

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7510117号
(P7510117)

(45)発行日 令和6年7月3日(2024.7.3)

(24)登録日 令和6年6月25日(2024.6.25)

(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 A
C 0 9 D	7/61 (2018.01)	C 0 9 D	7/61
C 0 9 D	171/00 (2006.01)	C 0 9 D	171/00
C 0 9 D	7/63 (2018.01)	C 0 9 D	7/63
請求項の数 12 (全23頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 特願2020-571142(P2020-571142)		(73)特許権者 000003986	
(86)(22)出願日 令和2年1月30日(2020.1.30)		日産化学株式会社	
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/003477		東京都中央区日本橋二丁目5番1号	
(87)国際公開番号 WO2020/162324		(74)代理人 110001999	
(87)国際公開日 令和2年8月13日(2020.8.13)		弁理士法人はなぶさ特許商標事務所	
審査請求日 令和5年1月19日(2023.1.19)		(72)発明者 鹿内 康史	
(31)優先権主張番号 特願2019-20177(P2019-20177)		千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産	
(32)優先日 平成31年2月6日(2019.2.6)		化学株式会社材料科学研究所内	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		(72)発明者 原口 将幸	
前置審査		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】 帯電防止ハードコート用硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

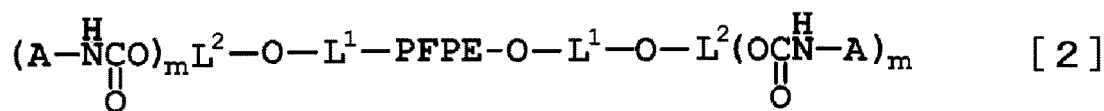
【請求項1】

(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（オキシャルキレン）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～10質量部、
(c) 帯電防止剤として金属酸化物粒子5質量部～100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～20質量部、
を含む、硬化性組成物であって、

10

前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基が、繰返し単位 - [O C F ₂] - 及び繰返し単位 - [O C F ₂ C F ₂] - の双方を有し、これら繰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り、
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おいて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、
硬化性組成物。

【化 1】

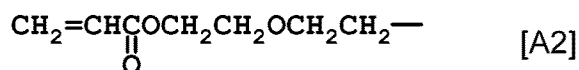
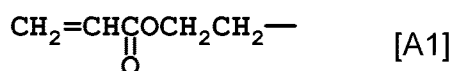


(上記式 [2] 中、

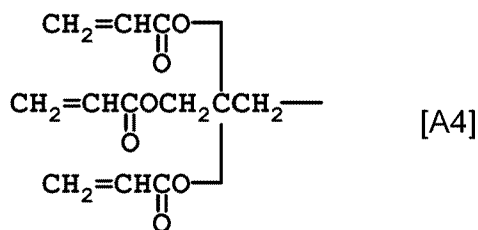
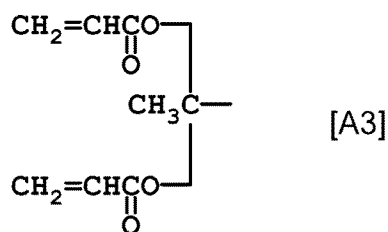
A は下記式 [A 1] ~ 式 [A 5] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの 1 つを表し、PFPE は前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を表し(ただし、 L^1 と直接結合する側がオキシ末端であり、酸素原子と結合する側がパーフルオロアルキレン末端である。)、 L^1 は、フッ素原子 1 個乃至 3 個で置換された炭素原子数 2 又は 3 のアルキレン基を表し、部分構造 (A - NH C (= O) O)_m L^2 - は、下記式 [B 3] で表される構造を表す。)

10

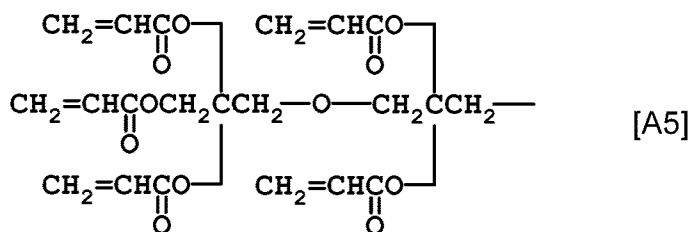
【化 2】



20

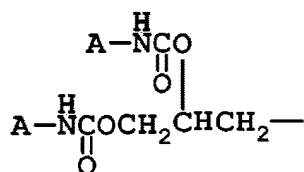


30



40

【化 3】



[B3]

50

【請求項 2】

前記 (a) 多官能モノマーがオキシエチレン変性多官能モノマーである、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記 (a) 多官能モノマーの平均オキシエチレン変性量が、該 (a) 多官能モノマーの重合性基 1 mol に対し 3 mol 未満である、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記 (a) 多官能モノマーが、多官能 (メタ) アクリレート化合物 (但し、後述の多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物を除く) 及び多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む、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】

前記 (c) 金属酸化物粒子がスズドープ酸化インジウム、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、ガリウムドープ酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛、インジウムドープ酸化亜鉛、酸化亜鉛ドープ酸化インジウム、酸化インジウムガリウム亜鉛、及び酸化スズを核としてその表面が五酸化アンチモンで被覆されたコアシェル粒子からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む、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】

