

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7332989号

(P7332989)

(45)発行日 令和5年8月24日(2023.8.24)

(24)登録日 令和5年8月16日(2023.8.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 2/44 (2006.01)

C 0 8 F 2/44

C

C 0 8 J 7/046(2020.01)

C 0 8 J 7/046

A C E R

C 0 9 D 4/00 (2006.01)

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 7/65 (2018.01)

C 0 9 D 7/65

請求項の数 12 (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-571144(P2020-571144)

(86)(22)出願日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/003502

(87)国際公開番号 WO2020/162328

(87)国際公開日 令和2年8月13日(2020.8.13)

審査請求日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(31)優先権主張番号 特願2019-20175(P2019-20175)

(32)優先日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000003986

日産化学株式会社

東京都中央区日本橋二丁目5番1号

(74)代理人 110001999

弁理士法人はなぶさ特許商標事務所

(72)発明者 鹿内 康史

千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産

化学株式会社 材料科学研究所内

(72)発明者 原口 将幸

千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産

化学株式会社 材料科学研究所内

(72)発明者 松山 元信

千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産

化学株式会社 材料科学研究所内

審査官 佐藤 のぞみ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防眩性ハードコート用硬化性組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー(下記(b)成分を除く) 100質量部、  
 (b) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と前記ウレタン結合との間にポリ(オキシアルキレン)基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。) 0.05質量部乃至10質量部、

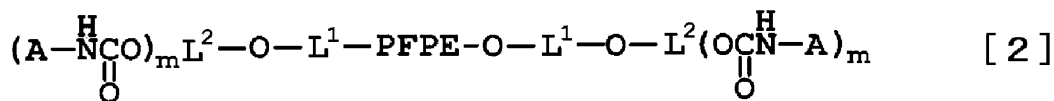
(c) 0.2 μm乃至15 μmの平均粒子径を有する有機微粒子 5質量部乃至40質量部、及び

(d) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 1質量部乃至20質量部を含む、硬化性組成物であって、

前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基が、繰り返し単位 - [ O C F<sub>2</sub> ] - 及び繰り返し単位 - [ O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> ] - の双方を有し、これら繰り返し単位をブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合にて結合してなる基であり、

前記(b)パーフルオロポリエーテルが下記式[2]で表される化合物である、硬化性組成物。

【化 1】

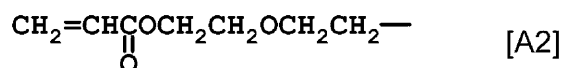
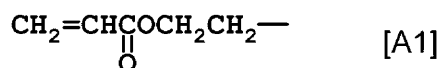


(上記式 [ 2 ] 中、

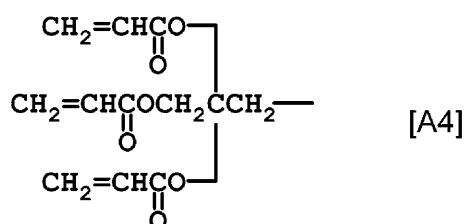
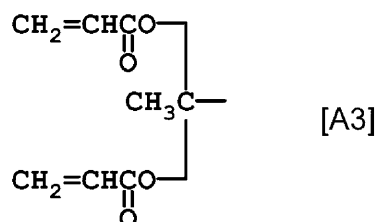
A は下記式 [ A 1 ] 乃至式 [ A 5 ] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの 1 つを表し、P F P E は前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を表し（ただし、 $L^1$  と直接結合する側がオキシ末端であり、酸素原子と結合する側がパーフルオロアルキレン末端である。）、 $L^1$  は、フッ素原子 1 個乃至 3 個で置換された炭素原子数 2 又は 3 のアルキレン基を表し、部分構造（ $A-\text{NHCO}(=\text{O})\text{O}$ ） $_m L^2-$  は、下記式 [ B 3 ] で表される構造を表す。）

10

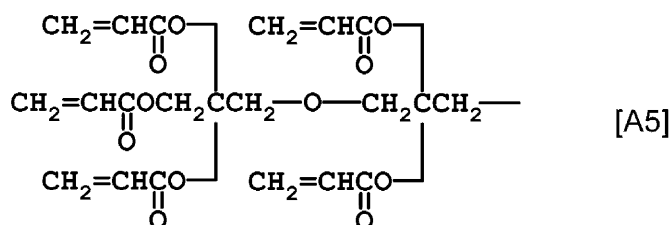
【化 2】



20

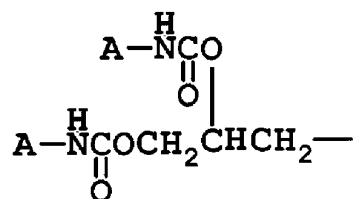


30



40

【化 3】



[B3]

50

## 【請求項 2】

前記 (b) パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも 3 つ有する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 3】

前記式 [ 2 ] で表される化合物において、該式 [ 2 ] 中、A は前記式 [ A 3 ] で表される構造又は該構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 4】

前記成分 (c) の有機微粒子がポリメタクリル酸メチル微粒子である、請求項 1 乃至請求項 3 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

10

## 【請求項 5】

(e) 溶媒をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 4 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物より得られる硬化膜。

## 【請求項 7】

フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が請求項 6 に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルム。

## 【請求項 8】

前記ハードコート層が 1  $\mu\text{m}$  乃至 20  $\mu\text{m}$  の層厚を有する、請求項 7 に記載のハードコートフィルム。

20

## 【請求項 9】

前記ハードコート層が 3  $\mu\text{m}$  乃至 15  $\mu\text{m}$  の層厚を有する、請求項 8 に記載のハードコートフィルム。

## 【請求項 10】

フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムの製造方法であって、該ハードコート層が、請求項 1 乃至請求項 5 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程とを含む、ハードコートフィルムの製造方法。

## 【請求項 11】

請求項 7 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載のハードコートフィルムを備えたディスプレイ。

30

## 【請求項 12】

請求項 7 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載のハードコートフィルムを備えた偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、タッチパネルディスプレイ、液晶ディスプレイ等の各種表示素子等の表面に適用されるハードコート層の形成材料として有用な硬化性組成物に関し、特に耐擦傷性と防眩性（アンチグレア機能）に優れ、初期の撥水性にも優れるハードコート層を形成可能な硬化性組成物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

パーソナルコンピューター、携帯電話、携帯ゲーム機器、ATM等の、タッチパネルディスプレイが搭載された製品が非常に数多く商品化されている。特に、スマートフォンやタブレットPCの登場により、マルチタッチ機能を有する静電容量式タッチパネルが一気にその搭載数を伸ばしている。

## 【0003】

これらタッチパネルディスプレイ表面には、その画面への外部光の映り込みによる視認性の低下を防ぐために、表面に凹凸が形成された数 $\mu\text{m}$ 程度のハードコート層を備える防

50

眩性ハードコートフィルムを貼り合せる方法が用いられている。表面に凹凸を形成する方法としては、数 $\mu\text{m}$ 程度の粒子径を有する微粒子をハードコート層に含有する方法が一般的に用いられている。

#### 【0004】

ところで、静電容量式タッチパネルでは人間の指で触れることにより操作を行う。このため、操作を行う度にタッチパネルの表面に指紋が付着し、ディスプレイの画像の視認性が著しく損なわれたり、ディスプレイの外観が損なわれたりするという問題が発生する虞があった。指紋には汗由来の水分及び皮脂由来の油分が含まれており、それらの何れも付着しにくくするために、ディスプレイ表面のハードコート層には撥水性及び撥油性を付与することが強く望まれている。

