

(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2007-11323

(P2007-11323A)

(43) 公開日 平成19年1月18日(2007.1.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2B 1/11 (2006.01)	GO2B 1/10 A	2H091
GO9F 9/00 (2006.01)	GO9F 9/00 313	2K009
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335	5G435

審査請求 未請求 請求項の数 30 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-154306 (P2006-154306)
 (22) 出願日 平成18年6月2日(2006.6.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-163748 (P2005-163748)
 (32) 優先日 平成17年6月3日(2005.6.3)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 鈴木 裕二
 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式
 会社ブリヂストン横浜工場内
 Fターム(参考) 2H091 FA37X FB02 FB13 FD23 GA01
 LA16
 2K009 AA04 AA05 AA15 CC09 CC24
 CC26 CC42 DD02 DD05
 5G435 AA01 AA08 BB06 BB12 HH03

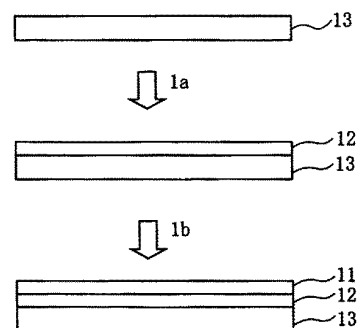
(54) 【発明の名称】 反射防止膜、該反射防止膜を有する反射防止性光透過窓材、及び該反射防止性光透過窓材を有するディスプレイ用フィルタ

(57) 【要約】

【課題】 高い硬度を有し、十分に低い低屈折率層を備え、優れた反射防止性能を有する反射防止膜を得ること。

【解決手段】 アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を表面に有する中空シリカ微粒子と、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマー、を含む重合性組成物の重合生成物からなる、アクリル系樹脂層を含むことを特徴とする反射防止膜。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子と、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマーと、を含む重合性組成物の重合生成物からなるアクリル系樹脂層を含むことを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】

前記アクリル系樹脂層が、該層よりも屈折率の高い高屈折率層上に、低屈折率層として設けられた請求項 1 に記載の反射防止膜。

【請求項 3】

前記中空シリカ微粒子と、該微粒子の表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とが、Si-O-Si 結合及び/又は水素結合を介して結合している請求項 1 又は請求項 2 に記載の反射防止膜。

10

【請求項 4】

前記中空シリカ微粒子の平均粒径が 5 ~ 200 nm である請求項 1 ~ 3 のいずれかの請求項に記載の反射防止膜。

【請求項 5】

前記重合性組成物が、さらに光重合開始剤を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

【請求項 6】

前記中空シリカ微粒子における、中空シリカ微粒子：アクリル系モノマーの質量比が、1 : 10 ~ 10 : 1 の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

20

【請求項 7】

前記重合性組成物の重合が、紫外線照射によるものである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

【請求項 8】

前記アクリル系モノマーが、分子中に 2 個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する多官能性アクリル系モノマーを含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

【請求項 9】

さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

30

【請求項 10】

さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を持たないシラン化合物を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

【請求項 11】

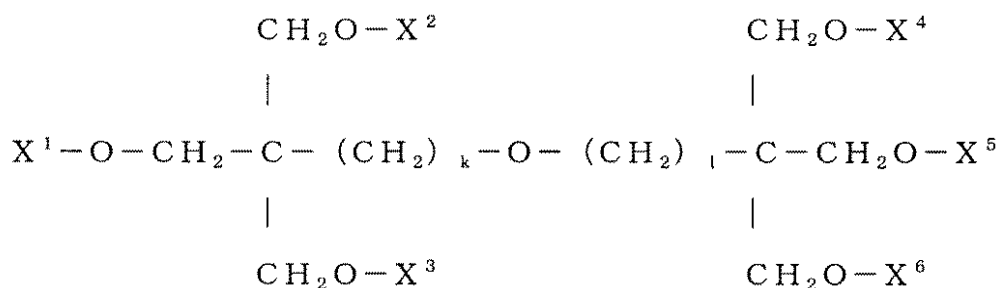
前記アクリル系モノマーが、分子中に、1 個以上のフッ素原子と、2 個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するフッ素含有多官能性アクリル系モノマーを含む請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

【請求項 12】

前記フッ素含有多官能性アクリル系モノマーが、次の式 I :

40

【化 1】



10

(但し、k及びlは、それぞれ独立して0～2の範囲の自然数であり、
 $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立して、

-CO-CH=CH₂ で表される置換基A、又は、

-CO(CF₂)₃F で表される置換基Bであり、

且つ、 $X^1 \sim X^6$ として含まれる置換基Aの置換基Bに対する比(A:B)が、平均値として1:5～5:1の範囲にある)

で表される化合物である請求項11に記載の反射防止膜。

【請求項13】

前記式Iにおいて、k及びlが1である請求項12に記載の反射防止膜。

20

【請求項14】

前記式Iの置換基A:置換基Bの比が、平均値として3:3～5:1の範囲にある請求項12又は請求項13のいずれかの請求項に記載の反射防止膜。

【請求項15】

前記フッ素含有多官能性アクリル系モノマーが、重合性組成物に対して1～50質量%の範囲で重合性組成物に含まれている請求項11～14のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項16】

アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマーと、

アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物と、

を含む重合性組成物の重合生成物からなるアクリル系樹脂層を含むことを特徴とする反射防止膜。

30

【請求項17】

前記アクリル系樹脂層が、該層よりも屈折率の高い高屈折率層上に、低屈折率層として設けられた請求項16に記載の反射防止膜。

【請求項18】

アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物が、(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシランである請求項16又は17に記載の反射防止膜。

【請求項19】

さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を持たないシラン化合物を含む請求項16～18のいずれか1項に記載の反射防止膜。

40

【請求項20】

さらに表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子を含む請求項16～19のいずれかの1項に記載の反射防止膜。

【請求項21】

前記中空シリカ微粒子と、該微粒子の表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とが、Si-O-Si結合及び/又は水素結合を介して結合している請求項20に記載の反射防止膜。

【請求項22】

50

前記中空シリカ微粒子の平均粒径が5～200nmである請求項20又は21に記載の反射防止膜。

【請求項23】

前記重合性組成物が、さらに光重合開始剤を含む請求項16～22のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項24】

前記中空シリカ微粒子における、中空シリカ微粒子：アクリル系モノマーの質量比が、1：10～10：1の範囲にある請求項20～23のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項25】

前記重合性組成物の重合が、紫外線照射によるものである請求項16～24のいずれか1項に記載の反射防止膜。 10

【請求項26】

前記アクリル系モノマーが、分子中に2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する多官能性アクリル系モノマーを含む請求項16～25のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項27】

前記アクリル系モノマーが、分子中に、1個以上のフッ素原子と、2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するフッ素含有多官能性アクリル系モノマーを含む請求項16～26のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項28】

請求項1～27のいずれか1項に記載の反射防止膜を含む反射防止性光透過窓材。 20

【請求項29】

請求項1～27のいずれか1項に記載の反射防止膜を、最外層として含む反射防止性光透過窓材。

【請求項30】

請求項28又は請求項29に記載の反射防止性光透過窓材を含むディスプレイ用フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)、液晶ディスプレイ(LCD)その他のディスプレイの前面フィルタ等に有用な反射防止膜、該反射防止膜を有する反射防止性光透過窓材、及び該反射防止性光透過窓材を有するディスプレイ用前面フィルタに関する。 30

【背景技術】

【0002】

PDP及びLCDには通常必ず前面フィルタが使用される。これらの前面フィルタは、必要に応じて、近赤外線カット、色再現性向上(発光色純度向上)、電磁波シールド、明所コントラスト向上(反射防止)、発光パネルの保護、発光パネルからの熱遮断等の役割を果たしている。 40

【0003】

PDPの発光パネルの発する近赤外線は、家庭用テレビやビデオ等に使用されるリモコンに誤作動を与えることを避けるために、これを低減することが必要である。またPDPの発光パネルの発する電磁波は、人体や精密機器への悪影響を与えるため、これを低減することも必要である。さらにPDPの発光パネルからの発光を、人間の視覚にとって自然な色に感じられるように、フィルタでの補正によって色再現性向上(発光色純度向上)の工夫も求められている。またディスプレイの表示は、明るい室内等の明所においても外部からの光の反射等によって妨げられることなく、十分なコントラストで視認されることが望ましい。さらにはディスプレイ製品に直接に手で触れたような場合でも、使用者がその高温に驚かされるような事態を避けるために、PDPの発光パネルの発する熱を遮断する 50