前記 (c) 金属酸化物粒子がリンドープ酸化スズを含む、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。

20

【請求項 7】

前記 (c) 金属酸化物粒子の一次粒子径が 4 nm ~ 100 nm である、請求項 1 乃至請求項 6 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

さらに (e) 溶媒を含む、請求項 1 乃至請求項 7 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 7 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 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であって、該ハードコート層が請求項 9 に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルム。

30

【請求項 11】

前記ハードコート層が 1 μ m ~ 15 μ m の層厚を有する、請求項 10 に記載のハードコートフィルム。

【請求項 12】

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、請求項 1 乃至請求項 8 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。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本発明は、フレキシブルディスプレイ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する。詳細には、極めて高い耐擦傷性と延伸性とを両立し、更に帯電防止性を有するハードコート層が形成可能な硬化性組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

スマートフォンは、我々の日常生活に欠かせない製品として、広く普及している。近年、スマートフォン等のディスプレイとして、屈曲可能なディスプレイ、いわゆるフレキシブルディスプレイの開発が行われている。フレキシブルディスプレイは、例えば、屈曲及

50

び巻取等の変形が可能であり、持ち運べるモバイルディスプレイとして、幅広い用途が期待されている。

【 0 0 0 3 】

通常、スマートフォンの表面には、ディスプレイへの傷付き防止のため、カバーガラスが使用されている。ところが、一般的に、ガラスは硬く曲げて戻すことができないため、フレキシブルディスプレイには応用できない。そこで、耐擦傷性を有するハードコート層を備えたプラスチックフィルムの適用が試みられている。これらのハードコート層を備えたプラスチックフィルムは、そのハードコート層を外側にして屈曲させた場合、ハードコート層に引張方向の応力が生じる。そのため、当該ハードコート層は一定の延伸性を有することが求められている。

10

【 0 0 0 4 】

一般に、ハードコート層に耐擦傷性を付与するには、例えば、高度の架橋構造を形成する、すなわち分子運動性の低い架橋構造を形成することで表面硬度を高め、外力への抵抗性を与える手法が採られる。これらのハードコート層形成材料として、現在、ラジカルにより3次元架橋する多官能アクリレート系材料が最も用いられている。しかし、多官能アクリレート系材料は、その高い架橋密度のため、通常、延伸性を有さない。このように、ハードコート層の延伸性と耐擦傷性とはトレードオフの関係にあり、両者の特性を両立させることが課題となっていた。

【 0 0 0 5 】

ハードコート層の延伸性と耐擦傷性とを両立する手法として、多官能ウレタンアクリレートオリゴマーと、分子運動性の高いオキシエチレンで変性された多官能アクリレートとを併用した技術が開示されている（特許文献1）。

20

【 0 0 0 6 】

また、ディスプレイ表面が帯電すると、その表面にほこりが付着し、電子機器に障害や破壊が引き起されるという問題が生じるため、ディスプレイ表面に適用するハードコートフィルムには帯電防止性が望まれている。

【 0 0 0 7 】

例えばラジカルにより3次元架橋する多官能アクリレート系材料に帯電防止性を付与する方法としては、電子伝導性やイオン伝導性を示す金属酸化物微粒子、イオン伝導性を示す有機材料などを添加する方法が知られている。

30

【 0 0 0 8 】

電子伝導性やイオン伝導性を示す金属酸化物微粒子としては、例えば、アンチモンをドーブした酸化スズ（ATO）、スズをドーブした酸化インジウム（ITO）、リンをドーブした酸化スズ（PTO）などが知られている。

【 0 0 0 9 】

また、これまで、耐擦傷性を有した防汚性ハードコート層として、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合を介して（メタ）アクリロイル基を有する化合物を、表面改質剤として用いた技術が開示されている（特許文献2）。

【 先行技術文献 】

40

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 文献 】 国際公開第 2 0 1 3 / 1 9 1 2 5 4 号

【 文献 】 国際公開第 2 0 1 6 / 1 6 3 4 7 9 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

しかし、特許文献1に記載の手法では、耐擦傷性を付与するために多官能ウレタンアクリレートを配合しているため、その延伸性に課題があった。また、延伸性と耐擦傷性とを有するハードコート層を備えたプラスチックフィルムは、摩擦などにより、接触面が帯電

50

しやすいという欠点を有するという課題があった。

また、特許文献 2 に記載の表面改質剤では、タッチパネルのように人が毎日手で触れるものの場合、使用中にその機能（防汚性）が低下するという問題があり、使用過程での防汚性の耐久性に課題があった。

また、帯電防止のための金属酸化物微粒子を含むハードコート層は、表面に粒子による凹凸が形成され、耐擦傷性が低下するという問題がある。また、帯電防止のためのイオン伝導性を示す有機材料を含むハードコート層は、平坦性を損なわずに帯電防止性を付与できるという特徴を有するが、該有機材料は一般に柔軟な構造を有するため、ハードコート層の耐擦傷性が低下しやすいという問題があった。