10

しかし、静電容量式タッチパネルは、人が毎指で触れるため、初期の防汚性はかなりのレベルに達しているとしても、使用中に傷が入ることによりディスプレイの画像の視認性及び防汚性の機能が低下する場合が多い。特に防眩性ハードコート層では、その表面に凹凸を有することから、引っ掛かりが発生しやすく、傷がつきやすい。そのため、使用過程での防汚性の耐久性が課題であった。

#### 【0005】

これまで、防眩性及び耐擦傷性を有するハードコート層において、防汚性及び耐擦傷性をハードコート層の表面に付与する成分として、分子内にポリ(オキシパーフルオロアルキレン)構造及び(メタ)アクリロイル基を有する表面改質剤、さらに防眩性をハードコート層に付与する成分として、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体(MS)樹脂微粒子を用いた技術が開示されている(特許文献1)。一方、ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルを表面改質剤、ハードコート層に防眩性を付与する成分として、ポリメタクリル酸メチル粒子を用いた技術が開示されている(特許文献2)

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【文献】特開2013-257359号公報

国際公開第2016/163478号

#### 【発明の概要】

30

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

特許文献1に具体的に記載された方法では、分子内にポリ(オキシパーフルオロアルキレン)構造及び(メタ)アクリロイル基を有する表面改質剤のフッ素含有量が低く、十分な防汚性及び耐擦傷性を得られないという課題があった。また、耐擦傷性を得ようとMS樹脂粒子の添加量を低減すると十分な防眩性が得られず、十分な防眩性が得られる程度にMS樹脂粒子を添加した場合には耐擦傷性が著しく低下するという課題があった。さらに、ハードコート層中における樹脂粒子の分散性が悪く、該樹脂粒子が凝集物となり塗膜の外観を損なうことも課題であった。また、特許文献2に具体的に記載された方法では、耐擦傷性と十分な防眩性が得られるが、初期の水接触角が十分ではなく撥水性が低いという課題があった。すなわち、防眩性及び、耐擦傷性に優れ、且つ高い初期の撥水性を発現するハードコート層が求められていた。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ポリ(オキシアルキレン)基を介さずにウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルをフッ素系表面改質剤として用い、さらに微粒子を添加した硬化性組成物を採用することにより、優れた防眩性及び高い耐擦傷性を有し、且つ、高い初期の撥水性を発現するハードコート層を形成可能なことを見出し、本発明を完

50

成させた。

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、第 1 観点として、

( a ) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー 1 0 0 質量部、

( b ) ポリ ( オキシパーフルオロアルキレン ) 基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル ( 但し、前記ポリ ( オキシパーフルオロアルキレン ) 基と前記ウレタン結合との間にポリ ( オキシアルキレン ) 基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。 ) 0 . 0 5 質量部乃至 1 0 質量部、

( c ) 0 . 2 μ m 乃至 1 5 μ m の平均粒子径を有する微粒子 5 質量部乃至 4 0 質量部、及び

( d ) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 1 質量部乃至 2 0 質量部を含む、硬化性組成物に関する。

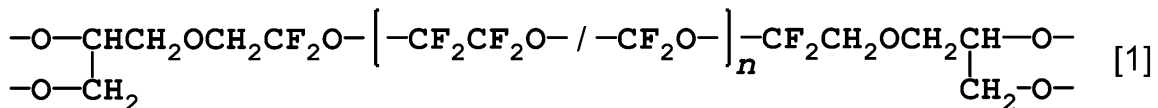
第 2 観点として、前記 ( b ) パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも 2 つ有する、第 1 観点に記載の硬化性組成物に関する。

第 3 観点として、前記 ( b ) パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも 3 つ有する、第 2 観点に記載の硬化性組成物に関する。

第 4 観点として、前記ポリ ( オキシパーフルオロアルキレン ) 基が、繰り返し単位 - [ O C F <sub>2</sub> ] - 及び繰り返し単位 - [ O C F <sub>2</sub> C F <sub>2</sub> ] - の双方を有し、これら繰り返し単位をブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合にて結合してなる基である、第 1 観点乃至第 3 観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

第 5 観点として、前記 ( b ) パーフルオロポリエーテルが下記式 [ 1 ] で表される部分構造を有する、第 4 観点に記載の硬化性組成物に関する。

【 化 1 】



( 上記式 [ 1 ] 中、

n は、繰り返し単位 - [ O C F <sub>2</sub> C F <sub>2</sub> ] - の数と、繰り返し単位 - [ O C F <sub>2</sub> ] - の数との総数であって 5 乃至 3 0 の整数を表し、

前記繰り返し単位 - [ O C F <sub>2</sub> C F <sub>2</sub> ] - と、前記繰り返し単位 - [ O C F <sub>2</sub> ] - は、ブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合の何れかにて結合してなる。 )

第 6 観点として、前記成分 ( c ) の微粒子が有機微粒子である、第 1 観点乃至第 5 観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

第 7 観点として、前記成分 ( c ) の有機微粒子がポリメタクリル酸メチル微粒子である、第 6 観点に記載の硬化性組成物に関する。

第 8 観点として、( e ) 溶媒をさらに含む、第 1 観点乃至第 7 観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

第 9 観点として、第 1 観点乃至第 8 観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物より得られる硬化膜に関する。

第 1 0 観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が第 9 観点に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルムに関する。

第 1 1 観点として、前記ハードコート層が 1 μ m 乃至 2 0 μ m の層厚を有する、第 1 0 観点に記載のハードコートフィルムに関する。

第 1 2 観点として、前記ハードコート層が 3 μ m 乃至 1 5 μ m の層厚を有する、第 1 1

観点に記載のハードコートフィルムに関する。

第 1 3 観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムの製造方法であって、該ハードコート層が、第 1 観点乃至第 8 観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程とを含む、ハードコートフィルムの製造方法に関する。

第 1 4 観点として、第 1 0 観点乃至第 1 2 観点のうち何れか一つに記載のハードコートフィルムを備えたディスプレイに関する。

第 1 5 観点として、第 1 0 観点乃至第 1 2 観点のうち何れか一つに記載のハードコートフィルムを備えた偏光板に関する。

10

【発明の効果】

【0 0 1 0】

本発明によれば、厚さ 1  $\mu\text{m}$  乃至 2 0  $\mu\text{m}$  程度の薄膜においても優れた耐擦傷性及び高い防眩性を有し外観にも優れるだけでなく、初期の高い撥水性を発現する硬化膜及びハードコート層の形成に有用な硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、前記硬化性組成物より得られる硬化膜又はそれより形成されるハードコート層を表面に備えたハードコートフィルムを提供することができ、防眩性、耐擦傷性及び外観に優れ、初期の撥水性に優れるハードコートフィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0 0 1 1】

< 硬化性組成物 >

本発明の硬化性組成物は、詳細には、

( a ) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー 1 0 0 質量部、

( b ) ポリ ( オキシパーフルオロアルキレン ) 基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル ( 但し、前記ポリ ( オキシパーフルオロアルキレン ) 基と前記ウレタン結合との間にポリ ( オキシアルキレン ) 基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。 ) 0 . 0 5 質量部乃至 1 0 質量部、

( c ) 0 . 2  $\mu\text{m}$  乃至 1 5  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有する微粒子 5 質量部乃至 4 0 質量部、及び