ことが求められている。また製品が容易に破損することを避けるために、発光パネルは保護され、万一破損したような場合であってもその破片が飛散しないことが望ましい。

【0004】

上記の目的に沿った典型的なPDP用前面フィルタの構造を、図4に例示する。透明基板43に、反射防止層41、電磁波シールド層42、色調補正フィルタ層44、近赤外線カット層45が積層されたものであり、これが発光パネル40の前面にフィルタとして設置される。この積層の順序は目的に応じて変更される。

【0005】

このPDP用前面フィルタでは、反射防止層は一般に、光透過性と反射防止性を両立した反射防止フィルムとして製造されて、フィルタの一層として使用されている。一部のLCD用前面フィルタにおいても同様である。

10

【0006】

このような反射防止層は、反射光をできるだけ低減するように設計された屈折率の異なる複数の薄層を含む多層の積層体（反射防止フィルム）として製造される。真空蒸着法やスパッタリング法などのドライ処理によってこの多層積層体を製造することが可能であるが、一般的にこのドライ処理は、真空製造設備が必要であり、量産性を求めた場合には、製造費用が上昇せざるを得ない。このため、溶液塗布等によるウェットコーティング法による反射防止フィルムの多層積層体形成が、広く使用される。

【0007】

このようなウェットコーティングによる反射防止フィルムの一般的構造を、図5に例示する。この反射防止フィルムは、透明基材53に、ハードコート性を有する高屈折率層52、及びこの高屈折率層52よりも屈折率の低い低屈折率層51が積層されたものであり、低屈折率層51によって反射防止性が付与され、低屈折率層51側から入射する外部の光が反射されて視認性が低下することを防ぐ役割を持つ。この場合に、低屈折率層51には、十分に低い屈折率を達成していること、高屈折率層52との密着性が十分であること、十分な硬さを有して傷つきにくいこと等が求められる。一般に、高屈折率層と低屈折率層の屈折率差が大きいほど、反射率の極小値が小さくなることが知られており、低屈折率層の屈折率が低いことは、反射防止性能の確保のために特に重要である。

20

【0008】

このような低屈折率層の材料としては、一般に、フッ素樹脂、シリコン樹脂及びアクリル樹脂等が挙げられる。この中では、シリコン樹脂は耐薬品性や溶液（塗液）状態での安定性に問題があるため、この点でより優れたフッ素樹脂及びアクリル樹脂が通常使用される。

30

【0009】

しかし、低屈折率層にフッ素樹脂を使用した場合には、屈折率の低さは十分に達成できるが、その下の高屈折率層との密着性が不十分となったり、硬度が不十分となりそのために傷がつきやすいという問題がある。特にディスプレイ用フィルタ等においては、表面に傷がつきやすいことは製品の品質と歩留まりの低下に直結する。

【0010】

特許文献1（特開2001-350002号公報）は、フッ素樹脂の使用による問題の解決として、フッ素樹脂を粒子として形成して、これを樹脂中に分散させた低屈折率層を有する反射防止フィルムを開示している。しかし、本発明者等の検討によれば、上記のような反射防止フィルムであっても、低屈折率性と硬度を同時に達成することには限界がある。

40

【0011】

また、低屈折率層にアクリル系樹脂を使用した場合には、硬度は十分に達成できるが、その屈折率が十分に低くならず、そのために反射防止膜として最も求められるべき反射防止性能が不十分となるという問題がある。

【0012】

このようなアクリル系樹脂の使用による問題の解決として、樹脂中に微細な空隙を設け

50

て屈折率が1である空気を混入させ、これによって屈折率を低下させる方法が知られている。しかし、空隙を樹脂中に直接混入させる場合には、樹脂層の屈折率を低下させると同時に硬度等を低下させてしまう。

【0013】

【特許文献1】特開2001-350002号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

そこで本発明者等は、空隙を内部に有する微粒子を使用することによって、反射防止膜の低屈折率層において、低屈折率性と十分な硬度とを同時に達成させるべく鋭意研究してきた。特開2001-233611号公報には、中空シリカ微粒子が開示されており、この中空シリカ微粒子はこのような目的に使用可能であることがわかった。

10

【0015】

しかし、さらに研究を進めた結果、特開2001-233611号公報に記載の中空シリカ微粒子をアクリル系樹脂に分散して低屈折率層を設けた場合、十分な低屈折率性を得るために中空シリカ微粒子の混入量をさらに増やすと、樹脂層の硬度が低下してしまうことがわかった。すなわち、アクリル系樹脂層に中空シリカ微粒子を使用した場合にも、高い硬度と十分に低い屈折率とを同時に達成することは困難である。

【0016】

従って、本発明の目的は、アクリル系樹脂を使用した場合の上記不利を排除して、高い硬度を有し、十分に低い低屈折率層を備え、優れた反射防止性能を有する反射防止膜を得ることにある。

20

【0017】

また、本発明の目的は、前記反射防止膜を備えた反射防止性光透過窓材を得ることにもある。また、本発明の目的は、前記反射防止窓材を備えたディスプレイ用フィルタを得ることにもある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者等は、上記目的が、表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子と、

30

アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマー、を含む重合性組成物の重合生成物からなる、アクリル系樹脂層を含むことを特徴とする反射防止膜によって達成されることを見いだした。

【0019】

このような反射防止膜は、高い硬度を有し、屈折率が十分に低いアクリル系樹脂層を、低屈折率層としてとして備えることにより、優れた反射防止性能を有するものとなっている。中空シリカ微粒子による低い屈折率と同時に、高い硬度が達成されているのは、表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基による寄与と考えられる。

【0020】

本発明者等は、中空シリカ微粒子を多量に混入した場合に、アクリル系樹脂層の硬度が低下する現象は、中空シリカ微粒子が、アクリル系樹脂中で十分に固定されておらず、その結果、層の硬度に寄与しない中空シリカ微粒子の増量が、層全体の硬度低下をもたらすものと考えた。そして中空シリカ微粒子をアクリル系樹脂と十分に固定することが、中空シリカ微粒子の増量に伴う硬度低下の回避につながるのと着想を得て、本発明を完成したものである。すなわち、本発明のアクリル系樹脂層中において、中空シリカ微粒子はその表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を介して、アクリル系モノマーと重合し、その結果、アクリル系樹脂の高次構造中に一体となって取り込まれた状態となっていると考えられる。また、中空シリカ微粒子は、その表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基によって、上述のアクリル系モノマーを含む重合性組成物に対する濡れ性が向上し、重合前においても重合性組成物と極めて密着した状態となり、この状態で重合がされ

40

50

たものと考えられる。そのために、本発明の反射防止膜においては、所望の低屈折率性を達成するために中空シリカ微粒子の配合（混入）を増量しても、その硬度低下は最小に抑えられている。すなわち、従来は望めなかった配合量を使用することが可能であるために、硬度低下の問題から従来は望めなかった低屈折率を達成することができる。

【0021】

前記反射防止膜の好適な構成は、アクリル系樹脂層が、相対的に屈折率の高い高屈折率層上に、該高屈折率層よりも屈折率の低い低屈折率層として設けられた構成である。このような構成は、透明基材上に、高屈折率層と低屈折率層とからなる反射防止膜が設けられて達成されていてもよいが、透明基材自体が高屈折率層を兼ねることにより、低屈折率層が単層で設けられて反射防止膜の構成が達成されていてもよい。

10

【0022】

前記中空シリカ微粒子と、その表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とが、Si-O-Si結合及び/又は水素結合を介して結合されていることが好ましい。

【0023】

前記中空シリカ微粒子が、平均粒径5~200nmであることが好ましい。このような範囲の平均粒径の中空シリカ微粒子が好適に使用可能である。

【0024】

前記重合性組成物が、さらに光重合開始剤を含むことが好ましい。本発明の反射防止膜のアクリル系樹脂層は、光重合による好適な重合生成が可能であり、確実な光重合開始のためには、光重合開始剤の含有が好ましい。

20

【0025】

前記中空シリカ微粒子は、中空シリカ微粒子：アクリル系モノマーの質量比が、1：10~10：1の範囲とすることができる。高い硬度と低屈折率性とを好適にバランスして達成可能な範囲である。