すなわち、本発明は、極めて高い耐擦傷性と延伸性とを両立し、更に帯電防止性を有するハードコート層を形成できる、硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

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と、活性エネルギー線硬化性多官能モノマーと、帯電防止剤として金属酸化物粒子とを含む硬化性組成物が、極めて高い耐擦傷性と延伸性とを両立し、更に帯電防止性を有するハードコート層を形成可能なことを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

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 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～10 質量部、

(c) 帯電防止剤として金属酸化物粒子 5 質量部～100 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～20 質量部、を含む、硬化性組成物に関する。

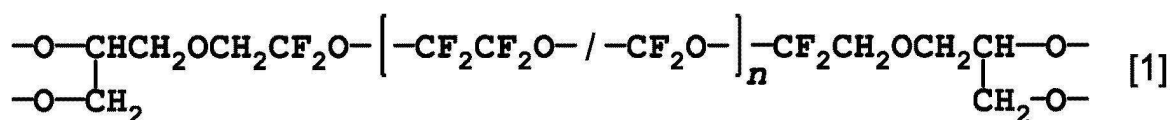
第 2 観点として、前記 (b) パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにおいてウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも 2 つ有する、第 1 観点に記載の硬化性組成物に関する。

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おいて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、繰返し単位 - [OCF₂] - 及び繰返し単位 - [OCF₂CF₂] - の双方を有し、これら繰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、繰返し単位 - [OCF₂CF₂] - の数と繰返し単位 - [OCF₂] - の数との総数であって、5～30 の整数を表し、

前記繰り返し単位 - $[\text{OCF}_2\text{CF}_2]$ - 及び前記繰り返し単位 - $[\text{OCF}_2]$ - 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にて結合してなる。

第6観点として、前記(a)多官能モノマーが、オキシエチレン変性多官能モノマーである、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(a)多官能モノマーの平均オキシエチレン変性量が、該多官能モノマーの重合性基1molに対し3mol未満である第6観点に記載の硬化性組成物に関する。

第8観点として、前記(a)多官能モノマーが、多官能(メタ)アクリレート化合物(但し、後述の多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物を除く)及び多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、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。

10

第9観点として、前記(c)金属酸化物粒子がスズドープ酸化インジウム、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、ガリウムドープ酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛、インジウムドープ酸化亜鉛、酸化亜鉛ドープ酸化インジウム、及び酸化インジウムガリウム亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、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に関する。

第10観点として、前記(c)金属酸化物粒子がリンドープ酸化スズを含む、第1観点乃至第9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11観点として、前記(c)金属酸化物粒子の一次粒子径が4nm~100nmである、第1観点乃至第10観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

20

第12観点として、さらに(e)溶媒を含む、第1観点乃至第11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13観点として、第1観点乃至第11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14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13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15観点として、前記ハードコート層が1μm~15μmの層厚を有する、第14観点に記載のハードコートフィルムに関する。

30

第16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、第1観点乃至第12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。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、厚さ1μm~10μm程度の薄膜においても極めて高い耐擦傷性と延伸性とを両立し、更に帯電防止性を有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が表面に付与されたハードコートフィルムを提供することができ、極めて高い耐擦傷性と延伸性とを両立し、更に帯電防止性を有するハードコートフィルムを提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

<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

50

パーフルオロポリエーテル（但し、該ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基と該ウレタン結合との間にポリ（オキシアリキレン）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～10質量部、

（c）帯電防止剤として金属酸化物粒子5質量部～100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～20質量部、を含む、硬化性組成物に関する。

以下、まず上記（a）～（d）の各成分について説明する。

【0016】

〔（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマー〕

（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマー（以下、単に「（a）多官能モノマー」とも称する）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、硬化する多官能モノマーを指す。

【0017】

本発明の硬化性組成物において好ましい（a）多官能モノマーとしては、オキシエチレン変性多官能モノマーが挙げられ、例えば、活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有するオキシエチレン変性多官能モノマーが挙げられる。

活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有するオキシエチレン変性多官能モノマーとしては、活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有する、オキシエチレンで変性された多官能モノマーが挙げられ、好ましくは、平均オキシエチレン変性量が該重合性基1molに対し3mol未満であるオキシエチレン変性多官能モノマーが挙げられる。

本発明の硬化性組成物においてより好ましいオキシエチレン変性多官能モノマーとしては、活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有し、平均オキシエチレン変性量が該重合性基1molに対し3mol未満である、オキシエチレン変性多官能（メタ）アクリレート化合物及びオキシエチレン変性多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物からなる群から選択されるモノマーである。

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。

【0018】

オキシエチレン変性多官能モノマーにおける平均オキシエチレン変性量は、該モノマーが有する活性エネルギー線重合性基1molに対し3mol未満であり、好ましくは、該モノマーが有する活性エネルギー線重合性基1molに対し2mol未満である。

また、オキシエチレン変性多官能モノマーにおける平均オキシエチレン変性量は、該モノマーが有する活性エネルギー線重合性基1molに対して0molより大きく、好ましくは、該モノマーが有する活性エネルギー線重合性基1molに対して0.1mol以上、より好ましくは0.5mol以上である。