30

( d ) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 1 質量部乃至 2 0 質量部を含む、硬化性組成物に関する。

以下、まず上記 ( a ) 乃至 ( e ) の各成分について説明する。

【0 0 1 2】

[ ( a ) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー ]

活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとは、紫外線等の活性エネルギー線を照射することで重合反応が進行し、硬化するモノマーを指す。

本発明の硬化性組成物において好ましい ( a ) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとしては、多官能 ( メタ ) アクリレート化合物からなる群から選択されるモノマーが挙げられる。

40

なお、本発明において ( メタ ) アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば ( メタ ) アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

【0 0 1 3】

上記多官能 ( メタ ) アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ ( メタ ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ ( メタ ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ ( メタ ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ ( メタ ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ ( メタ ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ ( メタ ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ ( メタ ) アクリレート、グリセリントリ ( メタ ) アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ ( メタ ) アクリ

50

レート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1, 3 - プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、ビス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシ - 1 - アクリロイルオキシ - 3 - メタクリロイルオキシプロパン、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン、ビス[4 - (メタ）アクリロイルチオフェニル]スルフィド、ビス[2 - (メタ）アクリロイルチオエチル]スルフィド、1, 3 - アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3 - アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートを挙げることができる。

10

20

中でも好ましい多官能（メタ）アクリレート化合物として、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを挙げることができる。

#### 【0014】

また、多官能（メタ）アクリレート化合物として、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物を挙げることができる。上記多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、1分子内にアクリロイル基又はメタクリロイル基を複数有し、ウレタン結合（-NHCOO-）を一つ以上有する化合物である。

30

上記多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、多官能イソシアネートとヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとの反応により得られるもの、多官能イソシアネートとヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとポリオールとの反応により得られるものが挙げられるが、本発明で使用可能な多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物はかかる例示のみに限定されるものではない。

#### 【0015】

なお上記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

40

また上記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、（メタ）アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2 - ヒドロキシプロピル、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ペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

そして上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のジオール類；これらジオール類とコハク酸、マレイン酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類又はジカルボン酸無水物類との反応生成物であるポリエステルポリオール；ポリエーテルポリオール；ポリカーボネートジオールが挙げられる。

50

## 【 0 0 1 6 】

本発明では、上記（ a ）活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとして、上記多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）及び上記多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物からなる群から 1 種を単独で、或いは 2 種以上を組合せて使用することができる。得られる硬化物の耐擦傷性の観点から、多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）及び多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物を併用することが好ましい。

また、上記多官能（メタ）アクリレート化合物として、5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物及び 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物を併用することが好ましい（この場合、ウレタン結合を含有しているかの有無は問わない、以下同様）。

10

また、上記多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）と上記多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物とを組み合わせ使用する場合、多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）100 質量部に対し、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 20 質量部乃至 100 質量部を使用することが好ましく、30 質量部乃至 70 質量部を使用することがより好ましい。

さらに、上記多官能（メタ）アクリレート化合物において、上記 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物と上記 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物とを組み合わせ使用する場合、5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し、4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 10 質量部乃至 100 質量部を使用することが好ましく、20 質量部乃至 60 質量部を使用することがより好ましい。

20

また、多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 20 質量部乃至 100 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 10 質量部乃至 100 質量部にて使用すること、多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 20 質量部乃至 100 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 20 質量部乃至 60 質量部にて使用すること、多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 30 質量部乃至 70 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 10 質量部乃至 100 質量部にて使用すること、多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を含まない化合物）100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 30 質量部乃至 70 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 20 質量部乃至 60 質量部にて使用することが好ましい。

30

## 【 0 0 1 7 】

〔（ b ）ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル（但し、前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基と前記ウレタン結合の間にポリ（オキシアルキレン）基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。）〕

40

本発明では、（ b ）成分として、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介さずにウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル（以降、単に「（ b ）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテル」とも称する）を使用する。（ b ）成分は、本発明の硬化性組成物を適用するハードコート層における表面改質剤としての役割を果たす。

また、（ b ）成分は、（ a ）成分との相溶性に優れ、それにより、ハードコート層が白濁するのを抑制して、透明な外観を呈するハードコート層の形成を可能とする。

50

尚、上記のポリ（オキシアルキレン）基とは、オキシアルキレン基の繰り返し単位数が2以上であり且つオキシアルキレン基におけるアルキレン基は無置換のアルキレン基である基を意図する。

#### 【0018】

上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基におけるアルキレン基の炭素原子数は特に限定されないが、炭素原子数1乃至4であることが好ましい。すなわち、上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基は、炭素原子数1乃至4の2価のフッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有する基を指し、オキシパーフルオロアルキレン基は炭素原子数1乃至4の2価のフッ化炭素基と酸素原子が連結した構造を有する基を指す。具体的には、 $-[\text{OCF}_2]-$ （オキシパーフルオロメチレン基）、 $-[\text{OCF}_2\text{CF}_2]-$ （オキシパーフルオロエチレン基）、 $-[\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]-$ （オキシパーフルオロプロパン-1,3-ジイル基）、 $-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F}]-$ （オキシパーフルオロプロパン-1,2-ジイル基）等の基が挙げられる。

10

上記オキシパーフルオロアルキレン基は、1種を単独で使用してもよく、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよく、その場合、複数種のオキシパーフルオロアルキレン基の結合はブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

#### 【0019】

これらの中でも、耐擦傷性が良好となる硬化膜が得られる観点から、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基として、 $-[\text{OCF}_2]-$ （オキシパーフルオロメチレン基）と $-[\text{OCF}_2\text{CF}_2]-$ （オキシパーフルオロエチレン基）の双方を繰り返し単位として有する基を用いることが好ましい。

20

中でも上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基として、繰り返し単位： $-[\text{OCF}_2]-$ と $-[\text{OCF}_2\text{CF}_2]-$ とが、モル比率で[繰り返し単位： $-[\text{OCF}_2]-$ ]:[繰り返し単位： $-[\text{OCF}_2\text{CF}_2]-$ ]=2:1乃至1:2となる割合で含む基であることが好ましく、およそ1:1となる割合で含む基であることがより好ましい。これら繰り返し単位の結合は、ブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

上記オキシパーフルオロアルキレン基の繰り返し単位数は、その繰り返し単位数の総計として5乃至30の範囲であることが好ましく、7乃至21の範囲であることがより好ましい。

また、上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基のゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量（Mw）は、1,000乃至5,000、好ましくは1,500乃至3,000である。

30

#### 【0020】

上記活性エネルギー線重合性基としては、例えば（メタ）アクリロイル基、ビニル基が挙げられる。

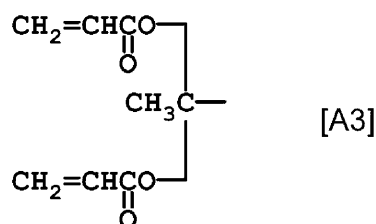
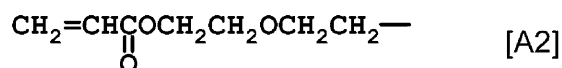
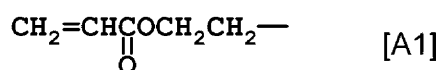
#### 【0021】