【0026】

前記重合生成物は、紫外線照射により重合されたことが好ましい。本発明で使用するアクリル系モノマーは、種々の方法で重合開始することが可能であるが、短時間での重合が可能であることから、電離放射線照射による重合（電離照射線硬化）が好適であり、取り扱いの容易性から特に紫外線照射による重合（紫外線硬化）が好適である。

【0027】

本発明の好適な実施の態様において、前記アクリル系モノマーが、分子中に2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有する多官能性アクリル系モノマーであることが好ましい。このような多官能性アクリル系モノマーの使用によって、より高い硬度を有する三次元構造を形成したアクリル系樹脂を得ることができる。

30

【0028】

また、本発明は、前記アクリル系モノマーが、分子中に、1個以上のフッ素原子と、2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するフッ素含有多官能性アクリル系モノマーである反射防止膜にもある。

【0029】

さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物を含むことが好ましい。このシラン化合物が、上記中空シリカ微粒子に吸着或いは結合して、膜硬度を向上させることができる。さらに中空シリカ微粒子の含有量を増大することも可能である。またこのシラン化合物は、アクリル系モノマーにより形成されるネットワークと、無機フィラー及び/又は下記の他のシラン化合物（例、テトラアルコキシシラン）により形成されるネットワークを仲介して、緻密な膜を形成することができる。上記アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物は、（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシランであることが好ましい。さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を持たないシラン化合物（一般にテトラアルコキシシラン）を含むことが好ましい。これによりシラン化合物のネットワークが形成され、さらなる屈折率の低下、硬度の向上を図ることができる。

40

50

【0030】

このような反射防止膜は、耐薬品性に優れ、高い硬度を有し、十分に屈折率が低い低屈折率層として備えることにより、優れた反射防止性能を有するものとなっている。フッ素原子の存在は、一般に低い屈折率の達成に寄与する反面で、硬度の低下をもたらすと考えられる。しかし、上記のフッ素含有多官能性アクリル系モノマーとしてフッ素原子を含有させることにより、硬度の低下をもたらすことを最小にしつつ、低い屈折率を達成できるようにしたものである。このようなフッ素含有多官能性アクリル系モノマーを、表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子と併せて使用することによって、高い硬度と低屈折率性の達成をより高度に実現することができる。

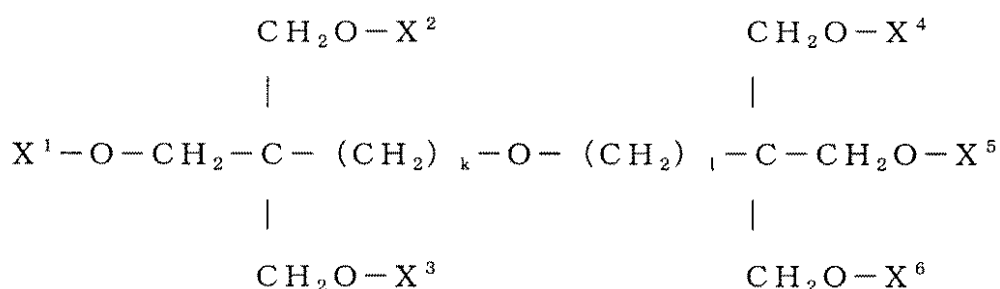
【0031】

10

前記フッ素含有多官能性アクリル系モノマーが、次の式 I :

【0032】

【化1】



20

【0033】

(但し、k及びlは、それぞれ独立して0~2の範囲の自然数であり、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^6$ は、それぞれ独立して、

- $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ で表される置換基A、又は、
- $\text{CO}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ で表される置換基Bであり、

且つ、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^6$ として含まれる置換基Aの置換基Bに対する比(A:B)が、平均値として1:5~5:1の範囲にある)

30

で表される化合物であることが好ましい。上記化合物は、フッ素原子の含有により屈折率を低下させる効果と、複数のアクリロイル基により三次元網目構造を形成して硬度を上昇させる効果が得られていると考えられ、本発明の実施に特に好適である。

【0034】

前記式Iにおいて、k及びlが1であることが好ましく、前記式Iの置換基A:置換基Bの比が、平均値として3:3~5:1の範囲にあることが好ましい。このような化合物を使用することにより、反射防止膜の低屈折率層に適した硬度と低屈折率性を両立させてさらに高度に付与することができる。

【0035】

前記フッ素含有多官能性アクリル系モノマーは、重合性組成物に対して1~50質量%の範囲で重合性組成物に含まれていることが好ましい。

40

【0036】

また、本発明の目的は、

アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマーと、
アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物と、

を含む重合性組成物の重合生成物からなるアクリル系樹脂層を含むことを特徴とする反射防止膜によっても達成される。

【0037】

上記の本発明の反射防止膜を形成するための重合性組成物は、アクリル樹脂ネットワークを形成する主成分のアクリル系モノマーに加えて、(メタ)アクリロイル基を有するシ

50

ラン化合物（一般にシランカップリング剤）を含んでおり、これにより、膜の屈折率の低下、硬度の向上を得ることができる。例えば、このシラン化合物が、無機フィラー（本反射防止膜自体に含まれるフェラー或いは隣接する層の無機フィラー）に吸着或いは結合して、膜硬度を向上させることができると考えられる。さらに無機フィラーを本反射防止膜自体に含んでいる場合は、その含有量を増大することができる。またこのシラン化合物は、アクリル系モノマーにより形成されるネットワークと、無機フィラー及び/又は下記の他のシラン化合物（例、テトラアルコキシシラン）により形成されるネットワークを仲介して、緻密な膜を形成することができる。

【0038】

また、前述のように、前記反射防止膜の好適な構成は、アクリル系樹脂層が、相対的に屈折率の高い高屈折率層上に、該高屈折率層よりも屈折率の低い低屈折率層として設けられた構成である。このような構成は、透明基材上に、高屈折率層と低屈折率層とからなる反射防止膜が設けられて達成されていてもよいが、透明基材自体が高屈折率層を兼ねることにより、低屈折率層が単層で設けられて反射防止膜の構成が達成されていてもよい。

10

【0039】

上記アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物が、（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシランであることが好ましい。さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を持たないシラン化合物（一般にテトラアルコキシシラン）を含むことが好ましい。これによりシラン化合物のネットワークが形成され、さらなる屈折率の低下、硬度の向上を図ることができる。

20

【0040】

さらに、表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子を含むことが好ましい。中空シリカ微粒子と、その表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とが、Si-O-Si結合及び/又は水素結合を介して結合されていることが好ましい。

【0041】

中空シリカ微粒子が、平均粒径5～200nmであることが好ましい。このような範囲の平均粒径の中空シリカ微粒子が好適に使用可能である。

【0042】

前記重合性組成物が、さらに光重合開始剤を含むことが好ましい。本発明の反射防止膜のアクリル系樹脂層は、光重合による好適な重合生成が可能であり、確実な光重合開始のためには、光重合開始剤の含有が好ましい。

30

【0043】

前記中空シリカ微粒子は、中空シリカ微粒子：アクリル系モノマーの質量比が、1：10～10：1の範囲とすることができる。高い硬度と低屈折率性とを好適にバランスして達成可能な範囲である。

【0044】

前記重合生成物は、前述のように、紫外線照射により重合されたことが好ましい。

【0045】

本発明の好適な実施の態様において、前記アクリル系モノマーが、分子中に2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有する多官能性アクリル系モノマーであることが好ましい。このような多官能性アクリル系モノマーの使用によって、より高い硬度を有する三次元構造を形成したアクリル系樹脂を得ることができる。

40

【0046】

また、本発明は、前記アクリル系モノマーが、分子中に、1個以上のフッ素原子と、2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するフッ素含有多官能性アクリル系モノマーである反射防止膜にもある。フッ素含有多官能性アクリル系モノマーの好適態様は前述の通りである。

【0047】

さらに、本発明は、上記の反射防止膜を含む反射防止性光透過窓材にもある。

50

【 0 0 4 8 】

また、本発明は、上記の反射防止膜を、最外層として含む反射防止性光透過窓材にもある。高い硬度を有する本発明の低屈折率層を含む反射防止膜は、窓材の最外層として使用することにも適している。

【 0 0 4 9 】

また、本発明は上記の反射防止性光透過窓材を含むディスプレイ用フィルタにもある。

【 発明の効果 】

【 0 0 5 0 】

本発明の反射防止膜は、高い硬度を有し、十分に低い低屈折率層を備えることにより優れた反射防止性能を有する反射防止膜である。このために、本発明の反射防止膜を使用した反射防止性光透過性窓材は、優れた反射防止性能を有すると同時に、傷がつきにくい。そのため、本発明の反射防止膜を使用した反射防止性光透過性窓材は、製造時においては、取り扱いが簡便で生産性が高く、傷のための不良品率が低い。そして、製品としての使用時には、取り扱いが簡便で、長期間の取り扱いにも耐えて、優れた視認性を傷の増加によって失うことがない。これらの優れた特性は特にディスプレイ用フィルタでの使用において顕著であるが、これに限られず、反射防止膜及び反射防止性光透過窓材において高い硬度と優れた反射防止性能が有利に働くあらゆる用途に有利に使用可能である。

【 0 0 5 1 】

また、本発明の反射防止膜は、その製造においても有利な特性を備えている。すなわち、本発明の反射防止膜の製造に使用される重合性組成物は、重合前には意図しない重合が開始されずに安定した組成物となっている一方で、紫外線照射により短時間で重合することができる。そのため、本発明の反射防止膜は、製造時の取り扱いが容易であり、意図しない重合による製品のばらつきが生じることがない。すなわち、本発明の反射防止膜を含む反射防止性光透過窓材、及び該反射防止性光透過窓材を含むディスプレイ用フィルタは、製品のばらつきが生じない等の有利な特性を備えている。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 5 2 】

本発明の実施の態様を、図を使用して以下に詳細に説明する。

【 0 0 5 3 】

図 1 は、既に述べた図 5 のような構造を有する本発明の反射防止膜の製造の流れの一例を説明した説明図である。まず透明基材 1 3 の上に、高屈折率層 1 2 を設ける（工程 1 a）。次に、この高屈折率層 1 2 の上に、本発明に使用する重合性組成物を施して、これを重合することにより低屈折率層 1 1 を設ける（工程 1 b）。この低屈折率層と高屈折率層の組み合わせにより、反射防止効果を発揮する本発明の反射防止膜が形成されている。

【 0 0 5 4 】

図 2 は、図 5 とは異なり、透明基材が高屈折率層を兼ねた構造を有する本発明の反射防止膜の製造の流れの一例を説明した説明図である。まず透明基材 2 3 の上に、本発明に使用する重合性組成物を施して、これを重合することにより低屈折率層 2 1 を設ける（工程 2 a）。透明基材 2 3 は、低屈折率層 2 1 よりも十分に高い屈折率を有しており、このためにこの透明基材を高屈折率層として用いた組み合わせにより、反射防止効果を発揮する本発明の反射防止膜が形成されている。すなわち、透明基材 2 3 の上に単層の低屈折率層 2 1 を設けることによって反射防止性が付与されている。

【 0 0 5 5 】

本発明の好適な実施の態様においては、このような低屈折率層が、表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子と、

アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマー、を含む重合性組成物の重合生成物からなるアクリル系樹脂層となっている。このような反射防止膜は、高い硬度を有するアクリル系樹脂層を十分に屈折率が低い低屈折率層として備えることにより、優れた反射防止性能と耐擦傷性を有するものとなっている。

【 0 0 5 6 】

重合性組成物は、所望の厚みと均一性で施すことができればどのように施してもよいが、一般には重合性組成物の塗液を形成してこれを塗布することにより施すことが好適である。塗布の方法は、一般的なウェットコーティングの塗工方法で塗工することが可能で、液相法（ディップコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、リバーコートコーティング法、トランスファーロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キャストコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等）によって、塗布（塗工）することができる。

【0057】

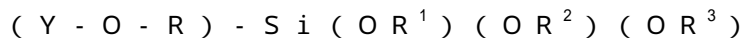
また、施された重合性組成物の重合は、加熱、加湿、電離放射線照射等の方法で開始することが可能であるが、本発明の重合性組成物の特性を生かすためには、紫外線照射又は電子線照射が硬化速度の点で好ましく、特に設備の簡易性の点から紫外線照射が特に好ましい。また、重合性組成物には、重合開始方法に有利な重合開始剤を後述のように添加することが好適である。

【0058】

本発明に使用する重合性組成物中に分散されている中空シリカ微粒子と、該微粒子の表面のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とが、Si-O-Si結合及び/又は水素結合を介して結合されていることが好ましい。このような水素結合は、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基と-Si-OH基とを有する有機ケイ素化合物（一般にシラン化合物）と、中空シリカ微粒子の表面の-Si-OH基との間に形成されるものである。また、このようなSi-O-Si結合は、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基と-Si-OH基とを有する有機ケイ素化合物と、中空シリカ微粒子の表面の-Si-OH基とが、さらに脱水反応することにより形成することができる。また、有機ケイ素化合物は、上記の-Si-OH基に代えて、-Si-OH基を形成可能な基、例えば加水分解により-Si-OH基を形成可能である-Si(OR)_n基を有するものであってもよい。

【0059】

このような-Si-OH基及び/又は-Si(OR)_n基と、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有する有機ケイ素化合物としては、例えば、



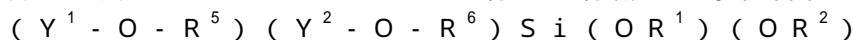
（但し、Yは、-CO-CH=CH₂ 又は -CO-CCH₃=CH₂ であり、Rが炭素原子数1～6個のアルキレン基であり、

R¹、R²及びR³は、水素又はアルキル基から選択された基であって、且つ、R¹、R²及びR³の少なくとも1個が水素であるか、又はR¹、R²及びR³の少なくとも2個がアルキル基である）

の一般式を有する有機ケイ素化合物を挙げることができる。R¹、R²及びR³として好ましいアルキル基としては、C₁～C₅のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基等を挙げることができ、メチル基、エチル基、プロピル基が特に好ましい。

【0060】

あるいは、このような-Si-OH基及び/又は-Si(OR)_n基と、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有する有機ケイ素化合物として、例えば、



（但し、Y¹及びY²は、それぞれ独立して-CO-CH=CH₂ 又は -CO-CCH₃=CH₂ から選択された基であり、R⁵及びR⁶がそれぞれ炭素原子数1～6個のアルキレン基であり、

R¹及びR²は、水素又はアルキル基から選択された基であって、且つ、R¹及びR²の少なくとも1個が水素であるか、又はR¹及びR²がいずれもアルキル基である）

の一般式を有する有機ケイ素化合物を挙げることができる。R¹及びR²として好ましいアルキル基としては、C₁～C₅のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n

10

20

30

40

50

- ブチル基等を挙げることができ、メチル基、エチル基、プロピル基が特に好ましい。

【0061】

また、このような - Si - OH 基及び / 又は - Si (OR)_n 基と、アクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基とを有する有機ケイ素化合物としては、いわゆるシランカップリング剤に属する化合物が含まれ、例えば、 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0062】

また、アクリロイル基及びメタクリロイル基以外の基であって、重合性の炭素炭素二重結合を有する基、例えばビニル基を有する有機ケイ素化合物を使用することも可能であり、またエポキシ基を有する有機ケイ素化合物を使用することも可能であるが、本発明においては、アクリル系樹脂との親和性から、アクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有する有機ケイ素化合物を使用することが好ましい。

【0063】

中空シリカ微粒子は、中空であって内部に空気を含有しているために、通常のシリカ (屈折率: 約 1.46) と比べて非常に低い屈折率 (約 1.30 ~ 1.44) となっており、これは多孔性シリカ微粒子を有機ケイ素化合物等で表面被覆してその細孔入り口を塞いで作成できる。中空シリカの平均粒径は一般に 1 nm ~ 1 μm の範囲を使用可能であるが、好ましくは 5 ~ 200 nm であり、特に 10 ~ 100 nm が好ましい。低屈折率化への寄与の大きさの観点からは粒径が大きいほど好ましいが、約 1 μm を超えると極端に透明性が低下して拡散反射の寄与が大きくなり、白っぽく見えるようになってしまう。透明性の観点からは粒径は小さいほど好ましいが、粒径が約 0.5 nm より小さくなると中空シリカの微粒子が凝集しやすくなってしまい均一な分散が容易でなくなる。

【0064】

中空シリカ微粒子は、中空シリカ微粒子: アクリル系モノマーの質量比が、1:10 ~ 10:1 の範囲とすることができる。高い硬度と低屈折率性とを好適にバランスして達成可能な範囲であり、所望の屈折率と硬度を得られるようにこの範囲において随意に選択することができる。このうちで、中空シリカ微粒子: アクリル系モノマーの質量比が、1:2 ~ 10:1 の範囲、特に 1:1 ~ 10:1 の範囲については、従来は極めて実用困難であり、本発明の反射防止膜によって達成可能となった高配合量の範囲である。

【0065】

本発明では、重合性組成物として、上記中空シリカ微粒子とアクリル系モノマーを含む組成物の代わりにアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するアクリル系モノマーと、アクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基を有するシラン化合物とを含む重合性組成物を使用することもできる。

【0066】

このような重合性組成物は、上記のように、アクリル樹脂ネットワークを形成する主成分のアクリル系モノマーに加えて、(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物 (一般にシランカップリング剤) を含んでおり、これにより、反射防止膜の屈折率の低下、硬度の向上を得ることができる。例えば、このシラン化合物が、無機フィラー (本反射防止膜自体に含まれるフェラー或いは隣接する層の無機フィラー) に吸着或いは結合して、膜硬度を向上させることができると考えられる。さらに無機フィラーを本反射防止膜自体に含んでいる場合は、その含有量を増大することができる。またこのシラン化合物は、アクリル系モノマーにより形成されるネットワークと、無機フィラー及び / 又は下記の他の (メタ)アクリロイル基を持たないシラン化合物 (例、テトラアルコキシシラン) により形成されるネットワークを仲介して、緻密な膜を形成することができる。これにより、硬度、耐擦傷性が向上し、屈折率の低い反射防止膜を得ることができる。

【0067】

このようなアクリロイル基及び / 又はメタクリロイル基とを有するシラン化合物 (一般

10

20

30

40

50

にシランカップリング剤と呼ばれるものが使用可能)としては、例えば、下記の一般式II

$$(Y^{11} - O - R^{11}) - Si(OR^{12})(OR^{13})(OR^{14}) \quad II$$

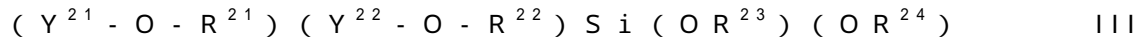
(但し、 Y^{11} は、 $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-CCH_3=CH_2$ であり、Rが単結合、又は炭素原子数1~6個のアルキレン基であり、

R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、水素又はアルキル基から選択された基である)

を有するシラン化合物を挙げることができる。 R^{11} の好ましいアルキル基として炭素原子数1~4個のアルキレン基(アルキル基の置換基を有していても良く)、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレンを挙げることができ、特にトリメチレンが好ましい。 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の好ましいアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができ、メチル基が特に好ましい。 10

【0068】

あるいは、このようなアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するシラン化合物として、例えば、下記の一般式III:



(但し、 Y^{21} 及び Y^{22} は、それぞれ独立して $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-CCH_3=CH_2$ から選択された基であり、 R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ単結合、炭素原子数1~6個のアルキレン基であり、

R^{23} 及び R^{24} は、水素又はアルキル基から選択された基である)

の一般式を有する有機ケイ素化合物を挙げることができる。 R^{23} 及び R^{24} の好ましいアルキレン基として炭素原子数1~4個のアルキレン基(アルキル基の置換基を有していても良く)であり、相互に同一であることが好ましく、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレンを挙げることができ、特にトリメチレンが好ましい。 R^{21} 及び R^{22} の好ましいアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができ、メチル基が特に好ましい。 20

【0069】

このようなアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するシラン化合物としては、いわゆるシランカップリング剤に属する化合物が含まれ、例えば、
 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン;
 -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。
 -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。 30

【0070】

上記シラン化合物は、アクリルモノマーに対して、5~200質量%、特に20~150質量%含んでいることが好ましい。

【0071】

さらに、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を持たないシラン化合物を含むことが好ましい。このようなシラン化合物は、一般にアルコキシシラン(モノ、ジ、トリ、テトラアルコキシシラン)であり、ビニル基、ベンゼン環、アミノ基等を有していても良い。特にテトラアルコキシシランが好ましい。アルコキシの好ましいアルキル基としては、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができ、メチル、エチル基が特に好ましい。これによりシラン化合物のネットワークが形成され、さらなる屈折率の低下、硬度の向上を図ることができる。 40

【0072】

上記重合組成物に置いても、勿論前記の中空シリカを含むことが好ましい。一層の屈折率の低下、硬度の向上を図ることができる。

【0073】

上記(メタ)アクリロイル基を持たないシラン化合物は、アクリルモノマーに対して、 50

5 ~ 150 質量%、特に20 ~ 120 質量% 含んでいることが好ましい。上記(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物と上記(メタ)アクリロイル基を持たないシラン化合物を併用する場合、両者の使用量の比は、前者：後者が、10 : 1 ~ 10 : 10、特に10 : 2 ~ 10 : 8 が好ましい。

【0074】

上記アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有するシラン化合物を含む重合性組成物のコート液を用いて反射防止膜を形成する場合、例えば下記のようにコート液を調製することができる。

【0075】

メタノール、エタノール等のアルコールに、(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物、必要により(メタ)アクリロイル基を持たないシラン化合物、水及び少量の酸(例、濃塩酸)を反応容器に投入し、50 ~ 90 で温水中にて0.5 ~ 3時間攪拌し、加水分解及び縮合反応を行う。この際、表面アクリル化処理中空シリカを用いる場合は、これも反応容器に予め加える。

【0076】

得られた反応液に、ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレート(DPHA)等のアクリル系モノマー及び光重合開始剤を加え、混合してコート液を得ることができる。

【0077】

このコート液を、例えば、高屈折率層の上に塗布し、次いで乾燥処理した後に紫外線照射により硬化させて、低屈折率層を形成するが、必要により、形成後、エージング(一般に、40 ~ 80、10 ~ 100時間)がなされる。これにより、硬度がさらに向上しやすい。

【0078】

本発明に使用する重合性組成物中のアクリル系モノマーとしては、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有するアクリル系モノマーであれば使用することができるが、分子中に2個以上のアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基とを有する多官能性アクリル系モノマーであることが好ましい。このような多官能性アクリル系モノマーの使用によって、より高い硬度を有する三次元構造を形成したアクリル系樹脂を得ることができる。このような多官能性アクリル系モノマーとしては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールビス(メタ)アクリロイルオキシプロピネート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアネートジ(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、2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシメチル[2.2.1]ヘプタン、ポリ1,2-ブタジエンジ(メタ)アクリレート、1,2-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルヘキサン、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、10-デカンジオール(メタ)アクリレート、3,8-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5.2.10]デカン、水素添加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、1,4-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、エポキシ変成ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。多官能性アクリル系モノマーは、一種類のみを使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。また、必要であれば単官能性モノマーと併用することもできる。

10

20

30

40

50

【0079】

アクリル系モノマーは、重合性組成物に対して1～50質量%、好ましくは5～40質量%、特に10～30質量%の範囲で重合性組成物に含まれていることが好ましい。この範囲の含有量で使用するにより、重合前の取り扱い性と重合の确实性を達成することができる。

【0080】

また、本発明に使用される特に好適なアクリル系モノマーとして、分子中に、1個以上のフッ素原子と、2個以上のアクリロイル基及びノ又はメタクリロイル基とを有するフッ素含有多官能性アクリル系モノマーを挙げることができる。フッ素原子の存在は、一般に低い屈折率の達成に寄与する反面で、硬度の低下をもたらすと考えられる。しかし、上記のフッ素含有多官能性アクリル系モノマーとしてフッ素原子を含有させることにより、硬度の低下をもたらすことを最小にしつつ、低い屈折率を達成できるようにしたものである。このようなフッ素含有多官能性アクリル系モノマーを、表面にアクリロイル基及びノ又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子と併せて使用することによって、高い硬度と低屈折率性の達成をより高度に実現することができる。

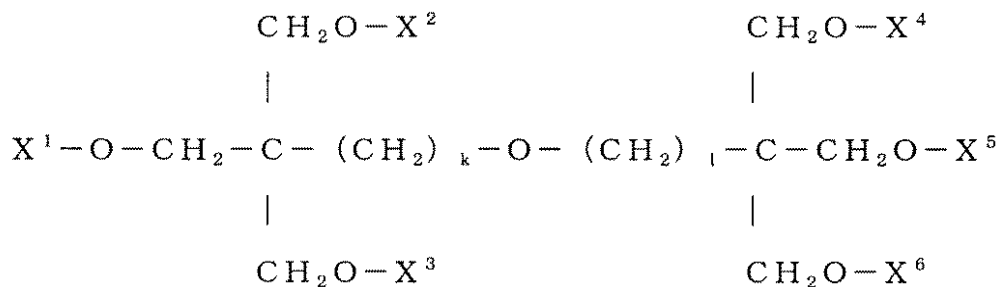
10

【0081】

このようなフッ素含有多官能性アクリル系モノマーとして、次の式I：

【0082】

【化2】



20

【0083】

(但し、k及びlは、それぞれ独立して0～2の範囲の自然数であり、 $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立して、

- CO-CH=CH₂ で表される置換基A、又は、
- CO(CF₂)₃F で表される置換基Bであり、

且つ、 $X^1 \sim X^6$ として含まれる置換基Aの置換基Bに対する比(A:B)が、平均値として1:5～5:1の範囲にある)

で表される化合物を含むことが好ましい。

30

【0084】

前記式Iにおいて、kとlの和が2であることが好ましく、特にk及びlがいずれも1であることが特に好ましい。前記式Iの置換基A:置換基Bの比が、平均値として3:3～5:1の範囲にあることが好ましく、平均値として3.5:2.5～4.5:1.5の範囲にあることが特に好ましい。このような化合物を使用することにより、反射防止膜の低屈折率層に適した硬度と低屈折率性をさらに付与することができる。

40

【0085】

重合性組成物は、表面処理された中空シリカ微粒子及びアクリル系モノマーに加えて、さらに溶媒、所望により重合開始剤を含ませて使用することができる。

【0086】

重合開始剤としては、上記フッ素含有多官能性アクリル系モノマーを重合開始させることができるものであれば一般的な重合開始剤を使用することができるが、本発明のアクリル系モノマーの特性を生かすためには光重合開始剤を使用することが特に好適である。光

50

重合開始剤の例としては、ベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジベンジル、5-ニトロアセナフテン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、p-ニトロジフェニル、p-ニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、1,2-ベンズアントラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン；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-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン系化合物、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(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、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、チオキサントン系化合物、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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シド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、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、ミヒラーケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げることができ、さらにBTTBと色素増感剤、例えばキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリン等との組み合わせ等が挙げられる。これらのうち、特にベンジルジメチルケタール、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シド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンが好ましい。これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。光重合開始剤の含有量は、紫外線硬化性樹脂100質量部に対して7質量部以下が好ましい。

【0087】

溶媒としては、上記重合性組成物に含まれるフッ素含有多官能性アクリル系モノマー等を分散し、後の重合に悪影響なく揮発除去可能なものであれば、一般的な溶媒を使用することができる。このような溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、トルエン類、エステル類等を使用することができ、例えばメチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルエチルケトン(MEK)、メチルエチルケトオキシム、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル等を好適に使用可能である。これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0088】

重合性組成物は、さらに所望により、その他の重合性モノマー、重合性オリゴマー、及びその他の添加剤を含ませて使用することができる。

【0089】

重合性組成物に添加するその他の重合性モノマー又は重合性オリゴマーとしては、例えばエチレン性二重結合(好ましくはアクリロイル基又はメタクリロイル基)を複数有するウレタンオリゴマー、ポリエステルオリゴマー又はエポキシオリゴマー等のオリゴマー、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETA)、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ヘキサアクリレート(DPEHA)等の重合性オリゴマー及び/又は多官能性モノマー等を使用可能である。これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0090】

上記の他、重合性組成物に所望により添加可能な各種添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、着色剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、無機系充填材、有機系充填材、フィラー、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を挙げることができる。これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0091】

低屈折率層は、上記のような重合性組成物の重合によりなるものであり、アクリル系モノマーの含有量の増大により極めて低い屈折率を達成できるために、種々の反射防止膜設計に対して対応可能となっている。しかし、低屈折率層の屈折率は、反射防止性能の点からは、一般には1.20～1.50、特に1.25～1.45の範囲とすることにより好適な実施が可能である。

10

【0092】

低屈折率層の厚み(d)は、 $nd = \lambda / 4$ (但し、 λ は光の波長、nは屈折率である)の式を満たすことが好ましい。dは、一般には50～400nm、特に50～200nmであることが好ましい。

【0093】

高屈折率層は、上述のようにこれを透明基材が兼ねる態様も可能であるが、透明基材とは別に形成する場合の高屈折率層の材料を以下にまず説明する。高屈折率層としては、相対的に屈折率が高い光透過性の材料であれば使用することができるが、反射防止膜としての硬度の確保の観点からは、高屈折率層としてハードコート性の層を形成することが好ましい。また低屈折率層も、ハードコート性の層を形成することが好ましい。

20

【0094】

このようなハードコート性の層としては、例えば熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂の硬化被膜からなる層であり、特に紫外線硬化性樹脂を用いることにより極めて容易に、ハードコート性の層を透明基材の上に設けることができる。

【0095】

熱硬化性樹脂としては、熱硬化型シリコン組成物(例えば有機ポリシロキサン形成するメチルトリメトキシシラン)が好ましく、シラノール基の脱水縮合に3次元架橋がなされ、高硬度の被膜が得られる。一般に、80～220℃にて、10分～1時間加熱することにより硬化させることができる。

30

【0096】

また硬化性樹脂として、エチレン性二重結合(好ましくはアクリロイル基又はメタクリロイル基)を有する樹脂又はオリゴマーを使用することができ、これは一般に光硬化することによりハードコート性の層とすることができる。

【0097】

上記紫外線硬化性樹脂は公知の紫外線硬化性樹脂(重合性オリゴマー、多官能性モノマー、単官能性モノマー、光重合開始剤、添加剤等を含む)を使用することができる。

【0098】

このような紫外線硬化性樹脂は、例えばエチレン性二重結合(好ましくはアクリロイル基又はメタクリロイル基)を複数有するウレタンオリゴマー、ポリエステルオリゴマー又はエポキシオリゴマー等のオリゴマー、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETA)、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ヘキサアクリレート(DPEHA)等の重合性オリゴマー及び/又は多官能性モノマーを主成分として構成され、好ましい。

40

【0099】

紫外線硬化性樹脂は、上記のようにオリゴマー、必要により反応性希釈剤(多官能性モノマー、単官能性モノマー)、光重合開始剤から一般に構成される。光重合開始剤としては、低屈折率層の重合性組成物について上述した光重合開始剤を同様に使用することができる。オリゴマー、反応性希釈剤及び開始剤は、それぞれ1種用いても良く、2種以上組

50

み合わせて用いてもよい。反応性稀釈剤の含有量は、紫外線硬化性樹脂 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部が一般的であり、0.5 ~ 5 質量部が好ましい。光重合開始剤の含有量は、紫外線硬化性樹脂 100 質量部に対して 7 質量部以下が好ましい。

【0100】

高屈折率層の樹脂にも、さらに必要に応じて各種添加剤を添加することができる。これらの添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、着色剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、無機系充填材、有機系充填材、フィラー、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を挙げることができる。

【0101】

高屈折率層の屈折率は、反射防止性能の点から、低屈折率層の屈折率との関係によって種々の屈折率とすることができるが、一般に 1.49 ~ 1.60 の範囲、好ましくは 1.51 ~ 1.58 の範囲、特に 1.53 ~ 1.56 の範囲とすることで好適な実施が可能である。また高屈折率層の厚みは、一般に 1 ~ 10 μm であり、好ましくは 2 ~ 8 μm である。

【0102】

透明基材は、この上に高屈折率層を設ける態様が一般的であるが、高い屈折率を有する材料によって高屈折率層を兼ねて設けることもできる。あるいは透明基材と高屈折率層の間に、接着性の付与や干渉縞の低減等を目的とした中間層を設けてもよい。

【0103】

透明基材の材料としては、光透過性が良好であれば種々のものが使用可能であり、例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、トリアセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、アクリル樹脂、ポリカーボネート；ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、4-フッ化エチレン-パークロロアルコキシ共重合体 (PFA)、4-フッ化エチレン-6-フッ化プロピレン共重合体 (FEP)、2-エチレン-4-フッ化エチレン共重合体 (ETFE)、ポリ3-フッ化塩化エチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 及びポリフッ化ビニル (PVF) 等のフッ素樹脂等の各フィルムを挙げることができる。PETフィルム及びTACフィルムが、透明性や可撓性の点から特に好ましい。また、自己支持性の観点からは、ガラス基板を使用することが好適である。

【0104】

透明基材層の厚さは、6 ~ 250 μm 程度であることが好ましい。

【0105】

上述のように中間層を、透明基材と高屈折率層の間に設ける態様においては、中間層の屈折率は、透明基材及び高屈折率層の屈折率との関係によって各種の屈折率とすることができるが、透明基材と高屈折率層の屈折率の中間程度に設定することが優れており、一般に 1.53 ~ 1.63 の範囲にあり、好ましくは 1.54 ~ 1.62 の範囲、特に 1.55 ~ 1.61 の範囲が好ましい。中間層の厚みは、屈折率の設定によって各種の厚みとすることができるが、一般に 60 ~ 115 nm の範囲にあり、好ましくは 63 ~ 109 nm の範囲、特に 65 ~ 103 nm の範囲とすることが好ましい。これらの範囲の値とすることによって反射防止機能に加えて干渉縞防止機能を実現することが可能となる。特に、透明基材として PET (屈折率 1.65) 又はそれに近い屈折率の材料を使用した場合に、上記の範囲とすることにより優れた干渉縞防止機能を実現できる。

【0106】

本発明の反射防止膜の製造の流れの別な態様を、以下に説明する。図3は、図1及び図2とは異なり、離型フィルムを使用した製造の流れの一例を説明した説明図である。離型フィルム34の上に、本発明に使用する重合性組成物を施して、これを重合することにより低屈折率層31を設ける (工程3a)。このように形成された低屈折率層は、離型フィルム34を剥離することにより (工程3b)、低屈折率層の単層として取り扱うことができ、これを別途用意した高屈折率の上に貼付することができる。また、工程3aで設けら

10

20

30

40

50

れた低屈折率層 31 を、部分重合にとどめておき、別途用意した高屈折率層の上で完全に重合させてもよい。離型フィルムは一般的に使用される離型フィルム（離型紙でもよい）を使用することができる。このような製造の流れを用いることにより、あらかじめ製造した低屈折率層を使用して、本発明の反射防止膜を別な工程で完成することができる。図 3 に説明した製造の流れにおいても、重合性組成物、低屈折率層、高屈折率層等に関する成分及び処理方法は同様に実施することができる。

【0107】

本発明の反射防止膜を有する PDP 用前面フィルタの構造の例を、図 4 に示す。透明基板 43 に、反射防止層 41、電磁波シールド層 42、色調補正フィルタ層 44、近赤外線カット層 45 が積層されたものであり、これが発光パネル 40 の前面にフィルタとして設置される。この積層の順序は目的に応じて変更される。

10

【実施例】

【0108】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【0109】

[実施例 1]

本発明の反射防止膜を含む反射防止フィルム及びディスプレイ用フィルタの製造

透明基材として PET フィルム（屈折率 1.65、150 μm 厚）の製膜直後に、この PET フィルム上にイオウ変性したアクリル樹脂を流延し、これを圧延・接着して、屈折率 1.57 で厚さ 80 nm の中間層（中間屈折率層）を形成した。次に、多官能性アクリレートモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）（日本化薬（株）製）7.5 質量部、ジルコニア 2.5 質量部、MEK 100 質量部、トルエン 100 質量部、重合開始剤として光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名イルガキュア 184）4 質量部を含むコート液を調製して、上述の中間層の上に塗布した。次いで 80 °C で約 1 分間乾燥処理した後に、紫外線照射（光量 200 mJ/cm²）により硬化させて、ハードコート性の高屈折率層（屈折率 1.54、厚さ 3 μm）を形成した。

20

【0110】

次に、多官能性アクリレートモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）（日本化薬（株）製）2 質量部、表面アクリル化処理中空シリカ 8 質量部、重合開始剤として光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名イルガキュア 184）0.5 質量部、溶剤として MIBK 90 質量部を含むコート液を調製して、上述のハードコート層の上に塗布した。次いで 80 °C で約 1 分間乾燥処理した後に、紫外線照射（光量 200 mJ/cm²）により硬化させて、低屈折率層（屈折率 1.38、厚さ 100 nm）を形成した。

30

【0111】

上記の表面アクリル化処理中空シリカは、攪拌容器中で、メタノール/イソプロピルアルコール混合溶液 1000 g 中に分散した 200 g の中空シリカ微粒子（平均粒径約 60 nm）に、5 g のトリエトキシアクリロキシシランと 1 g の水と 0.1 g の酢酸を加えて、大気圧下、60 °C で 1 時間攪拌することによりあらかじめ調製した。

40

【0112】

さらにこれを厚さ 2.5 mm のガラス板に貼り合わせて、ディスプレイ用フィルタを作成した。

【0113】

[比較例 1]

従来の中空シリカを使用した反射防止膜を含む反射防止フィルム及びディスプレイ用フィルタの製造

最初に、PET フィルム上に、中間層、ハードコート性の高屈折率層を、実施例 1 と同様に形成した。

50

【0114】

次に、表面アクリル化処理中空シリカ8質量部に代えて、表面未処理のままの中空シリカ8質量部を使用したことを除き、実施例1と同様に低屈折率層（屈折率1.38、厚さ100nm）を形成した。

【0115】

さらにこれを厚さ2.5mmのガラス板に貼り合わせて、ディスプレイ用フィルタを作成した。

【0116】

[比較例2]

従来の中空シリカを使用した反射防止膜を含む反射防止フィルム及びディスプレイ用フィルタの製造 10

最初に、PETフィルム上に、中間層、ハードコート性の高屈折率層を、実施例1と同様に形成した。

【0117】

次に、多官能性アクリレートモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）（日本化薬（株）製）2質量部と表面アクリル化処理中空シリカ8質量部の使用に代えて、同じDPHA5質量部と表面未処理のままの中空シリカ5質量部を使用したことを除き、実施例1と同様に低屈折率層（屈折率1.42、厚さ100nm）を形成した。

【0118】

さらにこれを厚さ2.5mmのガラス板に貼り合わせて、ディスプレイ用フィルタを作成した。 20

【0119】

[実施例2]

本発明の反射防止膜を含む反射防止フィルム及びディスプレイ用フィルタの製造

透明基材としてPETフィルム（屈折率1.65、150μm厚）の製膜直後に、このPETフィルム上にイオウ変性したアクリル樹脂を流延し、これを圧延・接着して、屈折率1.57で厚さ80nmの中間層（中間屈折率層）を形成した。

【0120】

次に、多官能性アクリレートモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）75質量部、ジルコニア25質量部、MEK100質量部、トルエン100質量部、重合開始剤として光重合開始剤（イルガキュア184）4質量部を含むコート液を調製して、上述の中間層の上に塗布した。次いで80℃で約1分間乾燥処理した後に、紫外線照射（光量200mJ/cm²）により硬化させて、ハードコート性の高屈折率層（屈折率1.54、厚さ3μm）を形成した。 30

【0121】

次に、メタノール50質量部、エタノール50質量部、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン10質量部、テトラエトキシシラン5質量部、水10質量部及び濃塩酸1質量部を反応容器に投入し、70℃で温水中にて1時間攪拌し、加水分解及び縮合反応を行った。得られた全反応液121質量部に、ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレート（DPHA）10質量部及び光重合開始剤（イルガキュア184）2質量部を加え、混合し、得られたコート液を上記ハードコート性の高屈折率層の上に塗布し、次いで80℃で約1分間乾燥処理した後に紫外線照射（光量200mJ/cm²）により硬化させて、低屈折率層（屈折率1.38、厚さ100nm）を形成した。形成後、エージングのため60℃で48時間放置した。 40

【0122】

さらにこれを厚さ2.5mmのガラス板に貼り合わせて、ディスプレイ用フィルタを作成した。

【0123】

[実施例3]