【0019】

上記オキシエチレン変性多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、オキシエチレンで変性されたポリオールの（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

該ポリオールとしては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0020】

オキシ変性多官能モノマーにおける活性エネルギー線重合性基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

【0021】

オキシ変性多官能モノマー1分子に対する、オキシエチレンの付加数は、1ないし30、好ましくは1ないし12である。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明では、上記（a）多官能モノマーを単独で、或いは二種以上を組合せて使用することができる。

【0023】

また、本発明の硬化性組成物において（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとして、オキシエチレン変性されていない多官能モノマーが挙げられる。オキシエチレン変性されていない多官能モノマーとして、多官能（メタ）アクリレート化合物（但し、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物を除く。）及び多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物からなる群から選択されるモノマーが挙げられる。

【0024】

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、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^{2,6}]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）アクリレート等を挙げることができる。

中でも好ましい多官能（メタ）アクリレート化合物として、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0025】

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。

例えば上記多官能ウレタン（メタ）アクリレートとしては、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などが挙げられるが、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。

【0026】

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等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

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等が挙げられる。

【0027】

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（但し、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物を除く）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一種を単独で、或いは二種以上を組合せて使用することができる。

【0028】

〔（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。）〕

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（以下、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。

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。

【0029】

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、好ましくは炭素原子数1～4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1～4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1～4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。

上記オキシパーフルオロアルキレン基は、一種を単独で使用してもよく、或いは二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。

【0030】

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。

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：- [O C F₂ C F₂] -] = 2 : 1 ~ 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 ~ 30 の範囲であることが好ましく、7 ~ 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(M_w)は、1,000 ~ 5,000、好ましくは 1,500 ~ 3,000 である。

【0031】

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

10

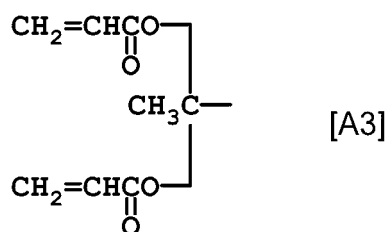
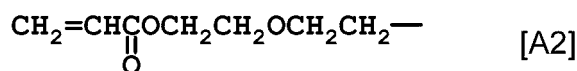
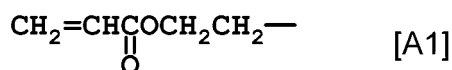
【0032】

(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] ~ 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。

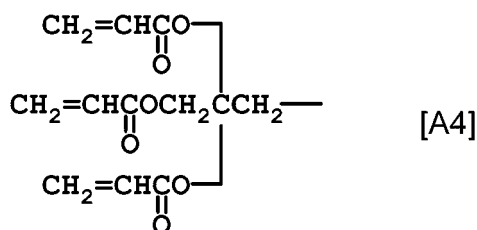
【0033】

【化2】

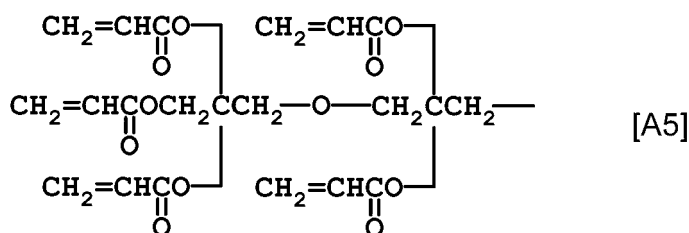
20



30



40



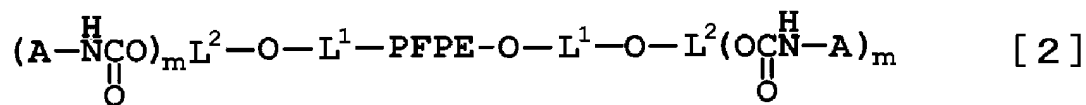
【0034】

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

50

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] ~ 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^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、

10

【0035】

上記フッ素原子 1 個 ~ 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、
 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF CF}_2-$ 等が挙げられ、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ が好ましい。

【0036】

上記式 [2] で表される化合物における部分構造 $(A-\text{NHC}(=\text{O})\text{O})_m L^2 -$ と

20

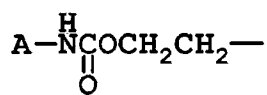
しては、以下に示す式 [B 1] ~ 式 [B 1 2] で表される構造等が挙げられる。

30

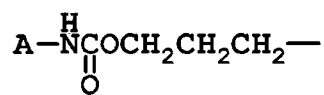
40

50

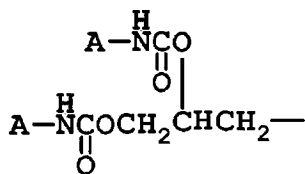
【化 4】



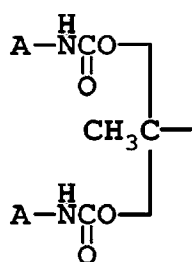
[B1]



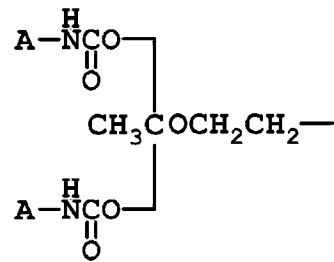
[B2]



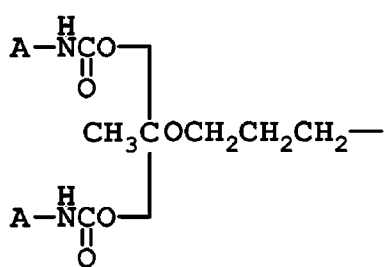
[B3]



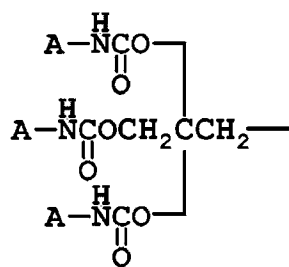
[B4]



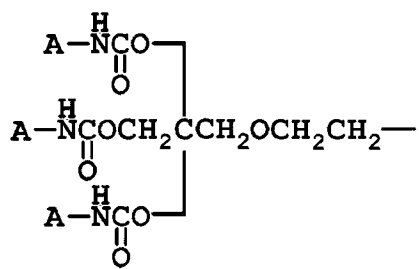
[B5]



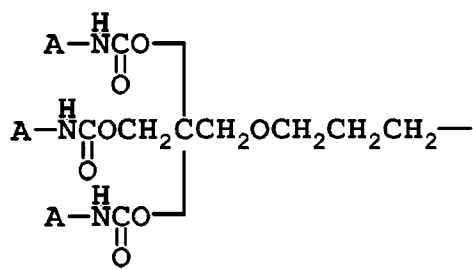
[B6]



[B7]



[B8]



[B9]

10

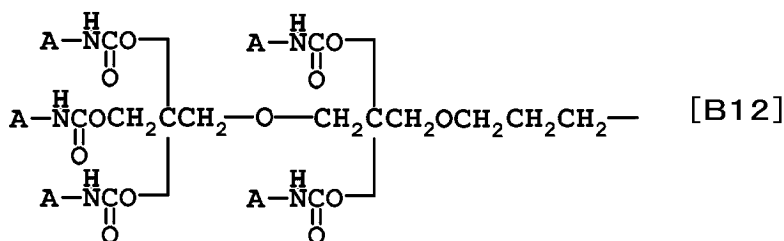
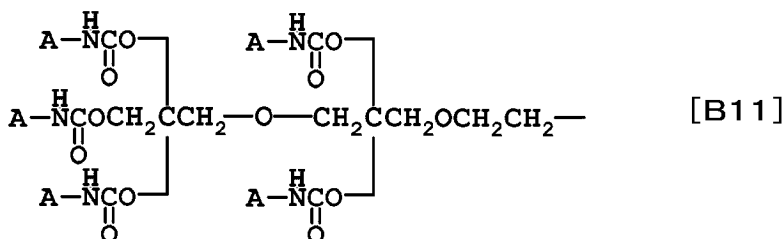
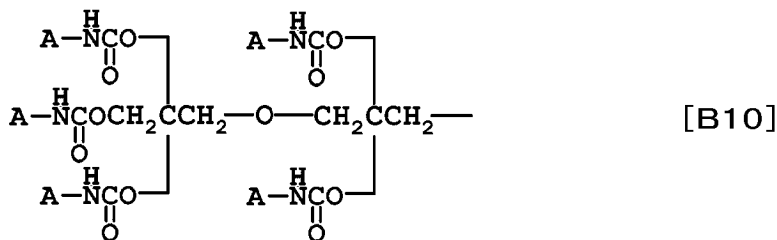
20

30

40

50

【化 5】



(式[B1]～式[B12]中、Aは前記式[A1]～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のうちの1つを表す。)

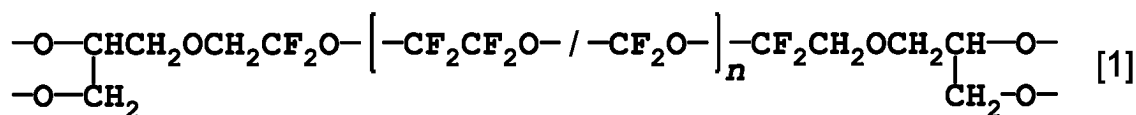
上記式[B1]～式[B12]で表される構造の中で、式[B1]及び式[B2]がm = 1の場合に相当し、式[B3]～式[B6]がm = 2の場合に相当し、式[B7]～式[B9]がm = 3の場合に相当し、式[B10]～式[B12]がm = 5の場合に相当する。

これらの中でも、式[B3]で表される構造が好ましく、特に式[B3]と式[A3]の組合せが好ましい。

【0037】

好ましい、(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、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、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、繰り返し単位-[OCF₂CF₂]-の数と、繰り返し単位-[OCF₂]-の数との総数を表し、5～30の範囲の整数が好ましく、7～21の範囲の整数がより好ましい。また、前記繰り返し単位-[OCF₂CF₂]-の数と、前記繰り返し単位-[OCF₂]-の数との比率は、2:1～1:2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。

【0038】

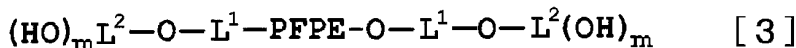
本発明において(b)分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、前述の(a)活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部に対して、0.05質量部～10質量部、好ましくは0.1質量部～5質量部の割合で使用する。

(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とで、ハードコート層に十分な耐擦傷性を付与することができる。また、(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 10 質量部以下の割合で使用することで、(a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマーと十分に相溶し、より白濁の少ないハードコート層が得られる。

【0039】

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】



10

(式[3]中、PFPE、 L^1 、 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]～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等)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。

【0040】

20

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、且つ該分子鎖の他端(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。

30

【0041】

本発明の硬化性組成物のパーフルオロポリエーテル化合物は、上述のように、(a)成分との相溶性に優れるので、より白濁の少ないハードコート層の形成を可能にするという優れた効果を奏する。

【0042】

40

[(c) 金属酸化物粒子]

金属酸化物粒子とは、本発明の硬化性組成物から得られる硬化膜(ハードコート層)に帯電防止性能を付与できる帯電防止剤をいう。

【0043】

前記(c) 金属酸化物粒子としては、特に限定されないが、例えば、酸化スズ(SnO_2)、スズドープ酸化インジウム(ITO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、リンドープ酸化スズ(PTO)、ガリウムドープ酸化亜鉛(GZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AlZO)、アンチモンドープ酸化亜鉛(AZO)、インジウムドープ酸化亜鉛又は酸化亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウムガリウム亜鉛(IGZO)を挙げることができ、中でもリンドープ酸化スズ

50

及びアンチモンドープ酸化スズなど酸化スズを含む導電性金属酸化物粒子が好ましい。特に、形成されるハードコート層の透明性の観点から、帯電防止剤としてリンドープ酸化スズを用いた本発明の硬化性組成物は、曇り或いは着色の無い透明な硬化膜（ハードコート層）を形成できるので好ましい。

【0044】

上記金属酸化物粒子としてまた、金属酸化物を核とし、その表面が酸性又は塩基性の酸化物で被覆された表面被覆型金属酸化物粒子を挙げることができる。前記核として、例えば酸化スズ等の上記金属酸化物粒子の他、酸化チタン、酸化チタン - 酸化スズ複合体、酸化ジルコニウム - 酸化スズ複合体、酸化タンゲステン - 酸化スズ複合体、酸化チタン - 酸化ジルコニウム - 酸化スズ複合体を挙げることができる。前記酸性又は塩基性の酸化物として、例えば五酸化アンチモン、酸化ケイ素 - 五酸化アンチモン複合体、酸化ケイ素 - 酸化スズ複合体が挙げることができる。中でも、酸化スズを核としてその表面が五酸化アンチモンで被覆されたコアシェル粒子が好ましい。

10

【0045】

前記(c)金属酸化物粒子の一次粒子径は、硬化性組成物中に均一に分散でき、且つハードコート層の耐擦傷性を損なわない範囲であればよく、好ましくは4 nm ~ 100 nm、より好ましくは4 nm ~ 50 nmである。

なお、本発明において、金属酸化物粒子の一次粒子径とは、透過型電子顕微鏡を用いて観察される個々の粒子の粒子径（無作為に選ばれた100個の粒子の平均値）をいう。

【0046】

本発明において、前記(c)金属酸化物粒子は、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 ~ 100質量部である。

20

【0047】

[(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等が挙げられる。これらは一種単独で或いは二種以上を混合して用いてもよい。

30

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。

【0048】

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などが挙げられる。

40

【0049】

[(e)溶媒]

本発明の硬化性組成物は、さらに(e)溶媒を含んでいてもよく、すなわちワニス（膜

50

形成材料)の形態としてもよい。

上記溶媒としては、前記(a)成分～(d)成分を溶解又は均一に分散し、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(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。

10

20

【0050】

(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%～70質量%、好ましくは5質量%～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～(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。

【0051】

[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、染料等を適宜配合してよい。

30

【0052】

上記その他添加物の帯電防止剤としては、例えば、CNT(カーボンナノチューブ)、グラフェン、フラーレン等のナノカーボン類；アンモニウム系、イミダゾリウム系、ホスホニウム系、ビリジニウム系、ピロリジニウム系、スルホニウム系等からなるイオン液体類；ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT-PSS)等のポリチオフエン系、ポリアセチレン系、ポリアニリン系、ポリピロール系等の導電性高分子類が挙げられる。

40

【0053】

<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

50

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、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、スレート等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。

【0054】

前記基材上への塗布方法は、キャストコート法、スピンコート法、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）等を適宜選択し得、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 μm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添加してワニスの形態としてもよい。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挙げることができる。

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、40～120で、30秒～10分程度とすることが好ましい。

20

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、紫外線、電子線、X線等が挙げられ、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、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等が使用できる。

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。

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 μm～50 μm、好ましくは0.05 μm～20 μmである。

【0055】

30

<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等の表面を保護するために好適に用いられる。

【0056】

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。

【0057】

40

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。好ましい樹脂製フィルムとしては、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等のフィルムが挙げられる。

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、

50

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は、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。

【実施例】

【0058】

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。

【0059】

(1) バーコーターによる塗布

装置：TQC Sheen社製 Automatic Filmapplicator AB3125

バー：オーエスジーシステムプロダクツ(株)製 A-Bar OSP-25、最大ウェット膜厚 $25\mu\text{m}$ (ワイヤーバー#10相当)

塗布速度：4m/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) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

装置：東ソー(株)製 HLC-8220GPC

カラム：昭和電工(株)製 Shodex(登録商標)GPC K-804L、GPC K-805L

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(5) 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：3,000mm/分

走査距離：50mm

(6) 引張試験

装置：(株)島津製作所製 卓上形精密万能試験機オートグラフAGS-10kNX

つかみ具：1kN手動ねじ式平面形つかみ具

つかみ歯：高強度ラバーコートつかみ歯

引張速度：50mm/分

測定温度：23

(7) 表面抵抗測定

装置：三菱化学(株)製 ハイレスタ-UP MCP-HT450

プローブ：URSプローブ

レジテーブル：UFL

印加電圧：10V

(8) HAZE測定

装置：日本電色工業(株)製 ヘーズメーター NDH 5000

【0060】

また、略記号は以下の意味を表す。

a-1：オキシエチレン変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート[日本化薬(株)製 KAYALAD RP-1040、オキシエチレン基4mol]

a-2：オキシエチレン変性トリメチロールプロパントリアクリレート[東亜合成(株)]

10

20

30

40

50

製 アロニックス（登録商標）M - 350、オキシエチレン基 3 mol]

a - 3 : オキシエチレン変性テトラグリセリンポリアクリレート [阪本薬品工業（株）製 SA - TE 6、官能基数 6、オキシエチレン基 6 mol]

a - 4 : トリメチロールプロントリアクリレート [新中村化学工業（株）製 NK エステル A - T M P T]

CM - 1 : リンドープ酸化スズ 20 質量% イソプロピルアルコール分散ゾル [日産化学（株）製 セルナックス（登録商標）CX - S 204 I P、一次粒子径：5 nm ~ 20 nm、二次粒子径：10 nm ~ 20 nm]

CM - 2 : アンチモンドープ酸化スズ 40 質量% メタノール分散ゾル [日産化学（株）製 セルナックス（登録商標）CX - Z 410 M、一次粒子径：20 nm ~ 30 nm、二次粒子径：80 nm ~ 120 nm]

10

ここで一次粒子径、及び二次粒子径とは、透過型電子顕微鏡観察によって測定される粒子径を指す。粒子径は透過型電子顕微鏡によるゾルを銅メッシュ上に滴下し乾燥させ、透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製 J E M - 1020）を用いて加速電圧 100 kV にて観察し、100 個の粒子を測定し平均化した値を平均一次粒子径として求めた。

CM - 3 : 4 級アンモニウム塩タイプ帯電防止ポリマー [大成ファインケミカル（株）製 アクリット スタンダードタイプ 1 S X - 1090]

CM - 4 : 4 級アンモニウム塩タイプ帯電防止ポリマー [大成ファインケミカル（株）製 アクリット 反応性タイプ 8 S X - 1071]

CM - 5 : イオン性基含有シリコンオリゴマー [信越化学工業（株）製 信越シリコーン（登録商標）X - 40 - 2750]

20

CM - 6 : 酸化スズを核としてその表面が五酸化アンチモンで被覆されたコアシェル粒子 30 質量% メタノール分散ゾル [日産化学（株）製、セルナックス（登録商標）HX - 307 M1、一次粒子径：30 nm ~ 40 nm]

P F P E 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 F o m b l i n（登録商標）T4]

B E I : 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）B E I]

D O T D D : 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]

30

O 2959 : 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 [I G M R e s i n s 社製 O M N I R A D（登録商標）2959]

M E K : メチルエチルケトン

M e O H : メタノール

I P A : イソプロピルアルコール

【0061】

[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（S M 1）の製造
スクリュウ管に、P F P E 1 1.19 g（0.5 mmol）、B E I 0.52 g（2.0 mmol）、D O T D D 0.017 g（P F P E 1 及び B E I の合計質量の 0.01 倍量）、及び M E K 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 S M 1 の 50 質量% M E K 溶液を得た。

40

得られた S M 1 の G P C 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。

【0062】

[実施例 1 ~ 実施例 8、比較例 1 ~ 比較例 4]

表 1 の記載に従って以下の各成分を混合し、表 1 に記載の固形分濃度の硬化性組成物を

50

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] を表す。

- (1) 多官能モノマー：表 1 に記載の多官能モノマー 100 質量部
- (2) 表面改質剤：表 1 に記載の表面改質剤 0.2 質量部 (固形分換算)
- (3) 帯電防止剤：表 1 に記載の導電材料 表 1 に記載の量
- (4) 重合開始剤：02959 3 質量部
- (5) 溶媒：MeOH / IPA 表 1 に記載の量

この硬化性組成物を、A4 サイズの両面易接着処理 PET フィルム [東レ (株) 製 ルミラー (商標登録) U403、厚み 100 μm] 上にバーコーターにより塗布し、塗膜を得た。この塗膜を 120 のオーブンで 3 分間乾燥させ溶媒を除去した。得られた膜を、