（b）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、（メタ）アクリロイル基等の活性エネルギー線重合性基を1つ該分子鎖の両末端に有するものに限られず、2つ以上の活性エネルギー線重合性基を該分子鎖の両末端に有するものであってもよく、例えば、活性エネルギー線重合性基を含む末端構造としては、以下に示す式[A1]乃至式[A5]の構造、及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造が挙げられる。

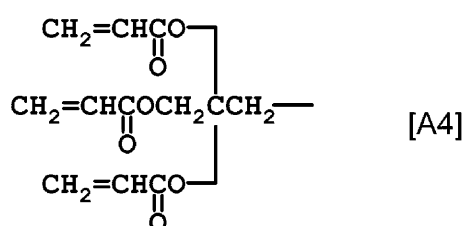
40

#### 【0022】

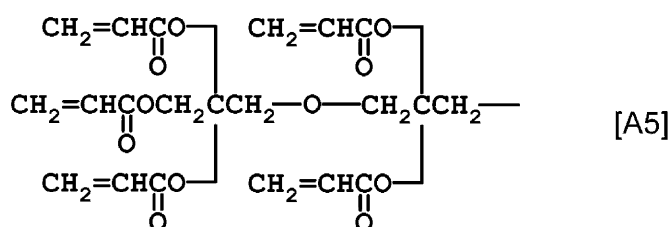
【化 2】



10



20

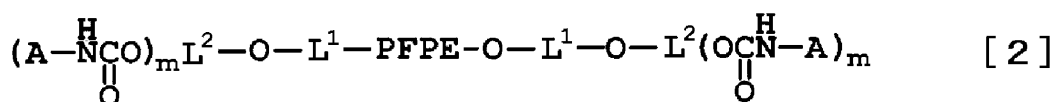


【 0 0 2 3 】

30

このような ( b ) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルとしては、例えば、以下の式 [ 2 ] で表される化合物を挙げることができる。

【化 3】



( 式 [ 2 ] 中、A は前記式 [ A 1 ] 乃至式 [ A 5 ] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの 1 つを表し、PFPE は前記ポリ ( オキシパーフルオロアルキレン ) 基を表し ( ただし、L<sup>1</sup> と直接結合する側がオキシ末端であり、酸素原子と結合する側がパーフルオロアルキレン末端である。 ) 、L<sup>1</sup> は、フッ素原子 1 個乃至 3 個で置換された炭素原子数 2 又は 3 のアルキレン基を表し、m はそれぞれ独立して 1 乃至 5 の整数を表し、L<sup>2</sup> は、m + 1 価のアルコールから OH を除いた m + 1 価の残基を表す。 )

40

【 0 0 2 4 】

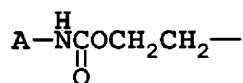
上記フッ素原子 1 個乃至 3 個で置換された炭素原子数 2 又は 3 のアルキレン基としては、例えば、-CH<sub>2</sub>CHF-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CHF CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHF-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CHF CF<sub>2</sub>- が挙げられ、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- が好ましい。

【 0 0 2 5 】

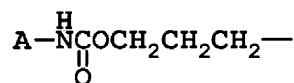
50

上記式〔 2 〕で表される化合物における部分構造  $(A - \text{NHC}(=\text{O})\text{O})_m \text{L}^2$  - と  
しては、例えば、以下に示す式〔 B 1 〕乃至式〔 B 1 2 〕で表される構造が挙げられる。

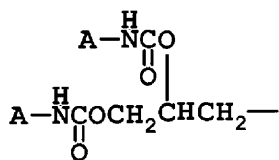
【化 4】



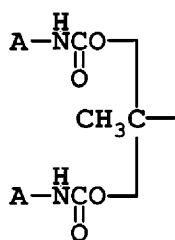
〔B1〕



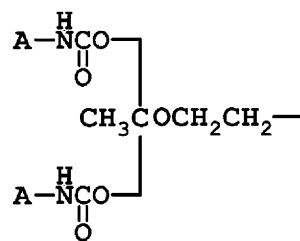
〔B2〕



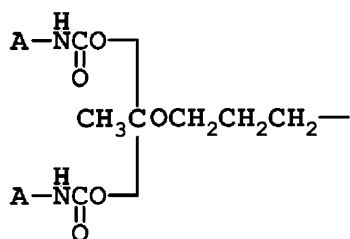
〔B3〕



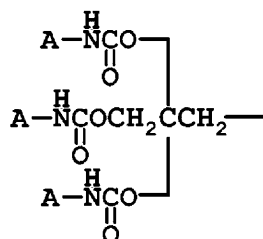
〔B4〕



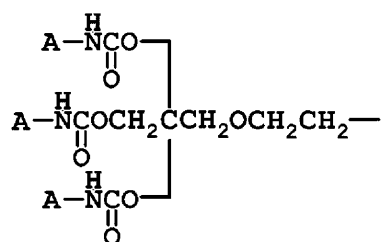
〔B5〕



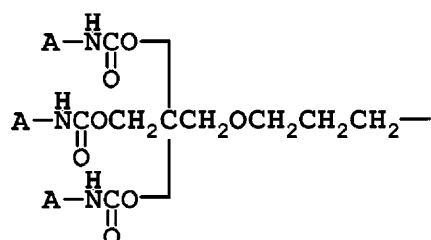
〔B6〕



〔B7〕



〔B8〕



〔B9〕

10

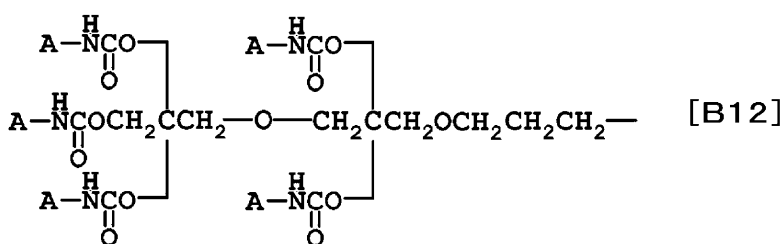
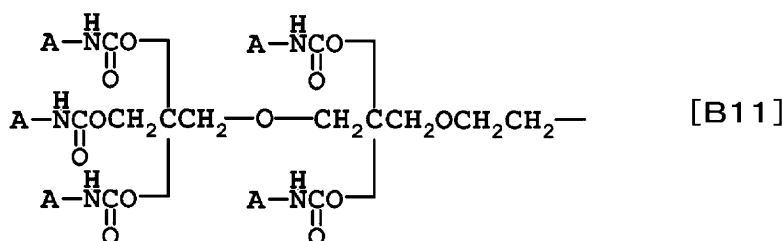
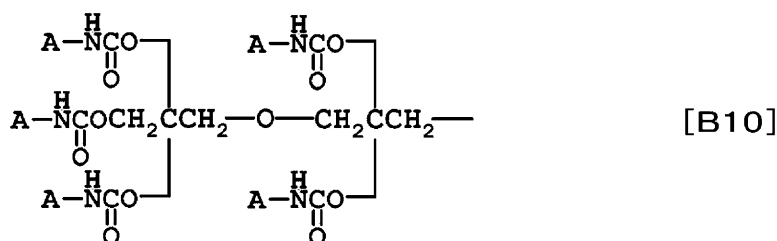
20

30

40

50

## 【化 5】



(式 [ B 1 ] 乃至式 [ B 1 2 ] 中、A は前記式 [ A 1 ] 乃至式 [ A 5 ] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの 1 つを表す。)

