c)

構造単位(c)は、下記一般式(3)で表される構造単位である。

40

【0024】

【化 1 5】



[一般式(3)中、 R^6 は水素原子、又はメチル基を、 R^7 は水素原子、又はヒドロキシルアルキル基を、 v は0又は1の数を示す]

50

一般式(3)において、 R^7 のヒドロキシアルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、5-ヒドロキシペンチル基、6-ヒドロキシヘキシル基が挙げられる。

【0025】

構造単位(c)は、水酸基含有ビニル単量体を重合成分として用いることにより導入することができる。このような水酸基含有ビニル単量体の例としては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類、アリルアルコール等が挙げられる。

10

また、水酸基含有ビニル単量体としては、上記以外にも、2-ヒドロキシエチル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等を用いることができる。

【0026】

尚、構造単位(c)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、5~70モル%とすることが好ましい。この理由は、含有率が5モル%未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の有機溶剤への溶解性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が70モル%を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性、及び低反射率性等の光学特性が低下する場合があるためである。

20

また、このような理由により、構造単位(c)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計を100モル%としたときに、5~65モル%とするのがより好ましく、5~60モル%とするのがさらに好ましい。

【0027】

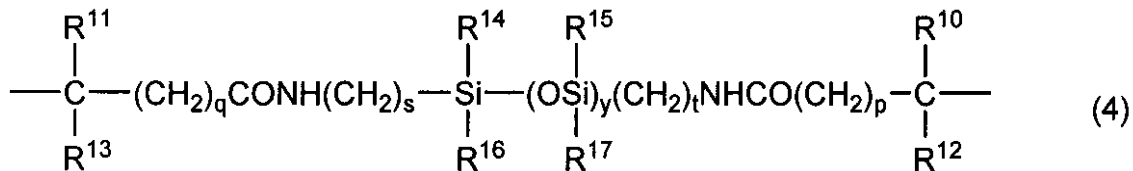
[4] 構造単位(d)

また、水酸基含有含フッ素重合体は、さらに上記構造単位(d)を含んで構成することも好ましい。構造単位(d)は、下記一般式(4)で示される構造単位である。

30

【0028】

【化16】



【0029】

[一般式(4)中、 $R^{10} \sim R^{13}$ は水素原子、アルキル基、又はシアノ基を示し、 $R^{14} \sim R^{17}$ は水素原子又はアルキル基を示し、p、qは1~6の数、s、tは0~6の数、yは1~200の数を示す。]

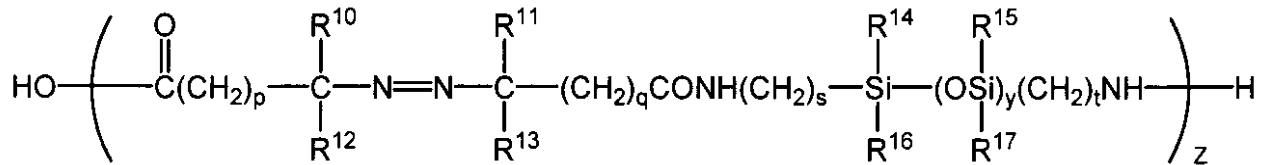
40

【0030】

構造単位(d)は、下記式(7)で示されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いることにより導入することができる。

【0031】

【化17】



(7)

[一般式(7)中、 $R^{10} \sim R^{13}$ 、 $R^{14} \sim R^{17}$ 、 p 、 q 、 s 、 t 、及び y は、上記一般式(4)と同じであり、 z は1~20の数である。]

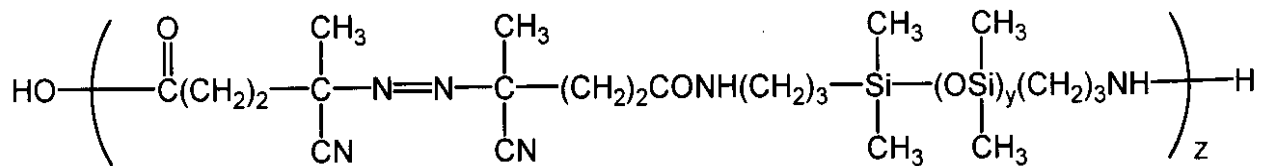
10

【0032】

本発明において、上記一般式(7)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、下記一般式(8)で表される化合物が特に好ましい。

【0033】

【化18】



(8)

20

[一般式(8)中、 y 及び z は、上記一般式(7)と同じである。]

【0034】

尚、構造単位(d)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、0.1~10重量部とすることが好ましい。この理由は、含有率が0.1重量部未満になると、硬化後の塗膜の表面滑り性が低下し、塗膜の耐擦傷性が低下する場合があるためであり、一方、含有率が10重量部を超えると、水酸基含有含フッ素重合体の透明性に劣り、コート材として使用する際に、塗布時にハジキ等が発生し易くなる場合があるためである。

30

また、このような理由により、構造単位(d)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、0.5~8重量部とするのがより好ましく、0.5~6重量部とするのがさらに好ましい。

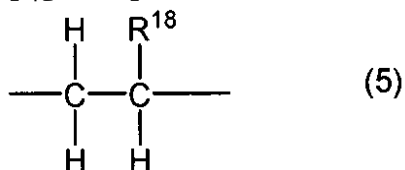
【0035】

[5] 構造単位(e)

また、水酸基含有含フッ素重合体は、さらに上記構造単位(e)を含んで構成することも好ましい。構造単位(e)は、下記一般式(5)で示される構造単位である。

【0036】

【化19】

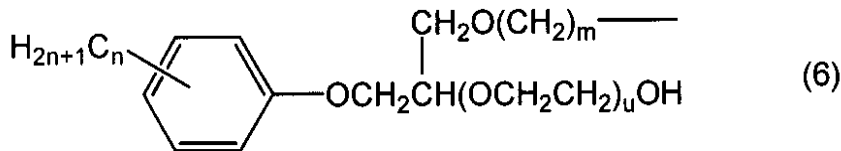


40

[一般式(5)において、 R^{18} は、下記一般式(6)で表される基を示す。]

【0037】

【化20】



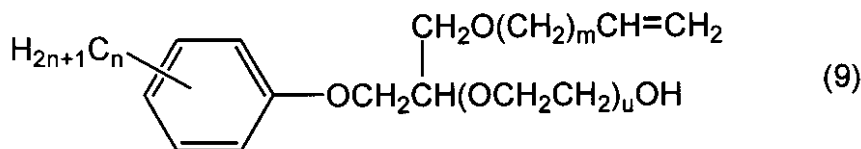
[一般式(6)中、nは1~20の数、mは0~4の数、uは3~50の数を示す]

【0038】

構造単位(e)は、反応性乳化剤を重合成分として用いることにより導入することができる。このような反応性乳化剤としては、下記一般式(9)で表される化合物が挙げられる。 10

【0039】

【化21】



[一般式(9)中、n、m、及びuは、上記一般式(6)と同様である]

【0040】

尚、構造単位(e)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、0.1~30重量部とすることが好ましい。この理由は、含有率が0.1重量部以上になると、水酸基含有含フッ素重合体の溶剤への溶解性が向上し、一方、含有率が30重量部以下であれば、硬化性組成物の粘着性が過度に増加せず、取り扱いが容易になり、コート材等に用いても耐湿性が低下しないためである。 20

また、このような理由により、構造単位(e)の含有率を、水酸基含有含フッ素重合体中の構造単位(a)、(b)及び(c)の合計100重量部に対して、0.5~25重量部とするのがより好ましく、1~20重量部とするのがさらに好ましい。

【0041】

[6]分子量

水酸基含有含フッ素重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」という。)で、テトラヒドロフラン(以下「THF」という。)を溶剤として測定したポリスチレン換算数平均分子量が5,000~500,000であることが好ましい。この理由は、数平均分子量が5,000未満になると、水酸基含有含フッ素重合体の機械的強度が低下する可能性があるためであり、一方、数平均分子量が500,000を超えると、後述する硬化性組成物の粘度が高くなり、薄膜コーティングが困難となる場合があるためである。 30

また、このような理由により、水酸基含有含フッ素重合体のポリスチレン換算数平均分子量を10,000~500,000とするのがより好ましく、10,000~100,000とするのがさらに好ましい。 40

【0042】

(A2)エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体

本発明で用いるエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体は、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜の屈折率を低減し、該硬化膜及びこれを用いた反射防止膜積層体の耐擦傷性を高めるために用いられる。エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体は、エチレン性不飽和基を有することにより、放射線硬化性を示すフッ素含有重合体である。

その構造は、特に限定されるものではないが、例えば、前記(A1)水酸基含有含フッ素重合体と、1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物とを反応させて得られる重合体であることが好ましい。 50

【0043】

(i) 水酸基含有含フッ素重合体

前述の(A1)水酸基含有含フッ素重合体と同内容であるため、ここでは詳述しない。
(A2)の製造に使用される水酸基含有含フッ素重合体は、前述(A1)成分と同一の重合体を使用することもできるし、異なる組成や分子量の重合体を使用することもできる。

【0044】

(ii) 1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物

1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物が、前記水酸基含有含フッ素重合体の水酸基(構造単位(c)が水酸基を有している)と反応することにより、(A2)エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体を得られる。この場合、水酸基含有含フッ素重合体の構造単位(c)は、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体中においてエチレン性不飽和基含有の構造単位となる。

1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物としては、分子内に、1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基を含有している化合物であれば特に制限されるものではない。

尚、イソシアネート基を2個以上含有すると、水酸基含有含フッ素重合体と反応させる際にゲル化を起こす可能性がある。

また、上記エチレン性不飽和基として、後述する硬化性組成物をより容易に硬化させることができることから、(メタ)アクリロイル基を有する化合物がより好ましい。

このような化合物としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネートの一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0045】

尚、このような化合物は、ジイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートと反応させて合成することもできる。

この場合、ジイソシアネートの例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ピフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5(又は6)-ビス(イソシアネートメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらの中では、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンが特に好ましい。

【0046】

また、水酸基含有(メタ)アクリレートの例としては、2-ヒドロキシエチル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(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、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ジ(メタ)アクリレートモノステアレート、イソシアヌル酸EO変性ジ(メタ)アクリレート等一種単独又は二種

10

20

30

40

50

以上の組み合わせが挙げられる。

これらの中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

尚、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する、水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、大阪有機化学(株)製 商品名 HEA、日本化薬(株)製 商品名 KAYARAD DPHA、PET-30、東亜合成(株)製 商品名 アロニックス M-215、M-233、M-305、M-400等として入手することができる。

【0047】

1個のイソシアネート基と少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを含有する化合物を、ジイソシアネート及び水酸基含有多官能(メタ)アクリレートから合成する場合には、ジイソシアネート1モルに対し、水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの添加量を1~1.2モルとするのが好ましい。 10

【0048】

このような化合物の合成方法としては、ジイソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートを一括で仕込んで反応させる方法、水酸基含有(メタ)アクリレート中にジイソシアネートを滴下して反応させる方法等を挙げることができる。

【0049】

本発明の組成物中における、(A)含フッ素重合体(成分(A1)及び/又は(A2))の配合量は、有機溶剤を除く組成物全量に対して、10~75重量%であることが好ましく、20~65重量%がさらに好ましく、25~60重量%が特に好ましい。10~75重量%であることにより、本発明の組成物を硬化して得られる硬化膜の耐擦傷性が向上する。 20

尚、成分(A)の配合量は、水酸基含有含フッ素重合体(A1)又はエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A2)のいずれかを用いた場合には、そのいずれかの量を意味し、水酸基含有含フッ素重合体(A1)及びエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体(A2)を併用した場合には、これらの総量を意味する。

【0050】

(B)熱硬化性化合物

本発明の組成物において、熱硬化性化合物(以下、「(B)成分」ということがある)は酸性触媒の存在下で加熱することにより、化合物自身で或いは他の化合物と反応し硬化するものである。熱硬化性成分は硬化性組成物に単に混合して含めてもよいし、水酸基含有含フッ素重合体と熱硬化性化合物との全部を反応させた反応生成物若しくはそれらの一部のみを反応させた状態のものを含めてもよい。ただし、反応部位がエチレン性不飽和基であるものは、(B)成分には含めない。 30

【0051】

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

【0052】

熱硬化性化合物として用いられるアミノ化合物は、含フッ素重合体中に存在する水酸基と反応可能なアミノ基、例えば、ヒドロキシアルキルアミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。 40

【0053】

メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られているものであり、具体的には、メラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げることができるが、1分子中にメチロール基及びアルコキシ化メチル基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上有するものが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとを塩基性条件下で反応させて得られ 50

るメチロール化メラミン、アルコキシ化メチルメラミン、又はそれらの誘導体が好ましく、特に硬化性組成物に良好な保存安定性が得られる点、及び良好な反応性が得られる点で、アルコキシ化メチルメラミンが好ましい。熱硬化性化合物として用いられるメチロール化メラミン及びアルコキシ化メチルメラミンには特に制約はなく、例えば、文献「プラスチック材料講座 [8] ユリア・メラミン樹脂」(日刊工業新聞社)に記載されている方法で得られる各種の樹脂状物の使用も可能である。

【 0 0 5 4 】

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

10

【 0 0 5 5 】

本発明の組成物中における (B) 熱硬化性化合物の配合量は、有機溶剤を除く組成物全量を 100 重量%として、好ましくは 3 ~ 40 重量%の範囲であり、より好ましくは 5 ~ 40 重量%、さらに好ましくは 10 ~ 40 重量%の範囲である。熱硬化性化合物の使用量が過少であると、得られる硬化性組成物により形成される薄膜の耐久性が不十分となる場合があり、40 重量%を超えると、前述の水酸基含有含フッ素重合体との反応においてゲル化を回避することが困難であり、硬化物が脆いものとなる場合がある。

【 0 0 5 6 】

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

20

【 0 0 5 7 】

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

30

【 0 0 5 8 】

(C) 酸性化合物及び / 又は加熱により酸を発生する化合物

本発明で用いる酸性化合物及び / 又は加熱により酸を発生する化合物 (以下、「(C) 成分」ということがある) は、硬化触媒として機能する。酸性化合物は、各種の酸類である。加熱により酸を発生する化合物は、一般に「熱酸発生剤」と呼ばれ、各種の酸類の塩やエステル化合物であり、加熱によって分解し、酸性化合物となる。また、熱酸発生剤は、当該硬化性組成物の塗膜等を加熱して硬化させる場合に、硬化反応を促進させることができる物質であり、またその加熱条件を、より穏和なものに改善することができる物質である。この熱酸発生剤としては特に制限は無く、一般のウレア樹脂、メラミン樹脂等のための硬化剤として使用されている各種酸類やその塩類を利用することができる。酸性化合物及び熱酸発生剤の具体例としては、例えば、各種脂肪族スルホン酸とその塩、クエン酸、酢酸、マレイン酸等の各種脂肪族カルボン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の各種アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。

40

【 0 0 5 9 】

50

本発明の組成物中における(C)成分の配合量は、溶剤を除いた固形分総量を100重量%として、通常0.1~10重量%の範囲であり、好ましくは0.5~7重量%、より好ましくは1~5重量%の範囲である。(C)成分の使用量が過少であると、十分な機械的強度、及び耐薬品性が得られないため好ましくない。この割合が過大になると、(C)成分が硬化膜中で可塑剤として作用してしまい、塗膜の透明性が損なわれたり、十分な機械的強度が得られなかったりして好ましくない。

【0060】

(E)2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(以下、「多官能(メタ)アクリレート化合物」ということもある。)は、硬化性組成物に、放射線硬化性を付与する成分であり、硬化性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。

10

【0061】

多官能(メタ)アクリレート化合物については、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば特に制限されるものではない。このような例としては、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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(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、アルキル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ヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、新中村化学社製U-6HA、U-15HA、並びに下記式(10)で示される化合物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

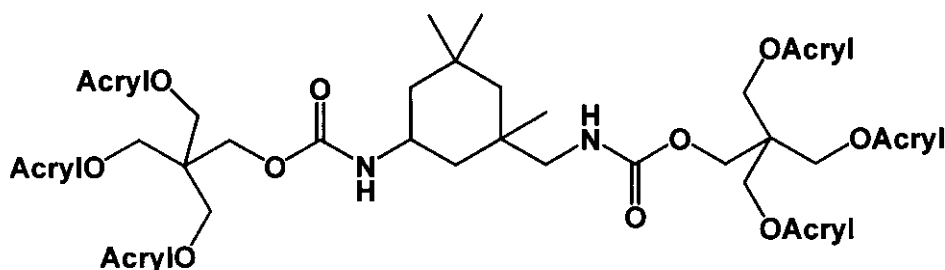
20

尚、これらのうち、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テトラ(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ヘキサ(メタ)アクリレート及び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、U-6HA、U-15HA、下記式(10)で示される化合物が特に好ましい。

30

【0062】

【化22】



(10)

40

[式(10)中、「Acryl」は、アクリロイル基を示す。]

【0063】

多官能(メタ)アクリレート化合物は、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。このような態様とすることにより、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜及びこれを用いた反射防止膜積層体の耐擦傷性を特に改善することができる。

【0064】

本発明の組成物中における(E)成分の配合量は、有機溶剤を除く組成物全量を100重量%として、3~25重量%であることが好ましく、5~20重量%がより好ましい。3~25重量%であることにより、本発明の組成物を硬化して得られる硬化膜の、耐擦傷

50

性が向上する。

【0065】

(F) 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

本発明の硬化性組成物中には、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「(F)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。

【0066】

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、線、線、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。

【0067】

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-モルフォリノプロパン-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BTTBとキサントン、チオキサントン、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。

【0068】

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-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ルフェニルケトン、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-モルフォリノプロパン-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ルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-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。

【0069】

本発明の組成物中における(F)成分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%として、0.01~10重量%とするのが好ましい

10

20

30

40

50

。この理由は、添加量が0.01重量%未満となると、硬化反応が不十分となり耐擦傷性、アルカリ水溶液浸漬後の耐擦傷性が低下する可能性があるためである。一方、光重合開始剤の添加量が10重量%を超えると、硬化膜の屈折率が増加し反射防止効果が低下する可能性があるためである。

また、このような理由から、光重合開始剤の配合量を、有機溶剤を除く組成物全量を100重量%として、0.05~10重量%とすることがより好ましく、0.1~7.5重量%とすることがさらに好ましい。

【0070】

(G)有機溶剤

本発明の硬化性組成物は、操作性を向上させる目的で、前記(A)~(F)成分が、有機溶剤に溶解又は分散していることが好ましい。また、任意に添加することができる後述の(H)シリカ粒子が、有機溶剤に溶解又は分散していることが好ましい。

【0071】

有機溶剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルイソブチルケトン(以下「MIBK」という場合がある。)、メチルエチルケトン(MEK)、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶剤や、エーテル、ベンゼン系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等のエステル系等を挙げることができる。これらは、一種単独又は二種以上の組み合わせで用いることができる。

【0072】

有機溶剤は、固形分含量100重量部に対し、通常200~10,000重量部を添加することができる。ここで、固形分含量とは、硬化性組成物の全量を100重量%とした場合に、有機溶剤以外の全成分の占める割合をいう。固形分含量は、硬化性組成物を、120のホットプレート上で1時間乾燥し、秤量して得られる該乾燥後の重量と、乾燥前の重量との比率(重量%)を計算することにより測定される。

【0073】

以下、必要に応じて本発明の組成物に添加される成分について説明する。

(H)シリカ粒子

本発明の硬化性組成物には、当該硬化性組成物の硬化物の耐擦傷性、特にスチールウール耐性を改善する目的でシリカ粒子を配合することができる。

(i)シリカ粒子

このシリカ粒子としては、公知のものを使用することができ、また、その形状は、球状に限らず、不定形の粒子であってもよい。また、その形態も特に限定されず、球状であれば通常のコロイダルシリカに限らず中空粒子、多孔質粒子、コア・シェル型粒子等であっても構わない。また、動的光散乱法で求めたシリカ粒子の数平均粒子径は5~100nmであることが好ましく、5~80nmであることがさらに好ましく、5~60nmであることが特に好ましい。シリカ粒子としては、固形分が10~40重量%、pHが2.0~6.5のコロイダルシリカが好ましい。

【0074】

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

シリカを主成分とする粒子の市販品としては、例えば、日産化学工業(株)製のスノー

10

20

30

40

50

テックスO（動的光散乱法で求めた数平均粒子径7nm、固形分20重量%、pH2.7）、スノーテックスOL（動的光散乱法で求めた数平均粒子径：15nm、固形分：20重量%、pH2.5）等を挙げることができる。

【0075】

本発明に用いられるシリカ粒子は、エチレン性不飽和基を有していてもよい（以下、「反応性シリカ粒子」という）。反応性シリカ粒子の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、上述の数平均粒径が5～100nmのシリカ粒子と下記有機化合物（Hb）とを反応させて得ることができる。

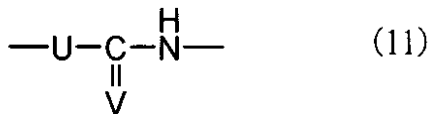
【0076】

(ii) 有機化合物（Hb）

反応性シリカ粒子の製造に用いられる有機化合物（Hb）は、エチレン性不飽和基を有する化合物であり、さらに、下記一般式（11）に示す基を含む有機化合物であることが好ましい。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（Hb）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。

【0077】

【化23】



〔一般式（11）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。〕

【0078】

〔1〕エチレン性不飽和基

有機化合物（Hb）に含まれるエチレン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、ビニル基を好適例として挙げることができる。

このエチレン性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

【0079】

〔2〕前記式（11）に示す基

有機化合物に含まれる前記式（11）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種以上を組合わ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（11）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。

【0080】

〔3〕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（Hb）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、アリアルオキシ基、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ア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ア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

10

20

30

40

50

又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、シリカ粒子と結合する構成単位である。

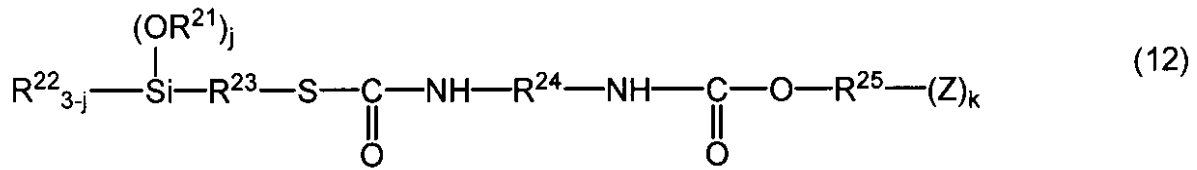
【0081】

[4] 好ましい態様

有機化合物(Hb)の好ましい具体例としては、例えば、下記式(12)に示す化合物を挙げることができる。

【0082】

【化24】



10

【0083】

式(12)中、 R^{21} 、 R^{22} は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基若しくはアリアル基であり、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。

【0084】

$[(\text{R}^{21}\text{O})_j \text{R}^{22}_{3-j} \text{Si} -]$ 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、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

20

R^{23} は、炭素数1~12の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、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^{24} は、2価の有機基であり、通常、分子量14から1万、好ましくは、分子量76から500の2価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価の有機基；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価の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリアル基置換体を挙げることができる。また、これら2価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。

30

R^{25} は、 $(k+1)$ 価の有機基であり、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価の有機基を示す。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。

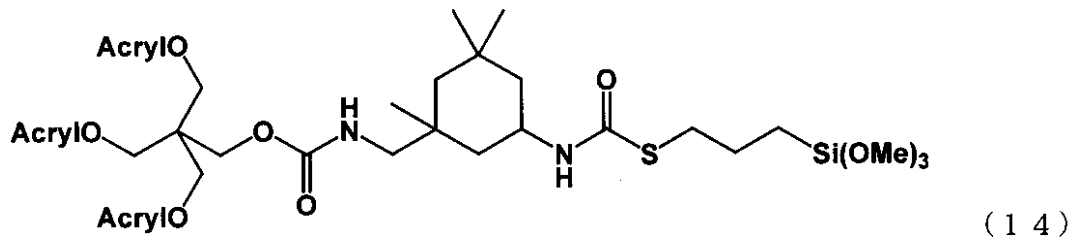
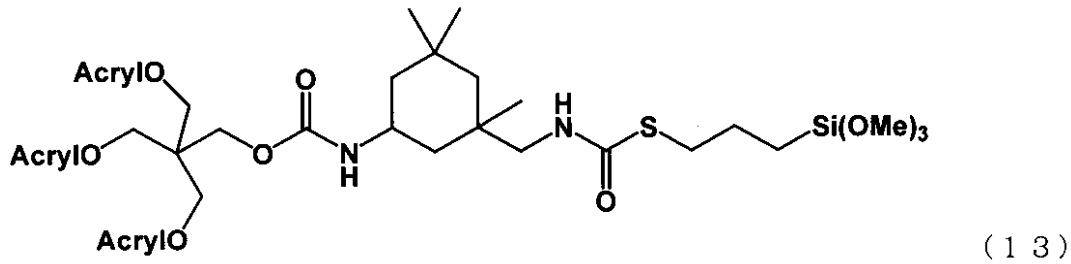
40

【0085】

式(12)で示される化合物の具体例として、下記式(13)又は下記式(14)で示される化合物が挙げられる。

【0086】

【化 2 5】



[式(13)及び(14)中、「Acryl」は、アクリロイル基を示す。「Me」は、メチル基を示す。]

【0087】

本発明で用いられる有機化合物(Hb)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、メルカプ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追加して、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。典型的には、式(13)で示される化合物と式(14)で示される化合物の混合物が得られる。

【0088】

(iii) 反応性粒子

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(Hb)をシリカ粒子と混合し、加水分解させ、両者を結合させる。得られる反応性粒子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、乾燥粉末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。

【0089】

シリカ粒子への有機化合物(Hb)の結合量は、反応性粒子(シリカ粒子及び有機化合物(Hb)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。シリカ粒子に結合した有機化合物(Hb)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、反応性粒子製造時の原料中のシリカ粒子の配合割合は、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。反応性粒子を構成するシリカ粒子の含有量は、反応性粒子の65~95重量%であることが好ましい。

【0090】

本発明の組成物中における(H)成分(シリカ粒子及び/又は反応性シリカ粒子)の配合量は、有機溶剤を除く組成物全量を100重量%として、10~40重量%が好ましく、10~25重量%がより好ましい。10~40重量%であることにより、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜及びこれを用いた反射防止膜積層体の耐擦傷性を向上させることができる。(H)成分として、シリカ粒子又は反応性シリカ粒子を単独で使用することもできるし、シリカ粒子と反応性シリカ粒子を併用することもできる。尚、(H)成分の配合量は、固形分を意味し、(H)成分が分散液の形態で用いられるときは、その配合量には分散媒の量を含まない。

10

20

30

40

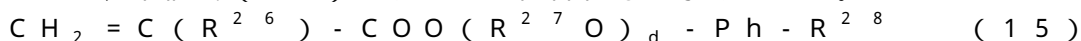
50

【0091】

(I) 分子内に重合性不飽和基を1つ有する化合物

硬化膜と下地との密着性を改良する目的で、分子内に重合性不飽和基を1つ有する化合物(以下、「(I)成分」ということがある)を任意に添加することもできる。

成分(I)の具体例としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のビニル基含有ラクタム、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、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(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-ブ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グリコール(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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(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(15)で表される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{26} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{27} は炭素数2~6、好ましくは2~4のアルキレン基を示し、 R^{28} 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。)

【0092】

成分(I)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。

【0093】

本発明の組成物中における(I)成分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%として、10重量%以下とするのが好ましい。この

理由は、(I)成分の添加量が10重量%を超えると、硬化膜の屈折率が増加し反射防止効果が低下したり、硬化膜の強度が低下したりする場合があるためである。

また、このような理由から、(I)成分の添加量を、有機溶剤を除く組成物全量を100重量%として、7.5重量%以下とすることがより好ましく、5重量%以下とすることがさらに好ましい。

【0094】

(J)その他の添加剤

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。

10

【0095】

(2)硬化性組成物の調製方法

本発明の硬化性組成物は、前記(A)~(C)成分を含有する組成物と、前記(D)~(F)成分及び必要に応じて(H)成分を含有する組成物をそれぞれ調製し、それらを混合してもよいし、前記(A)~(F)成分及び必要に応じて前記(H)成分、(I)成分及び/又は添加剤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できる。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。ただし、加熱条件下で混合する場合には、(C)成分の分解開始温度以下で行うことが好ましい。

20

【0096】

本発明の組成物における、(B)熱硬化性化合物及び(E)多官能(メタ)アクリレート化合物は、溶剤を除く組成物全量を100重量%として、それぞれ3重量%以上配合されている必要がある。これらの成分の配合量が3重量%以上であれば、得られる硬化膜の耐擦傷性及び耐薬品性の両方の特性が良好である。

【0097】

(3)硬化性組成物の硬化条件

本発明の組成物は加熱により硬化する成分と活性エネルギー線(放射線)の照射により硬化する成分を併用したものである。従って、硬化性組成物の硬化条件についても、加熱による硬化も、放射線照射による硬化も可能であるが、本発明の効果である耐擦傷性を向上させるためには、加熱及び放射線照射を併用することが好ましい。さらには、加熱による硬化処理を行った後に、放射線照射を行うことが効果的である。

30

通常、エチレン性不飽和基含有組成物を放射線照射で硬化する場合は、酸素による硬化阻害を防ぐために、例えば窒素の様な不活性ガス雰囲気下で放射線照射を行うことが一般的であるが、本発明の硬化性組成物は、加熱による硬化処理を行った後に、放射線照射を行うことで、空気雰囲気での放射線照射でも優れた耐擦傷性を有する硬化膜を与えることができる。

【0098】

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。

40

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

50

より好ましく、 $0.3 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0099】

2. 硬化膜

以下、本発明の硬化膜について説明する。

本発明の硬化膜は、前記硬化性組成物を上記方法により硬化させて得られる。

硬化膜の屈折率（Na-D線の屈折率、測定温度25）は、Na-D線の波長において、1.45以下であることが好ましい。硬化膜の屈折率は、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体や、シリカ粒子の配合量等によって変化し得るが、屈折率を1.44以下とするのがより好ましく、1.43以下とするのがさらに好ましい。硬化膜の屈折率を1.45以下とすることにより、後述の反射防止膜積層体の反射率を低減することができる。

10

【0100】

3. 反射防止膜積層体

以下、本発明の反射防止膜積層体（以下、「反射防止膜」ということがある）について説明する。

本発明の反射防止膜は、上記硬化性組成物を硬化させた硬化膜からなる低屈折率層を含む。さらに、本発明の反射防止膜は、典型的には、低屈折率層の下に、高屈折率層、ハードコート層、帯電防止層及び基材を含むことができる。

図1に、かかる反射防止膜10の模式図を示す。図1に示すように、基材12の上に、ハードコート層14、高屈折率層16及び低屈折率層18が積層されている。

このとき、基材12の上に、ハードコート層14を設けずに、直接、高屈折率層16を形成してもよい。

20

また、高屈折率層16と低屈折率層18の間、又は高屈折率層16とハードコート層14の間に、さらに、中屈折率層や帯電防止層（何れも図示せず。）を設けてもよい。

【0101】

(1) 低屈折率層

低屈折率層は、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜から構成される。硬化性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、低屈折率層の屈折率及び厚さについて説明する。

【0102】

(i) 屈折率

本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜の屈折率（Na-D線の屈折率、測定温度25）、即ち、低屈折率膜の屈折率を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。

30

従って、低屈折率膜の屈折率を1.45以下とするのがより好ましく、1.43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は1.50を超えた値であってもよい。

【0103】

また、低屈折率層を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、高屈折率層との間の屈折率差を0.05以上の値とするのが好ましい。この理由は、低屈折率層と、高屈折率層との間の屈折率差が0.05未満の値となると、これらの反射防止膜層での相乗効果が得られず、却って反射防止効果が低下する場合があるためである。

40

従って、低屈折率層と、高屈折率層との間の屈折率差を0.1~0.5の範囲内の値とするのがより好ましく、0.15~0.5の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0104】

(ii) 厚さ

また、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、50~300nm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

50

、下地としての高屈折率膜に対する密着力が低下する可能性があるためであり、一方、厚さが300nmを超えると、光干渉が生じて反射防止効果が低下する可能性があるためである。

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、60~200nmとするのがさらに好ましい。

尚、より高い反射防止性を得るために、低屈折率層を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計した厚さを50~300nmとすればよい。

【0105】

(2) 高屈折率層

高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いが、被膜形成成分として、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、アルキド系樹脂、シアネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、シロキサン樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせを含むことが好ましい。これらの樹脂であれば、高屈折率層として、強固な薄膜を形成することができ、結果として、反射防止膜の耐擦傷性を著しく向上させることができるためである。

しかしながら、通常、これらの樹脂単独での屈折率は1.45~1.62であり、高い反射防止性能を得るには十分でない場合がある。そのため、高屈折率の無機粒子、例えば金属酸化物粒子を配合することがより好ましい。また、硬化形態としては、熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化できる硬化性組成物を用いることができるが、より好適には生産性の良好な紫外線硬化性組成物が用いられる。

【0106】

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可能性があるためであり、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可能性があるためである。

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、その合計した厚さを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。

【0107】

(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。

【0108】

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、1~50 μ mとするのが好ましく、5~10 μ m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1 μ m未満となると、反射防止膜の基材に対する密着力を向上させることができない場合があるためであり、一方、厚さが50 μ mを超えると、均一に形成するのが困難となる場合があるためである。

【0109】

(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、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

10

20

30

40

50

た反射防止効果を得ることができる。

【実施例】

【0110】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記載に限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は、特に断らない限り、重量部及び重量%を意味する。

【0111】

(製造例1)

水酸基含有含フッ素重合体A1-1((A)成分)の合成

内容積2.0Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル400g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(FPVE)92.3g、エチルビニルエーテル(EVE)25g、ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)30.6g、過酸化ラウロイル1.00g、上記一般式(8)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサン(VPS1001(商品名)、和光純薬工業(株)製)6.0g及びノニオン性反応性乳化剤(NE-30(商品名)、旭電化工業(株)製)40gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

次いでヘキサフルオロプロピレン(HFP)52.1gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は 5.3×10^5 Paを示した。その後、70℃で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.7×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、固形分濃度26.4%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い220gの水酸基含有含フッ素重合体A1-1を得た。使用した単量体と溶剤を表1に示す。

尚、VPS1001は、数平均分子量が7~9万、ポリシロキサン部分の分子量が約10,000の、上記一般式(8)で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンである。NE-30は、上記一般式(9)において、nが9、mが1、uが30であるノニオン性反応性乳化剤である。

【0112】

【表1】

	単量体及び溶剤	水酸基含有フッ素重合体 A1-1
仕 込 み 量 (g)	ヘキサフルオロプロピレン	52.1
	パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)	92.3
	エチルビニルエーテル	25.0
	ヒドロキシエチルビニルエーテル	30.6
	過酸化ラウロイル	1.0
	NE-30	40.0
	VPS1001	6.0
	酢酸エチル	400.0

【0113】

得られた水酸基含有含フッ素重合体A1-1に付き、GPCによるポリスチレン換算数平均分子量及びアリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量をそれぞれ測定した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ の両NMR分析結果、元素分析結果及びフッ素含量から、水酸基含有含フッ素重合体を構成する各単量体成分の割合を決定した。結果を、単量体と構造単位との対応関係と共に表2に示す。

【0114】

【表 2】

	単量体	構造単位	水酸基含有含フッ素重合体A1-1
組成 (モル%)	ヘキサフルオロプロピレン	(a)	25.8
	パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)		25
	エチルビニルエーテル	(b)	24.4
	ヒドロキシエチルビニルエーテル	(c)	24.8
	NE-30 (モル部)	(f)	0.83
	ポリジメチルシロキサン骨格 (モル部)	(d)	2.48
	数平均分子量		34,000

10

【0115】

(製造例2)

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体A2-1((A)成分)の合成

電磁攪拌機、ガラス製冷却管及び温度計を備えた容量1リットルのセパラブルフラスコに、製造例1で得られた水酸基含有含フッ素重合体A1-1を50.0g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルメチルフェノール0.01g及びメチルイソブチルケトン(MIBK)370gを仕込み、20で水酸基含有含フッ素重合体がMIBKに溶解して、溶液が透明、均一になるまで攪拌を行った。

20

次いで、この系に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート14.7gを添加し、溶液が均一になるまで攪拌した後、ジブチルチンジラウレート0.1gを添加して反応を開始し、系の温度を55~65に保持し5時間攪拌を継続することにより、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体A2-1のMIBK溶液を得た。この溶液をアルミ皿に2g秤量後、150のホットプレート上で5分間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、15%であった。使用した化合物、溶剤及び固形分含量を表3に示す。

【0116】

【表3】

	単量体及び溶剤	エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体A2-1
仕込み量 (g)	水酸基含有含フッ素重合体A1-1	50.0
	2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート	14.7
	2,6-ジ-tert-ブチルメチルフェノール	0.01
	ジブチルチンジラウレート	0.1
	メチルイソブチルケトン	370.0
	固形分含量 (質量%)	15

30

【0117】

(製造例3)

特定有機化合物Hbを含有する組成物Hb-1の合成

乾燥空気中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン23.0部、ジブチル錫ジラウレート0.5部からなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート60.0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。)202.0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

40

50

和基を含む有機化合物 (Hb) 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 2550 カイザー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 2260 カイザーの吸収ピークが消失し、新たにウレタン結合及び S (C=O) NH-基に特徴的な 1660 カイザーのピーク及びアクリロキシ基に特徴的な 1720 カイザー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。以上により、前記式 (13) で示される化合物と前記式 (14) で示される化合物を含む混合物 (Hb-1) 285 部 (反応に関与しなかったペンタエリスリトールテトラアクリレート 80.8 部を含む) が得られた。 10

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 2550 カイザーの吸収ピーク及びイソシアネート基に特徴的な 2260 カイザーの吸収ピークが消失し、新たに、[-O-C(=O)-NH-] 基及び [-S-C(=O)-NH-] 基中のカルボニルに特徴的な 1660 カイザーのピーク及びアクリロイル基に特徴的な 1720 カイザーのピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロイル基と [-S-C(=O)-NH-] 基、[-O-C(=O)-NH-] 基を共に有する特定有機化合物が生成していることを示した。

【0118】

(製造例 4)

アクリル変性シリカ粒子 H-1 ((H) 成分) の調製 20

製造例 3 で合成した組成物 (Hb-1) 9.0 部、メチルエチルケトンシリカゾル (日産化学工業 (株) 製、商品名: MEK-ST-L (数平均粒子径 50 nm、シリカ濃度 30%)) 92.3 部 (固形分 27.4 部)、イオン交換水 0.1 部、オルト蟻酸メチルエステル 1.4 部を用いて粒子分散液 H-1 を得た。H-1 の固形分含量を求めたところ、35 重量%であった。

このシリカ系粒子の平均粒子径は、50 nm であった。ここで、平均粒子径は透過型電子顕微鏡により測定した。

【0119】

(製造例 5)

シリカ粒子含有ハードコート層用組成物の調製 30

紫外線を遮蔽した容器中において、製造例 4 で合成したアクリル変性シリカ粒子 H-1 を 86 部 (固形分として 30 部)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 65 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 5 部、MIBK 44 部を 50 で 2 時間攪拌することで均一な溶液のハードコート層用組成物を得た。この組成物をアルミ皿に 2 g 秤量後、120 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、50 重量%であった。

【0120】

(製造例 6)

硬化性組成物塗工用基材の作製

片面易接着ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム A4100 (東洋紡績 (株) 製、膜厚 188 μm) の易接着処理面に、製造例 5 で調製したシリカ含有ハードコート層用組成物を、ワイヤーパーコータ (#7) を用いて塗工し、オープン中、80 で 1 分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、空気下、高圧水銀ランプを用いて、0.9 J/cm² の光照射条件で紫外線を照射し、硬化性組成物塗工用基材を作製した。この基材上のハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器により測定したところ、3 μm であった。 40

【0121】

(実施例 1)

(1) 硬化性組成物の製造

表 4 に示すように、製造例 1 で合成した水酸基含有含フッ素重合体 A1-1 を 35.0 g、製造例 2 で合成したエチレン性不飽和基含有含フッ素重合体 A2-1 の MIBK 溶液 50

を 200.0 g (エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体として 30.0 g)、架橋性化合物のメトキシ化メチルメラミン「サイメル 300」(製品名、三井サイテック製) 13.5 g、多官能(メタ)アクリレート化合物としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート(SR399E、日本化薬製) 3.5 g、製造例 4 で製造したアクリル変性シリカ粒子の MEK 溶液 H-1 56.0 g (固形分として 14.0 g)、酸触媒としてキヤタリスト 4050 (芳香族スルホン酸アミン塩、日本サイテック製) 1.5 g、光重合開始剤として Esacure Kip 150 (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、日本シイベルヘグナー製) 2.5 g、MIBK 988 g、メトキシプロピルアセテート(PGMEA) 1200 g を、攪拌機をつけたガラス製セパラブルフラスコに仕込み、23 にて 1 時間攪拌し均一な硬化性組成物を得た。また、製造例 2 と同様にして、得られた硬化性組成物の固形含有量を求めたところ 4 % であった。尚、溶剤の 50 % を PGMEA とし、それ以外は、アクリル変性シリカ粒子分散液 H-1 からの持ち込みの MEK 以外は MIBK とした。

(2) 反射防止膜の作製

製造例 6 で作製した硬化性組成物塗工用基材上に、上記(1)で得られた硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ(#3)を用いて塗工し室温で 5 分間乾燥させた。その後、オープン中、140 で 2 分間加熱し、次に、空気雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射条件で紫外線を照射し、評価用試料を作製した。この硬化膜層の膜厚を反射率測定により概算したところ約 100 nm であった。

【0122】

(実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 3)

表 4 に示す組成とした以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物及び硬化膜を製造した。なお、実施例、比較例ともに、硬化膜の 589 nm における屈折率(n_D^{25})が 1.43 になるように組成物を調製した。

【0123】

(参考例)

製造例 6 で作製した硬化性組成物塗工用基材上に、実施例 2 で製造した硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ(#3)を用いて塗工し室温で 5 分間乾燥させた。空気雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射条件で紫外線を照射し、次いで、オープン中、140 で 2 分間加熱し、評価用試料を作製した。この硬化膜層の膜厚を反射率測定により概算したところ約 100 nm であった。

【0124】

(試験例 1)

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3 及び参考例で得られた硬化性組成物を用いて得られる硬化膜の物性を下記に示す測定法により測定又は評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【0125】

(a) 外観

各実施例及び比較例で得られた硬化膜を目視観察し、塗工ムラ、はじきの有無を確認し、以下の基準により評価した。

○ : 塗工ムラ、はじきが認められない。

× : 塗工ムラ又ははじきが認められる。

【0126】

(b) 屈折率

各硬化性組成物をスピンコーターによりシリコンウェハー上に、乾燥後の厚さが約 0.1 μm となるように塗布後、オープン中 140 で 2 分加熱した後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射条件で紫外線を照射して硬化させた。得られた硬化膜について、エリプソメーターを用いて 25 での波長 589 nm における屈折率(n_D^{25})を測定した。

【0127】

(c) 耐擦傷性テスト(スチールウール耐性テスト)

各実施例及び比較例で作製した反射防止膜を、スチールウール（ボンスター No. 0000、日本スチールウール（株）製）を学振型摩擦堅牢度試験機（AB-301、テスター産業（株）製）に取り付け、硬化膜の表面を荷重 400 g/cm^2 、摺動回数が30回の条件で繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を、以下の基準により目視で評価した。

：硬化膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。

：硬化膜にわずかな細かい傷が認められる。

：硬化膜全面に筋状の傷が認められる。

×：硬化膜の剥離が生じる。

【0128】

10

（d）耐薬品性テスト

各実施例及び比較例で得られた硬化膜（評価用試料）を、エタノールを染込ませたチーククロスを消しゴム試験機（本光製作所製）に取り付け、1.5 kg荷重、摺動回数50回の条件で繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を、以下の基準により目視で評価した。

：評価用試料表面が無傷。

：評価用試料表面に傷がついている。

×：塗膜の剥離が見られる。

【0129】

【表 4】

成分	固形分組成 (質量%)						比較例 1	比較例 2	比較例 3	参考例
(A) 水酸基含有含フッ素重合体A1-1	35.0	17.5	10.5	17.4	70	—	—	52.5	17.5	
(B) サイメル300(熱硬化剤)	13.5	6.8	4.1	6.9	27	—	—	20.3	6.8	
(H) シリカ粒子	—	—	—	11.8	—	—	—	—	—	
(C) Cat4050(酸触媒)	1.5	0.8	0.5	0.5	3	—	—	2.3	0.8	
(A) エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体A2-1	30.0	45.0	51.0	53.3	—	60	60	15.0	45.0	
(E) ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	3.5	5.3	6.0	5.9	—	7	7	1.8	5.3	
(H) アクリル変性シリカ粒子H-1	14.0	21.0	23.8	—	—	28	28	7.0	21.0	
(F) Kip150(光開始剤)	2.5	3.8	4.3	4.2	—	5	5	1.3	3.8	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(A)+(B)+(C)成分の割合 (質量%)	50	25	15	37	100	0	0	75	25	
硬化条件										
熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
屈折率	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
スチールウール耐性	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	○	○
耐薬品性	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	○	○

10

20

30

40

【0130】

表 4 中の成分は、次のものを表す。

水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 1 : 製造例 1 で製造

サイメル 300 : メトキシ化メチルメラミン、三井サイテック製

シリカ粒子 : シリカ粒子のメタノール分散液、日産化学(株)製、シリカ濃度 30 %

Cat 4050 : 芳香族スルホン酸アミン塩、日本サイテック製

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体 A 2 - 1 : 製造例 2 で製造

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート : SR399E、日本化薬製

アクリル変性シリカ粒子 H - 1 : 製造例 4 で製造

50

K i p 1 5 0 : 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、日本シイベルヘグナー製、E s a c u r e K i p 1 5 0

【 0 1 3 1 】

表 4 の結果から、実施例の硬化膜は塗工性、耐擦傷性及び耐薬品性に優れていることがわかる。また、参考例の結果から、硬化工程（熱硬化、放射線硬化）の順序を逆にした場合と比較しても、本発明における硬化膜の製造方法が優れていることがわかる。

【 0 1 3 2 】

（製造例 7）

水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 （（A）成分）の合成

内容積 2 . 0 L の電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル 1 2 0 0 g 、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（F P V E ） 1 8 0 . 8 g 、エチルビニルエーテル（E V E ） 8 1 . 6 g 、ヒドロキシエチルビニルエーテル（H E V E ） 9 9 . 7 g 、過酸化ラウロイル 3 . 0 g 、上記一般式（8）で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサン（V P S 1 0 0 1 （商品名）、和光純薬工業（株）製） 1 8 . 0 g 及びノニオン性反応性乳化剤（N E - 3 0 （商品名）、旭電化工業（株）製） 1 2 0 g を仕込み、ドライアイス - メタノールで - 5 0 まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。 10

次いでヘキサフルオロプロピレン（H F P ） 2 8 5 . 5 g を仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が 6 0 に達した時点での圧力は $5 . 6 \times 1 0 ^ 5$ P a を示した。その後、7 0 で 2 0 時間攪拌下に反応を継続し、圧力が $2 . 0 \times 1 0 ^ 5$ P a に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、固形分濃度 3 0 . 7 % のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、5 0 にて真空乾燥を行い 3 0 3 g の水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 を得た。使用した単量体と溶剤の仕込み重量を表 5 に示す。 20

得られた水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 に付き、G P C によるポリスチレン換算数平均分子量及びアリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量をそれぞれ測定した。また、 ^1H - N M R 、 ^{13}C - N M R の両 N M R 分析結果、元素分析結果及びフッ素含量から、水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 を構成する各単量体成分の重量比とモル比を決定した。結果を、単量体と構造単位との対応関係と共に表 6 に示す。但し、モル比は構造単位（a）～（c）の合計を 1 0 0 モル%とした。 30

【 0 1 3 3 】

尚、V P S 1 0 0 1 は、数平均分子量が 7 ~ 9 万、ポリシロキサン部分の分子量が約 1 0 , 0 0 0 の、上記一般式（8）で表されるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンである。N E - 3 0 は、上記一般式（9）において、n が 9 、m が 1 、u が 3 0 であるノニオン性反応性乳化剤である。

【 0 1 3 4 】

【表 5】

	単量体及び溶剤	水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2
仕 込 み 質 量 (g)	ヘキサフルオロプロピレン	285.5
	ハーフフルオロ(フルロビニルエーテル)	180.8
	エチルビニルエーテル	81.6
	ビトキシエチルビニルエーテル	99.7
	過酸化ラウロイル	3.0
	VPS1001	18.0
	NE-30	120.0
	酢酸エチル	1200.0

10

【 0 1 3 5 】

【表 6】

	単量体	構造単位	水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2
組 成 (モ ル %)	ヘキサフルオロプロピレン	(a)	34.9
	ハーフフルオロ(フルロビニルエーテル)	(a)	15.9
	エチルビニルエーテル	(b)	27.4
	ビトキシエチルビニルエーテル	(c)	21.8
	NE-30 (モル比)	(e)	1.0
	ポリジメチルシロキサン骨格(モル比)	(d)	0.1
	数平均分子量		34000

20

30

【 0 1 3 6 】

(製造例 8)

反応性シリカ粒子 H - 2 ((H) 成分) の調製

製造例 3 で得られた特定有機化合物を含有する組成物 (H b - 1) 9 . 0 部、メチルエチルケトン (M E K) シリカゾル (日産化学工業 (株) 製、商品名 : M E K - S T (数平均粒子径 0 . 0 2 2 μ m 、シリカ濃度 3 0 %)) 9 1 . 3 部 (固形分 2 7 . 4 部)、イソプロパノール 0 . 2 部及びイオン交換水 0 . 1 部の混合液を、8 0 ° C、3 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 1 . 4 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無色透明の粒子分散液 D - 1 を得た。D - 1 をアルミ皿に 2 g 秤量後、1 2 0 ° C 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、3 5 重量%であった。

40

このシリカ系粒子の平均粒子径は、2 0 n m であった。ここで、平均粒子径は透過型電子顕微鏡により測定した。

【 0 1 3 7 】

(製造例 9)

シリカ粒子含有ハードコート層用組成物の調製

50

紫外線を遮蔽した容器中において、製造例 8 で合成した反応性シリカ粒子 H - 2 を 1 0 0 部（固形分として 3 5 部）、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 6 5 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 - オンを 5 部、M I B K 4 9 部を 5 0 で 2 時間攪拌することで均一な溶液のハードコート層用組成物を得た。この組成物をアルミ皿に 2 g 秤量後、1 2 0 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、5 0 重量%であった。

【 0 1 3 8 】

(製造例 1 0)

硬化性組成物塗工用基材の作製

片面易接着ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム A 4 3 0 0（東洋紡績（株）製、膜厚 1 8 8 μm）の易接着処理面に、製造例 9 で調製したシリカ含有ハードコート層用組成物を、ワイヤーバーコータ（# 6）を用いて塗工し、オープン中、8 0 で 1 分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、空気下、高圧水銀ランプを用いて、0 . 9 J / c m²の光照射条件で紫外線を照射し、硬化性組成物塗工用基材を作製した。この基材上のハードコート層の膜厚を触針式表面形状測定器により測定したところ、3 μmであった。

【 0 1 3 9 】

(製造例 1 1)

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体 A 2 - 2（（A）成分）の合成

電磁攪拌機、ガラス製冷却管及び温度計を備えた容量 1 リットルのセパラブルフラスコに、製造例 7 で得られた水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 を 5 0 . 0 g、重合禁止剤として 2 , 6 - ジ - t - ブチルメチルフェノール 0 . 0 1 g 及びメチルイソブチルケトン（M I B K）3 7 0 g を仕込み、2 0 で水酸基含有含フッ素重合体が M I B K に溶解して、溶液が透明、均一になるまで攪拌を行った。

次いで、この系に、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 1 4 . 7 g を添加し、溶液が均一になるまで攪拌した後、ジブチルチンジラウレート 0 . 1 g を添加して反応を開始し、系の温度を 5 5 ~ 6 5 に保持し 5 時間攪拌を継続することにより、エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体 A 2 - 2 の M I B K 溶液を得た。この溶液をアルミ皿に 2 g 秤量後、1 5 0 のホットプレート上で 5 分間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、1 5 % であった。使用した化合物、溶剤及び固形分含量を表 7 に示す。

【 0 1 4 0 】

【 表 7 】

	単量体及び溶剤	エチレン性不飽和含有含フッ素重合体 A 2 - 2
仕 込 み 質 量 (g)	水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2	50.0
	2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート	14.7
	2,6-ジ-tert-ブチルメチルフェノール	0.01
	ジブチルチンジラウレート	0.1
	メチルイソブチルケトン	370.0
固形分含量(質量%)		15

【 0 1 4 1 】

(実施例 5)

(1) 硬化性組成物の製造

表 8 - 1 に示すように、製造例 7 で合成した水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 を 1 4 . 0 g、架橋性化合物のヘキサメトキシメチルメラミン（製品名：サイメル 3 0 0、三井

サイテック製) 3.50 g、多官能(メタ)アクリレート化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(商品名: N K エステル A - T M M - 3 L M - N、新中村化学(株)製) 2.80 g、メチルエチルケトンシリカゾル(商品名: M E K - S T - L、日産化学工業(株)製、シリカ濃度 30%) 9.80 g(シリカ粒子として 2.94 g)、シリカ粒子のメタノール分散液(商品名: メタノールシリカゾル、日産化学(株)製、シリカ濃度 30%) 3.27 g(シリカ粒子として 0.98 g)、光重合開始剤として 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(商品名: I r g a c u r e 9 0 7、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) 0.14 g、添加剤として水酸基片末端ポリジメチルシロキサン(商品名: サイラプレーン F M 0 4 2 5、チッソ(株)製) 0.64 g、M I B K 2 7 5.86 g、tert-ブタノール 190.00 g、攪拌機をつけたガラス製セパラブルフラスコに仕込み、23 にて 2 時間攪拌した。その後、酸触媒としてキタリスト 4 0 4 0 (C a t 4 0 4 0 ; 芳香族スルホン酸のイソプロパノール溶液、日本サイテック製、有効成分濃度 40%) 2.8 g を加え、同一温度にて 30 分攪拌し、均一な硬化性組成物を得た。この溶液をアルミ皿に 2 g 秤量後、150 のホットプレート上で 5 分間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、5%であった。尚、溶剤の 40% を tert-ブタノールとし、それ以外は、各シリカ粒子分散液からの持ち込みの M E K、メタノール以外は M I B K とした。

【0142】

(2) 反射防止積層体の作製

製造例 10 で作製した硬化性組成物塗工用基材上に、上記(1) で得られた硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ(#3) を用いて塗工し室温(23) で 5 分間乾燥させた。その後、オープン中、140 で 2 分間加熱し、次に、空気雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射条件で紫外線を照射し、評価用試料を作製した。この硬化膜層の膜厚を反射率測定により概算したところ約 100 nm であった。

【0143】

(実施例 6 ~ 20、比較例 4)

表 8 - 1 及び 8 - 2 に示す組成とした以外は実施例 5 と同様にして硬化性組成物及び硬化膜を製造した。但し実施例 15、17 及び 19 については、製造例 10 で作製した硬化性組成物塗工用基材上に、硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ(#3) を用いて塗工し室温(23) で 5 分間乾燥させた。その後、空気雰囲気下、高圧水銀ランプを用いて、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射条件で紫外線を照射し、次に、オープン中、140 で 2 分間加熱し、評価用試料を作製した。

【0144】

(試験例 2)

実施例 5 ~ 20 及び比較例 4 で得られた硬化性組成物を用いて得られる硬化膜の物性を下記に示す測定法により測定又は評価した。得られた結果を表 8 - 1 及び 8 - 2 に示す。

【0145】

(a) 外観

各実施例及び比較例で得られた硬化膜を目視観察し、塗工ムラ、はじきの有無を確認し、以下の基準により評価した。

○ : 塗工ムラ、はじきが認められない。

× : 塗工ムラ又ははじきが認められる。

【0146】

(b) 反射率

各実施例及び比較例で得られた反射防止膜の裏面を黒色スプレーで塗装し、分光反射率測定装置(MCPD-3000、大塚電子(株)製)により、波長 340 ~ 700 nm の範囲で反射率を反射防止膜塗布面側から測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準(100%)として、各波長における反射防止用積層体(反射防止膜)の反射率を測定し、以下の基準で評価した。

10

20

30

40

50

- : 反射率が 2.2% 以下である。
- : 反射率が 2.2% を超え 2.4% 以下である。
- : 反射率が 2.4% を超え 2.6% 以下である。

x : 反射率が 2.6% を超えている。

【0147】

(c) 耐擦傷性テスト (スチールウール耐性テスト)

各実施例及び比較例で作製した反射防止膜を、スチールウール (ボンスター No. 0000、日本スチールウール (株) 製) を学振型摩擦堅牢度試験機 (AB-301、テスト産業 (株) 製) に取りつけ、硬化膜の表面を荷重 400 g/cm^2 、摺動回数が 30 回の条件で繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を、以下の基準により目視で評価した。 10

- : 硬化膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。
- : 硬化膜にわずかな細かい傷が認められる。
- : 硬化膜全面に筋状の傷が認められる。

x : 硬化膜の剥離が生じる。

【0148】

(d) 耐擦傷性テスト (消しゴム耐性テスト)

各実施例及び比較例で作製した反射防止膜を、消しゴム (商品名: 1000S、(株) サクラクレパス製) を消しゴム試験機 ((株) 本光製作所製) に取りつけ、硬化膜の表面を荷重 1 kg/cm^2 、摺動回数が 30 回の条件で繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を、以下の基準により目視で評価した。 20

- : 硬化膜の剥離や傷の発生がほとんど認められない。
- : 硬化膜にわずかな細かい傷が認められる。
- : 硬化膜全面に筋状の傷が認められる。

x : 硬化膜の剥離が生じる。

【0149】

(e) 耐薬品性テスト

各実施例及び比較例で得られた硬化膜 (評価用試料) 上に、室温 23°C 、湿度 $50\% \text{ RH}$ の環境下で、 0.75 N 水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。30 分経過後、エセルコース製不織布 (商品名: ベンコット S-2、旭化成工業 (株)) を用いて水酸化ナトリウム水溶液を吸い取った。試験後の塗膜を、以下の基準により目視で評価した。 30

- : 塗膜外観に変化が見られない。
- : 塗膜外観に滴下痕が見られる。

x : 滴下点に塗膜の剥離が見られる。

【0150】

【 表 8 - 1 】

成分	組成 (質量%)	比較例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(A)	水酸基含有含フッ素重合体A1-2	60.7	53.6	56.9	48.0	53.6	50.8	50.8	53.6	53.6
(B)	サイメ300	15.2	13.4	14.2	12.0	13.4	12.7	12.7	13.4	13.4
(H)	シリカ粒子 (MEK-ST-L)	12.8	11.3	12.0	10.1	11.3	10.6	10.6	11.3	15.0
	シリカ粒子 (タノールシリカ [®] ル)	4.2	3.7	4.0	3.3	3.7	3.6	3.6	3.7	—
(J)	添加剤 サイア [®] レンFM0425	2.8	2.5	2.6	2.2	2.5	2.3	2.3	2.5	2.5
	添加剤 サイア [®] レンFM0725	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(C)	Cat4040 (酸触媒)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
(A)	イレン性不飽和基含有フッ重合体A2-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	γ-ブタジオリート-トリアクリレート	—	6.4	3.4	11.5	—	6.1	—	3.2	5.8
	γ-ブタジオリート-トリブタクリレート	—	4.3	2.3	7.7	—	4.3	0.3	2.1	3.8
(E)	ジγ-ブタジオリート-ヘキサアクリレート	—	—	—	—	10.7	—	10.1	—	—
	2-エチルヘキサアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	5.4	—
	N-ヒニル-2-ピロリドン	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1
(H)	7クル変性シリカ粒子H-2	—	—	—	—	—	4.8	4.8	—	—
(F)	光開始剤Irgacure907	—	0.5	0.3	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	固形分合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	硬化条件	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV	熱→UV
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化		△	△	△	○	△	○	○	○	○
膜		×	○	○	○	○	○	○	○	○
特性		△	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
耐薬品性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 5 1 】

【 表 8 - 2 】

成分	組成(質量%)	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
(A)	水酸基含有含フッ素重合体A1-2	44.6	30.6	30.6	26.8	26.8	31.1	31.1	—
(B)	サイメル300	27.1	35.0	35.0	30.6	30.6	35.5	35.5	35.0
(H)	シリカ粒子(MEK-ST-L)	9.4	20.1	20.1	29.6	29.6	20.4	20.4	20.1
(J)	シリカ粒子(メタノールシカゾル)	3.1	2.1	2.1	1.9	1.9	2.2	2.2	2.1
	添加剤 サイア7°レーンFM0425	2.1	1.4	1.4	—	—	—	—	1.4
	添加剤 サイア7°レーンFM0725	—	—	—	1.2	1.2	—	—	—
(C)	Cat4040(酸触媒)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
(A)	エポキシ不飽和基含有7ツリ重合体A2-2	—	—	—	—	—	—	—	30.6
	パソタリストールトリアクリレート	5.3	3.7	3.7	3.2	3.2	3.7	3.7	3.7
	パソタリストールテトラアクリレート	3.6	2.4	2.4	2.1	2.1	2.5	2.5	2.4
(E)	ジパソタリストールヘキサアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—
	2-エチルヘキサアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—
	N-ヒコル-2-ヒポリトソン	—	—	—	—	—	—	—	—
(H)	7クル変性シリカ粒子H-2	—	—	—	—	—	—	—	—
(F)	光開始剤Irgacure907	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	固形分合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	硬化条件	熱→UV	熱→UV	UV→熱	熱→UV	熱→UV, UV→熱	熱→UV	UV→熱	熱→UV
硬化膜特性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○
	反射率(%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	スチール耐性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	消しゴム耐性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 1 5 2 】

表 8 - 1 及び 8 - 2 中の化合物は、下記のものを使用した。

水酸基含有含フッ素重合体 A 1 - 2 : 製造例 7

サイメル 3 0 0 : ヘキサメトキシメチルメラミン、三井サイテック(株)製

シリカ粒子(MEK-ST-L) : メチルエチルケトンシリカゾル、日産化学工業(株) 50

) 製、シリカ濃度 30%

シリカ粒子(メタノールシリカゾル) : シリカ粒子のメタノール分散液、日産化学(株) 製、シリカ濃度 30%

サイラプレーン FM0425 : 水酸基片末端ポリジメチルシロキサン、チッソ(株)製

サイラプレーン FM0725 : メタクリロキシ基片末端ポリジメチルシロキサン、チッソ(株)製

Cat 4040 (酸触媒) : 芳香族スルホン酸のイソプロパノール溶液、日本サイテック製、有効成分濃度 40%

エチレン性不飽和基含有含フッ素重合体 A2-2 : 製造例 11

ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレート : NK エステル A-TMM-3LM-N、新中村化学(株)製、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

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート : 商品名 KAYARAD DPHA、日本化薬(株)製

2-エチルヘキシルアクリレート : 商品名 アクリル酸 2-エチルヘキシル、(株)日本触媒製

N-ビニル-2-ピロリドン : 商品名 V-PYROL、アイエスピー・ジャパン(株)製

アクリル変性シリカ粒子 H-2 : 製造例 8

Irgacure 907 : 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、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製

【0153】

表 8-1 及び 8-2 の結果から、実施例の硬化膜は塗工性、耐擦傷性、耐薬品性及び屈折率に優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明の硬化性組成物は、塗工性、耐薬品性、屈折率及び特に耐擦傷性に優れ、特に反射防止膜積層体の低屈折率層形成材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0155】

【図 1】本発明の一実施形態による反射防止膜の断面図である。

【符号の説明】

【0156】

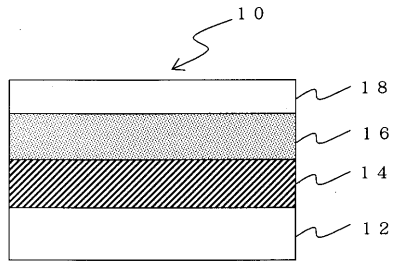
- 10 反射防止膜
- 12 基材
- 14 ハードコート層
- 16 高屈折率層
- 18 低屈折率層

10

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 D 183/10	(2006.01)	C 0 9 D	183/10	
C 0 9 D 175/14	(2006.01)	C 0 9 D	175/14	
C 0 9 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 D	5/00	Z
G 0 3 F 7/11	(2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 3
G 0 3 F 7/038	(2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 1
G 0 3 F 7/035	(2006.01)	G 0 3 F	7/035	
G 0 3 F 7/075	(2006.01)	G 0 3 F	7/075	5 2 1
G 0 3 F 7/004	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1
G 0 3 F 7/027	(2006.01)	G 0 3 F	7/075	5 0 1
G 0 3 F 7/031	(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 3
G 0 3 F 7/033	(2006.01)	G 0 3 F	7/031	
		G 0 3 F	7/033	

(31)優先権主張番号 特願2005-353203(P2005-353203)

(32)優先日 平成17年12月7日(2005.12.7)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA11 AA13 AB14 AB20 AC01 AD01 BC13 BC66
 BC78 BC83 DA34 FA17
 4J038 CD091 DG101 DL041 DL121 FA071 FA231 GA01 GA03 HA446 JA32
 KA03 KA06 NA19 PA17
 4J127 AA03 AA04 BA121 BB021 BB041 BB042 BB081 BB082 BB101 BB221
 BB222 BC021 BC031 BC062 BC132 BC151 BD021 BD291 BD331 BD421
 BD491 BE00X BE001 BE07X BE071 BE21X BE21Y BE211 BE34Y BE341
 BE51Y BE511 BF02Z BF021 BF62Y BF621 BF76Y BF761 BF78Y BF781
 BG04Y BG042 BG07X BG071 BG08X BG081 BG12X BG121 BG27Y BG271
 BG272 BG38Y BG381 CB342 CB371 CC092 CC112 DA12 DA23 DA44
 EA15 FA08