10

【 0063 】

得られたハードコートフィルムの、耐擦傷性、表面抵抗、延伸性及び HAZE 値を評価した。各評価の手順を以下に示す。結果を表 2 に併せて示す。

【 0064 】

[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、往復摩耗試験機に取り付けたスチールウール [ボンスター販売 (株) 製 ボンスター (登録商標) # 0000 (超極細)] で 500 g / cm^2 の荷重を掛けて 10 往復擦り、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。

20

A：傷が無い

B：細かい傷が数本発生

C：全面に傷が発生

【 0065 】

[表面抵抗]

ハードコート層表面を上にしたハードコートフィルムをレジテーブル上に置き、プローブをハードコートフィルムに押し付け 10 秒後に測定した。同様の操作を 3 回行い、平均値を表面抵抗値として、以下の基準 A、B 及び C に従い評価した。

30

A： 1×10^{11} / 未満

B： 1×10^{11} / 以上 1×10^{14} / 未満

C： 10^{14} / 以上

【 0066 】

[延伸性]

ハードコートフィルムを長さ 60 mm、幅 10 mm の矩形に切り取り、試験片を作製した。試験片の長手方向の両端から 20 mm ずつを掴むように万能試験機のつかみ具に取り付け、延伸率 (= (つかみ具間距離の増加量) \div (つかみ具間距離) $\times 100$) が 2.5 %、7.5 %、10 % となるように引張試験を行った。試験片のハードコート層を目視で観察し、クラックが発生しなかった最大の延伸率を延伸性として、以下の基準 A、B 及び C に従い評価した。

40

A：10 % 以上

B：2.5 % 以上 10 % 未満

C：2.5 % 未満

【 0067 】

【表 1】
表 1

	多官能モノマー		表面 改質剤		帯電防止剤		O2959	MeOH / IPA	固形分
	名称	[部]							
			名称	[部]	名称	[部]	[部]	[部]	[質量%]
実施例 1	a-1	100	SM1	0.2	CM-1	10	3	170.0 / 0	35
実施例 2	a-1	100	SM1	0.2	CM-1	20	3	148.6 / 0	35
実施例 3	a-1	100	SM1	0.2	CM-1	80	3	20.0 / 0	35
実施例 4	a-2	100	SM1	0.2	CM-1	20	3	148.6 / 0	35
実施例 5	a-3	100	SM1	0.2	CM-1	20	3	148.6 / 0	35
実施例 6	a-4	100	SM1	0.2	CM-1	20	3	148.6 / 0	35
実施例 7	a-1	100	SM1	0.2	CM-2	10	3	195.0 / 0	35
実施例 8	a-1	100	SM1	0.2	CM-6	10	3	23.5 / 186.7	35
比較例 1	a-1	100	SM1	0.2	none	—	3	191.5 / 0	35
比較例 2	a-1	100	SM1	0.2	CM-3	10	3	210.0 / 0	35
比較例 3	a-1	100	SM1	0.2	CM-4	10	3	210.0 / 0	35
比較例 4	a-1	100	SM1	0.2	CM-5	10	3	210.0 / 0	35

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表 2

	耐擦傷性	表面抵抗	延伸性	HAZE [%]
実施例 1	A	A	A	1.4
実施例 2	A	A	A	1.6
実施例 3	A	A	A	1.9
実施例 4	B	A	A	1.2
実施例 5	B	A	A	1.8
実施例 6	A	A	B	1.9
実施例 7	A	A	A	8.4
実施例 8	A	B	A	2.1
比較例 1	A	C	A	1.6
比較例 2	C	A	A	3.0
比較例 3	C	C	A	2.5
比較例 4	C	C	B	14.2

【0069】

表 1 及び表 2 に示すように、多官能モノマーと、帯電防止剤として金属酸化物粒子と、表面改質剤として分子鎖の両末端それぞれにおいて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 S M 1 とを、それぞれ配合した硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルム（実施例 1 ～実施例 8）は、耐擦傷性と適度な延伸性とを有するとともに帯電防止性に優れることが明らかとなった。特に、多官能モノマーとしてオキシエチレン変性アクリレートを用いた硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルム（実施例 1 ～実施例 5，実施例 7 及び実施例 8）は、より延伸性に優れることが明らかとなった。

【0070】

一方、帯電防止剤として金属酸化物粒子を含まない硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルム（比較例 1）は、帯電防止性が発現しない結果となった。また、帯電防止剤としてイオン伝導性を有する 4 級アンモニウム塩タイプのポリマーを用いた硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルム（比較例 2 及び比較例 3）は、耐擦傷性が劣る結果となった。さらに、イオン性基含有シリコンオリゴマーを用いた硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルム（比較例 4）は、耐擦傷性と帯電防止性の両方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 3 2 B 27/00 (2006.01) B 3 2 B 27/00 1 0 3

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 2 6 4 5 3 (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)
特開 2 0 1 5 - 0 5 4 4 6 1 (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)

(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
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)