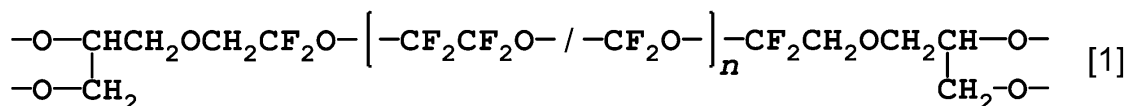
上記式 [ B 1 ] 乃至式 [ B 1 2 ] で表される構造の中で、式 [ B 1 ] 及び式 [ B 2 ] が  $m = 1$  の場合に相当し、式 [ B 3 ] 乃至式 [ B 6 ] が  $m = 2$  の場合に相当し、式 [ B 7 ] 乃至式 [ B 9 ] が  $m = 3$  の場合に相当し、式 [ B 1 0 ] 乃至式 [ B 1 2 ] が  $m = 5$  の場合に相当する。

これらの中でも、式 [ B 3 ] で表される構造が好ましく、特に式 [ B 3 ] と式 [ A 3 ] の組合せが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

( b ) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルのうち特に好ましいものとして、下記式 [ 1 ] で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。

## 【化 6】



式 [ 1 ] で表される部分構造は、前記式 [ 2 ] で表される化合物から、A - NHC (= O) を除いた部分に相当する。

式 [ 1 ] 中の  $n$  は、繰返し単位 - [ OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> ] - の数と、繰返し単位 - [ OCF<sub>2</sub> ] - の数との総数を表し、5 乃至 30 の範囲の整数が好ましく、7 乃至 21 の範囲の整数がより好ましい。また、繰返し単位 - [ OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> ] - の数と、繰返し単位 - [ OCF<sub>2</sub> ] - の数との比率は、2 : 1 乃至 1 : 2 の範囲であることが好ましく、およそ 1 : 1 の範囲とすることがより好ましい。これら繰返し単位の結合は、ブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明において ( b ) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、前述の ( a ) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー 100 質量部に対して、0 . 0 5

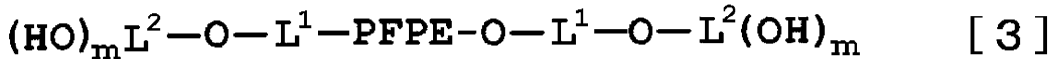
質量部乃至 10 質量部、例えば 0.1 質量部乃至 10 質量部、好ましくは 0.1 質量部乃至 5 質量部の割合で使用する。

(b) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルを 0.05 質量部以上の割合で使用するこ

【0028】

上記 (b) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、例えば、下記式 [3]

【化 7】



(式 [3] 中、PFPE、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$  及び  $m$  は、前記式 [2] と同じ意味を表す。) で表される化合物の両末端に存在するヒドロキシ基に対して、重合性基を有するイソシアネート化合物、即ち、前記式 [A1] 乃至式 [A5] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造における結合手にイソシアナト基が結合した化合物 (例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート) を反応させてウレタン結合を形成することにより得ることができる。

【0029】

なお本発明の硬化性組成物には、(b) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と前記ウレタン結合との間にポリ(オキシアルキレン)基を有さない。)に加えて、ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の片末端(一方の末端)にウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有し、且つその分子鎖の他端(もう一方の末端)にヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と前記ウレタン結合との間並びに前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と前記ヒドロキシ基との間にポリ(オキシアルキレン)基を有さない。)や、上記式 [3] で表されるような、ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端にヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と前記ヒドロキシ基との間にポリ(オキシアルキレン)基を有さない。)[活性エネルギー線重合性基を有していない化合物]が含まれていてもよい。

【0030】

[(c) 0.2  $\mu\text{m}$  乃至 15  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有する微粒子]

本発明の硬化性組成物において、0.2  $\mu\text{m}$  乃至 15  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有する微粒子(以下、単に「(c) 微粒子」とも称する)は、該硬化性組成物より形成されるハードコート層の表面を凹凸形状にして防眩性を付与する。

本発明では上記 (c) 微粒子として、有機微粒子、無機微粒子、有機無機複合微粒子を使用することができる。これら微粒子の中でも、透明性の観点から有機微粒子を使用することが好ましい。有機微粒子は、その屈折率とハードコート層形成材料である硬化性組成物との屈折率との差を制御することで、ハードコート層のヘーズ値を制御する役割をも担うことができる。

前記 (c) 微粒子の形状は特に限定されないが、例えば、ビーズ状の略球形であってもよく、粉末等の不定形のものであってもよいが、略球形のものが好ましく、より好ましくは、アスペクト比が 1.5 以下の略球形の粒子であり、最も好ましくは真球状粒子である。

## 【 0 0 3 1 】

前記有機微粒子としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子（PMMA微粒子）、シリコーン微粒子、ポリスチレン微粒子、ポリカーボネート微粒子、アクリルスチレン微粒子、ベンゾグアナミン微粒子、メラミン微粒子、ポリオレフィン微粒子、ポリエステル微粒子、ポリアミド微粒子、ポリイミド微粒子、ポリフッ化エチレン微粒子が挙げられる。これらの有機微粒子は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

これら有機微粒子の中でも、ポリメタクリル酸メチル微粒子を好適に用いることができる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明で使用する前記（c）微粒子の平均粒子径は0.2 μm乃至15 μmの範囲であり、例えば1 μm乃至10 μmの範囲であることが好ましい。ここで平均粒子径（μm）とは、Mie理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定して得られる50%体積径（メジアン径）である。前記（c）微粒子の平均粒子径が上記数値範囲より大きくなると、ディスプレイの画像鮮明性が低下し、また上記数値範囲より小さいと、十分な防眩性が得られず、ギラツキも大きくなるという問題が生じやすくなる。なお前記（c）微粒子は、その粒度分布については特に限定されないが、粒子径の揃った単分散の微粒子であることが好ましい。

前記（c）微粒子は、前記（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマーの硬化物との屈折率差が0乃至0.20である屈折率を有してなる微粒子であることが好ましく、さらに前記屈折率差が0乃至0.10であることが好ましい。

また、前記（c）微粒子は、その平均粒子径が、後述する本発明の硬化性組成物より得られる硬化膜の膜厚に対して、微粒子の平均粒子径b/膜厚a=0.1乃至1.0の範囲を満たすように選択することが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

前記有機微粒子は、市販品を好適に用いることができ、例えば、テクポリマー（登録商標）MBXシリーズ、同SBXシリーズ、同MSXシリーズ、同SMXシリーズ、同SSXシリーズ、同BMXシリーズ、同ABXシリーズ、同ARXシリーズ、同AFXシリーズ、同MBシリーズ、同MBPシリーズ、同MB-Cシリーズ、同ACXシリーズ、同ACPシリーズ[以上、積水化成工業（株）製]；トスパール（登録商標）シリーズ[モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン（同）製]；エポスター（登録商標）シリーズ、同MAシリーズ、同STシリーズ、同MXシリーズ[以上、（株）日本触媒製]；オプトビーズ（登録商標）シリーズ[日産化学（株）製]；フロービーズシリーズ[住友精化（株）製]；トレパール（登録商標）PPS、同PAI、同PES、同EP[以上、東レ（株）製]；3M（登録商標）ダイニオンTFマイクロパウダーシリーズ[3M社製]；ケミスノー（登録商標）MXシリーズ、同MZシリーズ、同MRシリーズ、同KMRシリーズ、同KSRシリーズ、同MPシリーズ、同SXシリーズ、同SGPシリーズ[以上、綜研化学（株）製]；タフチック（登録商標）AR650シリーズ、同AR-750シリーズ、同FH-Sシリーズ、同A-20、同YKシリーズ、同ASFシリーズ、同HUシリーズ、同Fシリーズ、同Cシリーズ、同WSシリーズ[以上、東洋紡（株）製]；アートパール（登録商標）GRシリーズ、同SEシリーズ、同Gシリーズ、同GSシリーズ、同Jシリーズ、同MFシリーズ、同BEシリーズ[以上、根上工業（株）製]；信越シリコーン（登録商標）KMPシリーズ[信越化学工業（株）製]を用いることができる。

