



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108780163 A

(43)申请公布日 2018. 11. 09

(21)申请号 201780018216.2

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2017.02.24

代理人 周欣

(30)优先权数据

2016-055449 2016.03.18 JP

2016-102776 2016.05.23 JP

(51)Int.Cl.

G02B 1/118(2006.01)

B32B 27/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/007252 2017.02.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/159301 JA 2017.09.21

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 胁阪大树 伊吹俊太郎 福岛悠太

朝日美帆 山崎高康

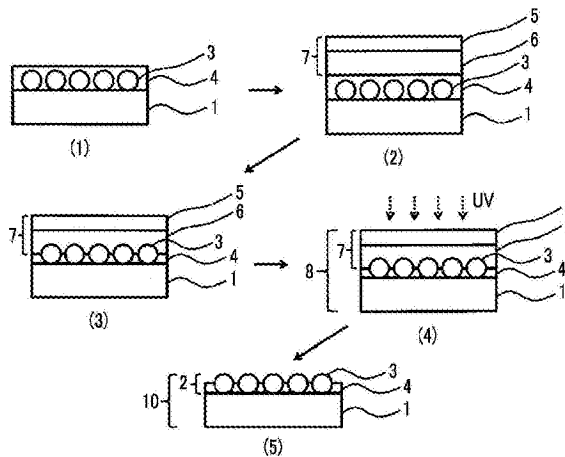
权利要求书2页 说明书55页 附图1页

(54)发明名称

层叠体、层叠体的制造方法及防反射膜的制造方法

(57)摘要

根据本发明,提供一种层叠体、层叠体的制造方法及防反射膜的制造方法,本发明的层叠体具有基材、包含树脂的层(ca)及包含平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)和凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b),层(ca)比层(b)更靠近基材的一侧存在,粒子(a2)埋入将层(ca)和层(b)组合而成的层中,并且从与层(ca)的基材侧的界面相反的一侧的界面突出,从层(ca)的表面的表面自由能(ca)减去层(b)的表面的表面自由能(b)而得的值为-15mN/m以上且10mN/m以下。



1. 一种层叠体,其具有基材、包含树脂的层 (ca)、及包含平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子 (a2) 和凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层 (b),其中,

所述层 (ca) 存在于比所述层 (b) 靠近所述基材的一侧,

所述粒子 (a2) 被埋入将所述层 (ca) 和所述层 (b) 组合而成的层中,并且从所述层 (ca) 的与所述基材侧的界面相反的一侧的界面突出,

从所述层 (ca) 的表面的表面自由能 (ca) 减去所述层 (b) 的表面的表面自由能 (b) 而得的值为-15mN/m以上且10mN/m以下。

2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述层 (ca) 的表面的表面自由能 (ca) 为40mN/m以下,所述层 (b) 的表面的表面自由能 (b) 为40mN/m以下。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠体,其中,

所述层 (ca) 的表面的水接触角为50°以上。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的层叠体,其中,

在所述层 (b) 的与所述层 (ca) 侧的界面相反的一侧的界面侧,还具有支撑体。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的层叠体,其中,

所述层 (ca) 的与所述基材侧的界面相反的一侧的界面的高度为所述粒子 (a2) 的平均一次粒径的一半以下。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的层叠体,其中,

在与所述基材的表面正交的方向上不存在多个所述粒子 (a2)。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的层叠体,其中,

所述粒子 (a2) 为金属氧化物粒子。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的层叠体,其中,

所述粒子 (a2) 为经表面修饰而得的粒子。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的层叠体,其中,

在所述层 (b) 与所述层 (ca) 之间存在润滑剂,所述润滑剂在1个分子中具有3个以上的交联基、交联基当量为450以下,且具有包含氟原子及硅氧烷键中的至少一种的部位。

10. 一种层叠体的制造方法,其依次具有:

工序(1),将固化性化合物 (a1) 和平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子 (a2) 以所述粒子 (a2) 被埋入包含所述固化性化合物 (a1) 的层 (a) 中的厚度设置在基材上;

工序(2),使具有支撑体及在所述支撑体上包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层 (b) 的粘结膜的所述层 (b) 与所述层 (a) 贴合;

工序(3),以所述粒子 (a2) 被埋入到将所述层 (a) 和所述层 (b) 组合而成的层中、并且从所述层 (a) 的与所述基材侧的界面相反的一侧的界面突出的方式,将所述层 (a) 与所述层 (b) 之间的界面的位置降低到所述基材侧;及

工序(4),在所述粒子 (a2) 被埋入将所述层 (a) 和所述层 (b) 组合而成的层中的状态下固化所述层 (a),

从所述层 (a) 的固化后的表面的表面自由能 (ca) 减去所述层 (b) 的表面的表面自由能 (b) 而得的值为-15mN/m以上且10mN/m以下。

11. 根据权利要求10所述的层叠体的制造方法,其中,

- 所述层 (a) 的固化后的表面的表面自由能 (ca) 为40mN/m以下。
12. 根据权利要求10或11所述的层叠体的制造方法,其中,所述层 (b) 的表面的表面自由能 (b) 为40mN/m以下。
13. 根据权利要求10至12中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述粘结膜在波长250nm~300nm下的最大透射率为20%以上。
14. 根据权利要求10至13中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述粘合剂包含含有聚合物和交联剂的粘合剂组合物的固化物,所述粘合剂组合合物中,相对于所述聚合物100质量份,包含超过3.5质量份且小于15质量份的所述交联剂。
15. 根据权利要求14所述的层叠体的制造方法,其中,所述粘合剂中的溶胶成分的重均分子量为10000以下。
16. 权利要求10至13中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述粘合剂在30℃、1Hz下的储能弹性模量为 1.3×10^5 Pa以下,所述粘合剂中的溶胶成分的重均分子量为10000以下。
17. 根据权利要求10至16中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,作为所述固化性化合物 (a1),包含在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物。
18. 根据权利要求10至17中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,通过加热所述层叠体而使所述固化性化合物 (a1) 中的一部分渗透到所述基材中,由此来进行所述工序(3)。
19. 根据权利要求18所述的层叠体的制造方法,其中,所述加热时的温度为60~180℃。
20. 根据权利要求10至17中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,通过使所述固化性化合物 (a1) 中的一部分渗透到所述层 (b) 中从而来进行所述工序(3)。
21. 根据权利要求20所述的层叠体的制造方法,其中,使所述固化性化合物 (a1) 中的一部分渗透到所述层 (b) 中的温度小于60℃。
22. 一种防反射膜的制造方法,其具有剥离通过权利要求10~21中任一项所述的层叠体的制造方法而得到的层叠体的所述粘结膜的工序(5)。

层叠体、层叠体的制造方法及防反射膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体、层叠体的制造方法及防反射膜的制造方法。

背景技术

[0002] 如使用了阴极射线管 (CRT) 的显示装置、等离子体显示面板 (PDP)、电致发光显示器 (ELD)、真空荧光显示器 (VFD)、场发射显示器 (FED) 及液晶显示器 (LCD) 等图像显示装置中,有时为了防止显示面上的由外光的反射引起的对比度下降及图像的反射眩光而设置防反射膜。并且,对于除了图像显示装置以外的展览室的玻璃表面等,有时也会通过防反射膜赋予防反射功能。

[0003] 作为防反射膜,已知有在基材表面具有周期为可见光的波长以下的微细的凹凸形状的防反射膜即所谓具有蛾眼 (moth eye) 结构的防反射膜。通过蛾眼结构,模拟制作从空气朝向基材内部的块状材料而折射率连续发生变化的折射率倾斜层,从而能够防止光的反射。

[0004] 作为具有蛾眼结构的防反射膜,专利文献1中,记载有将含有透明树脂单体和微粒的涂布液涂布于透明基材上,并进行固化而形成分散有微粒的透明树脂,之后通过对透明树脂进行蚀刻而制造的具有蛾眼结构的防反射膜。

[0005] 并且,专利文献2中记载了通过将保护膜贴附在具有使用模具制作的蛾眼结构的防反射膜而从污垢及划痕保护蛾眼结构。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-139796号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2014-221554号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 然而,在专利文献1及专利文献2的技术中,需要对透明树脂进行蚀刻或制造模具,因此有时防反射膜的制造工序会变得复杂。

[0012] 本发明的课题在于,提供一种能够用于简便地制造具有良好的防反射性能且雾度低、白浊感少的防反射膜的层叠体、上述层叠体的制造方法及使用上述层叠体的制造方法的防反射膜的制造方法。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 本发明人等为了解决上述课题,对如下方式进行了研究:通过将含有粒子及固化性化合物的组合物涂布于基材上而形成蛾眼结构。然而,若从涂布到固化期间粒子曝光于空气界面,则发生容易凝聚且产生白浊的情况。因此,本发明人等进一步进行了研究,得出如下见解:层叠包含粘合剂的层,并使在涂布到固化期间粒子不暴露于空气界面,在固化后剥离包含粘合剂的层,从而能够制作由粒子形成的良好的凹凸形状。

- [0015] 即,发现了通过下述方法能够解决上述课题。
- [0016] [1]
- [0017] 一种层叠体,其具有基材、包含树脂的层(ca)、及包含平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)和凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b),其中,
- [0018] 上述层(ca)存在于比上述层(b)靠近上述基材的一侧,
- [0019] 上述粒子(a2)被埋入将上述层(ca)和上述层(b)组合而成的层中,并且从上述层(ca)的与上述基材侧的界面相反的一侧的界面突出,
- [0020] 从上述层(ca)的表面的表面自由能(ca)减去上述层(b)的表面的表面自由能(b)而得的值为-15mN/m以上且10mN/m以下。
- [0021] [2]
- [0022] 根据[1]所述的层叠体,其中,
- [0023] 上述层(ca)的表面的表面自由能(ca)为40mN/m以下,上述层(b)的表面的表面自由能(b)为40mN/m以下。
- [0024] [3]
- [0025] 根据[1]或[2]所述的层叠体,其中,
- [0026] 上述层(ca)的表面的水接触角为50°以上。
- [0027] [4]
- [0028] 根据[1]至[3]中任一项所述的层叠体,其中,
- [0029] 在上述层(b)的与上述层(ca)侧的界面相反的一侧的界面侧还具有支撑体。
- [0030] [5]
- [0031] 根据[1]至[4]中任一项所述的层叠体,其中,上述层(ca)的与上述基材侧的界面相反的一侧的界面的高度为上述粒子(a2)的平均一次粒径的一半以下。
- [0032] [6]
- [0033] 根据[1]至[5]中任一项所述的层叠体,其中,
- [0034] 在与上述基材的表面正交的方向上不存在多个上述粒子(a2)。
- [0035] [7]
- [0036] 根据[1]至[6]中任一项所述的层叠体,其中,
- [0037] 上述粒子(a2)为金属氧化物粒子。
- [0038] [8]
- [0039] 根据[1]至[7]中任一项所述的层叠体,其中,
- [0040] 上述粒子(a2)为经表面修饰而得的粒子。
- [0041] [9]
- [0042] 根据[1]至[8]中任一项所述的层叠体,其中,
- [0043] 在上述层(b)与上述层(ca)之间存在润滑剂,所述润滑剂在1个分子中具有3个以上的交联基,交联基当量为450以下,且具有包含氟原子及硅氧烷键中的至少一种的部位。
- [0044] [10]
- [0045] 一种层叠体的制造方法,其依次具有:
- [0046] 工序(1),将固化性化合物(a1)和平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)以上述粒子(a2)被埋入包含上述固化性化合物(a1)的层(a)中的厚度设置在基材上;

[0047] 工序(2),使具有支撑体及在上述支撑体上包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b)的粘结膜的上述层(b)与上述层(a)贴合;

[0048] 工序(3),以上述粒子(a2)被埋入到将上述层(a)和上述层(b)组合而成的层中、并且从上述层(a)的与上述基材侧的界面相反的一侧的界面突出的方式,将上述层(a)与上述层(b)之间的界面的位置降低到上述基材侧;及

[0049] 工序(4),在上述粒子(a2)埋入将上述层(a)和上述层(b)而成的层中的状态下固化上述层(a),

[0050] 从上述层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)减去上述层(b)的表面的表面自由能(b)而得值为-15mN/m以上且10mN/m以下。

[0051] [11]

[0052] 根据[10]所述的层叠体的制造方法,其中,

[0053] 上述层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)为40mN/m以下。

[0054] [12]

[0055] 根据[10]或[11]所述的层叠体的制造方法,其中,

[0056] 上述层(b)的表面的表面自由能(b)为40mN/m以下。

[0057] [13]

[0058] 根据[10]至[12]中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,

[0059] 上述粘结膜的波长250nm~300nm下的最大透射率为20%以上。

[0060] [14]

[0061] 根据[10]至[13]中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,

[0062] 上述粘合剂包含含有聚合物和交联剂的粘合剂组合物的固化物,上述粘合剂组合物相对于上述聚合物100质量份包含超过3.5质量份且小于15质量份的上述交联剂。

[0063] [15]

[0064] 根据[14]所述的层叠体的制造方法,其中,

[0065] 上述粘合剂中的溶胶成分的重均分子量为10000以下。

[0066] [16]

[0067] 根据[10]至[13]中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,

[0068] 上述粘合剂在30℃、1Hz下的储能弹性模量为 1.3×10^5 Pa以下,上述粘合剂中的溶胶成分的重均分子量为10000以下。

[0069] [17]

[0070] 根据[10]至[16]中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,

[0071] 作为上述固化性化合物(a1),包含在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0072] [18]

[0073] 根据[10]至[17]中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,

[0074] 通过加热上述层叠体而使一部分上述固化性化合物(a1)渗透到上述基材中来进行上述工序(3)。

[0075] [19]

[0076] 根据[18]所述的层叠体的制造方法,其中,

- [0077] 上述加热时的温度为60~180℃。
- [0078] [20]
- [0079] 根据[10]至[17]中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,
- [0080] 通过使一部分上述固化性化合物(a1)渗透到上述层(b)中来进行上述工序(3)。
- [0081] [21]
- [0082] 根据[20]所述的层叠体的制造方法,其中,
- [0083] 使一部分上述固化性化合物(a1)渗透到上述层(b)中的温度小于60℃。
- [0084] [22]
- [0085] 一种防反射膜的制造方法,其具有剥离通过[10]~[21]中任一项所述的层叠体的制造方法而得到的层叠体的上述粘结膜的工序(5)。
- [0086] 发明效果
- [0087] 根据本发明,能够提供一种能够用于简便地制造具有良好的防反射性能且雾度低、白浊感少的防反射膜的层叠体、上述层叠体的制造方法及使用上述层叠体的制造方法的防反射膜的制造方法。

附图说明

- [0088] 图1是用于说明本发明的层叠体的制造方法及防反射膜的制造方法的一例的示意图。
- [0089] 图2是表示通过本发明的制造方法制造的防反射膜的一例的剖面示意图。

具体实施方式

- [0090] [层叠体的制造方法]
- [0091] 本发明的层叠体的制造方法依次具有:
- [0092] 工序(1),将固化性化合物(a1)和平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)以上述粒子(a2)埋入包含上述固化性化合物(a1)的层(a)中的厚度设置在基材上;
- [0093] 工序(2),使具有支撑体及在上述支撑体上包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b)的粘结膜的上述层(b)与上述层(a)贴合;
- [0094] 工序(3),上述粒子(a2)埋入到将上述层(a)和上述层(b)组合而成的层中,并且以从上述层(a)的与上述基材侧的界面相反的一侧的界面突出的方式将上述层(a)与上述层(b)之间的界面的位置降低到上述基材侧;及
- [0095] 工序(4),在上述粒子(a2)埋入将上述层(a)和上述层(b)而成的层中的状态下固化上述层(a),
- [0096] 从上述层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)减去上述层(b)的表面的表面自由能(b)而得值为-15mN/m以上且10mN/m以下。
- [0097] 本发明的防反射膜的制造方法具有剥离通过前述本发明的层叠体的制造方法而得到的层叠体的上述粘结膜的工序(5)。
- [0098] 在图1中示出本发明的层叠体的制造方法及防反射膜的制造方法的优选实施方式的一例。
- [0099] 图1中的(1)示意地表示,在工序(1)中,以平均一次粒径为100nm以上且380nm以下

的粒子(a2)(图1中的符号3)埋入到包含固化性化合物(a1)的层(a)(图1中的符号4)中的厚度设置于基材1上的状态。

[0100] 图1中的(2)示意地表示,在工序(2)中,在支撑体5及上述支撑体5上使具有包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b)(图1中的符号6)的粘结膜7的层(b)与层(a)(图1中的符号4)贴附的状态。

[0101] 图1中的(3)示意地表示,在工序(3)中,粒子(a2)埋入到将层(a)及层(b)组合而成的层中,并且以从层(a)的与基材侧的界面相反的一侧的界面突出的方式,使层(a)与层(b)之间的界面的位置降低到基材侧的状态。另外,如后所述,作为将层(a)与层(b)之间的界面的位置降低到基材侧的方法,可列举使一部分固化性化合物(a1)渗透(基材具有功能层时可以渗透到功能层中)到基材中的方法,或使一部分固化性化合物(a1)渗透到包含粘合剂的层(b)中的方法。

[0102] 图1中的(4)示意地表示,在工序(4)中,在粒子(a2)埋入到将层(a)和层(b)组合而成的层中的状态下对层(a)进行固化。

[0103] 另外,工序(4)结束之后得到的层叠体8为本发明的层叠体。层叠体8中的层(a)(符号4)相当于包含作为固化性化合物(a1)的固化物的树脂的层(ca)。

[0104] 图1中的(5)表示在剥离所得到的层叠体8的粘结膜7的工序(5)中剥离粘结膜7之后的状态(防反射膜10)。

[0105] [工序(1)]

[0106] 工序(1)为将固化性化合物(a1)和平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)以粒子(a2)被埋入到包含固化性化合物(a1)的层(a)中的厚度设置于基材上的工序。

[0107] 在本发明中,“粒子(a2)被埋入到层(a)中的厚度”是指粒子(a2)的平均一次粒径的0.8倍以上的厚度。

[0108] 在工序(1)中,将层(a)设置于基材上的方法并无特别限定,优选通过涂布将层(a)设置于基材上。此时,层(a)为涂布包含固化性化合物(a1)及平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)的组合物(A)而成的层。作为涂布方法并无特别限定,能够使用公知的方法。例如,可列举浸涂法、气刀刮涂法、帘涂法、辊涂法、线棒涂布法、凹版涂布法、模涂法等。

[0109] 工序(1)中,优选在与基材表面正交的方向上不存在多个粒子(a2)。其中,在与基材表面正交的方向上不存在多个粒子(a2)是表示,利用扫描型电子显微镜(SEM)对基材面内的 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 进行了3个视野观察时,在与表面正交的方向上不重叠存在的状态的粒子(a2)的个数的比例为80%以上,优选为95%以上。

[0110] (基材)

[0111] 基材只要是作为防反射膜的基材而通常使用的具有透光性的基材,则并无特别限制,但优选塑料基材或塑料基材。

[0112] 作为塑料基材,能够使用各种基材,例如,可列举含有纤维素酰化物(三醋酸纤维素、二乙酰纤维素、醋酸丁酸纤维素)等纤维素类树脂;聚对苯二甲酸乙二酯等聚酯树脂;(甲基)丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、聚碳酸酯、聚苯乙烯(polystyrene)、烯炔类树脂等的基材,优选含有纤维素酰化物、聚对苯二甲酸乙二酯或(甲基)丙烯酸类树脂的基材,更优选含有纤维素酰化物的基材,尤其优选为纤维素酰化物膜。作为纤维素酰化物,能够优选使用

日本特开2012-093723号公报中记载的基材等。

[0113] 塑料基材的厚度通常为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 左右,但从处理性良好,透光性较高,且得到充分的强度等观点考虑,优选 $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$,更优选 $25\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。作为塑料基材的透光性,优选可见光的透射率为90%以上。

[0114] 另外,本发明中,在工序(1)之前,可以在基材上设置功能层。当在基材上具有功能层时,为了方便起见,有时将其功能层和基材的层叠体称为“基材”。在基材上设置了功能层的情况下,工序(1)中在功能层上设置层(a),并进行以后的工序。作为功能层优选硬涂层。

[0115] (层(a))

[0116] 层(a)包含固化性化合物(a1)及平均一次粒径为 100nm 以上且 380nm 以下的粒子(a2)。

[0117] 层(a)是在通过本发明的制造方法而制造的防反射膜(也称为“制成的防反射膜”)中用于形成防反射层的层。

[0118] 层(a)中所含的固化性化合物(a1)通过固化而在制成的防反射膜中能够成为防反射层的粘合剂树脂。

[0119] 层(a)中所含的平均一次粒径为 100nm 以上且 380nm 以下的粒子(a2)为如下粒子,即在制成的防反射膜中,从包含粘合剂树脂的膜的表面突出,并形成凹凸形状(蛾眼结构)。

[0120] 另外,层(a)在工序(4)中被固化,因此固化前和固化后所含有的成分不同,但本发明中为方便起见在任一阶段中都称为层(a)。

[0121] 工序(1)中的层(a)的膜厚优选为粒子(a2)的平均一次粒径的0.8倍以上且2.0倍以下,更优选为0.8倍以上且1.5倍以下,进一步优选为0.9倍以上且1.2倍以下。

[0122] <固化性化合物(a1)>

[0123] 作为固化性化合物(a1),优选为具有聚合性官能团的化合物(优选为离子辐射固化性化合物)。作为具有聚合性官能团的化合物,能够使用各种单体、低聚物或聚合物,作为聚合性官能团(聚合性基),优选为光、电子束、放射线聚合性的官能团,其中优选为光聚合性官能团。