本発明の反射防止膜を含む反射防止フィルム及びディスプレイ用フィルタの製造

透明基材としてPETフィルム（屈折率1.65、150 μ m厚）の製膜直後に、このPETフィルム上にイオウ変性したアクリル樹脂を流延し、これを圧延・接着して、屈折率1.57で厚さ80nmの中間層（中間屈折率層）を形成した。

【0124】

次に、多官能性アクリレートモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）75質量部、ジルコニア25質量部、MEK100質量部、トルエン100質量部、重合開始剤として光重合開始剤（イルガキュア184）4質量部を含むコート液を調製して、上述の中間層の上に塗布した。次いで80 $^{\circ}$ Cで約1分間乾燥処理した後に、紫外線照射（光量200mJ/cm²）により硬化させて、ハードコート性の高屈折率層（屈折率1.54、厚さ3 μ m）を形成した。

10

【0125】

次に、下記の表面アクリル化処理中空シリカを20質量%含むメタノール350質量部、
- アクリロキシプロピルトリメトキシシラン10質量部、テトラエトキシシラン5質量部、水10質量部及び濃塩酸1質量部を反応容器に投入し、70 $^{\circ}$ Cで温水中にて1時間攪拌し、加水分解及び縮合反応を行った。得られた全反応液371質量部に、ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレート（DPHA）17質量部及び光重合開始剤（イルガキュア184）3質量部を加え、混合し、得られたコート液を上記ハードコート性の高屈折率層の上に塗布し、次いで80 $^{\circ}$ Cで約1分間乾燥処理した後に紫外線照射（光量200mJ/cm²）により硬化させて、低屈折率層（屈折率1.38、厚さ100nm）を形成した。形成後、エージングのため60 $^{\circ}$ Cで48時間放置した。

20

【0126】

上記の表面アクリル化処理中空シリカは、攪拌容器中で、メタノール1000g中に分散した200gの中空シリカ微粒子（平均粒径約60nm）に、5gのトリエトキシアクリロキシシランと1gの水と0.1gの酢酸を加えて、大気圧下、60 $^{\circ}$ Cで1時間攪拌することによりあらかじめ調製した。

【0127】

さらにこれを厚さ2.5mmのガラス板に貼り合わせて、ディスプレイ用フィルタを作成した。

【0128】

30

[比較例3]

実施例2において、ハードコート性の高屈折率層上への低屈折率層の形成を以下のように行った。

【0129】

ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレート（DPHA）10質量部及び光重合開始剤（イルガキュア184）2質量部を加え、混合し、得られたコート液を上記ハードコート性の高屈折率層の上に塗布し、次いで80 $^{\circ}$ Cで約1分間乾燥処理した後に紫外線照射（光量200mJ/cm²）により硬化させて、低屈折率層（屈折率1.38、厚さ100nm）を形成した。形成後、エージングのため60 $^{\circ}$ Cで48時間放置した。

【0130】

40

さらにこれを厚さ2.5mmのガラス板に貼り合わせて、ディスプレイ用フィルタを作成した。

【0131】

[評価の方法及び結果]

実施例1～3及び比較例1～3により得られた反射防止フィルム及びディスプレイ用フィルタを、以下の方法で評価した。

【0132】

1) 視感反射率（JIS Z 8701において規定されている反射の刺激値Y）は、日立分光光度計U-4000を用いて測定した。

2) 鉛筆硬度は、JIS K 5400に基づく鉛筆硬度試験によって評価した。

50

3) 耐スチールウール性は、#0000のスチールウールにより、低屈折率層の表面を 100 g/cm^2 の荷重をかけながら10往復/50往復の摩擦をした後、傷の発生の有無及び傷の程度を目視により観察し、以下の判定基準に従って評価した。

【0133】

A：傷の発生が認められなかった

B：数本程度の傷が認められた

C：無数の傷が認められた

上記による評価の結果を次の表1（実施例1及び比較例1、2）及び表2（実施例2、3及び比較例3）に示す。

【0134】

【表1】

表1

	視感反射率	鉛筆硬度	耐スチールウール性 10往復
実施例1	0.9%	2H	A
比較例1	0.9%	HB	C
比較例2	1.6%	2H	A

【0135】

表1に挙げられたように、通常の前表面処理の中空シリカを8質量部使用した比較例1の反射防止フィルムでは、視感反射率が十分に低いが、鉛筆硬度及び耐スチールウール性が低くなってしまっていること、同じく通常の前表面処理の中空シリカを5質量部使用した比較例2の反射防止フィルムでは、鉛筆硬度及び耐スチールウール性が十分に高いが、視感反射率が高くなってしまっていることがわかった。すなわち、通常の前表面処理の中空シリカを使用した場合には、その配合量を増加して低い視感反射率を達成した場合には、鉛筆硬度と耐スチールウール性が低下してしまうこと、逆に配合量を低下させて十分な鉛筆硬度と耐スチールウール性を付与しようとするれば、視感反射率が上昇してしまうことがわかった。一方、実施例1として示された本発明の反射防止フィルムは、比較例と比較して、低い視感反射率、高い鉛筆硬度及び高い耐スチールウール性を同時に備えていることがわかった。すなわち、本発明で使用される表面にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する中空シリカ微粒子である表面アクリル処理中空シリカを使用した場合には、優れた反射防止性能、硬度、耐擦傷性を同時に達成できることがわかった。

【0136】

また、実施例1の反射防止フィルムは、干渉縞が視認されることがないものであり、すなわち、中間層（中間屈折率層）の存在により優れた干渉縞防止効果がもたらされていた。

【0137】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	視感反射率	鉛筆硬度	耐スチールウール性 10往復/50往復
実施例 2	1.9%	3H	A/A
実施例 3	0.6%	2H	A/B
比較例 3	2.1%	2H	A/B

10

【0138】

本発明の(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物を用いた反射防止膜(実施例2)は、用いないもの(比較例3)に比較して、硬度、耐擦傷性が遙かに向上し、反射防止性能(視感反射率)についてもやや向上しており、全体(反射防止性能、硬度、耐擦傷性)の特性としては大幅に向上しているといえることができる。さらに、表面アクリル化処理中空シリカを使用した場合(実施例3)には、硬度、耐擦傷性は同等で、遙かに優れた反射防止性を示すことが分かる。

20

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】図1は、本発明の反射防止膜の製造の流れの一例を説明した説明図である。

【図2】図2は、別な構造を有する本発明の反射防止膜の製造の流れの一例を説明した説明図である。

【図3】図3は、離型フィルムを使用した製造の流れの一例を説明した説明図である。

【図4】図4は、典型的なPDP用前面フィルタの構造の一例を説明した説明図である。

【図5】図5は、ウェットコーティングによる反射防止フィルムの一般的構造の一例を説明した説明図である。

30

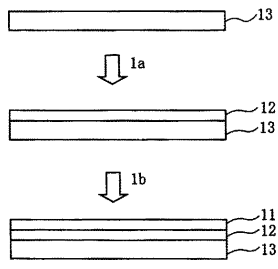
【符号の説明】

【0140】

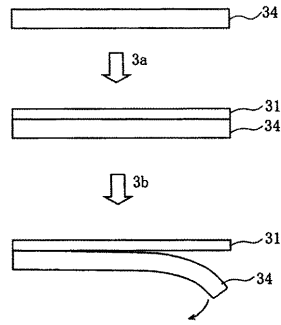
- 11 低屈折率層
- 12 高屈折率層
- 13 透明基材
- 21 低屈折率層
- 23 透明基材
- 31 低屈折率層
- 34 離型フィルム
- 40 発光パネル
- 41 反射防止層
- 42 電磁波シールド層
- 43 透明基板
- 44 色調補正フィルタ層
- 45 近赤外線カット層
- 51 低屈折率層
- 52 ハードコート性を有する高屈折率層
- 53 透明基材

40

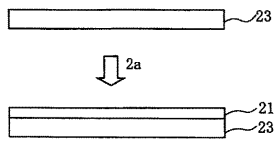
【 図 1 】



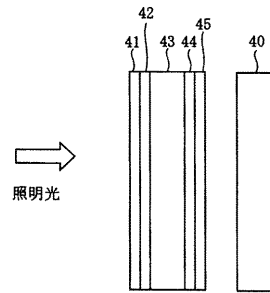
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】