## 【 0 0 3 4 】

本発明において（c）微粒子は、前述の（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部に対して、5質量部乃至40質量部、例えば5質量部乃至30質量部、好ましくは8質量部乃至25質量部の割合で使用する。

## 【 0 0 3 5 】

[(d) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤]

本発明の硬化性組成物において好ましい活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤（以下、単に「（d）重合開始剤」とも称する）は、例えば、電子線、紫外線、X線等の活性エネルギー線により、特に紫外線照射によりラジカルを発生する重合開始剤である。

上記（d）重合開始剤としては、例えばベンゾイン類、アルキルフェノン類、チオキサントン類、アゾ類、アジド類、ジアゾ類、o-キノンジアジド類、アシルホスフィンオキシド類、オキシムエステル類、有機過酸化物、ベンゾフェノン類、ビスクマリン類、ビスイミダゾール類、チタノセン類、チオール類、ハロゲン化炭化水素類、トリクロロメチルトリアジン類、及びヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩類が挙げられる。これらは1種を単独で或いは2種以上を混合して用いてもよい。

10

中でも本発明では、透明性、表面硬化性、薄膜硬化性の観点から（d）重合開始剤として、アルキルフェノン類を使用することが好ましい。アルキルフェノン類を使用することにより、耐擦傷性がより向上した硬化膜を得ることができる。

#### 【0036】

上記アルキルフェノン類としては、例えば、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、2-ヒドロキシ-1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン等の-ヒドロキシアルキルフェノン類；2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン等の-アミノアルキルフェノン類；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン；フェニルグリオキシル酸メチルが挙げられる。

20

#### 【0037】

本発明において（d）重合開始剤は、前述の（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部に対して、1質量部乃至20質量部、好ましくは2質量部乃至10質量部の割合で使用する。

#### 【0038】

#### 〔（e）溶媒〕

本発明の硬化性組成物は、（e）溶媒を更に含んでもよく、すなわちワニス（膜形成材料）の形態としてもよい。

30

上記溶媒としては、前記（a）成分乃至（d）成分を溶解・分散し、また後述する硬化膜（ハードコート層）形成にかかる塗工時の作業性や硬化前後の乾燥性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化物類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のエステル類又はエステルエーテル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、ジ-n-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（

40

50

DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド類；ジメチルスルホキシド(DMSO)等のスルホキシド類、並びにこれらの溶媒のうち2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0039】

また、塗工後の乾燥時における前記微粒子の分散性を制御する目的で、高沸点の溶媒を使用することもできる。

このような溶媒としては、例えば、酢酸シクロヘキシル、プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル、トリブロピレングリコールモノエチルエーテル、トリブロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリブロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシブタノール、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコール-メチル-プロピル-エーテルが挙げられる。

【0040】

(e) 溶媒の使用量は特に限定されないが、例えば本発明の硬化性組成物における固形分濃度が1質量%乃至70質量%、好ましくは5質量%乃至50質量%となる濃度で使用する。ここで固形分濃度(不揮発分濃度とも称する)とは、本発明の硬化性組成物の前記(a)成分乃至(d)成分(及び所望によりその他添加剤)の総質量(合計質量)に対する固形分(全成分から溶媒成分を除いたもの)の含有量を表す。

【0041】

[その他添加物]

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、重合促進剤、重合禁止剤、光増感剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料を適宜配合してよい。

また、硬化膜のヘーズ値を制御する目的で、酸化チタン等の無機微粒子を配合してもよい。

更に、硬化膜の硬度や耐擦傷性を高める目的で、例えば、二酸化ケイ素(シリカ)、活性エネルギー線硬化性基等の反応性基を有する二酸化ケイ素(シリカ)等の無機微粒子を配合してもよい。なお、上記その他添加物の無機微粒子として、平均粒子径0.2μm未満のナノ粒子を用いることができる。

【0042】

<硬化膜>

本発明の硬化性組成物は、基材上に塗布(コーティング)して塗膜を形成し、該塗膜に活性エネルギー線を照射して重合(硬化)させることにより、硬化膜を形成できる。該硬化膜も本発明の対象である。また後述するハードコートフィルムにおけるハードコート層を該硬化膜からなるものとすることができる。

この場合の前記基材としては、例えば、各種樹脂(ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース(TAC)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレートを挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次

元成形体でもよい。

【 0 0 4 3 】

前記基材上への塗布方法としては、例えば、キャストコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法、スクリーン印刷法等）を適宜選択し得、これらの方法の中でも、ロール・ツー・ロール（roll-to-roll）法に利用でき、また薄膜塗布性の観点から、凸版印刷法、特にグラビアコート法を用いることが望ましい。なお事前に孔径が $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて硬化性組成物を濾過した後、塗布に供することが好ましい。なお塗布する際、必要に応じて該硬化性組成物に溶剤をさらに添加してもよい。この場合の溶剤としては前述の〔（e）溶媒〕で挙げた種々の溶媒を使用することができる。

10

基材上に硬化性組成物を塗布し塗膜を形成した後、必要に応じてホットプレート、オープン等の加熱手段で塗膜を予備乾燥して溶媒を除去する（溶媒除去工程）。この際の加熱乾燥の条件としては、例えば、 $40$  乃至  $120$  で、 $30$  秒乃至  $10$  分程度とすることが好ましい。

乾燥後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して、塗膜を硬化させる。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、X線が挙げられ、特に紫外線が好ましい。紫外線照射に用いる光源としては、例えば、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、UV-LEDが使用できる。

さらにその後、ポストバークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オープン等の加熱手段を用いて加熱することにより重合を完結させてもよい。

20

なお、形成される硬化膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常 $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $50\mu\text{m}$ 、例えば $0.05\mu\text{m}$ 乃至 $20\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}$ 乃至 $20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 乃至 $15\mu\text{m}$ である。

【 0 0 4 4 】

< ハードコートフィルム >

本発明の硬化性組成物を用いて、フィルム基材の少なくとも一方の面（表面）にハードコート層を備えるハードコートフィルムを製造することができる。該ハードコートフィルムも本発明の対象であり、該ハードコートフィルムは、例えばタッチパネルや液晶ディスプレイ等の各種表示素子の表面を保護するために好適に用いられる。

30

【 0 0 4 5 】

本発明のハードコートフィルムにおけるハードコート層は、前述の本発明の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に紫外線等の活性エネルギー線を照射し該塗膜を硬化させる工程を含む方法により形成することができる。これら工程を含む、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムの製造方法も本発明の対象である。

【 0 0 4 6 】

前記フィルム基材としては、前述の< 硬化膜 >で挙げた基材のうち、光学用途に使用可能な各種の透明な樹脂製フィルムが用いられる。好ましい樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル、ポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、トリアセチルセルロース（TAC）等のフィルムが挙げられる。