[0124] 作为光聚合性官能团,可列举(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基(styryl group)、烯丙基等聚合性不饱和基团(碳-碳不饱和双键性基团)等,其中,优选(甲基)丙烯酰基。

[0125] 作为具有聚合性不饱和基团的化合物的具体例,能够列举:新戊二醇丙烯酸酯、1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸二酯类;

[0126] 三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚亚氧烷基二醇的(甲基)丙烯酸二酯类;

[0127] 季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯等多元醇的(甲基)丙烯酸二酯类;

[0128] 2,2-双{4-(丙烯酰氧基-二乙氧基)苯基}丙烷、2-2-双{4-(丙烯酰氧基-聚丙氧基)苯基}丙烷等环氧乙烷或环氧丙烷加成物的(甲基)丙烯酸二酯类;等。

[0129] 进而,作为具有光聚合性官能团的化合物,也优选使用环氧(甲基)丙烯酸酯类、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、聚酯(甲基)丙烯酸酯类。

[0130] 其中,优选多元醇与(甲基)丙烯酸的酯类。进一步优选含有至少一种在1分子中具

有3个以上的(甲基)丙烯酰基的多官能单体。

[0131] 例如,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO(环氧乙烷)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO(环氧丙烷)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改性磷酸三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,2,3-环己烷四甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸聚氨基甲酸酯、聚酯聚丙烯酸酯、己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等。

[0132] 作为具有(甲基)丙烯酰基的多官能丙烯酸酯系化合物类的具体化合物,能够列举:Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的KAYARAD DPHA、KAYARAD DPHA-2C、KAYARAD PET-30、KAYARAD TMPTA、KAYARAD TPA-320、KAYARAD TPA-330、KAYARAD RP-1040、KAYARAD T-1420、KAYARAD D-310、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD GPO-303、Osaka Organic Chemical Industry Co.,Ltd.制造的V#3PA、V#400、V#36095D、V#1000、V#1080等多元醇与(甲基)丙烯酸的酯化物。并且也能够优选使用紫光UV-1400B、紫光UV-1700B、紫光UV-6300B、紫光UV-7550B、紫光UV-7600B、紫光UV-7605B、紫光UV-7610B、紫光UV-7620EA、紫光UV-7630B、紫光UV-7640B、紫光UV-6630B、紫光UV-7000B、紫光UV-7510B、紫光UV-7461TE、紫光UV-3000B、紫光UV-3200B、紫光UV-3210EA、紫光UV-3310EA、紫光UV-3310B、紫光UV-3500BA、紫光UV-3520TL、紫光UV-3700B、紫光UV-6100B、紫光UV-6640B、紫光UV-2000B、紫光UV-2010B、紫光UV-2250EA、紫光UV-2750B(Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.制)、UA-306H、UA-306I、UA-306T、UL-503LN(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制)、UNIDIC17-806、UNIDIC 17-813、UNIDIC V-4030、UNIDIC V-4000BA(DIC Corporation制)、EB-1290K、EB-220、EB-5129、EB-1830、EB-4858(Daicel-UCB Company, Ltd.制)、U-4HA、U-6HA、U-10HA、U-15HA(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)Hi-Coap AU-2010、Hi-Coap AU-2020(TOKUSHIKI CO.,Ltd制)、ARONIX M-1960(TOAGOSEI CO.,LTD.制)、Art-Resin UN-3320HA、UN-3320HC、UN-3320HS、UN-904、HDP-4T等3官能以上的氨基丙烯酸酯化合物、ARONIX M-8100、M-8030、M-9050(TOAGOSEI CO.,LTD.制)、KRM-8307(Daicel Cytec Company,Ltd.制)等3官能以上的聚酯化合物等。尤其优选使用DPHA或PET-30。

[0133] 进而,也可列举:具有3个以上的聚合性官能团的树脂、例如分子量比较低的聚酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、螺缩醛树脂、聚丁二烯树脂、聚硫基聚烯烃树脂、多元醇等多官能化合物等低聚物或预聚物等。

[0134] 并且,也能够使用日本特开2005-76005号、日本特开2005-36105号公报中记载的化合物、SIRIUS-501、SUBARU-501(Osaka Organic Chemical Industry Co.,Ltd.制)等树状聚合物、如日本特开2005-60425号公报中记载的含有降冰片烯环的单体。

[0135] 进而,为了将粒子(a2)和固化性化合物(a1)结合而制成牢固地膜,作为固化性化合物(a1),也可以使用具有聚合性官能团的硅烷偶联剂。

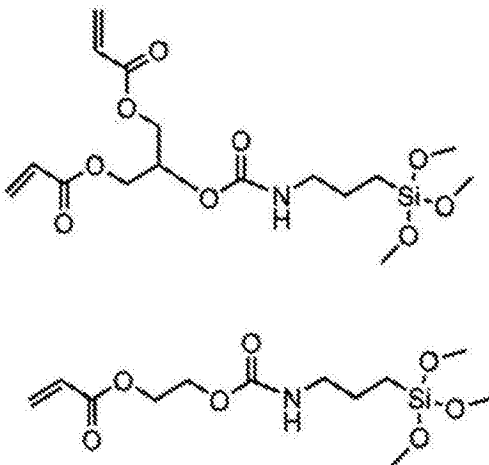
[0136] 作为具有聚合性官能团的硅烷偶联剂的具体例,例如可列举3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基三

乙氧基硅烷、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基三甲氧基硅烷、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基三乙氧基硅烷等。具体而言,可列举KBM-503、KBM-5103 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)、日本特开2014-123091号公报中记载的硅烷偶联剂X-12-1048、X-12-1049、X-12-1050 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)及由下述结构式表示的化合物C3等。

[0137] [化学式1]

[0138] C3

[0139]



[0140] 具有聚合性官能团的化合物可以同时使用两种以上。具有这些聚合性官能团的化合物的聚合能够在光自由基引发剂或热自由基引发剂的存在下通过离子辐射的照射或加热来进行。

[0141] 从对基材的渗透性的观点考虑,固化性化合物(a1)优选包含至少一种SP值为20~25的具有(甲基)丙烯酰基的化合物。具有(甲基)丙烯酰基的化合物的SP值相对于基材表面的SP值优选为±4以内,进一步优选±2以内。

[0142] 另外,本发明中的SP值(溶解度参数)为通过Hoy法计算出的值,Hoy法在POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION中有记载。

[0143] 并且,从容易渗透到塑料基材或硬涂层等功能层的观点考虑,作为上述固化性化合物(a1)可以使用1分子中具有2个以下的聚合性官能团的化合物,尤其优选同时使用在1分子中具有3个以上的聚合性官能团的化合物、在1分子中具有2个以下的聚合性官能团的化合物、或不具有聚合性官能团的化合物。

[0144] 作为在1分子中具有2个以下的聚合性官能团的化合物或不具有聚合性官能团的化合物,优选为重均分子量Mwa为 $40 < Mwa < 500$ 且基于Hoy法而得的SP值SPa为 $19 < SPa < 24.5$ 的化合物。具有这种分子量和SP值的化合物容易渗透到塑料基材(尤其是纤维素酰化物基材)或硬涂层等功能层中,且为用于在塑料基材或硬涂层等功能层与防反射层之间形成渗透层的优选的化合物。并且,由于聚合性官能团数量为2个以下或者不含有聚合性基,因此即使固化时的收缩小或渗透到塑料基材侧并固化也不会产生卷曲。

[0145] 在1分子中具有2个以下的聚合性官能团的化合物、或不具有聚合性官能团的化合物的1分子中的聚合性官能团的数量优选为0~2,更优选为0~1。

[0146] 进而,在1分子中具有2个以下的聚合性官能团的化合物、或不具有聚合性官能团的化合物在25℃下的粘度优选为100mPas以下,更优选为1~50mPas。处于这种粘度范围的化合物容易渗透到塑料基材或硬涂层等功能层中,还作用为抑制粒子(a2)的凝聚,并能够

抑制雾度、白浊感,因此优选。

[0147] 在1分子中具有2个以下的聚合性官能团的化合物作为聚合性官能团,优选具有(甲基)丙烯酰基、环氧基、烷氧基、乙烯基、苯乙烯基、烯丙基等。

[0148] 作为不具有聚合性官能团的化合物,能够优选使用酯系化合物、胺系化合物、醚系化合物、脂肪醇系化合物、烃系化合物等,尤其优选酯系化合物。更具体而言,可列举:丁二酸二甲酯(SP值20.2,粘度2.6mPas)、丁二酸二乙酯(SP值19.7,粘度2.6mPas)、己二酸二甲酯(SP值19.7,粘度2.8mPas)、丁二酸二丁酯(SP值19.1,粘度3.9mPas)、己二酸双(2-丁氧基乙基)(SP值19.0,粘度10.8mPas)、辛二酸二甲酯(SP值19.4,粘度3.7mPas)、邻苯二甲酸二乙酯(SP值22.3,粘度9.8mPas)、邻苯二甲酸二丁酯(SP值21.4,粘度13.7mPas)、柠檬酸三乙酯(SP值22.5,粘度22.6mPas)、乙酰柠檬酸三乙酯(SP值21.1,粘度29.7mPas)、二苯醚(SP值21.4,粘度3.8mPas)等。

[0149] 本发明中的重均分子量及数均分子量为通过凝胶渗透色谱法(GPC)在下述条件下进行了测定的值。

[0150] [溶剂]四氢呋喃

[0151] [装置名]TOSOHHLIC-8220GPC

[0152] [柱]连接3根TOSOH TSKgel Super HZM-H(4.6mm×15cm)而使用。

[0153] [柱温]25℃

[0154] [试样浓度]0.1质量%

[0155] [流速]0.35ml/min

[0156] [校正曲线]使用基于TOSOH制TSK标准聚苯乙烯(polystyrene)Mw=2800000~1050为止的7个样本的校正曲线。

[0157] 层(a)中所含的固化性化合物(a1)的涂设量优选为100mg/m²~800mg/m²,进一步优选为100mg/m²~600mg/m²,最优选为100mg/m²~400mg/m²。

[0158] <平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)>

[0159] 将平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)也成为“粒子(a2)”。

[0160] 作为粒子(a2),可列举金属氧化物粒子、树脂粒子、具有金属氧化物粒子的芯和树脂的壳的有机无机杂化粒子等,但从膜强度优异的观点考虑,优选金属氧化物粒子。

[0161] 作为金属氧化物粒子,可列举二氧化硅粒子、二氧化钛粒子、氧化锆粒子、五氧化铌粒子等,从折射率与许多的粘合剂相近因此难以产生雾度,且容易形成蛾眼结构的观点考虑,优选二氧化硅粒子。

[0162] 作为树脂粒子,可列举聚甲基丙烯酸甲酯粒子、聚苯乙烯(polystyrene)粒子、三聚氰胺粒子等。

[0163] 从粒子排列而能够形成蛾眼结构的观点考虑,粒子(a2)的平均一次粒径为100nm以上且380nm以下,优选为100nm以上且300nm以下,更优选为150nm以上且250nm以下,进一步优选为170nm以上且220nm以下。

[0164] 作为粒子(a2),可以仅使用一种,也可以使用平均一次粒径不同的2种以上的粒子。

[0165] 粒子(a2)的平均一次粒径是指体积平均粒径的累计的50%粒径。测定粒径时能够使用扫描式电子显微镜(SEM)。能够通过SEM观察在适当的倍率(5000倍左右)下观察粉末粒

子(为分散液时为使其干燥并挥发溶剂而得者),测量一次粒子100个各自的直径并计算其体积,并将累积的50%粒径设为平均一次粒径。当粒子并非为球形时,将长径和短径的平均值看做其一次粒子的直径。当测定防反射膜中所含的粒子时,从表面侧通过与上述相同的SEM来观察防反射膜并进行计算。此时,为了便于观察,可以对试样适当地实施碳沉积、蚀刻处理等。

[0166] 粒子(a2)的形状最优选球形,但即使是不定形等球形以外的形状也没问题。

[0167] 并且,关于二氧化硅粒子,可以是晶质或非晶质均可。

[0168] 粒子(a2)为了提高涂布液中的分散性,提高膜强度,防止凝聚而优选使用经表面处理的无机微粒。表面处理的具体例及其优选例与日本特开2007-298974号公报的[0119]~[0147]中的记载相同。

[0169] 尤其,从赋予与作为粘合剂成分的固化性化合物(a1)的粘合性,且提高膜强度的观点考虑,优选利用具有不饱和双键及与粒子表面具有反应性的官能团的化合物来对粒子表面进行表面修饰,从而对粒子表面赋予不饱和双键。作为用于表面修饰的化合物,能够优选使用作为固化性化合物(a1)而上述的具有聚合性官能团的硅烷偶联剂。

[0170] 作为平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子的具体例,能够优选使用SEAHOSTAR KE-P10(平均一次粒径100nm,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制非晶质二氧化硅)、SEAHOSTAR KE-P30(平均一次粒径300nm,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制非晶质二氧化硅)、SEAHOSTAR KE-S30(平均一次粒径300nm,耐热性1000℃,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制煅烧二氧化硅)、EPOSTAR S(平均一次粒径200nm,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制三聚氰胺甲醛缩合物)、EPOSTAR MA-MX100W(平均一次粒径175nm,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)系交联物)、EPOSTAR MA-MX200W(平均一次粒径350nm,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)系交联物)、STAPHYLOID(Aica kogyo Company,Limited制多层结构有机微粒)、GANZ PEARL(Aica kogyo Company,Limited制聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯粒子)等。

[0171] 作为粒子(a2),从表面的羟基量适当多,且为硬粒子等理由考虑,尤其优选为煅烧二氧化硅粒子。

[0172] 煅烧二氧化硅粒子能够通过如下公知的技术而进行制造;即,通过使可水解的硅化合物在包含水及催化剂的有机溶剂中水解、缩合,从而得到二氧化硅粒子之后,对二氧化硅粒子进行煅烧,能够参考例如日本特开2003-176121号公报、日本特开2008-137854号公报等。

[0173] 作为制造煅烧二氧化硅粒子的原料的硅化合物并无特别限定,可列举四氯硅烷、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷等氯硅烷化合物;四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、三甲氧基乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二甲氧基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅

烷等烷氧基硅烷化合物；四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、三甲基乙酰氧基硅烷等乙酰氧基硅烷化合物；二甲基硅烷二醇、二苯基硅烷二醇、三甲基硅烷醇等硅烷醇化合物；等。上述例示的硅烷化合物中，烷氧基硅烷化合物更容易得到，且所得到的煅烧二氧化硅粒子中不会作为杂质而包含卤原子，因此尤其优选。作为本发明所涉及的煅烧二氧化硅粒子的优选方式，卤原子的含量基本上为0%，优选未检测到卤原子。

[0174] 煅烧温度并无特别限定，但优选800~1300℃，更优选1000℃~1200℃。

[0175] 粒子(a2)的涂设量优选为50mg/m²~200mg/m²，进一步优选为100mg/m²~180mg/m²，最优选为130mg/m²~170mg/m²。若为下限以上，则由于能够形成许多的蛾眼结构的凸部，因此更容易提高防反射性，若为上限以下，则在液体中难以生成凝聚，从而容易形成良好的蛾眼结构。

[0176] 由于仅含有一种粒子的平均一次粒径为100nm以上且380nm以下，并且CV值小于5%的单分散二氧化硅微粒，可以使蛾眼结构的凹凸的高度变得均匀，并且反射率进一步降低，因此优选。通常利用激光衍射式粒度测定装置来测定CV值，但也可以为其他粒径测定方式，根据本发明的防反射层的表面SEM图像，还能够通过图像分析来求出并计算粒径分布。CV值更优选小于4%。

[0177] 层(a)可以含有固化性化合物(a1)及粒子(a2)以外的成分，例如可以含有溶剂、聚合引发剂、粒子(a2)的分散剂、流平剂、防污剂等。

[0178] <溶剂>

[0179] 作为溶剂，就提高分散性的观点而言，优选选择极性与粒子(a2)相近的物质。具体而言，例如粒子(a2)为金属氧化物粒子的情况下，优选醇类溶剂，可列举甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇等。并且，例如粒子(a2)为经疏水化表面修饰的金属树脂粒子的情况下，优选酮类、酯类、碳酸酯类、烷烃、芳香族类等溶剂，可列举甲基乙基酮(MEK)、碳酸二甲酯、乙酸甲酯、丙酮、二氯甲烷、环己酮等。这些溶剂在不使分散性显著恶化的范围内混合使用多种也无妨。

[0180] <粒子(a2)的分散剂>

[0181] 粒子(a2)的分散剂通过降低粒子彼此的凝聚力而能够容易均匀地配置粒子(a2)。作为分散剂，并无特别限定，优选硫酸盐、磷酸盐等阴离子性化合物、脂肪族胺盐、四级铵盐等阳离子性化合物、非离子性化合物、高分子化合物，由于吸附基和立体排斥基各自的选择的自由度较高，因此更优选高分子化合物。作为分散剂也能够使用市售品。例如，可列举BYK Japan KK制的DISPERBYK160、DISPERBYK161、DISPERBYK162、DISPERBYK163、DISPERBYK164、DISPERBYK166、DISPERBYK167、DISPERBYK171、DISPERBYK180、DISPERBYK182、DISPERBYK2000、DISPERBYK2001、DISPERBYK2164、Bykumen、BYK-2009、BYK-P104、BYK-P104S、BYK-220S、Anti-Terra203、Anti-Terra204、Anti-Terra205(以上为商品名)等。

[0182] <流平剂>

[0183] 流平剂通过降低层(a)的表面张力，能够使涂布后的液体稳定而容易均匀地配置固化性化合物(a1)及粒子(a2)。

[0184] 本发明中所使用的层(a)形成用组合物能够含有至少一种流平剂。

[0185] 由此，能够抑制因基于干燥风的局部分布的干燥不均而引起的膜厚不均等、或改

善涂布物的凹陷、或容易均匀的配置固化性化合物(a1)及粒子(a2)。

[0186] 作为流平剂,具体而言,能够使用选自硅酮系流平剂及氟系流平剂中的至少一种流平剂。另外,流平剂相较于低分子化合物优选为低聚物或聚合物。

[0187] 当添加流平剂时,流平剂迅速移动到所涂布的涂膜的表面并且变得局部化,即使在涂膜干燥之后,流平剂也不均匀地存在于表面,因此添加流平剂而得的膜的表面自由能通过流平剂而降低。从防止膜厚不均匀性、凹陷及不均匀的观点考虑,优选膜的表面自由能较低。

[0188] 作为硅酮系流平剂的优选的例子,包含多个二甲基甲硅烷氧基单元作为重复单元,并可列举在末端及/或侧链上具有取代基的聚合物或低聚物。包含二甲基甲硅烷氧基作为重复单元的聚合物或低聚物中可以包含二甲基甲硅烷氧基以外的结构单元。取代基可以相同也可以不同,优选具有多个。作为优选的取代基的例子,可列举包含聚醚基、烷基、芳基、芳氧基、芳基、肉桂酰基、氧杂环丁基、氟烷基、聚氧化烯基等的基团。

[0189] 对硅酮系流平剂的数均分子量并无特别限制,优选为10万以下,更优选为5万以下,尤其优选为1000~30000,最优选为1000~20000。

[0190] 作为优选的硅酮系流平剂的例子,并无特别限定,作为不具有离子辐射固化基的市售的硅酮系流平剂,能够列举Shin-Etsu Chemica.Co.,Ltd.制的X22-3710、X22-162C、X22-3701E、X22160AS、X22170DX、X224015、X22176DX、X22-176F、X224272、KF8001、X22-2000等;Chisso Corporation制的FM4421、FM0425、FMDA26、FS1265等;Dow Corning Toray Co.,Ltd.制的BY16-750、BY16880、BY16848、SF8427、SF8421、SH3746、SH8400、SF3771、SH3749、SH3748、SH8410等;MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN制的TSF系列(TSF4460、TSF4440、TSF4445、TSF4450、TSF4446、TSF4453、TSF4452、TSF4730、TSF4770等)、FGF502、SILWET系列(SILWETL77、SILWETL2780、SILWETL7608、SILWETL7001、SILWETL7002、SILWETL7087、SILWETL7200、SILWETL7210、SILWETL7220、SILWETL7230、SILWETL7500、SILWETL7510、SILWETL7600、SILWETL7602、SILWETL7604、SILWETL7604、SILWETL7605、SILWETL7607、SILWETL7622、SILWETL7644、SILWETL7650、SILWETL7657、SILWETL8500、SILWETL8600、SILWETL8610、SILWETL8620、SILWETL720)等。

[0191] 作为具有离子辐射固化基的硅酮系流平剂,能够列举Shin-Etsu Chemica.Co.,Ltd.制的X22-163A、X22-173DX、X22-163C、KF101、X22164A、X24-8201、X22174DX、X22164C、X222426、X222445、X222457、X222459、X22245、X221602、X221603、X22164E、X22164B、X22164C、X22164D、TM0701等;Chisso Corporation制的SILAPLANE系列(FM0725、FM0721、FM7725、FM7721、FM7726、FM7727等);Dow Corning Toray Co.,Ltd.制的SF8411、SF8413、BY16-152D、BY16-152、BY16-152C、8388A等;Evonik Japan Co.,Ltd.制的TEGORad2010、2011、2100、2200N、2300、2500、2600、2700等;BYK Japan KK制的BYK3500;Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.制的KNS5300;MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN制的UVHC1105、UVHC8550等,但并不限于此。

[0192] 上述流平剂在层(a)形成用组合物的总固体成分中优选含有0.01~5.0质量%,更优选含有0.01~2.0质量%,最优选含有0.01~1.0质量%。

[0193] 氟系流平剂为在相同分子内具有氟代脂肪族基团及亲液性基团的化合物,所述亲液性基团例如使用该流平剂作为添加剂时,有助于对涂布用、成型材料用等的各种组合物

的亲水性,这种化合物通常能够通过使具有氟代脂肪族基团的单体和具有亲水性基团的单体共聚而得到。

[0194] 作为与具有氟代脂肪族基团的单体共聚的、具有亲水性基团的单体的代表例,可列举聚(氧化烯)丙烯酸酯、聚(氧化烯)甲基丙烯酸酯等。

[0195] 作为优选的市售的氟系流平剂,并不特别限定,作为不具有离子辐射固化基团的氟系流平剂,可列举DIC CORPORATION制的MEGAFACE系列(MCF350-5、F472、F476、F445、F444、F443、F178、F470、F475、F479、F477、F482、F486、TF1025、F478、F178K、F-784-F等); Neos Corporation制的FTERGENT系列(FTX218、250、245M、209F、222F、245F、208G、218G、240G、206D、240D等),作为具有离子辐射固化基的氟系流平剂,可列举DAIKIN INDUSTRIES, LTD.制的OPTOOL DAC;DIC CORPORATION制的DIFFENSER系列(TF3001、TF3000、TF3004、TF3028、TF3027、TF3026、TF3025等)、RS系列(RS71、RS101、RS102、RS103、RS104、RS105等),但并不限于这些。

[0196] 并且,还能够使用日本特开2004-331812号公报、日本特开2004-163610号公报中记载的化合物等。

[0197] <防污剂>

[0198] 为了赋予防污性、耐水性、耐化学性、滑动性等特性,能够对层(a)适当地添加公知的硅酮系或氟系的防污剂、润滑剂等。

[0199] 作为硅酮系或氟系的防污剂的具体例,在所述硅酮系或氟系的流平剂中,能够优选使用具有离子辐射固化基团的防污剂,但并不限于这些。

[0200] 防污剂相对于层(a)中的总固体成分优选含有0.01~5.0质量%,更优选含有0.01~2.0质量%,最优选含有0.01~1.0质量%。

[0201] <聚合引发剂>

[0202] 层(a)中可以包含聚合引发剂。

[0203] 固化性化合物(a1)为光聚合性化合物时,优选包含光聚合引发剂。

[0204] 作为光聚合引发剂,可列举苯乙酮类、安息香类、二苯甲酮类、氧化膦类、缩酮类、蒽醌类、噻吨酮类、偶氮化合物、过氧化物类、2,3-二烷基二酮化合物类、二硫化合物类、氟胺化合物类、芳香族硫鎓盐类、洛粉碱二聚体类、鎓盐类、硼酸盐类、活性酯类、活性卤类、无机络合物、香豆素类等。光聚合引发剂的具体例及优选方式、市售品等记载于日本特开2009-098658号公报的[0133]~[0151]段中,在本发明中也同样能够优选使用。

[0205] “最新UV固化技术”{TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO.,LTD}(1991年)、p.159及“紫外线固化系统”加藤清视著(1989年、综合技术中心发行)、p.65~148中也记载有各种例,对本发明是有用的。

[0206] 从设定为使层(a)中所含的可聚合的化合物聚合时充分的量、且使起始点不会过度增加等理由考虑,层(a)中的聚合引发剂的含量相对于层(a)中的总固体成分,优选0.1~8质量%,更优选0.5~5质量%。

[0207] 为了使具有上述聚合性官能团的硅烷偶联剂反应,层(a)中可以包含通过光或热产生酸或碱的化合物(以下有时称为光产酸剂、光产碱剂、热产酸剂、热产碱剂。)

[0208] <光产酸剂>

[0209] 作为光产酸剂,例如能够列举重氮盐、铵盐、磷盐、碘鎓盐、硫鎓盐、硒鎓盐、砷盐等

鎏盐、有机卤素化合物、有机金属/有机卤化物、具有 o -硝基苯基型保护基的光产酸剂、以亚氨基磺酸盐等为代表进行光解产生磺酸的化合物、二砷化合物、重氮酮砷、重氮二砷化合物等。并且,还能够列举三嗪类(例如2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪等)、季铵盐类、重氮甲烷化合物、酰亚胺磺酸盐化合物、胍磺酸盐化合物。

[0210] 并且,能够使用通过光产生酸的基团或将化合物导入到聚合物的主链或侧链而得的化合物。

[0211] 进而,还能够使用通过V.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980)、A.Abadetal., *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971)、D.H.R.Bartonetal., *J.Chem.Soc.*, (C), 329 (1970)、美国专利第3,779,778号、欧洲专利第126,712号等中记载的光产生酸的化合物。

[0212] <热产酸剂>

[0213] 作为热产酸剂,能够列举包含酸和有机碱的盐。

[0214] 作为上述酸,可列举磺酸、膦酸、羧酸等有机酸或硫酸、磷酸等无机酸。从对固化性化合物(a1)的相容性的观点考虑,更优选有机酸,进一步优选磺酸、膦酸,最优选磺酸。作为优选的磺酸,可列举对甲苯磺酸(PTS)、苯磺酸(BS)、对十二烷基苯磺酸(DBS)、对氯苯磺酸(CBS)、1,4-萘二磺酸(NDS)、甲烷磺酸(MsOH)、九氟丁烷-1-磺酸(NFBS)等。

[0215] 作为产酸剂的具体例能够优选使用日本特开2016-803号中记载的产酸剂。

[0216] <光产碱剂>

[0217] 作为光产碱剂,能够列举通过活性能量射线的作用产生碱的物质。更具体而言,能够使用(1)通过照射紫外线、可见光或红外线脱羧而分解的有机酸和碱的盐、(2)通过分子内亲核取代反应或重排反应等分解并释放氨类的化合物、或(3)通过照射紫外线、可见光或红外线引起一些化学反应而释放碱的光产碱剂。

[0218] 本发明中使用的光产碱剂只要是通过紫外线、电子束、X射线、红外线及可见光线等活性能量射线的作用产生碱的物质则没有特别限制。

[0219] 具体而言,能够优选使用日本特开2010-243773中记载的光产碱剂。

[0220] 从层(a)中的通过光或热产生酸或碱的化合物的含量是足以使层(a)中所含的可聚合的化合物聚合的量,并且设定为起点不会增加太多的理由考虑,相对于层(a)中的总固体成分,优选为0.1~8质量%,更优选为0.1~5质量%。

[0221] [工序(2)]

[0222] 工序(2)为如下工序:使具有支撑体及上述支撑体上包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b)的粘结膜的层(b)与层(a)贴合。

[0223] 作为将层(a)与粘结膜的层(b)贴合的方法并无特别限定,能够使用公知的方法,例如可列举层压法。

[0224] 优选以层(a)和层(b)接触的方式贴合粘结膜。

[0225] 在工序(2)之前,可以具有干燥层(a)的工序。层(a)的干燥温度优选为20~60℃,更优选为20~40℃。干燥时间优选为0.1~120秒,更优选为1~30秒。

[0226] 在本发明中,发现了如下工序:在工序(2)中贴合粘结膜的层(b)与层(a),在后述工序(3)中将粒子(a2)埋入到将层(a)和层(b)组合而成的层中,并且从层(a)的与基材侧的界面相反的一侧的界面突出,在后述工序(4)中在粒子(a2)埋入到将层(a)和层(b)组合而成的层中的状态下对层(a)进行固化,从而防止粒子(a2)在层(a)固化之前暴露于空气界

面,从而抑制凝聚,并且能够制作由粒子(a2)形成的良好的凹凸形状。

[0227] 另外,在制作本发明的层叠体之后,能够通过剥离粘结膜来制作防反射膜。

[0228] (粘结膜)

[0229] 粘结膜具有支撑体及包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂的层(b)。

[0230] <层(b)>

[0231] 层(b)包含凝胶分率为95.0%以上的粘合剂。

[0232] 粘合剂的凝胶分率为95.0%以上,从而从本发明的层叠体剥离粘结膜而制造防反射膜时,粘合剂成分难以残留在防反射膜表面,即使不进行清洗,也能够得到反射率足够低的防反射膜。

[0233] 粘合剂的凝胶分率优选为95.0%以上且99.9%以下,更优选为97.0%以上且99.9%以下,进一步优选为98.0%以上且99.9%以下。

[0234] 粘合剂的凝胶分率为将粘合剂在四氢呋喃(THF)中在25℃下浸渍12小时之后的不溶物质的比率,由下述式求出。

[0235] 凝胶分率=(粘合剂在THF中不溶解的质量)/(粘合剂的总质量)×100(%)

[0236] 粘合剂中的溶胶成分的重均分子量优选为10000以下,更优选为7000以下,最优选为5000以下。通过将溶胶成分的重均分子量设为上述范围,从本发明的层叠体剥离粘结膜而制造防反射膜时,能够使粘合剂成分难以残留在防反射膜表面。

[0237] 粘合剂的溶胶成分表示将粘合剂在四氢呋喃(THF)中在25℃下浸渍12小时之后的THF中的溶解量。重均分子量能够通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行分析。

[0238] 粘合剂在30℃、1Hz下的储能弹性模量(G')为 1.3×10^5 Pa以下,并且粘合剂中的溶胶成分的重均分子量也优选为10000以下。

[0239] 粘合剂在30℃、1Hz下的储能弹性模量(G')更优选为 0.1×10^5 Pa以上且 1.3×10^5 Pa以下,进一步优选为 0.1×10^5 Pa以上且 1.2×10^5 Pa以下。若储能弹性模量为 0.1×10^5 Pa以上,则难以引起粘合剂的凝聚破坏,并且处理容易。若储能弹性模量为 1.3×10^5 Pa以下,则粘合剂容易进入到粒子的间隙中,因此容易得到抑制粒子的凝聚的效果,若为 1.2×10^5 Pa以下,则得到具有尤其良好的反射率的防反射膜。

[0240] 并且,此时的粘合剂中的溶胶成分的重均分子量的优选范围也与前述相同。

[0241] 层(b)的膜厚优选为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且 $50 \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $30 \mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $20 \mu\text{m}$ 以下。

[0242] 层(b)为对剥离速度 0.3m/min 下的粘附体的表面的剥离强度(粘结力)为 $0.03 \sim 0.3 \text{N/25mm}$ 左右的具有微粘结力的粘合剂层,从作为粘附体的层(a)中剥离粘结膜时的操作性优异,因此优选。

[0243] 作为粘合剂,优选包含聚合物,更优选包含(甲基)丙烯酸系聚合物。尤其优选烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯单体中的至少一种单体的聚合物(2种以上的单体时为共聚物)。(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量优选为20万~200万。

[0244] 作为烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)

丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸异鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯单体。(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基可以为直链、支链状、环状中的任一种。上述单体可以同时使用2种以上。

[0245] 作为具有脂肪族环的(甲基)丙烯酸酯单体的优选例子,可列举(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。其中,尤其优选为(甲基)丙烯酸环己酯。

[0246] (甲基)丙烯酸系聚合物也可以为包括烷基的碳原子数为1~18的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的至少一种及其他共聚合性单体的至少一种的共聚物。该种情况下,作为其他共聚合性单体,可列举含有选自羟基、羧基及氨基的至少一种基团的共聚合性乙烯基单体、具有乙烯基的共聚合性乙烯基单体、芳香族系单体等。

[0247] 作为含有羟基的共聚合性乙烯基单体,可列举(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸8-羟辛酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯类及N-羟基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺等含羟基的(甲基)丙烯酰胺类等,优选为选自这些化合物组中的至少一种。

[0248] 相对于(甲基)丙烯酸系聚合物的100质量份,优选含有0.1~15质量份的含羟基的共聚合性乙烯基单体。

[0249] 作为含羧基的共聚合性乙烯基单体,可列举(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、反丁烯二酸、羧乙基(甲基)丙烯酸、羧戊基(甲基)丙烯酸等,优选为选自这些化合物组中的至少一种。

[0250] 相对于(甲基)丙烯酸共聚物的100质量份,优选含有含羧基的共聚合性乙烯基单体0.1~2质量份。

[0251] 作为含有氨基的共聚合性乙烯基单体,可列举单甲基氨基(甲基)丙烯酸乙酯、单乙基氨基(甲基)丙烯酸乙酯、单甲基氨基(甲基)丙烯酸丙酯、单乙基氨基(甲基)丙烯酸丙酯等单烷基氨基(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0252] 作为芳香族系单体,可列举(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基(甲基)丙烯酸乙酯等除了含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯类的苯乙烯等。

[0253] 作为除了上述以外的共聚合性乙烯基单体,可列举丙烯酰胺、丙烯腈、甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、乙酸乙烯、氯化乙烯等各种乙烯基单体。

[0254] 粘合剂可以为含有用于形成粘合剂的组合物(也称为粘合剂组合物)的固化物。

[0255] 粘合剂组合物优选含有上述聚合物及交联剂,也可以使用热或紫外线(UV)等进行交联。作为交联剂,优选选自包括2官能以上的异氰酸酯系交联剂、2官能以上的环氧系交联剂、铝螯合剂系交联剂的化合物组中的一种以上的交联剂。使用交联剂的情况下,从本发明的层叠体剥离粘结膜来制造防反射膜时,从难以在防反射膜表面残留粘合剂成分的观点考虑,相对于上述聚合物的100质量份,优选含有0.1~15质量份,更优选含有3.5~15质量份,进一步优选大于3.5质量份且小于15质量份,尤其优选含有5.1~10质量份。

[0256] 作为2官能以上的异氰酸酯系化合物,在1分子中具有至少2个以上的异氰酸酯(NCO)基的聚异氰酸酯化合物即可,可列举六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯等二异氰酸酯类(1分子中具有2个NCO基的化合物)的滴定管改性体及异氰脲酸酯改性体、与三羟甲基丙烷或甘油等3价以上的聚醇(1分子中具有至少3个以上的OH基的化合物)的加合物(聚醇改性体)等。

[0257] 并且,3官能以上的异氰酸酯化合物为在1分子中具有至少3个以上的异氰酸酯(NCO)基的聚异氰酸酯化合物,尤其优选选自包括六亚甲基二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯体、异佛尔酮二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯体、六亚甲基二异氰酸酯化合物的加合物、异佛尔酮二异氰酸酯化合物的加合物、六亚甲基二异氰酸酯化合物的滴定管体、异佛尔酮二异氰酸酯化合物的滴定管体的化合物组中的至少一种以上。

[0258] 2官能以上的异氰酸酯系交联剂相对于聚合物100质量份,优选含有0.01~5.0质量份,更优选含有0.02~3.0质量份。

[0259] 为了赋予抗静电性能,粘合剂组合物也可以含有防静电剂。防静电剂优选为离子化合物,进一步优选为4级鎇盐。

[0260] 作为4级鎇盐即防静电剂,例如能够使用具有碳原子数8~18的烷基的烷基二甲基苄基铵盐、具有碳原子数8~18的烷基的二烷基甲基苄基铵盐、具有碳原子数8~18的烷基的三烷基苄基铵盐、具有碳原子数8~18的烷基的四烷基铵盐、具有碳原子数8~18的烷基的烷基二甲基苄基磷盐、具有碳原子数8~18的烷基的二烷基甲基苄基磷盐、具有碳原子数8~18的烷基的三烷基苄基磷盐、具有碳原子数8~18的烷基的四烷基磷盐、具有碳原子数14~20的烷基的烷基三甲基铵盐、具有碳原子数14~20的烷基的烷基二甲基乙基铵盐等。这些烷基也可以为具有不饱和键的烯基。

[0261] 作为碳原子数8~18的烷基,可列举辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等。也可以为源自天然油脂的混合烷基。作为碳原子数8~18的烯基,可列举辛烯基、壬烯基、癸烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、油烯基、亚油烯基等。

[0262] 作为碳原子数14~20的烷基,可列举十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。也可以为源自天然油脂的混合烷基。作为碳原子数14~20的烯基,可列举十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、油烯基、亚油烯基、十九烯基、二十烯基等。

[0263] 作为4级鎇盐的抗衡阴离子,可列举氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、甲基硫酸根($\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$)、乙基硫酸根($\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$)、对甲苯基硫酸根($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)等。

[0264] 作为4级鎇盐的具体例,可列举十二烷基二甲基苄基氨基氯离子、十二烷基二甲基苄基氨基溴离子、十四烷基二甲基苄基氨基氯离子、十四烷基二甲基苄基氨基溴离子、十六烷基二甲基苄基氨基氯离子、十六烷基二甲基苄基氨基溴离子、十七烷基二甲基苄基氨基氯离子、十七烷基二甲基苄基氨基溴离子、三辛基苄基氨基氯离子、三辛基苄基氨基溴离子、三辛基苄基磷氯离子、三辛基苄基磷溴离子、三(癸基)苄基氨基氯离子、三(癸基)苄基氨基溴离子、三(癸基)苄基磷氯离子、三(癸基)苄基磷溴离子、四辛基氨基氯离子、四辛基氨基溴离子、四辛基磷氯离子、四辛基磷溴离子、四壬基氨基氯离子、四壬基氨基溴离子、四

壬基磷氯离子、四壬基磷溴离子、四(癸基)氨基氯离子、四(癸基)氨基溴离子、四(癸基)磷氯离子、四(癸基)磷溴离子等。

[0265] 另外,“三(癸基)”、“四(癸基)”是指具有3个或4个作为碳原子数10的烷基的癸基,与作为碳原子数13的烷基的十三烷基及作为碳原子数14的烷基的十四烷基进行区分。

[0266] 作为防静电剂,也能够使用其他非离子系、阳离子系、阴离子系、两性系表面活性剂、离子性液体、碱金属盐、金属氧化物、金属微粒、导电性聚合物、碳、碳纳米管等。

[0267] 作为非离子系表面活性剂,可列举聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、脱水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯脂肪酸酯类、甘油脂肪酸酯类、丙二醇脂肪酸酯类、聚氧化烯基变性聚硅氧烷类等。

[0268] 作为阴离子表面活性剂,可列举单烷基硫酸盐类、烷基聚氧乙烯硫酸盐类、烷基苯基磺酸盐类、单烷基磷酸盐类等。

[0269] 并且,作为两性表面活性剂,可列举烷基二甲基氧化胺、烷基羧基甜菜碱等。

[0270] 作为离子性液体,包括阴离子及阳离子,是在常温(例如25℃)下为液体的非高分子物质。作为阳离子部分,可列举咪唑啉离子等环状脒离子、吡啶啉离子、氨基离子、铕离子、磷离子等。并且,作为阴离子部分,可列举 $C_nH_{2n+1}COO^-$ 、 $C_nF_{2n+1}COO^-$ 、 NO_3^- 、 $C_nF_{2n+1}SO_3^-$ 、 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ 、 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_3C^-$ 、 PO_4^{2-} 、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等。

[0271] 作为碱金属盐,可列举包括锂、钠、钾的金属盐等,为了离子性物质的稳定化,也可以添加含有聚氧化烯基结构的化合物。

[0272] 防静电剂相对于聚合物100质量份,优选含有0.1~10质量份。

[0273] 粘合剂组合物还能够含有HLB为7~15的聚醚变性硅氧烷化合物作为抗静电辅助剂。

[0274] HLB是指例如在JIS(日本工业标准)K3211(表面活性剂用语)等中规定的亲水亲油平衡(亲水性亲油性比)。

[0275] 粘合剂组合物还能够含有交联促进剂。交联促进剂为在将聚异氰酸酯化合物设为交联剂的情况下,相对于共聚物与交联剂的反应(交联反应)而作为催化剂发挥功能的物质即可,可列举叔胺等胺系化合物、金属螯合剂化合物、有机锡化合物、有机铅化合物、有机锌化合物等有机金属化合物等。在本发明中,作为交联促进剂,优选金属螯合剂化合物或有机锡化合物。

[0276] 作为金属螯合剂化合物,在中心金属原子M键合了1以上的多齿配体L的化合物。金属螯合剂化合物可以具有或不具有在金属原子M上键合的1以上的单齿配体。例如,以 $M(L)_m(X)_n$ 表示金属原子M为1个的金属螯合剂化合物的通式时, $m \geq 1$ 、 $n \geq 0$ 。m为2以上的情况下,m个L可以为相同的配体,也可以为不同的配体。n为2以上的情况下,n个X可以为相同的配体,也可以为不同的配体。

[0277] 作为金属原子M,可列举Fe、Ni、Mn、Cr、V、Ti、Ru、Zn、Al、Zr、Sn等。作为多齿配体L,可列举乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸辛酯、乙酰乙酸油烯、乙酰乙酸月桂酸、乙酰乙酸硬脂酸等 β -酮酯、乙酰基丙酮(别称2,4-戊二酮)、2,4-己二酮、苯甲酰基丙酮等 β -二酮。这些为酮烯醇互变异构体化合物,也可以为在多齿配体L中烯醇进行去质子的烯醇(例如乙酰基丙酮)。

[0278] 作为单齿配体X,可列举氯原子、溴原子等卤素原子、戊酰基、己酰基、2-乙基己酰

基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十二烷酰基、十八烷酰基等酰基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基等烷氧基等。

[0279] 作为金属螯合剂化合物的具体例,可列举三(2,4-戊二酮)铁(III)、三乙酰基丙酮铁、三乙酰基丙酮钛、三乙酰基丙酮钪、双乙酰基丙酮锌、三乙酰基丙酮铝、四乙酰基丙酮锆、三(2,4-己二酮)铁(III)、双(2,4-己二酮)锌、三(2,4-己二酮)钛、三(2,4-己二酮)铝、四(2,4-己二酮)锆等。

[0280] 作为有机锡化合物,可列举二烷基锡氧化物、二烷基锡的脂肪酸盐、亚锡的脂肪酸盐等。优选二辛基锡化合物等长链烷基锡化合物。作为具体的有机锡化合物,可列举二辛基锡氧化物、二月桂酸二辛基锡等。

[0281] 交联促进剂相对于共聚物的100质量份,优选含有0.001~0.5质量份。

[0282] 本发明的层叠体优选在层(b)的层(ca)侧的表面存在在1分子中具有3个以上交联基,交联基当量为450以下,且具有由氟或聚硅氧烷形成的低摩擦部位的润滑剂(以下,也称为“润滑剂a”)。

[0283] 通过在层(b)的层(ca)侧的表面存在润滑剂a,从本发明的层叠体剥离层(b)(粘合剂层)而设为防反射膜时,能够有效地防止层(b)中的粘合剂残留(转印)于层(ca)的表面。

[0284] (润滑剂a)

[0285] 对润滑剂a进行说明。

[0286] 润滑剂a在1分子中具有3个以上的交联基,交联基当量为450以下,并且具有包含氟原子及硅氧烷键中的至少一种的部位(以下,也将该部位称为“低摩擦部位”)。

[0287] 作为交联基,可列举自由基反应性基团或除了自由基反应性基团以外的反应性基团,优选为自由基反应性基团。

[0288] 作为自由基反应性基团,可列举具有可加成聚合的不饱和键的基团(例如(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯腈基、烯丙基、乙烯基、苯乙烯(styrene)结构、乙烯醚结构、乙炔结构等)、-SH、-PH、SiH、-GeH、二硫化物结构等,优选为(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基、烯丙基等聚合性官能团(具有聚合性的碳-碳不饱和双键的基团),其中,优选为(甲基)丙烯酰基及-C(O)OCH=CH₂,最优选为(甲基)丙烯酰基。

[0289] 作为除了自由基反应性基团以外的反应性基团,可列举环氧基、氨基、硼酸基、硼酸酯基、环氧乙烷基、氧杂环丁基、羟基、羧基、异氰酸酯基等。

[0290] 润滑剂a的交联基当量是润滑剂a的分子量除以润滑剂a中所含的交联基的数量的值,从固化后的膜强度的观点考虑,为450以下,更优选为350以下,进一步优选为300以下。

[0291] 另外,例如也有时将交联基为丙烯酰基或甲基丙烯酰基时的交联基当量称为丙烯酸当量。

[0292] 从防反射层内的不均匀存在性的观点考虑,润滑剂a优选为在侧链具有低摩擦部位和交联基且重均分子量为6,000以上的化合物(a1)、或者从最表面的强度的观点考虑,交联基直接或经由连结基键合于低摩擦部位且重均分子量小于6,000的化合物(a2)。

[0293] 上述化合物(a1)优选为聚合物,上述化合物(a1)的重均分子量优选为6000~100,000,更优选为8,000~80,000。

[0294] 上述化合物(a2)优选为单体或低聚物,上述化合物(a2)的重均分子量优选为900~6,000,更优选为1300~5000。

[0295] 另外,利用与后述的固化性化合物 (b) 的重均分子量相同的方法求出润滑剂a的重均分子量。

[0296] 从耐化学性及耐久性的观点考虑,上述化合物 (a1) 优选交联基通过C-C键或C-O键合连接于主链。

[0297] 从耐化学性及耐久性的观点考虑,上述化合物 (a2) 也同样优选低摩擦部位和交联基经由C-C键或C-O键键合。

[0298] 上述化合物 (a1) 优选具有在侧链具有低摩擦部位的重复单元及在侧链具有交联基的重复单元。

[0299] 作为在侧链具有交联基的重复单元,能够参考日本特开2009-79126号公报的[0028]~[0044]中所记载的重复单元。

[0300] 上述化合物 (a2) 优选为:

[0301] 具有1个由下述通式 (M-2) 表示的基团的化合物;

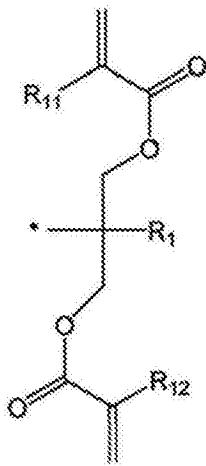
[0302] 具有1个由下述通式 (M-3) 表示的基团的化合物;

[0303] 具有2个由下述通式 (M-1) 表示的基团的化合物;

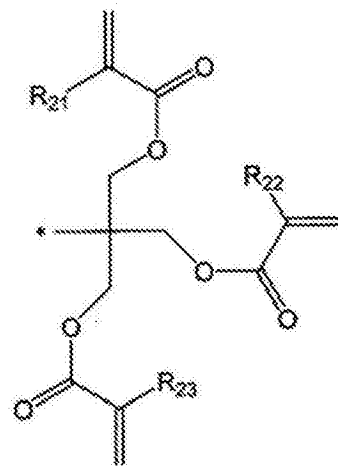
[0304] 具有2个由下述通式 (M-2) 表示的基团的化合物;或

[0305] 具有2个由下述通式 (M-3) 表示的基团的化合物。

[0306] [化学式2]

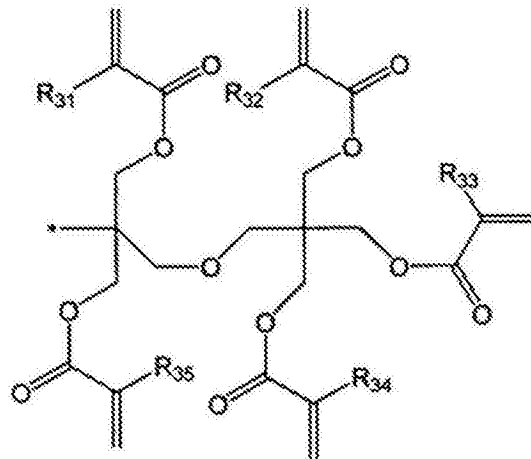


(M-1)



(M-2)

[0307]



(M-3)

[0308] 通式 (M-1) 中, R_1 表示氢原子、烷基、烯基、烷氧基、烯氧基、烷氧基烷基、或烯氧基烷基。 R_{11} 及 R_{12} 分别独立地表示氢原子或甲基。* 表示键合位置。

[0309] 通式 (M-2) 中, $R_{21} \sim R_{23}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。* 表示键合位置。

[0310] 通式 (M-3) 中, $R_{31} \sim R_{35}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。* 表示键合位置。

[0311] 在上述化合物 (a2) 为具有 1 个由上述通式 (M-2) 表示的基团的化合物的情况下, 优选为具有交联基的基团即由上述通式 (M-2) 表示的基团直接或经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的单末端。

[0312] 在上述化合物 (a2) 为具有 1 个由上述通式 (M-3) 表示的基团的化合物的情况下, 优选为具有交联基的基团即由上述通式 (M-3) 表示的基团直接或经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的单末端。

[0313] 在上述化合物 (a2) 为具有 2 个由上述通式 (M-1) 表示的基团的化合物的情况下, 优选为具有交联基的基团即由上述通式 (M-1) 表示的基团直接或经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的两末端。其中, 2 个由通式 (M-1) 表示的基团可以相同, 也可以不同。

[0314] 在上述化合物 (a2) 为具有 2 个由上述通式 (M-2) 表示的基团的化合物的情况下, 优选为具有交联基的基团即由上述通式 (M-2) 表示的基团直接或经由连结基键合于包含低摩

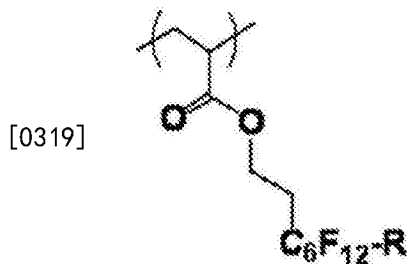
擦部位而成的主链的两末端。其中,2个由通式 (M-2) 表示的基团可以相同,也可以不同。

[0315] 在上述化合物 (a2) 为具有2个由上述通式 (M-3) 表示的基团的化合物的情况下,优选为具有交联基的基团即由上述通式 (M-3) 表示的基团直接或经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的两末端。其中,2个由通式 (M-3) 表示的基团可以相同,也可以不同。

[0316] 润滑剂a具有包含氟原子的低摩擦部位的情况下,作为包含氟原子的部位优选为氟烷基。作为具有包含氟原子的部位的润滑剂 (a), 例如能够由如下述通式 (1) 所示的结构表示,但本发明并不限于此。另外,本发明中,在化学式中有时以碳 (C) 及氢 (H) 的省略了符号的简化结构式来记载烃链。

[0317] 通式 (1)

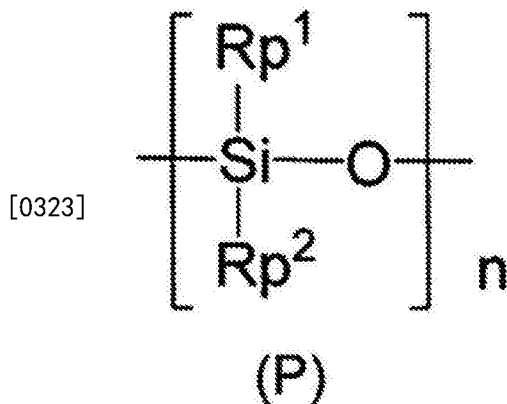
[0318] [化学式3]



[0320] 通式 (1) 中,R表示氢原子或氟原子。

[0321] 将润滑剂a具有包含硅氧烷键的低摩擦部位时的硅氧烷键的结构示于下述通式 (P)。

[0322] [化学式4]



[0324] 上述通式 (P) 中,Rp¹及Rp²分别独立地表示氢原子、1价的烃基、烷氧基、或芳氧基。n表示2以上的整数。

[0325] 作为上述1价的烃基,能够例示烷基、芳基、烯基、炔基、芳烷基等。

[0326] 作为Rp¹及Rp²,优选为氢原子、碳原子数为1~20的1价的烃基、碳原子数为1~20的烷氧基、或碳原子数为6~20的芳氧基,更优选为碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~20的芳基,进一步优选为碳原子数为1~20的烷基,最优选为甲基。

[0327] 并且,优选n为6~100的整数,进一步优选n为8~65的整数,最优选n为10~35的整数。

[0328] 作为包含具有润滑剂a的硅氧烷键的部位,聚二甲基硅氧烷基或者聚醚改性二甲基硅氧烷基是有用的。本发明中,尤其是更优选使用重复数n为6~100的聚二甲基硅氧烷基

或聚醚改性二甲基硅氧烷基,进一步优选使用n为8~65,最优选使用n为10~35。

[0329] 若聚二甲基硅氧烷基或聚醚改性二甲基硅氧烷基的重复数n为6以上,则疏水性被挥发,到空气界面的不均匀存在能力变强,低摩擦部位能够暴露在表面,并且作为低摩擦部位也不能太短,能够提高润滑性。若重复数n为100以下,则不均匀存在性充分,交联基密度也不会变小,交联而得到的膜的强度变高,有效作用于耐刮伤性试验。

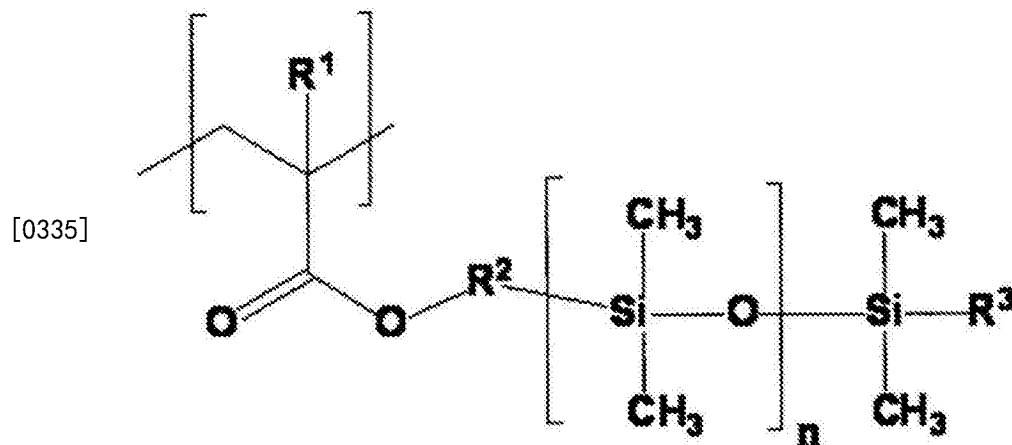
[0330] 作为具有包含硅氧烷键的部位的润滑剂a,能够使用硅类聚合物(化合物(A1))及硅类单体或低聚物(化合物(A2))。以下对化合物(A1)及化合物(A2)进行详细说明。

[0331] <<化合物(A1)>>

[0332] 化合物(A1)有时为在上述化合物(a1)中低摩擦部位具有硅氧烷键的部位。即,化合物(A1)为在侧链具有包含硅氧烷键的部位和交联基且重均分子量为6,000以上的化合物(硅类聚合物)。在下述通式(2)中示出化合物(A1)的具体例。

[0333] 通式(2)

[0334] [化学式5]



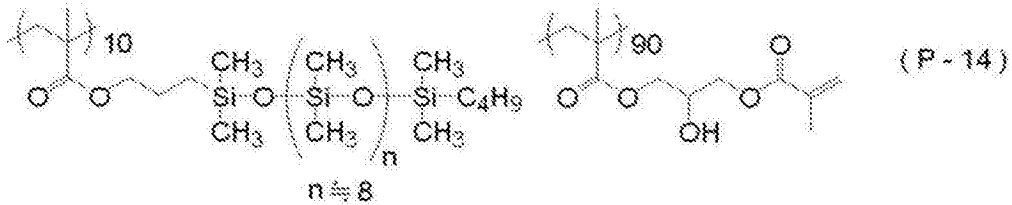
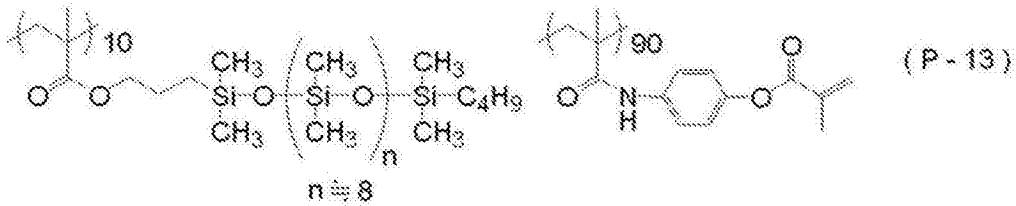
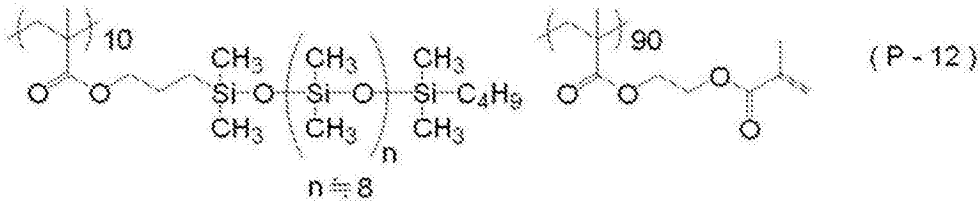
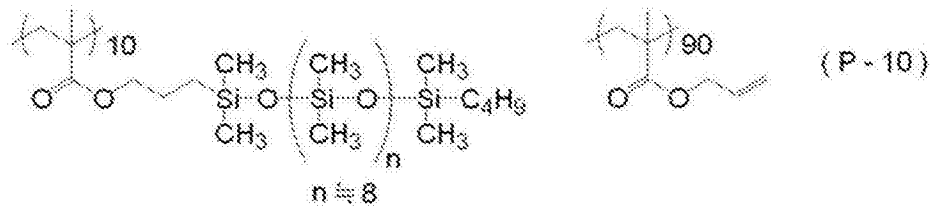
[0336] 通式(2)中,R¹表示氢原子或甲基,R²表示2价的连结链,R³表示氢原子或1价的有机基团,n表示5~100的整数。各重复单元中的R¹、R²、R³可分别相同也可不同。

[0337] 通式(2)中,R²表示2价的连结链,具体而言,可列举取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚芳基、内部具有连结基(例如,醚键、酯键、酰胺键等)的取代或未取代的亚烷基、内部具有连结基的取代或未取代的亚芳基,优选为取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚芳基、内部具有连结基的亚烷基,进一步优选为未取代的亚烷基、未取代的亚芳基、内部具有醚键或酯键的亚烷基,尤其优选为未取代的亚烷基、内部具有醚键或酯键的亚烷基。取代基可列举卤素、羟基、巯基、羧基、环氧基、烷基、芳基等,这些取代基可以进一步被取代。

[0338] 通式(2)中的n表示5~100的整数,优选为7~65的整数,更优选为9~35的整数。

[0339] 日本特开2009-79126号公报的[0012]~[0048]段中所记载的含硅聚合物(A)中,丙烯酸当量满足本发明的范围的P-10、P-12~P-14能够适当地用作润滑剂a。以下示出具有硅氧烷键的润滑剂a的具体例,但本发明不限于这些。并且,在下述具体例中,备注在各单体单元的括号中的数字表示聚合物中的各单体单元的摩尔比。

[0340] [化学式6]



[0342] 作为具有由上述通式(2)表示的结构的市售硅类聚合物的例子,可列举Acrit8SS-723(TAISEI FINE CHEMICAL CO,.LTD.制)、Acrit8SS-1024(TAISEI FINE CHEMICAL CO,.LTD.制)等。

[0343] <<化合物(A2)>>

[0344] 化合物(A2)有时为在上述化合物(a2)中低摩擦部位具有硅氧烷键的部位。即,化合物(A2)为交联基直接或经由连结基键合于具有硅氧烷键的部位且重均分子量小于6,000的化合物(硅类单体或低聚物)。

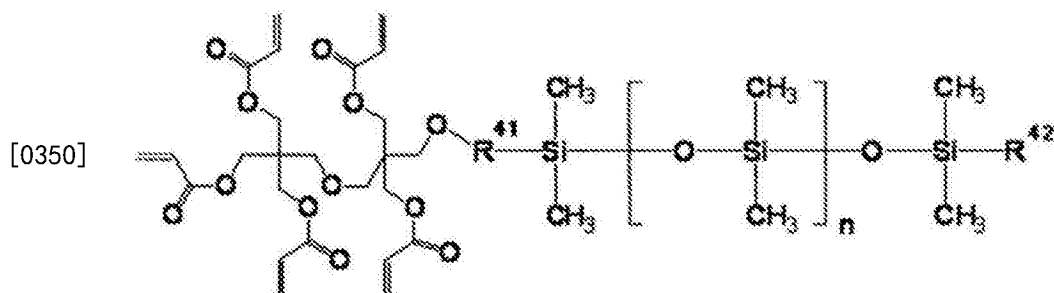
[0345] 作为能够适当地用作化合物(A2)且具有交联基的硅类单体或低聚物,可列举由下述通式(4)表示的化合物及由下述通式(5)表示的化合物,但本发明不限于这些。

[0346] 由下述通式(4)表示的化合物为,具有交联基的基团即由上述通式(M-3)表示的基团经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的单末端上的化合物。

[0347] 由下述通式(5)表示的化合物为,具有交联基的基团即由上述通式(M-2)表示的基团经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的单末端上的化合物。

[0348] 通式(4)

[0349] [化学式7]



[0351] 通式(4)中, R^{41} 表示2价的连结链, R^{42} 表示氢原子或1价的有机基团, n 表示4~100的整数。

[0352] 通式(4)中, R^{41} 表示2价的连结链,具体而言,可列举取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚芳基、内部具有连结基(例如,醚键、酯键、酰胺键等)的取代或未取代的亚烷基、内部具有连结基的取代或未取代的亚芳基,优选为取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚芳基、内部具有连结基的亚烷基,进一步优选为未取代的亚烷基、未取代的亚芳基、内部具有醚键或酯键的亚烷基,尤其优选为未取代的亚烷基、内部具有醚键或酯键的亚烷基。取代基可列举卤素、羟基、巯基、羧基、环氧基、烷基、芳基等,这些取代基可以进一步被取代。

[0353] 通式(4)中的 R^{41} 优选为内部具有醚键等的未取代的亚烷基,更优选为 $-(CH_2)_3-$ 。

[0354] 通式(4)中的 R^{42} 表示氢原子或1价的有机基团,优选为氢原子、碳原子数1~20的1价烃基。

[0355] 通式(4)中的 n 表示4~100的整数,优选为6~65的整数,更优选为8~35的整数。

[0356] 作为由上述通式(4)表示的化合物的具体例,可列举下述化合物(S-1)、(S-2)。但是,本发明不限于这些。

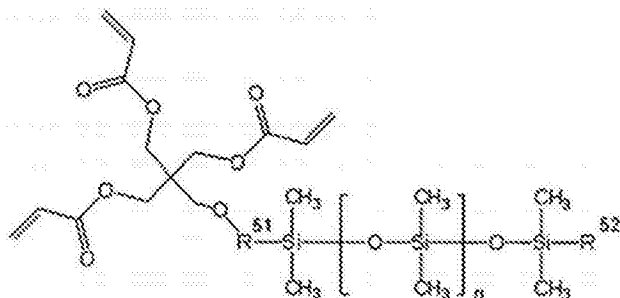
[0357] 化合物(S-1):在上述通式(4)中, n 为10、 R^{41} 为 $-(CH_2)_3-$ 、且 R^{42} 为 CH_3 的化合物。

[0358] 化合物(S-2):在上述通式(4)中, n 为21、 R^{41} 为 $-(CH_2)_3-$ 、且 R^{42} 为 CH_3 的化合物。

[0359] 通式(5)

[0360] [化学式8]

[0361]



[0362] 通式(5)中, R^{51} 表示2价的连结链, R^{52} 表示氢原子或1价的有机基团, n 表示2~100的整数。

[0363] 通式(5)中, R^{51} 及 R^{52} 的具体例及优选范围分别与上述通式(4)中的 R^{41} 及 R^{42} 相同。

[0364] 通式(5)中的 n 的优选范围与上述通式(4)中的 n 相同。

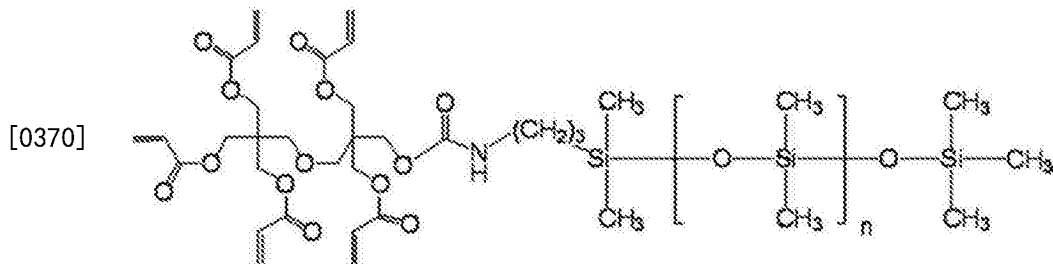
[0365] 作为由上述通式(5)表示的化合物的具体例,可列举下述化合物(S-3)。但是,本发明不限于这些。

[0366] 化合物(S-3):在上述通式(5)中, n 为10、 R^{51} 为 $-(CH_2)_3-$ 、且 R^{52} 为 CH_3 的化合物。

[0367] 并且,前述通式(4)中,也优选 n 为10、 R^{41} 为 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ 、且 R^{42} 为 $-\text{CH}_3$ 的化合物即下述化合物(S-9)。

[0368] (S-9)

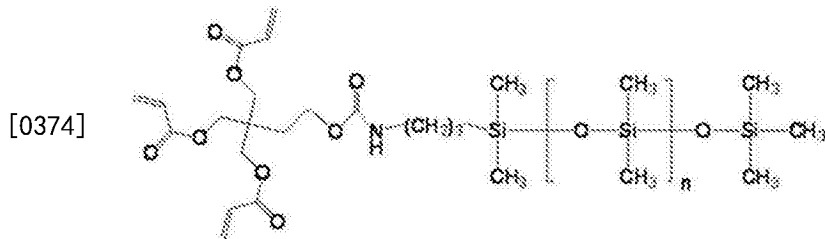
[0369] [化学式9]



[0371] 前述通式(5)中,也优选n为10、R⁵¹为-CONH(CH₂)₃-、且R⁵²为-CH₃的化合物即下述化合物(S-10)。

[0372] (S-10)

[0373] [化学式10]



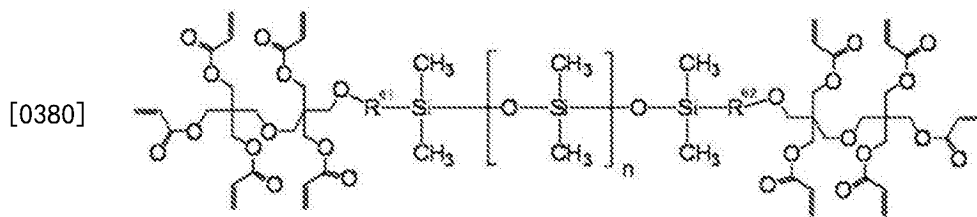
[0375] 作为能够适当地用作化合物(A2)且具有交联基的硅类单体或低聚物,除了由上述通式(4)表示的化合物及由上述通式(5)表示的化合物以外,进一步可以列举由下述通式(6)表示的化合物及由下述通式(7)表示的化合物,但本发明不限于这些。

[0376] 由下述通式(6)表示的化合物为,具有交联基的基团即由上述通式(M-3)表示的基团经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的两末端的化合物。

[0377] 由下述通式(6)表示的化合物为如下化合物:具有交联基的基团即由上述通式(M-2)表示的基团经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的单末端,并且具有交联基的基团即由上述通式(M-2)表示的基团经由连结基键合于包含低摩擦部位而成的主链的另一单末端。

[0378] 通式(6)

[0379] [化学式11]



[0381] 通式(6)中,R⁶¹及R⁶²分别独立地表示2价的连结链,n表示4~100的整数。

[0382] 通式(6)中的R⁶¹及R⁶²的具体例及优选范围与上述通式(4)中的R⁴¹相同。

[0383] 通式(6)中的n的优选范围与上述通式(4)中的n相同。

[0384] 作为由上述通式(6)表示的化合物的具体例,可列举下述化合物(S-4)~(S-6)。但是,本发明不限于这些。

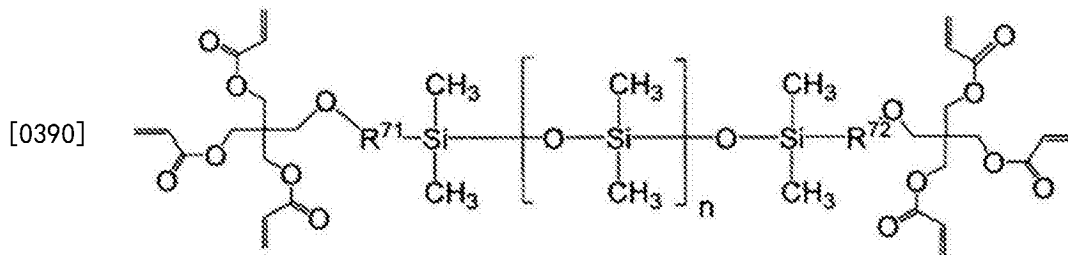
[0385] 化合物(S-4):在上述通式(6)中,n为9且R⁶¹及R⁶²为-(CH₂)₃-的化合物。

[0386] 化合物(S-5):在上述通式(6)中,n为20且R⁶¹及R⁶²为-(CH₂)₃-的化合物。

[0387] 化合物(S-6):在上述通式(6)中,n为40且R⁶¹及R⁶²为-(CH₂)₃-的化合物。

[0388] 通式(7)

[0389] [化学式12]



[0391] 通式(7)中, R^{71} 及 R^{72} 分别独立地表示2价的连结链, n 表示2~100的整数。

[0392] 通式(7)中的 R^{71} 及 R^{72} 的具体例及优选范围与上述通式(4)中的 R^{41} 相同。

[0393] 通式(7)中的 n 的优选范围与上述通式(4)中的 n 相同。

[0394] 作为由上述通式(7)表示的化合物的具体例,可列举下述化合物(S-7)及(S-8)。但是,本发明不限于此。

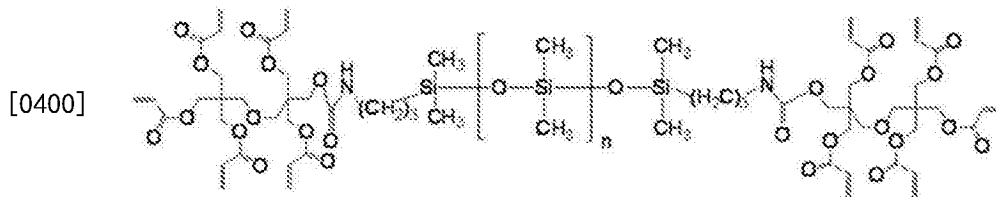
[0395] 化合物(S-7):在上述通式(7)中, n 为20且 R^{71} 及 R^{72} 为 $-(CH_2)_3-$ 的化合物。

[0396] 化合物(S-8):在上述通式(7)中, n 为40且 R^{71} 及 R^{72} 为 $-(CH_2)_3-$ 的化合物。

[0397] 并且,在前述通式(6)中,也优选 n 为10, R^{61} 及 R^{62} 为 $-CONH(CH_2)_3-$ 的化合物即下述化合物(S-11)。

[0398] (S-11)

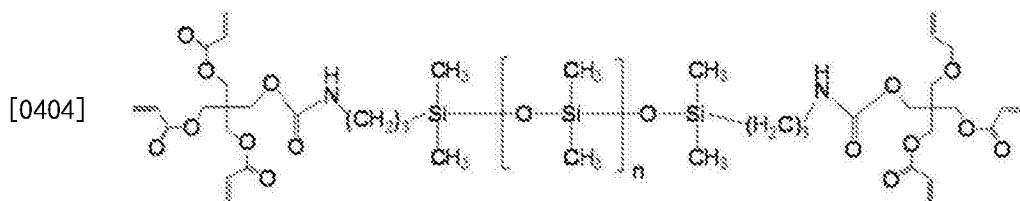
[0399] [化学式13]



[0401] 在前述通式(7)中,也优选 n 为10, R^{71} 及 R^{72} 为 $-CONH(CH_2)_3-$ 的化合物即下述化合物(S-12)。

[0402] (S-12)

[0403] [化学式14]



[0405] (润滑剂a的赋予方法)

[0406] 本发明的层叠体中,以在层(b)的层(ca)侧的表面存在润滑剂a方式赋予润滑剂a的方法并无限定。

[0407] 例如,作为润滑剂a的赋予方法,可列举在层(a)形成用组合物添加润滑剂a而形成层(a)的方法。

[0408] 本发明中,尤其优选以下说明的润滑剂a的赋予方法。

[0409] 首先,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜涂布润滑剂a,并干燥而得到隔板。接

着,贴合隔板的涂布有润滑剂a的表面与粘结膜的层(b)侧,并对上述PET薄膜进行剥离,由此得到在层(b)的表面赋予润滑剂a的粘结膜。之后,使在层(b)的表面赋予润滑剂a的粘结膜的层(b)侧与设置于基材上的层(a)贴合,经由工序(3)及(4),由此能够得到在层(b)的层(ca)侧的表面存在润滑剂a的层叠体。该润滑剂a的赋予方法中,容易使润滑剂a偏在于层(ca)的表面,由此层(ca)表面的表面自由能降低,对粘结膜进行剥离时,粘合剂难以残留于层(ca)上,因此优选。

[0410] <支撑体>

[0411] 对粘结膜中的支撑体进行说明。

[0412] 作为支撑体,优选使用包括具有透明性及可挠性的树脂的塑料薄膜。作为支撑体用塑料薄膜,优选列举包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、如聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚酯薄膜、(甲基)丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚烯烃系树脂、环状聚烯烃系树脂、纤维素酰化物等纤维素系树脂等的薄膜。其中,上述(甲基)丙烯酸系树脂包含具有内酯环结构的聚合物、具有戊二酸酐环结构的聚合物、具有戊二酰亚胺环结构的聚合物。

[0413] 此外,只要具有所需的强度且具有光学适应性,也能够使用其他塑料薄膜。支撑体可以为无拉伸薄膜,也可以被单轴或双轴拉伸,并且,也可以为控制随着拉伸倍率或拉伸的晶体化形成的轴方法的角度的塑料薄膜。

[0414] 作为支撑体,优选具有紫外线透过性。通过具有紫外线透过性,在工序(4)中固化层(a)时,能够从涂布层侧照射紫外线,因此在制造适应性方面优选。

[0415] 具体而言,优选支撑体的波长250nm~300nm中的最大透射率为20%以上,进一步优选为40%以上,最优选为60%以上。若波长250nm~300nm中的最大透射率为20%以上,则优选从涂布层侧照射紫外线而容易使层(a)固化。

[0416] 并且,优选在支撑体上形成有层(b)的粘结膜的波长250nm~300nm中的最大透射率为20%以上,进一步优选为40%以上,最优选为60%以上。

[0417] 支撑体的膜厚并无特别限定,但是优选为10 μ m以上且100 μ m以下,更优选为10 μ m以上且50 μ m以下,进一步优选为10 μ m以上且40 μ m以下。

[0418] 作为在支撑体上形成有层(b)的粘结膜,能够优选使用市售的保护膜。具体而言,可列举FUJIMORI KOGYO CO.,LTD制的AS3-304、AS3-305、AS3-306、AS3-307、AS3-310、AS3-0421、AS3-0520、AS3-0620、LBO-307、NBO-0424、ZBO-0421、S-362、TFB-4T3-367AS等。

[0419] 本发明中,在工序(4)中,维持粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态的同时固化层(a),但是在工序(4)之前的阶段,优选具有由从层(a)的界面突出的粒子(a2)形成的凹凸形状。通过这些,若在工序(4)中固化层(a)之后,在工序(5)中剥离层(b),则能够得到从层(a)的表面突出有粒子(a2)的状态的防反射膜。

[0420] 在工序(4)之前的阶段中,具有由从层(a)的界面突出的粒子(a2)形成的凹凸形状,因此在后述的工序(3)中,优选使固化性化合物(a1)的一部分渗透到基材(基材具有硬涂层等功能层的情况下其为功能层)。

[0421] 在本发明中,在工序(1)与工序(2)之间,还可以包含使层(a)中的固化性化合物(a1)的一部分固化而得到已固化的化合物(a1c)的工序(1-2)。

[0422] 通过在工序(1-2)中使固化性化合物(a1)的一部分固化,难以移动粒子(a2),能够

抑制粒子(a2)的凝聚。

[0423] 使固化性化合物(a1)的一部分固化是指仅使固化性化合物(a1)一部分固化,而并非为使全部固化性化合物(a1)固化。在工序(1-2)中,通过仅使固化性化合物(a1)的一部分固化,在工序(3)中以粒子(a2)从与层(a)的基材侧的界面相反的一侧的界面突出的方式沿基材侧降低层(a)与层(b)的界面的位置时,能够形成良好的凹凸形状(蛾眼结构)。

[0424] [工序(3)]

[0425] 工序(3)为粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中并且以从与层(a)的基材侧的界面相反的一侧的界面突出的方式沿基材侧降低层(a)与层(b)的界面的位置的工序。

[0426] 在本发明中,“粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中”是指组合层(a)及层(b)的层的厚度为粒子(a2)的平均一次粒径的0.8倍以上。

[0427] 工序(3)优选通过使固化性化合物(a1)的一部分渗透到基材(基材在具有功能层的情况下可以为功能层)而进行或通过使固化性化合物(a1)的一部分渗透到粘合剂层而进行。

[0428] 工序(3)中,使固化性化合物(a1)的一部分渗透到基材(基材在具有功能层的情况下可以为功能层)的情况下,优选对具有基材、层(a)及层(b)的层叠体进行加热。通过进行加热,能够有效地使固化性化合物(a1)的一部分渗透到基材。加热中的温度优选小于基材的玻璃化转变温度,具体而言,优选为60~180℃,更优选为80~130℃。

[0429] 工序(3)中,使固化性化合物(a1)的一部分渗透到粘合剂层的情况下,优选将具有基材、层(a)及层(b)的层叠体保持成小于60℃,更优选保持成40℃以下。通过将温度保持成40℃以下,能够较高地保持固化性化合物(a1)及粘合剂的粘度,并且能够抑制粒子的热运动,因此防止基于粒子的凝聚的防反射能的降低及雾度或白浊感的上升的效果较大。保持具有基材、层(a)及层(b)的层叠体的温度的下限并无特别限定,可以为室温,也可以为低于室温的温度。

[0430] [工序(4)]

[0431] 工序(4)为在粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态下固化层(a)的工序。

[0432] 在本发明中,“粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态”是指组合层(a)及层(b)的层的厚度为粒子(a2)的平均一次粒径的0.8倍以上。

[0433] 固化层(a)是指使包含于层(a)中的固化性化合物(a1)聚合,由此能够形成完成的防反射膜的防反射层中的粘合剂树脂。在工序(4)中,通过维持粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态,能够抑制粒子(a2)的凝聚而形成蛾眼结构。

[0434] 另外,通过设置层(b)之后挥发层(b)或层(a)的成分或者对基材(基材在具有功能层的情况下为功能层)的渗透等,认为无法维持粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态的情况下,能够预先进行使层(b)变厚等操作。

[0435] 作为通过维持粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态而抑制粒子凝聚的机理,已知若粒子(a2)暴露于空气界面直至层(a)固化,则源自所谓横向毛细管力的表面张力的较大的引力工作,并推断是因为通过在组合层(a)及层(b)的层中埋入粒子(a2)能够使上述引力变小。

[0436] 能够通过照射离子辐射来进行固化。关于离子辐射的种类,没有特别限制,可列举:X射线、电子束、紫外线、可见光、红外线等,广泛使用紫外线。例如涂膜为紫外线固化性,

则优选通过紫外线灯照射 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量的紫外线而对层(a)的固化性化合物(a1)进行固化。更优选为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{J}/\text{cm}^2$,进一步优选为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照射时,可一次施加上述能量,也能够分割进行照射。作为紫外线灯种类,可优选使用金属卤化物灯或高压汞灯等。

[0437] 固化时的氧浓度优选为 $0\sim 1.0$ 体积%,进一步优选为 $0\sim 0.1$ 体积%,最优选为 $0\sim 0.05$ 体积%。使固化时的氧浓度小于 1.0 体积%,从而难以受到由氧引起的阻碍固化的影响,形成为牢固的膜。

[0438] 工序(2)~(4)中,优选在与基材表面正交的方向上不存在多个粒子(a2)。

[0439] 工序(2)~(4)中,优选层(a)的膜厚与层(b)的膜厚的合计的膜厚大于粒子(a2)的平均一次粒径。

[0440] 若层(a)的膜厚与层(b)的膜厚的合计的膜厚大于粒子(a2)的平均一次粒径,则能够设为粒子(a2)埋入组合层(a)及层(b)的层中的状态,因此优选。

[0441] 其中,在后述的工序(5)中剥离含有层(b)的粘结膜的情况下,从得到从层(a)的表面突出粒子(a2)的形状(蛾眼结构)等理由考虑,工序(4)中,层(a)的膜厚优选小于粒子(a2)的平均一次粒径,更优选为粒子(a2)的平均一次粒径的一半以下。

[0442] 工序(4)中的层(a)的膜厚优选调整成固化层(a)而得到的层(ca)的与基材侧的界面相反的一侧的界面的高度成为粒子(a2)的平均一次粒径的一半以下(该情况下,层(ca)的膜厚优选调整成粒子(a2)的平均一次粒径的一半以下),更优选通过扫描式电子显微镜(SEM)观察层(ca)的膜截面,并测量任意地100部位的膜厚而求出其平均值的情况下,优选调整成 $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ (更优选 $20\text{nm}\sim 90\text{nm}$,进一步优选 $30\text{nm}\sim 70\text{nm}$)。

[0443] 通过后述的方法测定固化层(a)而形成的层(ca)的表面的表面自由能(ca)的情况下,层(a)优选成为 $40\text{mN}/\text{m}$ 以下,更优选成为 $5\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $35\text{mN}/\text{m}$ 以下,最优选成为 $10\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $26\text{mN}/\text{m}$ 以下。

[0444] 从能够与层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)接近的一侧使粒子(a2)之间移动的引力变小,并能够更加抑制粒子(a2)的凝聚的观点考虑,层(b)的表面的表面自由能(b)优选为 $40\text{mN}/\text{m}$ 以下,更优选为 $5\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $35\text{mN}/\text{m}$ 以下,最优选为 $10\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $26\text{mN}/\text{m}$ 以下。

[0445] 从层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)减去层(b)的表面的表面自由能(b)的值为 $-15\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $10\text{mN}/\text{m}$ 以下,优选为 $-7\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $5\text{mN}/\text{m}$ 以下,进一步优选为 $-5\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $0\text{mN}/\text{m}$ 以下。从层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)减去层(b)的表面的表面自由能(b)的值为 $-15\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $10\text{mN}/\text{m}$ 以下,能够使粒子(a2)之间移动的引力变小,能够更加抑制粒子(a2)的凝聚。

[0446] (层(a)的固化后的表面的表面自由能(ca)的测定方法)

[0447] 以与工序(1)相同的条件设置层(a)之后,无需设置层(b)(不贴合粘结膜),并且无需从层(a)与基材侧的界面相反的一侧的界面突出粒子(a2),而以氧浓度成为 0.01 体积%以下的气氛的方式进行氮气吹扫的同时使用 $160\text{W}/\text{cm}$ 的气冷金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制),照射照度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量为 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线而使层(a)固化。

[0448] 接着,使用接触角测定仪[“CA-X”型接触角测定仪、Kyowa Interface Science Co.,Ltd制],在干燥状态(温度 25°C 、相对湿度 65%)下,使用纯水作为液体,在针头制作直

径1.0mm的液滴,将此与固化后的层(a)的表面接触而在层(a)上制作了液滴。测定接触层(a)与液体的点中的、相对于液体表面的切线与层(a)表面所呈的角,且包含液体的一侧的角的角度,求出水接触角。并且,使用二碘甲烷来作为液体代替纯水,测定接触角,由以下的式求出了表面自由能。

[0449] 即,表面自由能(γs^v :单位、mN/m)定义为,以D.K.Owens:J.Appl.Polym.Sci.,13,1741(1969)为参考,根据在薄膜上实验性地求出的纯水 H_2O 与二碘甲烷 CH_2I_2 各自的接触角 θ_{H_2O} 、 $\theta_{CH_2I_2}$ 由以下的联立方程式a,b求出的 γs^d 与 γs^h 之和表示的值 $\gamma s^v(=\gamma s^d+\gamma s^h)$ 。

[0450] a. $1+\cos\theta_{H_2O}=2\sqrt{\gamma s^d}(\sqrt{\gamma_{H_2O}^d}/\gamma_{H_2O}^v)+2\sqrt{\gamma s^h}(\sqrt{\gamma_{H_2O}^h}/\gamma_{H_2O}^v)$

[0451] b. $1+\cos\theta_{CH_2I_2}=2\sqrt{\gamma s^d}(\sqrt{\gamma_{CH_2I_2}^d}/\gamma_{CH_2I_2}^v)+2\sqrt{\gamma s^h}(\sqrt{\gamma_{CH_2I_2}^h}/\gamma_{CH_2I_2}^v)$

[0452] $\gamma_{H_2O}^d=21.8$ 、 $\gamma_{H_2O}^h=51.0$ 、 $\gamma_{H_2O}^v=72.8$ 、

[0453] $\gamma_{CH_2I_2}^d=49.5$ 、 $\gamma_{CH_2I_2}^h=1.3$ 、 $\gamma_{CH_2I_2}^v=50.8$

[0454] (层(b)的表面自由能的测定方法)

[0455] 在支撑体上形成层(b),以与层(a)表面的表面自由能(ca)的测定方法相同的方式,根据纯水与二碘甲烷的接触角算出层(b)表面的表面自由能。

[0456] 从难以附着指纹等污染或者即使附着也容易擦拭的观点考虑,形成有因粒子(a2)而引起的蛾眼结构的层(a)的固化后的表面的水接触角优选为 50° 以上,更优选为 70° 以上,进一步优选为 90° 以上。层(a)表面为疏水性表面的情况下(即,以通过上述测定方法求出的表面自由能(ca)变低的方式形成了层(a)的情况下),形成蛾眼结构,由此能够通过其表面积增大效果而得到极高的疏水性。接触角能够通过算出层(a)的表面自由能时相同的方法进行测定。

[0457] [防反射膜的制造方法]

[0458] 本发明的防反射膜的制造方法具有对通过上述本发明的层叠体的制造方法得到的层叠体的粘结膜进行剥离的工序(5)。

[0459] 在本发明的层叠体中,剥离层(b)时难以在层(a)侧残留粘合剂,但是可以使用不使基材及固化后的层(a)溶解而溶解粘合剂的溶剂来进行清洗。

[0460] 通过工序(5)剥离包含层(b)的粘结膜之后,得到在层(a)的表面具有由粒子(a2)形成的包括凹凸形状的蛾眼结构的防反射膜。

[0461] [层叠体]

[0462] 本发明的层叠体具有基材、包含树脂的层(ca)、平均一次粒径为100nm以上且380nm以下的粒子(a2)及凝胶分数为95.0%以上的包含粘合剂的层(b),上述层(ca)存在于比上述层(b)更接近上述基材的侧,

[0463] 上述粒子(a2)埋入组合上述层(ca)及上述层(b)的层中,并且从上述层(ca)的与上述基材侧的界面相反的一侧的界面突出,

[0464] 从上述层(ca)的表面的表面自由能(ca)减去上述层(b)的表面的表面自由能(b)的值为 -15mN/m 以上且 10mN/m 以下。

[0465] 包含树脂的层(ca)在前述的本发明的层叠体的制造方法中相当于工序(4)的固化后的层(a)。

[0466] 本发明的层叠体优选在层(b)的与层(ca)侧的界面相反的一侧的界面侧还具有支撑体。

[0467] 本发明的层叠体中,层(ca)的与基材侧的界面相反的一侧的界面的高度优选为粒子(a2)的平均一次粒径的一半以下。

[0468] 此外,关于本发明的层叠体中的各层及各成分的说明、具体例及优选的范围与在前述的本发明的层叠体的制造方法中记载的内容相同。

[0469] [防反射膜]

[0470] 在图2中示出通过本发明的制造方法得到的防反射膜的优选实施方式的一例。

[0471] 图2的防反射膜10具有基材1及防反射层2。防反射层2包含粒子(a2)(符号3)及作为固化后的层(a)(层(ca))的粘合剂树脂膜(符号4)。粒子3从粘合剂树脂膜4突出而形成有蛾眼结构。

[0472] (蛾眼结构)

[0473] 蛾眼结构是指用于抑制光反射的物质(材料)的经加工的表面,是具有周期性的微细结构图案的结构。尤其,以抑制可见光的反射为目的时,是指具有周期小于780nm的微细结构图案的结构。若微细结构图案的周期小于380nm,则反射光的色调变小,因此优选。并且,若蛾眼结构的凹凸形状的周期为100nm以上,则波长380nm的光能够识别微细结构图案而防反射性优异,因此优选。对于有无蛾眼结构,能够通过如下进行确认,通过扫描型电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)等来观察表面形状,并查看是否出现上述微细结构图案。

[0474] 关于通过本发明的制造方法制造的防反射膜的防反射层的凹凸形状,相邻凸部的顶点之间的距离A与相邻凸部的顶点之间的中心和凹部的距离B之比即B/A优选为0.4以上。若B/A为0.4以上,则凹部的深度相对于凸部彼此的距离变大,且能够制成折射率从空气到防反射层内部更加缓慢变化的折射率倾斜层,因此能够进一步降低反射率。

[0475] B/A进一步优选为0.5以上。若B/A为0.5以上,则相邻凸部(由粒子形成的凸部)的顶点之间的距离A成为粒径以上,在粒子之间形成有凹部。该结果,存在基于依赖于凸部上侧的曲率的折射率变化的陡的部位界面反射与基于依赖于粒子之间凹部的曲率的折射率变化的陡的部位界面反射这两者,由此推测出除了基于蛾眼结构的折射率倾斜层效果以外,还能够更有效地降低反射率。

[0476] B/A能够通过固化后的防反射层中的粘合剂树脂与粒子的体积比来进行控制。因此,重要的是适当地设计粘合剂树脂与粒子的配合比。并且,还存在因粘合剂树脂在制作蛾眼结构的工序中渗透于基材或者挥发而防反射层中的粘合剂树脂与粒子的体积比与防反射层形成用组合物中的配合比不同的情况,因此适当地设定与基材的匹配也很重要。

[0477] 此外,为了实现低反射率并抑制雾度的产生,优选形成凸部的粒子以适当的填充率均匀地铺满。从上述观点考虑,优选形成凸部的无机粒子的含量被调整以使在整个防反射层中变得均匀。关于填充率,能够作为通过SEM等从表面观察形成凸部的无机粒子时位于最表面侧的无机粒子的面积占有率(粒子占有率)而进行测定,为25%~64%,优选为25~50%,更优选为30~45%。

[0478] 能够通过雾度对防反射膜的面的均匀性进行评价。关于测定,能够在25℃、相对湿度60%下使用NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,LTD.制雾度仪NDH4000并根据JIS-K7136(2000年)测定薄膜试样40mm×80mm。粒子彼此凝聚而不均匀是指雾度变高。优选雾度低。雾度的值优选为0.0~3.0%,更优选为0.0~2.5%,进一步优选为0.0~2.0%。

[0479] [硬涂层]

[0480] 本发明中,能够在基材与层(a)之间还设置硬涂层。基材上具有硬涂层的情况下,如前述,在本发明中有时也将基材上的硬涂层包含在内而称为基材。

[0481] 硬涂层优选由具有聚合性基的化合物即固化性化合物(优选离子辐射固化性化合物)的交联反应或聚合反应形成。例如,硬涂层能够通过通过在基材上涂布离子辐射固化性的多官能单体或包含多官能低聚物的涂布组合物,对多官能单体或者多官能低聚物进行交联反应或聚合反应来形成。

[0482] 作为离子辐射固化性的多官能单体及多官能低聚物的官能团(聚合性基),优选光、电子束、放射线聚合性官能团,其中优选光聚合性官能团。

[0483] 作为光聚合性官能团,可列举(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基(styryl group)、烯丙基等不饱和聚合性官能团等,其中,优选(甲基)丙烯酰基。

[0484] 具体而言,能够使用与上述固化性化合物(a1)相同的化合物。

[0485] 从对薄膜赋予充分的耐久性、耐冲击性的观点考虑,硬涂层的厚度通常为 $0.6\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 左右,优选为 $4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0486] 并且,硬涂层的强度在铅笔硬度测试下优选为H以上,进一步优选为2H以上。此外,在按照JIS K5400的TABER测试中,测试前后的测试样品的磨损量越少越优选。

[0487] 本发明中的硬涂层也可以从与防反射层的界面到沿膜厚方向 $1\mu\text{m}$ 以内的区域包含纤维素酰化物。

[0488] 作为纤维素酰化物,能够优选使用日本特开2012-093723号公报的[0072]~[0084]中记载的基材等。

[0489] 从与防反射层的界面到沿膜厚方向 $1\mu\text{m}$ 以内的区域包含纤维素酰化物的硬涂层例如能够通过通过在包含纤维素酰化物的基材(纤维素酰化物薄膜等)上涂布含有具有相对于基材的渗透性的溶剂及固化性化合物的硬涂层形成用组合物,在基材上渗透固化性化合物并固化而形成。并且,也能够通过混合纤维素酰化物及固化性化合物并固化而形成。

[0490] 关于硬涂层,能够通过测定如下部分而进行测定:利用切片机对防反射膜进行切削,通过飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)分析截面时,检测出纤维素酰化物及离子辐射固化性化合物的固化物的部分,该区域的膜厚也同样地能够根据TOF-SIMS的截面信息测定。

[0491] 并且,关于硬涂层,也能够通过如下方式进行测定:通过例如利用了光的干涉的反射分光膜厚仪或TEM(透射型电子显微镜)的截面观察,在基材与防反射层的之间检测出其他1层。作为反射分光膜厚仪,能够使用FE-3000(Otsuka Electronics Co.,Ltd.制)等。

[0492] 本发明中,在硬涂层上层叠层(a)时,优选在工序(3)中以固化性化合物(a1)能够渗透于硬涂层的方式对硬涂层预先进行半固化,在渗透固化性化合物(a1)之后进行完全固化的方法等。

[0493] 例如若涂膜为紫外线固化性,则能够通过适当调整固化时的氧浓度及紫外线照射量来进行半固化。优选通过紫外线灯照射 $1\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量的紫外线来进行固化。更优选为 $5\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$,进一步优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照射时,可一次施加上述能量,也能够分割进行照射。作为紫外线灯种类,优选使用金属卤化物灯或高压汞灯等。

[0494] 固化时的氧浓度优选为 $0.05\sim 5.0$ 体积%,进一步优选为 $0.1\sim 2$ 体积%,最优选为

0.1~1体积%。

[0495] (对纤维素酰化物具有渗透性的溶剂)

[0496] 硬涂层形成用组合物优选含有对纤维素酰化物具有渗透性的溶剂(也称为“渗透性溶剂”)。

[0497] 对纤维素酰化物具有渗透性的溶剂为对含有纤维素酰化物的基材(纤维素酰化物基材)具有溶解能力的溶剂。

[0498] 其中,对纤维素酰化物基材具有溶解能力的溶剂是指,在室温下(25℃)将24mm×36mm(厚度80μm)的大小的纤维素酰化物基材浸渍于加入了上述溶剂的15ml的瓶中60秒钟而取出之后,通过凝胶渗透色谱(GPC)分析浸渍的溶液时,纤维素酰化物的峰值面积为400mV/sec以上的溶剂。或者在室温下(25℃)下将24mm×36mm(厚度80μm)的大小的纤维素酰化物基材浸渍于加入了上述溶剂的15ml的瓶中经过24小时,适当摆动瓶等,纤维素酰化物基材完全溶解而消除其形状的溶剂也指对纤维素酰化物基材具有溶解能力的溶剂。

[0499] 作为渗透性溶剂,能够优选使用甲基乙基酮(MEK)、碳酸二甲基、乙酸甲酯、丙酮、二氯甲烷等,并不限于于此。更优选甲基乙基酮(MEK)、碳酸二甲基、乙酸甲酯。

[0500] 硬涂层形成用组合物也可以含有除了渗透性溶剂以外的溶剂(例如,乙醇、甲醇、1-丁醇、异丙醇(IPA)、甲基异丁酮(MIBK)、甲苯等)。

[0501] 硬涂层形成用组合物中,渗透性溶剂的含量相对于包含于硬涂层形成用组合物中的总溶剂的质量,优选为50质量%以上且100质量%以下,更优选为70质量%以上且100质量%以下。

[0502] 硬涂层形成用组合物的固体成分浓度优选为20质量%以上且70质量%以下,更优选为30质量%以上且60质量%以下。

[0503] (其他成分)

[0504] 硬涂层形成用组合物中除了上述成分以外,还能够适当添加聚合引发剂、防静电剂、防眩剂等。还可以混合反应性或非反应性流平剂、各种敏化剂等各种添加剂。

[0505] (聚合引发剂)

[0506] 根据需要也可以适当选择自由基及阳离子聚合引发剂等而使用。这些聚合引发剂通过光照射及/或加热分解,产生自由基或阳离子而进行自由基聚合及阳离子聚合。

[0507] (防静电剂)

[0508] 作为防静电剂的具体例,能够使用4级铵盐、导电性聚合物、导电性微粒等以往公知的防静电剂,并无特别限定,但是从廉价且操作容易性考虑,优选为具有4级铵盐的防静电剂。

[0509] (折射率调整剂)

[0510] 以控制硬涂层的折射率为目的,作为折射率调整剂能够添加高折射率单体或无机粒子。无机粒子中除了具有控制折射率的效果以外,还具有抑制基于交联反应的固化收缩的效果。在本发明中,硬涂层形成后,包括对上述多官能单体及/或高折射率单体等进行聚合而生成的聚合物、分散于其中的无机粒子而称为粘合剂。

[0511] (流平剂)

[0512] 作为流平剂的具体例,能够使用氟系或硅酮系等以往公知的流平剂。添加有流平剂的硬涂层形成用组合物能够在涂布或干燥时对涂膜表面赋予涂布稳定性。

- [0513] 通过本发明的制造方法来制造的防反射膜能够优选用作偏振片保护膜。
- [0514] 使用通过本发明的制造方法来制造的防反射膜的偏振片保护膜能够与偏振器贴合而制成偏振片,能够优选用于液晶显示装置等。
- [0515] [偏振片]
- [0516] 偏振片为具有偏振器及保护偏振器的至少1片保护膜,优选为保护膜的至少1枚通过本发明的防反射膜的制造方法制造的防反射膜。
- [0517] 偏振器中具有碘系偏振器、使用二色性染料的染料系偏振器或多烯系偏振器。碘系偏振器及染料系偏振器通常能够使用聚乙烯醇系薄膜来制造。
- [0518] [盖玻璃]
- [0519] 能够将通过本发明的防反射膜的制造方法制造的防反射膜适用于盖玻璃中。
- [0520] [图像显示装置]
- [0521] 能够将通过本发明的防反射膜的制造方法制造的防反射膜适用于图像显示装置。
- [0522] 作为图像显示装置,能够列举利用了阴极线管(CRT)的显示装置、等离子体显示器面板(PDP)、电致发光显示器(ELD)、荧光显示器(VFD)、场发射显示器(FED)及液晶显示器(LCD),尤其优选液晶显示装置。
- [0523] 通常,液晶显示装置具有液晶单元及配置于其两侧的2片偏振片,液晶单元在2片电极基板之间载置液晶。另外,一片电极各向异性层配置于液晶单元与其中一个偏振片之间,或2片配置于液晶单元与双方的偏振片之间。液晶单元能够适用TN(Twisted Nematic, 扭曲取向)模式、VA(Vertically Aligned, 垂直取向)模式、OCB(Optically Compensatory Bend, 光学补偿)模式、IPS(In-Plane Switching, 平面内切换)模式等各种驱动方式的液晶单元。
- [0524] 实施例
- [0525] 以下,列举实施例对本发明进行更具体的说明。以下的实施例所示的材料、试剂、物质量及其比例、操作等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当进行改变。因此,本发明的范围并不受限于以下具体例。
- [0526] <实施例1>
- [0527] (硬涂层形成用组合物的制备)
- [0528] 以下记载的组成添加各成分,将所得到的组合物加入到混合罐并进行搅拌,通过孔径0.4 μ m的聚丙烯制薄膜进行过滤而设为硬涂层涂布液HC-1。
- [0529] (硬涂层涂布液HC-1)
- [0530] A-TMMT 33.6质量份
- [0531] IRGACURE 127 1.4质量份
- [0532] 甲基乙基酮(MEK) 35.8质量份
- [0533] 乙酸甲酯29.2质量份
- [0534] A-TMMT:季戊四醇四丙烯酸酯(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)
- [0535] IRGACURE 127:光聚合引发剂(BASF Japan Ltd.制)
- [0536] [二氧化硅粒子P1的合成]
- [0537] 向具备搅拌机、滴加装置及温度计的容量200L的反应器,加入甲醇67.54kg、28质量%氨水(水及催化剂)26.33kg,进行搅拌的同时将液温调节成33 $^{\circ}$ C。另一方面,向滴加装

置加入将四甲氧基硅烷12.70kg溶解于甲醇5.59kg的溶液。将反应器中的液温保持成33℃的同时,从滴加装置经过44分钟滴加上述溶液,滴加结束之后,将液温保持成上述温度的同时进行44分钟搅拌,由此进行四甲氧基硅烷的加水分解及缩合,得到了含有二氧化硅粒子前体的分散液。使用瞬间真空蒸发器(HOSOKAWA MICRON CORP.制造Crux·系统CVX-8B型)在加热管温度175℃、减压度200torr(27kPa)的条件下对该分散液进行气流干燥,由此得到了二氧化硅粒子P1。

[0538] 二氧化硅粒子P1的平均一次粒径为180nm,粒径的分散度(CV值)为3.3%,压入硬度为340MPa。

[0539] [煅烧二氧化硅粒子P2的制作]

[0540] 向坩埚加入5kg的二氧化硅粒子P1,使用电炉在900℃下煅烧2小时之后,进行冷却,接着使用粉碎机进行粉碎,分级前得到了煅烧二氧化硅粒子。另外,使用气流粉碎分级机(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.制造IDS-2型)进行粉碎及分级,由此得到了煅烧二氧化硅粒子P2。

[0541] [硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3的制作]

[0542] 将5kg的煅烧二氧化硅粒子P2加入到具备加热套的容量20L的亨舍尔混合机(Mitsui Mining Co.,Ltd.,制造FM20J型)。对煅烧二氧化硅粒子P2进行搅拌之后,滴加将3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造KBM5103)45g溶解于甲醇90g的溶液而进行混合。之后,进行混合搅拌的同时经约1小时升温至150℃,在150℃下保持12小时,进行了加热处理。在加热处理中,始终使刮落装置向与搅拌叶片的反方向旋转的同时,进行了壁面附着物的刮落。并且,也适当进行了使用刮刀来刮落壁面附着物的处理。加热后进行冷却,使用气流粉碎分级机进行破碎及分级,得到了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3。

[0543] 硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3的平均一次粒径为181nm,粒径的分散度(CV值)为3.3%,压入硬度为470MPa。

[0544] [二氧化硅粒子分散液PA-1的制作]

[0545] 将50g的硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3、MEK200g、直径0.05mm氧化锆珠600g加入到直径12cm的1L瓶容器中,装配于球磨机V-2M(IRIE SHOKAI Co.,Ltd.),以250旋转/分钟分散10小时。如此,制作了二氧化硅粒子分散液PA-1(固体成分浓度20质量%)。

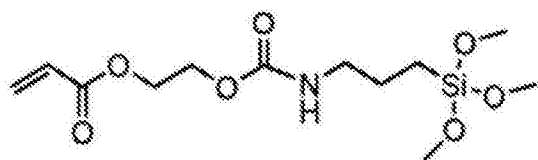
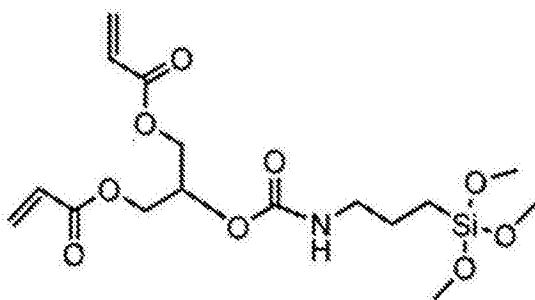
[0546] [化学式化合物C3的合成]

[0547] 向带有回流冷却器、温度计的烧瓶添加3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷19.3g、甘油1,3-双丙烯酸酯3.9g、丙烯酸2-羟基乙酯6.8g、二月桂酸二丁基锡0.1g、甲苯70.0g,在室温下搅拌了12小时。进行搅拌之后,加入甲基对苯二酚500ppm,进行减压蒸馏得到了化合物C3。

[0548] [化学式15]

[0549] C3

[0550]



[0551] [层(a)形成用组合物的制备]

[0552] 以成为下述组成的方式将各成分加入到混合罐,进行60分钟搅拌,通过30分钟超声波分散剂进行分散设为涂布液。

[0553] 组合物(A-1)

U-15HA	1.0 质量份
化合物 C3	8.7 质量份
IRGACURE 127	0.4 质量份
化合物 P	0.1 质量份

[0554] 二氧化硅粒子分散液 PA-1	25.4 质量份
化合物 A	0.17 质量份
乙醇	15.0 质量份
甲基乙基酮	34.4 质量份
丙酮	15.0 质量份

[0555] 组合物(A-2)

U-15HA	1.0 质量份
化合物 C3	8.7 质量份

[0556] IRGACURE 127	0.4 质量份
化合物 P	0.1 质量份
二氧化硅粒子分散液 PA-1	25.4 质量份

	化合物 A	0.03 质量份
[0557]	乙醇	15.0 质量份
	甲基乙基酮	34.4 质量份
	丙酮	15.0 质量份
[0558]	组合物(A-3)	
	U-15HA	1.0 质量份
	化合物 C3	8.7 质量份
	IRGACURE 127	0.4 质量份
	化合物 P	0.1 质量份
[0559]	二氧化硅粒子分散液 PA-1	25.4 质量份
	化合物 A	0.10 质量份
	乙醇	15.0 质量份
	甲基乙基酮	34.4 质量份
	丙酮	15.0 质量份

[0560] U-15HA及化合物C3为固化性化合物(a1)。

[0561] 以下分别示出所使用的化合物。

[0562] U-15HA (Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制): 聚氨酯丙烯酸酯

[0563] IRGACURE 127: 光聚合引发剂 (BASF Japan Ltd.制)

[0564] 化合物P: 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine
(光产酸剂、Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[0565] 化合物A: F-784-F (DIC CORPORATION制)

[0566] <防反射膜1的制作>

[0567] (硬涂层的形成)

[0568] 使用模涂布机在基材(ZRT60、Fujifilm Corporation制)上涂布硬涂层用涂布液HC-1。在30℃下干燥90秒钟,接着在60℃下干燥1分钟之后,以氧浓度大约成为0.3体积%的气氛的方式进行氮气吹扫的同时使用160W/cm的气冷金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co., Ltd.制),照射照度为200mW/cm²、照射量为60mJ/cm²的紫外线使涂布层固化,形成了厚度8μm的硬涂层。将带有上述硬涂层的基材设为HC-1。

[0569] (工序(1)层(a)的涂布)

[0570] 使用模涂布机在带有上述硬涂层的基材HC-1的硬涂层上涂布组合物(A-1) 2.8ml/m²,在30℃下干燥90秒钟。工序(1)中的层(a)的膜厚为如下述表1所示。

[0571] (工序(2)粘结膜的贴合)

[0572] 接着,在干燥后的层(a)上贴合从FUJIMORI KOGYO CO.,LTD制的保护膜(MASTAK TFB AS3-304)剥离剥离薄膜而得到的粘结膜,以使粘合剂层(层(b))成为层(a)侧。贴合时使用业务用层压机Bio330(DAE-EL Co.制),以速度1实施。

[0573] 另外,其中的保护膜是指由支撑体/粘合剂层/剥离薄膜构成的层叠体,从保护膜剥离剥离薄膜的由支撑体/粘合剂层构成的层叠体为粘结膜。

[0574] 以下示出所使用的保护膜。

[0575] • MASTAK TFB AS3-304 (FUJIMORI KOGYO CO., LTD制带有抗静电功能的光学用保护膜) (以下也称为“AS3-304”)

[0576] 支撑体:聚酯薄膜(厚度38 μm)

[0577] 粘合剂层厚度:20 μm

[0578] 对剥离薄膜进行剥离的状态下的波长250nm~300nm中的最大透射率:小于0.1%

[0579] 使用Shimadzu Corporation制的紫外可见近红外分光光度计UV3150进行透射率的测定。

[0580] (工序(3)固化性化合物(a1)在硬涂层中的渗透)

[0581] 贴合粘结膜的状态下,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15分钟,使固化性化合物(a1)的一部分渗透到硬涂层。

[0582] (工序(4)层(a)的固化)

[0583] 上述加热之后,以氧浓度成为0.01体积%以下的气氛的方式进行氮气吹扫的同时,使用160W/cm的气冷金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co., Ltd.制),从与涂布有基材的层(a)的面相反的一侧照射照度为100mW/cm²、照射量为300mJ/cm²的紫外线使层(a)固化。工序(4)之后且进行工序(5)之前的层(a)与粘合剂层(层(b))的膜厚如示于下述表1的“工序(4)”的栏的内容。

[0584] 如此制作了层叠体。

[0585] 在此,从涂布有层(a)的面照射紫外线的情况下,不会使层(a)固化。

[0586] (工序(5)粘结膜的剥离)

[0587] 从上述已作制的层叠体对粘结膜进行剥离。对粘结膜(从MASTAK TFB AS3-304对剥离薄膜进行剥离的膜)进行剥离之后,在贴合有粘结膜的面涂上甲基异丁酮清洗粘合剂层的残渣。之后,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥10分钟得到了防反射膜1。

[0588] (保护膜A的制作)

[0589] <丙烯酸系共聚物1的合成>

[0590] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却器及氮气导入管的反应装置导入氮气气体,用氮气气体置换反应装置内的空气。之后,向反应装置加入丙烯酸异辛酯60质量份、丙烯酸异鲸蜡酯20质量份、丙烯酸4-羟丁酯20质量份及溶剂(乙酸乙酯)100质量份。之后,作为聚合引发剂将偶氮二异丁腈0.1质量份经过2小时进行滴加,在65 $^{\circ}\text{C}$ 下反应8小时,得到了重均分子量70万的丙烯酸系共聚物1溶液。

[0591] <粘合剂组合物及保护膜A的制作>

[0592] 对在上述合成的丙烯酸系共聚物1溶液(其中丙烯酸系共聚物为100质量份)加入CORONATE HL2.5质量份、二月桂酸二辛基锡0.1质量份,进行搅拌混合而得到了粘合剂组合物。

[0593] 在聚硅氧烷树脂涂布的由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜构成的剥离薄膜上涂布该粘合剂组合物之后,在90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥,由此去除溶剂,得到了粘合剂层的厚度为20 μm 的层叠体。

[0594] 之后,在其中一个面进行抗静电及防污处理的与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(支撑体)的进行抗静电及防污处理的面相反的面转印粘合剂层得到了保护膜A。

[0595] (保护膜B的制作)

[0596] <丙烯酸系共聚物2的合成>

[0597] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却器及氮气导入管的反应装置导入氮气气体,用氮气气体置换反应装置内的空气。之后,向反应装置加入丙烯酸异辛酯70质量份、丙烯酸异鲸蜡酯20质量份、丙烯酸4-羟丁酯10质量份及溶剂(乙酸乙酯)100质量份。之后,作为聚合引发剂,将偶氮二异丁腈0.1质量份经2小时滴加,在65℃下反应8小时,得到了重均分子量70万的丙烯酸系共聚物2溶液。

[0598] <粘合剂组合物及保护膜B的制作>

[0599] 对在上述合成的丙烯酸系共聚物2溶液(其中丙烯酸系共聚物为100质量份)加入CORONATE HL2.5质量份、二月桂酸二辛基锡0.1质量份,进行搅拌混合而得到了粘合剂组合物。

[0600] 在聚硅氧烷树脂涂布的由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜构成的剥离薄膜上涂布该粘合剂组合物之后,在90℃下进行干燥,由此去除溶剂,得到了粘合剂层的厚度为20μm的层叠体。

[0601] 之后,在其中一个面进行抗静电及防污处理的与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(支撑体)的进行抗静电及防污处理的面相反的面转印粘合剂层得到了保护膜B。

[0602] (保护膜C的制作)

[0603] 粘结构膜B的制作中,将与丙烯酸系共聚物2溶液进行混合的CORONATE HL的量设为3.7质量份,除此以外,以相同的方式制作了保护膜C。

[0604] (保护膜D的制作)

[0605] 粘结构膜B的制作中,将与丙烯酸系共聚物2溶液进行混合的CORONATE HL的量设为5.5质量份,除此以外,以相同的方式制作了保护膜D。

[0606] (保护膜E的制作)

[0607] 粘结构膜B的制作中,将与丙烯酸系共聚物2溶液进行混合的CORONATE HL的量设为8.0质量份,除此以外,以相同的方式制作了保护膜E。

[0608] 如表1变更了层(a)形成用组合物的种类及粘结构膜的种类,除此以外,与制作防反射膜1的相同的方式制作了防反射膜2~14。另外,如前所述,粘结构膜是指从保护膜对剥离薄膜进行剥离的、由支撑体与粘合剂层构成的层叠体。表1中记载了所使用的保护膜的品种。

[0609] 以下示出在除了上述的以外所使用的保护膜。

[0610] • MASTAK TFB AS3-306 (FUJIMORI KOGYO CO., LTD制带有抗静电功能的光学用保护膜)(以下,也称为“AS3-306”)

[0611] 支撑体:聚酯薄膜(厚度38μm)

[0612] 粘合剂层厚度:20μm

[0613] 对剥离薄膜进行剥离的状态下的波长250nm~300nm中的最大透射率:小于0.1%

[0614] • MASTAK TFB AS3-310 (FUJIMORI KOGYO CO., LTD制带有抗静电功能的光学用保护膜)(以下,也称为“AS3-310”)

[0615] 支撑体:聚酯薄膜(厚度38μm)

- [0616] 粘合剂层厚度:15 μm
- [0617] 对剥离薄膜进行剥离的状态下的波长250nm~300nm中的最大透射率:小于0.1%
- [0618] (防反射膜的评价方法)
- [0619] 通过以下方法进行了防反射膜的各种特性的评价。将结果示于表1及2中。
- [0620] (固化后的层(a)表面的表面自由能及粘合剂层的表面的表面自由能的测定)
- [0621] 由上述方法分别测定了固化后的层(a)(层(ca))表面的表面自由能(ca)及粘合剂层的表面的表面自由能(b),计算该差分设为 Δ 表面自由能。另外,方便起见,表1中将固化后的层(a)表面的表面自由能(ca)记载于工序(1)栏的层(a)栏中。
- [0622] 对所得到的防反射膜,通过扫描式电子显微镜(SEM)观察3处面内的10 μm ×10 μm ,确认到由整个薄膜形成蛾眼结构,并且在与表面正交的方向重叠多个而不存在的状态的粒子(a2)的个数的比例为90%以上。
- [0623] (粘合剂的凝胶分数)
- [0624] 从各粘结膜剥离粘合剂层,称取0.2g(设为测量值A)。向其添加四氢呋喃(THF)30g,搅拌5分钟之后,静置12小时。准备了孔径10 μm 的PTFE(聚四氟乙烯)膜过滤器(Cybernavi Inc.制),测定了过滤器的质量(设为测量值B)。使用该过滤器对上述THF溶液进行过滤。在100℃下对过滤后的过滤器干燥2小时,在25℃下放置30分钟之后,测定了质量(设为测量值C)。使用各测量值从下述式算出凝胶分数(对THF的不溶解量)。
- [0625] 凝胶分数=100×(C-B)/A
- [0626] 测定进行3次,使用该平均值。
- [0627] (积分反射率、反射色泽b*)
- [0628] 工序(5)中对粘结膜进行剥离后,用甲基异丁酮(MIBK)进行清洗的前后的防反射膜中,用砂纸对薄膜的背面(基材侧)进行疏面化之后涂布油性黑色油墨(填补用魔术墨水:Teranishi Chemical Industry),在不进行背面反射的状态下,在分光光度计V-550(JASCO Corporation制)上安装适配器ARV-474,在380~780nm的波长区域中,测定了入射角5°中的积分反射率,算出平均反射率并评价了防反射性。优选MIBK清洗后的积分反射率为1.5%以下的情况下映入少。
- [0629] 并且,从通过上述测定得到的反射谱,将D65光源中的反射色泽作为a*、b*值来计算。粘结膜剥离后的MIBK清洗前后的b*值的变化表示来自粘合剂的转印物的量。优选MIBK清洗前后的b*值的变化为6以下的情况下观察的外表的变化少。
- [0630] (雾度)
- [0631] 通过雾度值评价了面的均匀性。以JIS-K7136(2000年)为基准测定了所得到的防反射膜的总雾度值(%)。装置中使用了NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,LTD.制雾度仪NDH4000。粒子彼此凝聚而不均匀的雾度变高。优选雾度较低。
- [0632] (水接触角的测定)
- [0633] 通过上述的方法(表面自由能的测定中说明的方法)测定了甲基异丁酮(MIBK)清洗前的防反射膜表面的水接触角。
- [0634] (白浊感的评价)
- [0635] 在基材中与设置了涂布层的侧相反的面层合了附粘合剂的黑色聚对苯二甲酸乙二醇酯片材(TOMOEGAWA CO.,LTD.制;“清楚地看到”),制作了防止背面的光反射的30cm×

30cm的样品。倾斜该样品之后通过附有三波长荧光灯 (FL20SS • EX-N/18 (Panasonic Corporation制) 的电动支架照射样品的表面,用肉眼评价了此时观察的白浊。

[0636] A:即使仔细观察,也看不到白浊

[0637] B:若仔细观察,则发现微弱地发白

[0638] C:膜整体白浊较弱。

[0639] D:只看一眼,就发现膜整体白浊较强

[0640] (粘合剂储能弹性模量的评价)

[0641] 重叠多个片胶带而进行贴合,实施 $60^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{MPa} \times 30$ 分钟的压热,制作了厚度1mm的动态粘弹性试验用试样。用剪切式流变仪 (AntonPaar公司;装置名MCR301) 在线性区域内、频率1Hz的条件下对该试样进行了动态粘弹性试验。储能弹性模量的测定在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内根据升温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件读取了 30°C 下的值。

[0642] (粘合剂的溶胶成分的重均分子量(Mw))

[0643] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)对在 25°C 下,将粘合剂在四氢呋喃(THF)中浸渍12小时之后的对THF的溶解部分进行分析,测定重均分子量,由此求出了粘合剂的溶胶成分的重均分子量。

[0644]

[表 1]

防反射膜	工序 (1)			工序 (2)						工序 (4)		工序 5	备注			
	层 (a) 形成用组合物	二氧化硅粒子分散液	平均一次粒径	表面自由能 (ca) 膜厚 (mN/m)	保护膜种类	粘合剂层膜厚	粘合剂胶分率 (%)	交联剂※	表面自由能 (b) (mN/m)	储能弹性模量 (Pa)	凝胶成分的Ww			Δ 表面自由能 (mN/m)	层 (a) 膜厚	粘合剂层膜厚
1	A-1	PA-1	181nm	200nm	AS3-304	20μm	97.9%	-	29.4	1.2×10 ⁸	20000	-3.9	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
2	A-1	PA-1	181nm	200nm	-	-	-	-	-	-	-	-	60nm	-	无	比较例
3	A-1	PA-1	181nm	200nm	AS3-306	20μm	94.8%	-	25.9	0.8×10 ⁸	38000	-0.4	50nm	20μm	保护膜剥离	比较例
4	A-1	PA-1	181nm	200nm	AS3-310	15μm	96.0%	-	29.2	1.1×10 ⁸	25000	-3.7	50nm	15μm	保护膜剥离	实施例
5	A-1	PA-1	181nm	200nm	A	20μm	96.5%	2.5	45	1.1×10 ⁸	22000	-19.5	50nm	20μm	保护膜剥离	比较例
6	A-2	PA-1	181nm	200nm	AS3-304	20μm	97.9%	-	29.4	1.2×10 ⁸	20000	8.7	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
7	A-2	PA-1	181nm	200nm	AS3-306	20μm	94.8%	-	25.9	0.8×10 ⁸	38000	12.2	50nm	20μm	保护膜剥离	比较例
8	A-2	PA-1	181nm	200nm	AS3-310	15μm	96.0%	-	29.2	1.1×10 ⁸	25000	8.9	50nm	15μm	保护膜剥离	实施例
9	A-2	PA-1	181nm	200nm	A	20μm	96.5%	2.5	45	1.1×10 ⁸	22000	-6.9	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
10	A-1	PA-1	181nm	200nm	B	20μm	97.5%	2.5	27.5	1.2×10 ⁸	12000	-2	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
11	A-1	PA-1	181nm	200nm	C	20μm	98.3%	3.7	29	1.4×10 ⁸	9000	-3.5	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
12	A-1	PA-1	181nm	200nm	D	20μm	99.2%	5.5	29.5	1.4×10 ⁸	6000	-4	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
13	A-1	PA-1	181nm	200nm	E	20μm	98.4%	8.0	29.8	1.6×10 ⁸	4000	-4.3	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例
14	A-3	PA-1	181nm	200nm	E	20μm	98.4%	8.0	29.8	1.6×10 ⁸	4000	-0.9	50nm	20μm	保护膜剥离	实施例

[0645] ※: 交联剂的量表示相对于丙烯酸系共聚物100质量份的量(质量份)。

[0646] [表 2]

[0647]

防反射膜	累积反射率	MIBK清洗前后的 Δ反射色调b* (相当于转印物的 量)	雾度 (%)	白浊感	水接触角 (°)	备注
1	1.0%	4.5	1.8	A	115	实施例
2	2.2%	0.0	4.1	D	98	比较例
3	0.9%	7.2	1.8	A	115	比较例
4	0.9%	5.9	1.8	A	115	实施例
5	1.9%	5.5	3.5	C	112	比较例
6	1.3%	4.4	2.5	B	62	实施例
7	1.7%	7.9	3.2	C	64	比较例
8	1.4%	6.0	2.4	B	62	实施例
9	1.2%	5.3	2.3	B	62	实施例
10	0.9%	4.0	1.7	A	118	实施例
11	1.0%	2.2	1.9	A	115	实施例
12	1.1%	0.8	1.9	B	115	实施例
13	1.1%	0.0	1.9	B	115	实施例
14	0.8%	0.0	1.7	A	83	实施例

[0648] <实施例2>

[0649] 保护膜A~E的制作中,作为转印粘着片材的基材,代替进行抗静电及防污处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜,在ZRT60(Fujifilm Corporation制)的单面转印粘胶膜,得到了具有“ZRT60/粘合剂层/剥离薄膜(涂布有聚硅氧烷树脂的PET薄膜)”的层叠结构的保护膜F~J。

[0650] 保护膜F~J的已对剥离薄膜进行剥离的状态(即粘胶膜的状态)下的波长250nm~300nm下的最大透射率为70~74%。

[0651] 防反射膜9~13中,使用保护膜F~J代替使用保护膜A~E,工序(4)中从涂布有基材的层(a)的面侧照射照度为200mW/cm²、照射量为300mJ/cm²的紫外线使层(a)固化,除此以外,以相同的方式得到了防反射膜15~19。

[0652] 这些薄膜作为粘胶膜,使用波长250nm~300nm下的最大透射率为20%以上的膜,由此尽管从粘胶膜侧进行了曝光也能够固化层(a),得到了与防反射膜9~13相同的性能。能够从涂布面侧进行曝光,由此能够简化制造设备。

[0653] <实施例3>

[0654] (硬涂层形成用组合物的制备)

[0655] 以下述记载的组成添加各成分,将所得到的组合物加入到混合罐并进行搅拌,通过孔径0.4 μ m的聚丙烯制薄膜进行过滤来作为硬涂层涂布液HC-2。

[0656] (硬涂层涂布液HC-2)

A-TMMT	24.1 质量份
AD-TMP	11.8 质量份
DPCA-60	12.0 质量份
IRGACURE 127	2.1 质量份
AS-1	6.9 质量份
[0657] 乙醇	0.4 质量份
甲醇	6.7 质量份
1-丁醇	4.8 质量份
甲基乙基酮 (MEK)	16.8 质量份
乙酸甲酯	14.4 质量份
FP-1	0.05 质量份

[0658] AD-TMP:二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制NK ESTER)

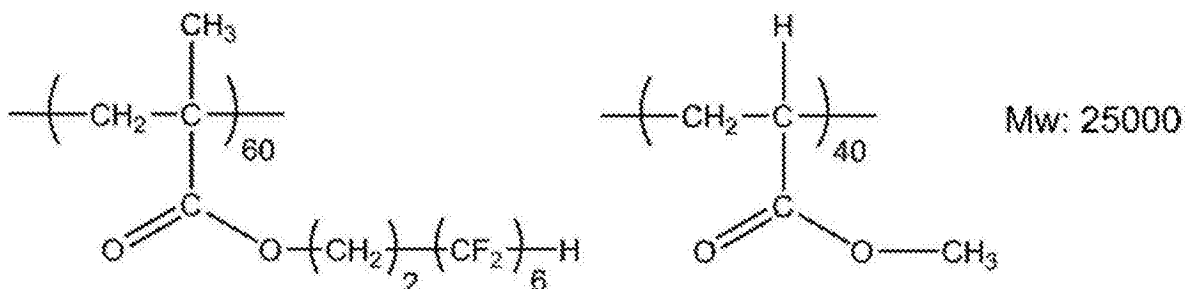
[0659] DPCA-60:含有己内酯结构的多官能丙烯酸酯低聚物(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制KAYARAD)

[0660] AS-1:将日本专利第4678451号公报的合成例6的反应温度及时间设为70 $^{\circ}$ C及6小时,除此以外,以相同的方式制作了与上述专利文献的(A-6)对应的化合物AS-1。所得到的化合物AS-1为具有环氧乙烷链的4级铵盐聚合物,用GPC测定的重均分子量为约6万。

[0661] FP-1:由下述式表示的含氟化合物的甲基乙基酮溶液、固体成分浓度为40质量%。

[0662] [化学式16]

[0663]



[0664] [二氧化硅粒子P4的合成]

[0665] 将反应器中的液温保持成33 $^{\circ}$ C的同时,将来自滴加装置的溶液的滴加时间变更为37分钟,滴加结束之后,将液温保持成相同的温度的同时,将搅拌的时间变更为37分钟,除

此外,以与二氧化硅粒子P1相同的方法,得到了二氧化硅粒子P4。

[0666] 二氧化硅粒子P4的平均一次粒径为170nm,粒径的分散度(CV值)为7.0%,压入硬度为340MPa。

[0667] [二氧化硅粒子P5的合成]

[0668] 将反应器中的液温保持成33℃的同时,将来自滴加装置的溶液的滴加时间变更为31分钟,滴加结束之后,将液温保持成相同的温度的同时,将搅拌的时间变更为31分钟,除此以外,以与二氧化硅粒子P1相同的方法,得到了二氧化硅粒子P5。

[0669] 二氧化硅粒子P5的平均一次粒径为160nm,粒径的分散度(CV值)为9.0%,压入硬度为340MPa。

[0670] [二氧化硅粒子P6的合成]

[0671] 将反应器中的液温保持成33℃的同时,将来自滴加装置的溶液的滴加时间变更为25分钟,滴加结束之后,将液温保持成相同的温度的同时,将搅拌的时间变更为25分钟,除此以外,以与二氧化硅粒子P1相同的方法,得到了二氧化硅粒子P6。

[0672] 二氧化硅粒子P6的平均一次粒径为150nm,粒径的分散度(CV值)为11.0%,压入硬度为340MPa。

[0673] [煅烧二氧化硅粒子P7的制作]

[0674] 代替二氧化硅粒子P1使用了二氧化硅粒子P4,除此以外,以与煅烧二氧化硅粒子P2相同的方法得到了煅烧二氧化硅粒子P7。

[0675] [煅烧二氧化硅粒子P8的制作]

[0676] 代替二氧化硅粒子P1使用了二氧化硅粒子P5,除此以外,以与煅烧二氧化硅粒子P2相同的方法得到了煅烧二氧化硅粒子P8。

[0677] [煅烧二氧化硅粒子P9的制作]

[0678] 代替二氧化硅粒子P1使用了二氧化硅粒子P6,除此以外,以与煅烧二氧化硅粒子P2相同的方法得到了煅烧二氧化硅粒子P9。

[0679] [硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P10的制作]

[0680] 代替煅烧二氧化硅粒子P2使用了煅烧二氧化硅粒子P4,将3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造KBM5103)的滴加量变更为50g,除此以外,以与硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3相同的方法,得到了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P10。

[0681] 硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P10的平均一次粒径为171nm,粒径的分散度(CV值)为7.0%,压入硬度为470MPa。

[0682] [硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P11的制作]

[0683] 代替煅烧二氧化硅粒子P2使用了煅烧二氧化硅粒子P5,将3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造KBM5103)的滴加量变更为57g,除此以外,以与硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3相同的方法,得到了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P11。

[0684] 硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P11的平均一次粒径为161nm,粒径的分散度(CV值)为9.0%,压入硬度为470MPa。

[0685] [硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P12的制作]

[0686] 代替煅烧二氧化硅粒子P2使用了煅烧二氧化硅粒子P6,将3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造KBM5103)的滴加量变更为65g,除此以外,以

与硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3相同的方法,得到了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P12。

[0687] 硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P12的平均一次粒径为151nm,粒径的分散度(CV值)为11.0%,压入硬度为470MPa。

[0688] [二氧化硅粒子分散液PA-2的制作]

[0689] 代替硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3使用了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P10,除此以外,以与二氧化硅粒子分散液PA-1相同的方法,制作了二氧化硅粒子分散液PA-2(固体成分浓度20质量%)。

[0690] [二氧化硅粒子分散液PA-3的制作]

[0691] 代替硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3使用了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P11,除此以外,以与二氧化硅粒子分散液PA-1相同的方法,制作了二氧化硅粒子分散液PA-3(固体成分浓度20质量%)。

[0692] [二氧化硅粒子分散液PA-4的制作]

[0693] 代替硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P3使用了硅烷偶联剂处理二氧化硅粒子P12,除此以外,以与二氧化硅粒子分散液PA-1相同的方法,制作了二氧化硅粒子分散液PA-4(固体成分浓度20质量%)。

[0694] [层(a)形成用组合物的制备]

[0695] 以成为下述组成的方式将各成分加入到混合罐,搅拌60分钟,并通过超声波分散剂分散30分钟而将其作为涂布液。

[0696] 组合物(A-4)

U-15HA	1.4 质量份
化合物 C3	1.5 质量份
乙酰柠檬酸三乙酯	5.8 质量份
IRGACURE 127	0.2 质量份
[0697] 化合物 P	0.1 质量份
二氧化硅粒子分散液 PA-1	32.3 质量份
化合物 A	0.1 质量份
乙醇	12.7 质量份
甲基乙基酮	33.3 质量份

[0698] 丙酮 12.7 质量份

[0699] 组合物(A-5)

	U-15HA	1.4 质量份
	化合物 C3	1.5 质量份
	乙酰柠檬酸三乙酯	5.8 质量份
	IRGACURE 127	0.2 质量份
[0700]	化合物 P	0.1 质量份
	二氧化硅粒子分散液 PA-2	32.3 质量份
	化合物 A	0.1 质量份
	乙醇	12.7 质量份
	甲基乙基酮	33.3 质量份
	丙酮	12.7 质量份
[0701]	组合物 (A-6)	
	U-15HA	1.4 质量份
	化合物 C3	1.5 质量份
	乙酰柠檬酸三乙酯	5.8 质量份
	IRGACURE 127	0.2 质量份
	化合物 P	0.1 质量份
[0702]	二氧化硅粒子分散液 PA-3	32.3 质量份
	化合物 A	0.1 质量份
	乙醇	12.7 质量份
	甲基乙基酮	33.3 质量份
	丙酮	12.7 质量份
[0703]	组合物 (A-7)	
	U-15HA	1.4 质量份
	化合物 C3	1.5 质量份
[0704]	乙酰柠檬酸三乙酯	5.8 质量份
	IRGACURE 127	0.2 质量份
	化合物 P	0.1 质量份

	二氧化硅粒子分散液 PA-4	32.3 质量份
	化合物 A	0.1 质量份
[0705]	乙醇	12.7 质量份
	甲基乙基酮	33.3 质量份
	丙酮	12.7 质量份

[0706] U-15HA、化合物C3、乙酰柠檬酸三乙酯为固化性化合物(a1)。其中,乙酰柠檬酸三乙酯为不具有聚合性官能团的化合物。

[0707] 以下示出所使用的化合物。

[0708] 乙酰柠檬酸三乙酯:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制

[0709] 其他化合物与在实施例1中所使用的化合物相同。

[0710] <防反射膜20的制作>

[0711] (附有硬涂层的基材HC-2的形成)

[0712] 使用模涂布机在基材(TG60、Fujifilm Corporation制)上涂布了17.3ml/m²的硬涂层涂布液HC-2。在90℃下干燥了1分钟之后,氧浓度成为大致1.5体积%的气氛的方式进行氮气吹扫的同时,使用160W/cm的气冷金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制),照射照度为200mW/cm²、照射量为15mJ/cm²的紫外线使涂布层固化,形成了厚度8μm的硬涂层。如此,制作了附有硬涂层的基材HC-2。

[0713] (工序(1)层(a)的涂布)

[0714] 在带有上述硬涂层的基材HC-2的硬涂层上,使用模涂布机涂布2.8ml/m²组合物(A-4),在30℃下干燥了90秒钟。工序(1)中的层(a)的膜厚为如下述表3所示。

[0715] (使工序(1-2)层(a)中的固化性化合物(a1)的一部分固化、得到经固化的化合物(a1c)的工序)

[0716] 以氧浓度成为1.5体积%的气方式进行氮气吹扫的同时,使用高压汞灯(Dr.honleAG制型式:33351N部件编号:LAMP-HOZ 200D24U 450E)以照射量为5.0mJ从层(a)侧进行光照射,使固化性化合物(a1)的一部分固化。另外,关于照射量的测定,将HEAD SENSER PD-365安装于EYE GRAPHICS CO.,LTD.制的Eye紫外线累计照度计UV METER UVPF-A1而以测定范围0.00进行了测定。

[0717] (工序(2)粘结膜的贴合)

[0718] 接着,在干燥后的层(a)上,以粘合剂层(层(b))成为层(a)侧的方式贴合从AS3-304对剥离薄膜进行剥离而得到的粘结膜。贴合时使用业务用层压机Bio330(DAE-EL Co.制),以速度1实施。

[0719] 另外,在此中的保护膜是指由支撑体/粘合剂层/剥离薄膜构成的层叠体,从保护膜对剥离薄膜进行剥离的、从支撑体/粘合剂层构成的层叠体为粘结膜。

[0720] 以下示出所使用的保护膜。

[0721] • AS3-304

[0722] 支撑体:聚酯薄膜(厚度38μm)

[0723] 粘合剂层厚度:20μm

[0724] 对剥离薄膜进行剥离的状态下的波长250nm~300nm中的最大透射率:小于0.1%

[0725] 关于透射率,使用Shimadzu Corporation制的紫外可见近红外分光光度计UV3150进行测定。

[0726] (工序(3)固化性化合物(a1)向粘合剂层的渗透)

[0727] 贴合粘结膜的状态下,在25℃下静置5分钟,使固化性化合物(a1)的一部分向粘合剂层渗透。

[0728] (工序(4)层(a)的固化)

[0729] 上述的静置之后,以氧浓度成为0.01体积%以下的气氛的方式进行氮气吹扫的同时,使用160W/cm的气冷金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制),从涂布有基材的层(a)的面越过粘结膜照射照射度为200mW/cm²、照射量为300mJ/cm²的紫外线使层(a)固化。工序(4)之后且进行工序(5)之前的层(a)与粘合剂层(层(b))的膜厚为如下述表3的“工序(4)”栏所示。

[0730] 如此制作了层叠体。

[0731] (工序(5)粘结膜的剥离)

[0732] 从上述中已制作的层叠体剥离粘结膜(从MASTAK TFB AS3-304对剥离薄膜进行剥离的膜)。剥离后的层(a)通过粘合剂层的剥离固化成不会被破坏的程度。剥离粘合剂层之后,以氧浓度成为0.01体积%以下的气氛的方式进行氮气吹扫的同时,使用160W/cm的气冷金属卤化物灯(EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制),从涂布有基材的层(a)的面照射照射度为200mW/cm²、照射量为300mJ/cm²的紫外线使层(a)固化。之后,在贴合有粘结膜的面浇涂甲基异丁酮而清洗粘合剂层的残渣,在25℃下干燥10分钟得到了防反射膜20。

[0733] 如表3所示,变更了层(a)形成用组合物的种类及粘结膜的种类,除此以外,以与防反射膜20的制作相同的方式制作了防反射膜21~27。进而,防反射膜20的工序(3)中,贴合粘结膜的状态下,在120℃下加热15分钟,使固化性化合物(a1)的一部分向硬涂层渗透,由此制作了经变更的防反射膜28。

[0734] <防反射膜29的制作>

[0735] (隔板A的制作)

[0736] 向作为润滑剂a的ACRIT 8SS-1024(交联基当量263、官能团数3以上、Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制),以固体成分成为3质量%的方式加入丙二醇单甲基醚乙酸酯,从而制备了涂布液,用线棒#2将该涂布液涂布于厚度19μm的PET薄膜基材的单面,得到了涂布薄膜。通过热风烘箱在80℃、180秒钟的条件下对上述涂布薄膜进行干燥,得到了隔板A。

[0737] (粘合剂组合物及保护膜F的制作)

[0738] 对在上述合成的丙烯酸系共聚物2溶液(其中丙烯酸系共聚物为100质量份),加入CORONATE HL 2.5质量份、二月桂酸二辛基锡0.1质量份,进行搅拌混合而得到了粘合剂组合物。

[0739] 在其中一个面进行了抗静电及防污处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(支撑体)的与进行抗静电及防污处理的面相反的面涂布该粘合剂组合物之后,在90℃下进行干燥,由此去除溶剂,得到了粘合剂层的厚度为20μm的层叠体。之后,贴合所得到的层叠体的粘合剂层侧和隔板A的赋予润滑剂a的面,从而得到了保护膜F。

[0740] 代替保护膜B,使用了保护膜F,除此以外,以与防反射膜22相同的方式制作了防反

射膜29。

[0741] <防反射膜30的制作>

[0742] [层(a)形成用组合物的制备]

[0743] 以成为下述组成的方式将各成分加入到混合罐,搅拌60分钟,通过超声波分散剂分散30分钟而将其作为涂布液。

[0744] 组合物(A-8)

U-15HA	1.4 质量份
化合物 C3	1.5 质量份
乙酰柠檬酸三乙酯	5.8 质量份
IRGACURE 127	0.2 质量份
化合物 P	0.1 质量份
[0745] 二氧化硅粒子分散液 PA-1	32.3 质量份
化合物 A	0.1 质量份
ACRIT 8SS-1024 (润滑剂 a)	1.0 质量份
乙醇	12.7 质量份
甲基乙基酮	33.3 质量份
丙酮	12.7 质量份

[0746] 代替组合物(A-4),使用了组合物(A-8),除此以外,以与防反射膜22相同的方式制作了防反射膜30。

[0747] <防反射膜31的制作>

[0748] (丙烯酸系共聚物3的合成)

[0749] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却器及氮气导入管的反应装置中导入氮气气体,用氮气气体置换了反应装置内的空气。之后,向反应装置加入了丙烯酸异辛酯85质量份、丙烯酸异鲸蜡酯10质量份、丙烯酸6-羟丁酯5质量份及溶剂(乙酸乙酯)100质量份。之后,作为聚合引发剂,将偶氮二异丁腈0.1质量份经2小时滴加,在65℃下反应16小时,得到了重均分子量70万的丙烯酸系共聚物3溶液。

[0750] (粘合剂组合物及保护膜G的制作)

[0751] 对在上述中合成的丙烯酸系共聚物3溶液(其中丙烯酸系共聚物为100质量份),加入CORONATE HL 2.5质量份、二月桂酸二辛基锡0.1质量份,进行搅拌混合而得到了粘合剂组合物。

[0752] 在已进行聚硅氧烷树脂涂布的由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜制成的剥离薄膜上涂布该粘合剂组合物之后,在90℃下进行干燥,由此去除溶剂,得到了粘合剂层的厚度为20μm的层叠体。

[0753] 之后,在其中一个面进行抗静电及防污处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(支撑体)的与进行抗静电及防污处理的面相反的面贴合粘合剂层,得到了保护膜G。

[0754] 代替保护膜B,使用了保护膜G,除此以外,以与防反射膜22相同的方式制作了防反射膜31。

[0755] (防反射膜的评价方法)

[0756] 通过实施例1中记载的方法进行了防反射膜的各种特性的评价。

[0757] 进而,还进行以下评价。

[0758] (动摩擦系数的测定)

[0759] 作为表面滑动性的指标评价了动摩擦系数。关于动摩擦系数,使用在25℃、相对湿度60%下对试样进行2小时调湿之后,通过HEIDON-14动摩擦测量机,以5mm ϕ 不锈钢球、负荷30g、速度60cm/min进行了测定的值。

[0760] 其结果,实施例22、实施例29、实施例30中记载的试样的动摩擦系数分别为0.50、0.32、0.48。

[0761] 实施例29中所记载的润滑剂a的赋予方法不仅具有改良转印性,还具有有效提高表面滑动性的效果。

[0762] 将结果示于表3及表4。

[0763] ※:交联剂的量表示相对于丙烯酸共聚物100质量份的量(质量份)。

防反射膜	累积反射率	MIBK清洗前后的 Δ 反射色泽b* (相当于转印物的 量)	雾度 (%)	白浊感	备注
20	0.7%	4.0	1.2	A	实施例
21	2.0%	0.0	3.9	D	比较例
22	0.7%	2.1	1.3	A	实施例
23	0.8%	0.2	1.4	A	实施例
24	0.8%	0.0	1.4	B	实施例
25	0.6%	3.9	1.0	A	实施例
26	0.7%	3.8	0.9	A	实施例
27	0.9%	3.8	0.8	A	实施例
28	1.0%	4.4	1.6	A	实施例
29	0.7%	1.2	1.4	A	实施例
30	0.7%	2.0	1.3	A	实施例
31	0.6%	0.2	1.3	A	实施例

[0767] 防反射膜22的水接触角为 115° ，防反射膜29的水接触角为 126° ，防反射膜30的水接触角为 120° 。

[0768] 由此，通过本发明的制造方法制作的防反射膜，可知积分反射率为1.5%以下，雾度为3%以下且白浊感的抑制优异，粘结膜剥离后的MIBK清洗前后的 Δb^* 为6以下且粘合剂层的转印物少。并且，实施例中所记载的样品在粘结膜剥离后即使不实施清洗工序也能够发挥良好的性能。

[0769] 产业上的可利用性

[0770] 根据本发明，能够提供一种能够用于简便地制造具有良好的防反射性能且雾度低、白浊感少的防反射膜的层叠体、上述层叠体的制造方法及使用上述层叠体的制造方法的防反射膜的制造方法。

[0771] 对本发明详细地并且参考特定的实施方式而进行了说明，但不脱离本发明的精神和范围就能够加以各种变更或修正，这对本领域技术人员而言是显而易见的。

[0772] 本申请基于2016年3月18日申请的日本专利申请(日本专利申请2016-055449)及2016年5月23日申请的日本专利申请(日本专利申请2016-102776)，其内容作为参考援用于此。

[0773] 符号说明

[0774] 1-基材,2-防反射层,3-粒子(a2),4-层(a),5-支撑体,6-层(b),7-粘结膜,8-层叠体,10-防反射膜,A-相邻凸部的顶点之间的距离,B-相邻凸部的顶点之间的中心与凹部的距离。

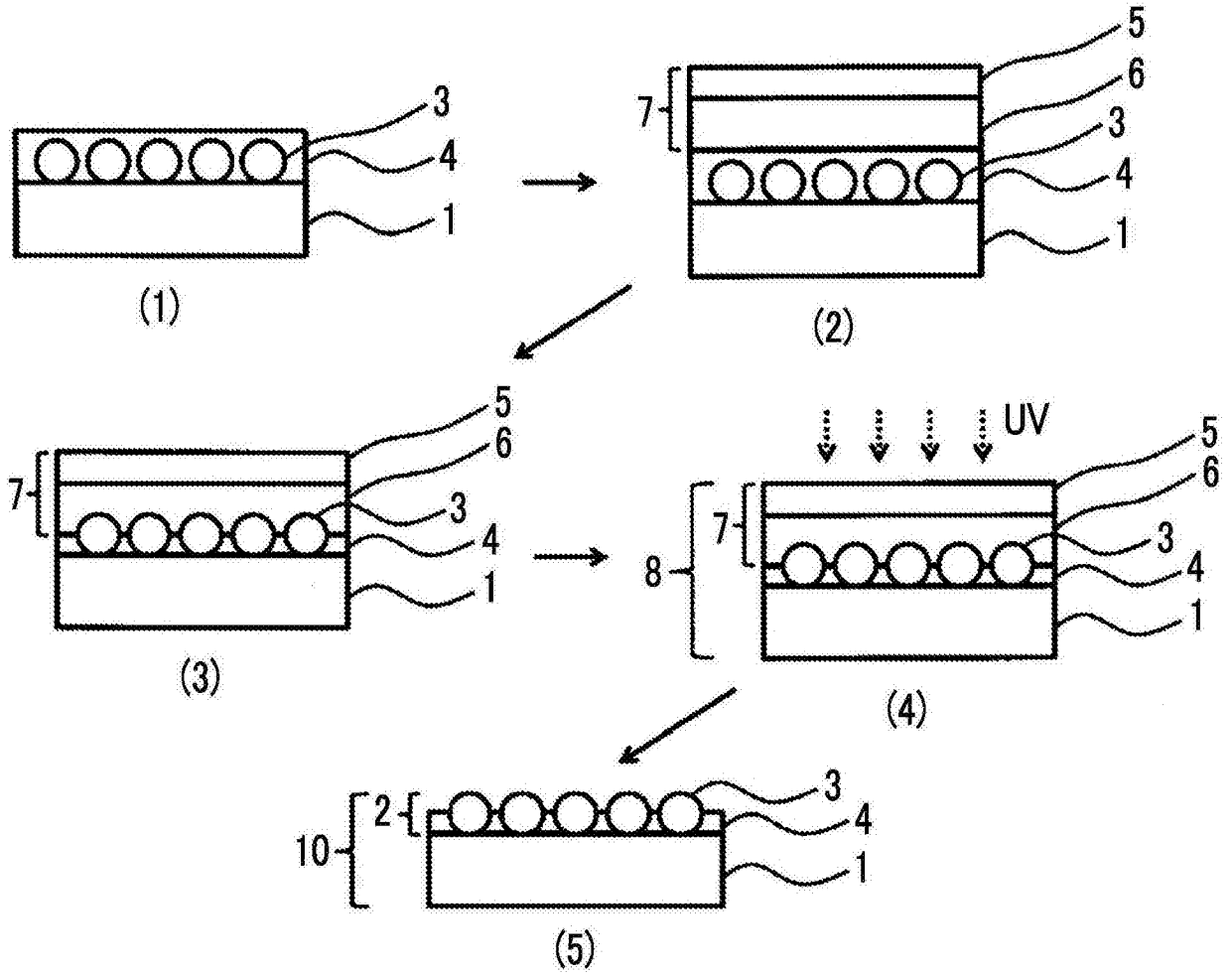


图1

10

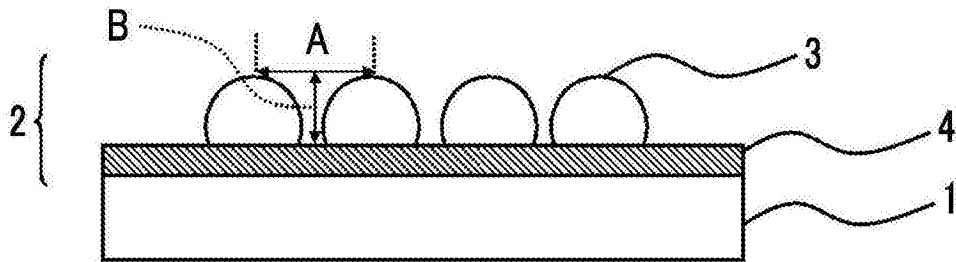


图2