40

また前記フィルム基材上への硬化性組成物の塗布方法（塗膜形成工程）及び塗膜への活性エネルギー線照射方法（硬化工程）は、前述の< 硬化膜 >に挙げた方法を用いることができる。また本発明の硬化性組成物に溶媒が含まれる（ワニス形態の）場合、塗膜形成工程の後、必要に応じて該塗膜を乾燥し溶媒除去する工程を含むことができる。その場合、前述の< 硬化膜 >に挙げた塗膜の乾燥方法（溶媒除去工程）を用いることができる。

こうして得られたハードコート層の層厚（膜厚）は、前記（c）微粒子の平均粒子径に

50

比して1倍乃至10倍の厚さとなるように設定することが好ましい。たとえば前記ハードコート層の厚さは、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 乃至20  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3  $\mu\text{m}$ 乃至15  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0047】

上記の本発明のハードコートフィルムは、ディスプレイや偏光板のハードコートフィルムとして用いることができ、上記ハードコートフィルムを備えたディスプレイ及び偏光板も本発明の対象である。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

#### 【0049】

##### (1) パーコーターによる塗布

装置：TQC Sheen社製 Automatic Filmapplicator AB3125

バー1：オーエスジーシステムプロダクツ(株)製 A-Bar OSP-42、最大ウエット膜厚42  $\mu\text{m}$  (ワイヤーバー#16相当)

バー2：オーエスジーシステムプロダクツ(株)製 A-Bar OSP-22、最大ウエット膜厚22  $\mu\text{m}$  (ワイヤーバー#9相当)

バー3：オーエスジーシステムプロダクツ(株)製 A-Bar OSP-52、最大ウエット膜厚52  $\mu\text{m}$  (ワイヤーバー#20相当)

塗布速度：4 m/分

##### (2) オープン

装置：三基計装(株)製 2層式クリーンオープン(上下式) PO-250-45-D

##### (3) UV硬化

装置：ヘレウス(株)製 CV-110QC-G

ランプ：ヘレウス(株)製 高圧水銀ランプ H-bulb

##### (4) 膜厚(層厚)

装置：(株)ニコン製 デジタル測長機 デジマイクロ MH-15M + カウンタ TC-101

##### (5) 光沢度測定

装置：コニカミノルタ(株)製 光沢計 GM-268Plus

測定角度：60度

##### (6) 耐擦傷性試験

装置：新東科学(株)製 往復摩耗試験機 TRIBOGEAR TYPE:30H

走査速度：4,500 mm/分

走査距離：50 mm

##### (7) 全光線透過率、ヘーズ

装置：日本電色工業(株)製 ヘーズメーター NDH5000

##### (8) 接触角測定

装置：協和界面科学(株)製 DropMaster DM-501

測定温度：20

#### 【0050】

また、略記号は以下の意味を表す。

PFFE1：分子鎖の両末端それぞれにポリ(オキシアルキレン)基を介さずヒドロキシ基を2つ有するパーフルオロポリエーテル[ソルベイススペシャルティポリマーズ社製 Fomblin(登録商標) T4]

PFFE2：分子鎖の両末端にポリ(オキシアルキレン)基(繰返し単位数8又は9)を

10

20

30

40

50

介してヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル〔ソルベイスペシャルティポリマーズ社製 Fluorolink 5147X〕

BEI: 1, 1 - ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート〔昭和電工(株)製 カレンズ(登録商標)BEI〕

DOTDD: ジネオデカン酸ジオクチル錫〔日東化成(株)製 ネオスタン(登録商標)U-830〕

DBTDL: ジラウリン酸ジブチル錫〔東京化成工業(株)製〕

DPHA: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート混合物〔日本化薬(株)製 KAYALAD(登録商標)DN-0075〕

PETA: ペンタエリスリトールトリアクリレート/ペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物〔新中村化学工業(株)製 NKEステル A-TMM-3LM-N〕

UA: 6官能 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー〔ダイセル・オルネクス(株)製 EBECRYL(登録商標)5129〕

FP1: 架橋ポリメタクリル酸メチル真球状粒子〔積水化成工業(株)製 テクポリマー(登録商標)SSX-105、平均粒子径5 μm〕

FP2: 架橋ポリメタクリル酸メチル真球状粒子〔積水化成工業(株)製 テクポリマー(登録商標)SSX-108、平均粒子径8 μm〕

FP3: 架橋ポリメタクリル酸メチル真球状粒子〔積水化成工業(株)製 テクポリマー(登録商標)SSX-110、平均粒子径10 μm〕

FP4: 架橋ポリメタクリル酸メチル真球状粒子〔積水化成工業(株)製 テクポリマー(登録商標)SSX-103、平均粒子径3 μm〕

O2959: 2 - ヒドロキシ - 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン〔IGM Resins社製 OMNIRAD(登録商標)2959〕

EPA: p - ジメチルアミノ安息香酸エチル〔日本化薬(株)製 KAYACURE(登録商標)EPA〕

PET: 両面易接着処理ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム〔東レ(株)製 ルミラー(登録商標)U403、厚み100 μm〕

TAC: 両面易接着処理セルローストリアセテート(TAC)フィルム〔富士フイルム(株)製 フジタック(登録商標)TD80ULP、厚み80 μm〕

MEK: メチルエチルケトン

MIBK: メチルイソブチルケトン

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0051】

〔製造例1〕分子鎖の両末端それぞれに(ポリ(オキシアルキレン)基を介さずに)ウレタン結合を介してアクリロイル基を4つ有するパーフルオロポリエーテル(SM1)の製造  
スクリュ管に、PFPE1 1.19 g (0.5 mmol)、BEI 0.52 g (2.0 mmol)、DOTDD 0.017 g (PFPE1及びBEIの合計質量の0.01倍量)、及びMEK 1.67 gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温(およそ23℃)で24時間攪拌して、目的化合物であるSM1の50質量%MEK溶液を得た。

得られたSM1のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量: Mwは3,000、分散度: Mw(重量平均分子量)/Mn(数平均分子量)は1.2であった。

【0052】

〔製造例2〕分子鎖の両末端にポリ(オキシアルキレン)基を介してアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテル(SM2)の製造

スクリュ管に、PFPE2 1.05 g (0.5 mmol)、BEI 0.26 g (1.0 mmol)、DBTDL 0.01 g (0.02 mmol)、及びMEK 1.30 gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温(およそ23℃)で24時間攪拌した。この反応混合物をMEK 3.93 gで希釈して、目的化合物であるSM2の

10

20

30

40

50

20質量% M E K 溶液を得た。

【0053】

[ 実施例 1 乃至実施例 9、比較例 1 乃至比較例 4 ]

表 1 の記載に従って以下の各成分を混合し、固形分濃度 40 質量%の硬化性組成物を調製した。なお、ここで固形分とは溶媒以外の成分を指す。また、表 1 中、[ 部 ] とは [ 質量部 ] を表し、[ % ] とは [ 質量% ] を表す。

( 1 ) 多官能モノマー：D P H A 50 質量部、U A 30 質量部、及び P E T A 20 質量部

( 2 ) 表面改質剤：表 1 に記載の表面改質剤を表 1 に記載の量（固形分又は有効成分換算）

( 3 ) 有機微粒子：表 1 に記載の有機微粒子を表 1 に記載の量

( 4 ) 重合開始剤：O 2 9 5 9 5 質量部

( 5 ) 重合促進剤：E P A 表 1 に記載の量

( 6 ) 溶媒：表 1 に記載の溶媒を表 1 に記載の量

この硬化性組成物を、A 4 サイズの表 2 に記載のフィルム上に、表 2 に記載のバーを使用してバーコーターにより塗布し塗膜を得た。この塗膜を表 2 に記載の条件で、オープンで乾燥させ溶媒を除去した。得られた膜を、窒素雰囲気下、表 2 に記載の露光量の UV 光を照射し露光することで、表 2 に示した厚さのハードコート層（硬化膜）を有するハードコートフィルムを作製した。

【0054】

得られたハードコートフィルムの、防眩性、耐擦傷性、水接触角、ヘーズ、並びに全光線透過率を評価した。防眩性、耐擦傷性、及び水接触角の評価の手順を以下に示す。また、結果を表 3 に併せて示す。

[ 防眩性 ]

得られたハードコートフィルムを光沢度 G s ( 60 ° ) が 11.8 である黒色の台に乗せ、該ハードコートフィルムのハードコート層表面の光沢度 G s ( 60 ° ) を測定し、以下の基準 A、B 及び C に従い評価した。なおハードコート層として実際の使用を想定した場合、少なくとも B であることが求められ、A であることが望ましい。

A : G s ( 60 ° ) 120

B : 120 < G s ( 60 ° ) 125

C : G s ( 60 ° ) > 125

[ 耐擦傷性 ]

ハードコートフィルムのハードコート層表面を、前記往復摩耗試験機に取り付けたスチールウール [ L i b e r o n 社製 L i b e r o n # 0000 ] で 500 g / c m<sup>2</sup> の荷重を掛けて 2,000 往復擦った。三色光源下で傷の程度を目視で確認し、以下の基準 A、B 及び C に従い評価した。なおハードコート層として実際の使用を想定した場合、少なくとも B であることが求められ、A であることが望ましい。

A : 傷無し

B : 細かい傷が数本発生

C : 全面に傷が発生

[ 接触角 ]

水 1 μ L をハードコートフィルムのハードコート層表面に付着させ、その 5 秒後の接触角を 5 点で測定し、その平均値を水接触角値とし、以下の基準 A 及び C に従い評価した。なおハードコート層として実際の使用を想定した場合、水接触角（初期の撥水性）は A ( 108 ° 以上 ) であることが求められる。

A : 水接触角値 108 °

C : 水接触角値 < 108 °

【0055】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	多官能モノマー[部]			表面改質剤		有機微粒子		O2959	EPA	溶媒 P:PGME M:MIBK		固形分濃度
	DPHA	UA	PETA		[部]		[部]	[部]	[部]		[部]	[%]
実施例1	50	30	20	SM1	0.2	FP1	10	5	-	P	173	40
実施例2	50	30	20	SM1	0.2	FP1	20	5	-	P	188	40
実施例3	50	30	20	SM1	0.2	FP1	30	5	-	P	203	40
実施例4	50	30	20	SM1	0.2	FP1	20	5	-	M P	158 30	40
実施例5	50	30	20	SM1	0.2	FP2	20	5	-	M P	158 30	40
実施例6	50	30	20	SM1	0.2	FP3	20	5	-	M P	158 30	40
実施例7	50	30	20	SM1	0.2	FP4	20	5	-	P	188	40
実施例8	50	30	20	SM1	0.2	FP1	10	5	-	P	173	40
実施例9	50	30	20	SM1	0.2	FP1	15	5	-	P	181	40
比較例1	50	30	20	SM2	1	FP1	20	5	0.1	P	188	40
比較例2	50	30	20	SM1	0.2	none	-	5	-	P	158	40
比較例3	50	30	20	SM1	0.2	none	-	5	0.1	P	158	40
比較例4	50	30	20	SM1	0.2	FP1	50	5	-	P	233	40

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	フィルム	使用バー	乾燥条件		露光量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	ハードコート層 層厚
			温度[°C]	時間[分]		[μm]
実施例1	PET	バー1	120	1	500	11
実施例2	PET	バー1	120	1	500	11
実施例3	PET	バー1	120	1	500	10
実施例4	TAC	バー1	100	1	500	10
実施例5	TAC	バー1	100	1	500	10
実施例6	TAC	バー1	100	1	500	10
実施例7	TAC	バー1	120	1	500	10
実施例8	TAC	バー3	120	1	500	14
実施例9	TAC	バー1	120	1	500	11
比較例1	PET	バー1	120	1	500	10
比較例2	PET	バー2	120	3	300	5
比較例3	PET	バー2	120	3	300	5
比較例4	PET	バー1	120	1	500	12

【 0 0 5 7 】

【表 3】

表 3

	防眩性	耐擦傷性	水接触角	ヘーズ [%]	全光線 透過率[%]
実施例1	A	A	A	16	91
実施例2	A	A	A	23	91
実施例3	A	B	A	30	91
実施例4	A	A	A	26	91
実施例5	A	A	A	36	92
実施例6	A	A	A	36	92
実施例7	A	A	A	24	92
実施例8	A	A	A	19	92
実施例9	A	A	A	22	92
比較例1	A	A	C	22	91
比較例2	C	A	A	1	91
比較例3	C	A	A	1	91
比較例4	A	C	A	40	92

## 【0058】

表1乃至表3に示すように、ハードコート層における表面改質剤として分子鎖の両末端それぞれに（ポリ（オキシアルキレン）基を介さずに）ウレタン結合を介してアクリロイル基を4つ有するパーフルオロポリエーテルSM1を用い、且つ有機微粒子を配合した実施例1乃至実施例9の硬化性組成物を用いて作製したハードコート層を備える各ハードコートフィルムは、該層の層厚10μm乃至14μmにて耐擦傷性及び、防眩性に優れたハードコート層を備えるハードコートフィルムを得ることができた。また初期の撥水性についても108°以上の結果となり、後述する比較例と比べて、実際の使用を考慮した場合の基準を全て満足するものであった。

## 【0059】

一方、表面改質剤として分子鎖の両末端にポリ（オキシアルキレン）基を介してアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM2を用いて作製したハードコート層を備える比較例1のハードコートフィルムは、所望の初期の撥水性を得られなかった。

また有機微粒子を含まない、比較例2及び比較例3は所望の防眩性が得られなかった。さらに、有機微粒子を50質量部含む比較例4は高い防眩性が得られたが、耐擦傷性が劣る結果となった。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	
<b>C 0 9 D 155/00 (2006.01)</b>	C 0 9 D 155/00	
<b>G 0 2 B 1/14 (2015.01)</b>	G 0 2 B 1/14	
<b>G 0 2 B 5/30 (2006.01)</b>	G 0 2 B 5/30	
<b>B 3 2 B 27/30 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/30	A

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 6 3 7 6 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 7 - 0 0 8 1 2 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 2 5 6 5 9 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 5 - 1 6 0 9 0 2 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 2 0 / 0 0 8 9 3 7 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 5 0 9 6 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 8 - 0 0 2 9 8 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 1 2 6 4 5 3 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 6 / 1 6 3 4 7 8 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 2 0 1 8 / 1 2 3 4 6 3 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4  
 C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8  
 C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0  
 C 0 8 J 7 / 0 4 - 7 / 0 6  
 C 0 9 D  
 B 3 2 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2  
 G 0 2 B 1 / 1 4、5 / 3 0  
 G 0 9 F 9 / 0 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )