

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/074047 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/30 (2006.01) *C09D 4/06* (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077790
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-268821 2010 年 12 月 1 日(01.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原口 将幸 (HARAGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 松山 元信 (MATSUYAMA, Motonobu) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 小澤 雅昭 (OZAWA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYMERIZABLE FLUORINE-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYMER AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 重合性含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a surface-modifying agent which has good dispersibility in a material that forms a hard coat layer, which gives excellent anti-fouling properties in an obtained hard coat layer, which has little deterioration of surface characteristics of the hard coat layer, which has high leveling properties and which does not generate interference-color irregularities, and a curable composition that forms a hard coat layer containing the surface-modifying agent. [Solution] Provided is a polymerizable fluorine-containing hyperbranched polymer obtained by reacting a fluorine-containing hyperbranched polymer (which is obtained by polymerizing a monomer (A) having two or more radically polymerizable double bonds in the molecule, a monomer (B) having a fluoroalkyl group and at least one radically polymerizable double bond in the molecule and a monomer (C) having an active hydrogen group and at least one radically polymerizable double bond in the molecule in the presence of 5 to 200 mol.%, relative to the number of moles of the monomer (A), of a polymerization initiator (D)) with a monomer (E) having an isocyanate group and at least one radically polymerizable double bond in the molecule; also provided is a curable surface-modifying agent comprising the hyperbranched polymer, and a curable composition for coating that contains the hyperbranched polymer.

(57) 要約: 【課題】ハードコート層を形成する材料への分散性が良好であり、得られるハードコート層の防汚性に優れ、その表面特性の劣化が少なく、しかも高いレベリング性で干渉色ムラを発生しない表面改質剤、及びそれを含むハードコート層を形成するための硬化性組成物を提供すること。【解決手段】分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B と、分子内に活性水素基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー C とを、該モノマー A のモル数に対して、5 乃至 200 モル%量の重合開始剤 D の存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーと、分子内にイソシアネート基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー E とを反応させることにより得られる重合性含フッ素高分岐ポリマー及び該高分岐ポリマーからなる硬化性表面改質剤、並びに該高分岐ポリマーを含むコーティング用硬化性組成物。

WO 2012/074047 A1

明 細 書

発明の名称：

重合性含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、活性水素基含有含フッ素高分岐ポリマーと、イソシアネート基を有するラジカル重合性モノマーとを反応させることで得られる重合性含フッ素高分岐ポリマー、該重合性含フッ素高分岐ポリマーを添加した硬化性組成物、及び該硬化性組成物から得られるハードコートフィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリマー（高分子）材料は、近年、多分野でますます利用されている。それに伴い、それぞれの分野に応じて、マトリクスとしてのポリマーの性状とともに、その表面や界面の特性が重要となっている。例えば、表面エネルギーの低いフッ素系化合物を表面改質剤として用いることにより、撥水撥油性、防汚性、非粘着性、剥離性、離型性、滑り性、耐磨耗性、反射防止特性、耐薬品性などの表面・界面制御に関する特性の向上が期待され、種々提案されている。

[0003] LCD（液晶表示装置）、PDP（プラズマディスプレイ）、タッチパネルなどの各種ディスプレイの表面には、傷付き防止のためのハードコート層を具備する各種プラスチックフィルムが使用されている。しかし、ハードコート層は指紋痕や汚れが付着しやすく、付着した指紋痕や汚れが簡単に除去できなかった。そのため、ディスプレイの画像の視認性が著しく損なわれたり、ディスプレイの美観が損なわれたりするという問題があった。特にタッチパネル表面は、直に人が手で触れるものであるため、とりわけ指紋痕が付着しにくく、かつ付着した場合には除去しやすいことが強く望まれている。

[0004] このようなハードコート層を有する反射防止フィルムにおいて、ハードコート層の表面を平坦化（レベリング、即ちなめらかにする）し、かつ防汚性を付与する目的で、フッ素化合物（フッ素系表面調整剤）をハードコート層

形成用塗布液に添加してハードコート層を形成する方法が提案されている。フッ素化合物（フッ素系表面調整剤）は、層表面の指紋付着性及び指紋拭き取り性等の防汚性を向上させる機能を有する。しかし多くの場合、コーティングし成膜された塗膜表面には、防汚性を付与するために添加されたフッ素化合物が多量に存在するが、フッ素化合物は撥水・撥油性を有する一方、フッ素を含まない有機化合物に対して一般的に馴染みにくい性質を有するため、塗膜本来の性能に影響を及ぼすことも多い。

[0005] 上述のハードコート層形成用塗布液としては、具体的には、フルオロアルキル基及び水酸基を有する含フッ素直鎖状ポリマーと、イソシアネート基含有（メタ）アクリルモノマーとを反応させて得られる重合型フッ素系界面活性剤を添加した、表面機能性の劣化が少ないハードコート層形成用塗布液が開示されている（特許文献1）。

一方、ポリマーの表面改質方法の一つとして、線状ポリマーからなるマトリクスポリマーに分岐ポリマーを添加し、該分岐ポリマーを該マトリクスポリマー表面に濃縮させる方法が知られている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-246696号公報

特許文献2：国際公開第2007/049608号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述の通り、フッ素化合物（フッ素系表面調整剤）をハードコート層形成用塗布液に添加してハードコート層の表面を改質する方法は種々提案されているが、そのほとんどがレベリング性に起因する干渉色ムラに課題があり、より干渉色ムラのないハードコート層が望まれていた。

すなわち、ハードコート層を形成する材料への分散性が良好であり、得られるハードコート層の防汚性に優れ、その表面特性の劣化が少なく、しかも

高いレベリング性で干涉色ムラを発生しない表面改質剤、及びそれを含むハードコート層を形成するための硬化性組成物が求められていた。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、高分岐ポリマー側鎖にフルオロアルキル基を導入すると共に、ラジカル重合性の部位を導入することにより得られる重合性含フッ素高分岐ポリマーをハードコート層向けの表面改質剤として採用することにより、該表面改質剤がハードコート層を形成するための硬化性組成物への分散性に優れるものとなり、また得られるハードコート層が防汚性に優れ、さらにレベリング剤によらずとも高いレベリング性を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、第1観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に活性水素基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーと、分子内にイソシアネート基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーEとを反応させることにより得られる重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第2観点として、前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第1観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第3観点として、前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、第2観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第4観点として、前記モノマーAがエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである、第3観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第5観点として、前記モノマーAがジビニルベンゼンである、第3観点到

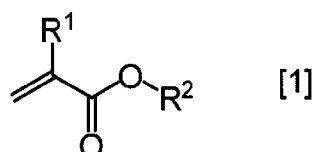
記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第6観点として、前記モノマーAに対して5乃至300モル%量の前記モノマーBを用いて得られる、第1観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第7観点として、前記モノマーBが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第6観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第8観点として、前記モノマーBが下記式〔1〕で表される化合物である、第7観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

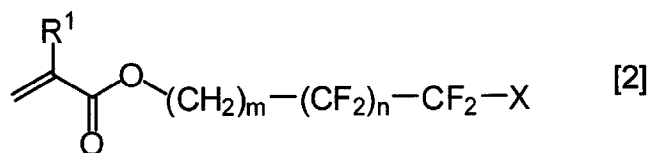
[化1]



（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2乃至12のフルオロアルキル基を表す。）

第9観点として、前記モノマーBが下記式〔2〕で表される化合物である、第8観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

[化2]



（式中、 R^1 は前記式〔1〕における定義と同じ意味を表し、 X は水素原子又はフッ素原子を表し、 m は1又は2を表し、 n は0乃至5の整数を表す。）

第10観点として、前記モノマーAに対して5乃至300モル%量の前記モノマーCを用いて得られる、第1観点到記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

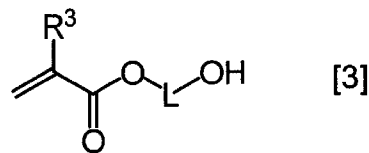
第11観点として、前記モノマーCが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第10観点到記載の重合性含

フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 2 観点として、前記モノマー C の活性水素基がヒドロキシ基である、第 1 1 観点に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 3 観点として、前記モノマー C が下記式 [3] で表される化合物である第 1 2 観点に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

[化3]



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、Lはエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1 乃至 6 のアルキレン基を表す。)

第 1 4 観点として、前記重合開始剤 D がアゾ系重合開始剤である、第 1 観点乃至第 1 3 観点のうち何れか一項に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 5 観点として、前記重合開始剤 D が 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルである、第 1 4 観点に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 6 観点として、前記モノマー C に対して 1 0 乃至 3 0 0 モル%量の前記モノマー E を用いて得られる、第 1 観点に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 7 観点として、前記モノマー E が、ビニル基又は (メタ) アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第 1 6 観点に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 8 観点として、第 1 観点乃至第 1 7 観点のうち何れか一項に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーからなる、硬化性表面改質剤に関する。

第 1 9 観点として、(a) 第 1 観点乃至第 1 7 観点のうち何れか一項に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー、(b) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー、及び (c) 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を含む、コーティング用硬化性組成物に関する。

第20観点として、前記(b)活性エネルギー線硬化性多官能モノマーの質量に対して0.001乃至20質量%量の(a)重合性含フッ素高分岐ポリマーを含む、第19観点に記載のコーティング用硬化性組成物に関する。

第21観点として、さらに溶媒を含む、第19観点又は第20観点に記載のコーティング用硬化性組成物に関する。

第22観点として、さらに(d)シリカ微粒子を含む、第19観点乃至第21観点のうち何れか一項に記載のコーティング用硬化性組成物に関する。

第23観点として、前記(d)シリカ微粒子が1乃至100nmの平均粒子径を有する、第22観点に記載のコーティング用硬化性組成物に関する。

第24観点として、第19観点乃至第23観点のうち何れか一項に記載のコーティング用硬化性組成物より得られる硬化膜に関する。

第25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19観点乃至第23観点のうち何れか一項に記載のコーティング用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、塗膜を乾燥し溶媒を除去する工程、塗膜に紫外線を照射し硬化する工程により形成されている、ハードコートフィルムに関する。

第26観点として、前記ハードコート層が1乃至30 μ mの膜厚を有する、第25観点に記載のハードコートフィルムに関する。

第27観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に活性水素基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーと、分子内にイソシアネート基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーEとを反応させることを特徴とする、重合性含フッ素高分岐ポリマーの製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマーは、積極的に枝分かれ構造を導入しているため、線状高分子と比較して分子間の絡み合いが少なく、微粒子的挙動を示し、有機溶媒に対する溶解性及び樹脂に対する分散性が高い。このため本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマーを、ハードコート形成用組成物等に配合し、ハードコート層を形成する際、微粒子状の該高分岐ポリマーは界面（ハードコート層表面）に容易に移動して、樹脂表面に防汚性等の活性を付与しやすい。

また、本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマーは、そのポリマー側鎖にラジカル重合性の部位を有することから、活性エネルギー線硬化性モノマーとの混合・分散性が高く、該高分岐ポリマーの凝集が抑制され、硬化時の膜厚ムラに起因する干渉色ムラを抑制し、レベリング性が向上する。

従って、本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマーをハードコート層形成用組成物に添加することで、干渉色ムラのない表面改質されたハードコート層を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例1で製造した高分岐ポリマー1の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、実施例1で製造した高分岐ポリマー1の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図3]図3は、実施例2で製造した高分岐ポリマー2の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図4]図4は、実施例2で製造した高分岐ポリマー2の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図5]図5は、実施例3で製造した高分岐ポリマー3の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図6]図6は、実施例3で製造した高分岐ポリマー3の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図7]図7は、実施例4で製造した高分岐ポリマー4の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図8]図8は、実施例4で製造した高分岐ポリマー4の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図9]図9は、比較例1で製造した高分岐ポリマー5の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図10]図10は、比較例1で製造した高分岐ポリマー5の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] <重合性含フッ素高分岐ポリマー>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に活性水素基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーと、分子内にイソシアネート基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーEとを反応させることにより得られる重合性含フッ素高分岐ポリマーである。また本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、いわゆる開始剤断片組込み型含フッ素高分岐ポリマーであり、その末端に重合に使用した重合開始剤Dの断片を有している。

[0013] [モノマーA]

本発明において、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAは、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特にジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。なお、本発明では(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。

[0014] このようなモノマーAとしては、例えば、以下の(A1)乃至(A7)に示した有機化合物が例示される。

(A1) ビニル系炭化水素：

(A1-1) 脂肪族ビニル系炭化水素類；イソプレン、ブタジエン、3-メチル-1,2-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,2-ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

(A1-2) 脂環式ビニル系炭化水素；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

(A1-3) 芳香族ビニル系炭化水素；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等

(A2) ビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルケトン：

(A2-1) ビニルエステル；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル(メタ)アクリレート等

(A2-2) アリルエステル；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル(メタ)アクリレート等

(A2-3) ビニルエーテル；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

(A2-4) アリルエーテル；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

(A2-5) ビニルケトン；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

(A3) (メタ)アクリル酸エステル：

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、プロピレングリコールジ(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、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テトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（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、アルコキシチタントリ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（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、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-ヒドロキシー-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-ヒドロキシー-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、ウンデシレノキシエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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）アクリレート等

（A4）ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物：

ポリエチレングリコール（分子量300）ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量500）ジ（メタ）アクリレート等

（A5）含窒素ビニル系化合物：

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスマレイミド等

（A6）含ケイ素ビニル系化合物：

ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシラザン、1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラフェニルジシラザン、ジエトキシジビニルシラン等

（A7）含フッ素ビニル系化合物：

1, 4-ジビニルパーフルオロブタン、1, 4-ジビニルオクタフルオロブタン、1, 6-ジビニルパーフルオロヘキサン、1, 6-ジビニルドデカフルオロヘキサン、1, 8-ジビニルパーフルオロオクタン、1, 8-ジビニルヘキサデカフルオロオクタン等

[0015] これらのうち好ましいものは、上記 (A 1-3) 群の芳香族ビニル系炭化水素化合物、(A 2) 群のビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン、(A 3) 群の(メタ)アクリル酸エステル、(A 4) 群のポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物、並びに(A 5) 群の含窒素ビニル系化合物である。特に好ましいのは、(A 1-3) 群に属するジビニルベンゼン、(A 2) 群に属するフタル酸ジアリル、(A 3) 群に属するエチレングリコールジ(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、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート並びに(A 5) 群に属するメチレンビス(メタ)アクリルアミドである。これらの中でも特にジビニルベンゼン及びエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0016] [モノマーB]

本発明において、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBは、好ましくはビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特に前記式[1]で表される化合物が好ましく、より好ましくは式[2]で表される化合物であることが望ましい。

[0017] このようなモノマーBとしては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチ

ル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロヘプチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロノニル (メタ) アクリレート、1 H-1- (トリフルオロメチル) トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-ヘキサフルオロブチル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-3-メチルブチル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、及び3- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0018] 本発明において、モノマーBの使用量は、反応性や表面改質効果の観点から、前記モノマーAの使用モル数に対して5乃至300モル%、特に10乃至150モル%、さらに好ましくは20乃至100モル%の量で使用する事が好ましい。

[0019] [モノマーC]

本発明において、分子内に活性水素基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCは、好ましくはビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有するモノマーであることが好ましい。

また、前記活性水素基としては、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、ヒドロキシ基、チオール基等が挙げられるが、本発明においてはヒドロキシ基を有するモノマーであることが好ましい。

特に、モノマーCは前記式[3]で表される化合物が好ましい。

[0020] このようなモノマーCとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられ、中でも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0021] 本発明において、モノマーCの使用量は、反応性や表面改質の観点から、前記モノマーAの使用モル数に対して前記モノマーC 10乃至300モル%、特に20乃至200モル%、さらに好ましくは20乃至100モル%の量で使用する事が好ましい。

[0022] [重合開始剤D]

本発明における重合開始剤Dとしては、好ましくはアゾ系重合開始剤が用いられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば以下の（1）乃至（6）に示す化合物を挙げることができる。

（1）アゾニトリル化合物：

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2-（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル等；

（2）アゾアミド化合物：

2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [2-（1-ヒドロキシブチル）] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [N-（2-プロペニル）-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス（N-ブチル-2-メチルプロピオン

アミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等;

(3) 環状アゾアミジン化合物:

2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジヒドレート、2, 2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)ジヒドロクロリド等;

(4) アゾアミジン化合物:

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドレート等;

(5) その他:

2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシー-1-フェニルエタン)、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等。

(6) フルオルアルキル基含有アゾ系重合開始剤

4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロメチル)エチル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロブチル)エチル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロヘキシル)エチル)等。

[0023] 上記アゾ系重合開始剤の中でも、表面改質の観点から、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)又は2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルが好ましく、特に2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルが好ましい。

[0024] 前記重合開始剤Dは、前記モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%の量で使用され、好ましくは20乃至200モル%、より好ましくは20乃至100モル%の量で使用される。

[0025] [モノマーE]

本発明において、分子内にイソシアネート基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーEは、好ましくはビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有するモノマーであることが好ましい。

[0026] このようなモノマーEとしては、（メタ）アクリロイルイソシアネート；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチル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の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネート挙げられる。これらの具体的な製品名としては、例えば、昭和電工（株）製のカレンズMOI、AOI、BEI等があげられる。

[0027] 本発明において、モノマーEの使用量は、反応性や表面改質、活性エネルギー線硬化性多官能モノマーに対する分散性の観点から、前記モノマーCの使用モル数に対して10乃至500モル%、特に20乃至250モル%、さらに好ましくは20乃至200モル%量で使用する事が好ましい。

[0028] <重合性含フッ素高分岐ポリマーの製造方法>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、前述のモノマーA、モノマーB及びモノマーCを、該モノマーAに対して所定量の重合開始剤Dの存在下で重合させて得られる含フッ素高分岐ポリマーを、前述のモノマーEとを反応させることによって得られる。

なお、重合性含フッ素高分岐ポリマーの製造方法も本発明の対象である。

[0029] [含フッ素高分岐ポリマーの製造]

前述のモノマーA、モノマーB及びモノマーCの重合開始剤Dの存在下での重合方法としては公知の方法、例えば溶液重合、分散重合、沈殿重合、及

び塊状重合等が挙げられ、中でも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

このとき用いられる有機溶媒としては、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系溶媒；*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系溶媒；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、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、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；酢酸エチル、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等のエステル系又はエステルエーテル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、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等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、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系溶媒；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン等の複素環式化合物系溶媒、並びにこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等であり、特に好ましいものはベンゼン、トルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等である。

前記重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、前記モノマーAの1質量部に対する前記有機溶媒の質量は、通常5乃至120質量部であり、好ましくは10乃至110質量部である。

重合反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、 N_2 等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合温度は、反応混合物の沸点以下であれば任意であるが、重合効率と分子量調節の点から、好ましくは50℃以上200℃以下であり、さらに好ましくは80℃以上150℃以下であり、80℃以上130℃以下がより好ましい。

反応時間は、反応温度や、モノマーA、モノマーB、モノマーC及び重合開始剤Dの種類及び割合、重合溶媒種等によって変動するものであるため一概には規定できないが、好ましくは30分以上720分以下、より好ましくは40分以上540分以下である。

重合反応の終了後、得られた含フッ素高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行ない、続いてモノマーEとの反応に供する。反応溶液から高分子を回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

[0030] [重合性含フッ素高分岐ポリマーの製造]

前述の含フッ素高分岐ポリマーと、モノマーEとの反応は、有機溶媒中で実施され得、このとき用いられる有機溶媒としては、含フッ素高分岐ポリマーとモノマーEとを溶解できるものであれば特に限定されず、例えば先の「含フッ素高分岐ポリマーの製造」で例示した溶媒を使用できる。

上記反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便

さから常圧下で行うのが好ましい。また、 N_2 等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合温度は、反応混合物の沸点以下であれば任意であるが、重合効率と分子量調節の点から、好ましくは 30°C 以上 150°C 以下であり、さらに好ましくは 50°C 以上 130°C 以下であり、 50°C 以上 110°C 以下がより好ましい。また反応時間は、好ましくは30分以上720分以下、より好ましくは40分以上540分以下である。

重合反応の終了後、得られた重合性含フッ素高分岐ポリマーを再沈殿等の任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行う。

[0031] こうして得られる本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマー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乃至400,000、好ましくは2,000乃至200,000である。

[0032] <硬化性表面改質剤及びコーティング用硬化性組成物>

本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマーは、光硬化性樹脂の表面改質剤として有用であり、該硬化性表面改質剤も本発明の対象である。

そして、本発明は、前述の (a) 重合性含フッ素高分岐ポリマー、(b) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー、及び (c) 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を含む、コーティング用硬化性組成物にも関する。

[0033] [(b) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー]

前記 (b) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとしては、ウレタンアクリル系、エポキシアクリル系、各種 (メタ) アクリレート系等の (メタ) アクリロイル基を2個以上含有する多官能モノマー等が挙げられる。

上記活性エネルギー線硬化性多官能モノマーの一例として、ヘキサンジオールジ (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、トリエチレングリコールジ (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、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、ビスフェノールAエチレングリコール付加物（メタ）アクリレート、ビスフェノールFエチレングリコール付加物（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンメタノールジ（メタ）アクリレート、トリス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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレングリコール付加物トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレングリコール付加物トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、トリス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、変性ε-カプロラクトントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロピレングリコール付加物トリス（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、ペンタエリスリトールエチレングリコール付加物テトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステルなどが挙げられる。

[0034] 本発明のコーティング用硬化性組成物において、上記（a）重合性含フッ素高分岐ポリマーと（b）活性エネルギー線硬化性多官能モノマーの配合量は以下のとおりである。すなわち、（b）多官能モノマーの質量に対して、0.001乃至20質量%量の、好ましくは0.005乃至15質量%量の、より好ましくは0.01乃至10質量%量の（a）重合性含フッ素高分岐ポリマーを使用する。

[0035] [（c）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]

前記（c）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としては、例えば、アルキルフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アント

ラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物等が用いられる。中でもアルキルフェノン類、特に α -ヒドロキシアルキルフェノン類を使用することが好ましい。より具体的には、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-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、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、ベンジルジメチルケトン、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-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、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、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)-1-ブタノン、2-ジメチルアミノ-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1-オン、1-{1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エチリデンアミノオキシ}エタノン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、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-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-オン及び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-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するため好ましい。これらは、いずれか一方を単独で、又は両方を組み合わせて用いることができる。これ

らは市販品として入手可能である。

[0036] 前記(c)重合開始剤は、前記(b)多官能モノマーの質量に対して、0.01乃至20質量%にて、好ましくは0.1乃至20質量%の量にて、より好ましくは1乃至20質量%の量にて、重合開始剤を使用する。

[0037] [溶媒]

本発明のコーティング用硬化性組成物は、さらに溶媒を含みてワニス形態としていてもよい。

この時用いられる溶媒としては、前記(a)乃至(c)成分を溶解するものであればよく、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチ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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、及びγ-ブチロラクトン等を用いることができる。これらの溶媒は単独または2種以上の組合せで使用することができる。

本発明のコーティング用硬化性組成物における固形分は、例えば0.5乃至50質量%、1乃至30質量%、又は1乃至25質量%である。ここで固形分とはコーティング用硬化性組成物の全成分から溶媒成分を除いたものである。

[0038] [(d) シリカ微粒子]

さらに本発明のコーティング用硬化性組成物は、(d) シリカ微粒子を含んでいても良い。

ここで用いられるシリカ微粒子は、その平均粒子径が1乃至100nmであることが好ましい。平均粒子径が100nmを超えると、調製される硬化性組成物によって形成される硬化膜の透明性が低下する虞がある。なおここでいう平均粒子径とは、動的光散乱法(DLS)、透過型電子顕微鏡(TEM)による直接観察法により得られたものである。

前記シリカ微粒子としてはコロイド溶液のものが好ましく、該コロイド溶液は、シリカ微粒子を分散媒に分散させたものでもよいし、市販品のコロイドシリカであってもよい。本発明においては、シリカ微粒子を硬化性組成物に含有させることにより、形成される硬化膜の表面形状やその他の機能を付与することが可能となる。

[0039] 前述のシリカ微粒子の分散媒としては、水及び有機溶媒を挙げることができるが、特に本発明においては、有機溶媒に分散させたオルガノシリカゾルを用いることが好ましい。

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

[0040] シリカ微粒子が含まれる場合、本発明のコーティング用硬化性組成物におけるシリカ微粒子の量は、(b) 活性エネルギー線硬化性モノマーの質量に対して5乃至80質量%、より好ましくは5乃至70質量%、さらに好まし

くは5乃至60質量%である。

[0041] [その他添加剤]

さらに、本発明のコーティング用硬化性組成物には、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、光増感剤、重合禁止剤、重合開始剤、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、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。

[0042] <硬化物>

本発明の上記コーティング用硬化性組成物は、基材上にコーティングして光重合（硬化）させることにより、硬化膜や積層体などの成形品を成すことができる。こうして得られる硬化膜もまた、本発明の対象である。

前記基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、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。

本発明のコーティング用硬化性組成物のコーティング方法は、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、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、凹版、平版、スクリーン印刷等）等を適宜選択し得、中でも短時間で塗布できることから揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点より、スピンコート法を用いることが望ましい。ここで用いるコーティング用硬化性組成物は、前述のワニスの形態にあるものを好適に使用できる。なお事前に孔径が0.2 μm 程度のフィルタなどを用いてコーティング用硬化性組成物を濾過した後、コーティングに供することが好ましい。

コーティング後、好ましくは続いてホットプレート又はオーブン等で予備乾燥した後、紫外線等の活性光線を照射して光硬化させる。活性光線として

は、紫外線、電子線、X線等が挙げられる。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、キセノンランプ等が使用できる。

その後、ポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより重合を完結させることができる。

なお、コーティングによる膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常0.01 μm 乃至50 μm 、好ましくは0.05 μm 乃至20 μm である。

[0043] <ハードコートフィルム>

また本発明の上記コーティング用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、塗膜を乾燥し溶媒を除去する工程、塗膜に紫外線を照射し硬化する工程により形成されている、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もまた本発明の対象である。

ここで使用する基材や塗膜方法、紫外線照射については、前述の<硬化物>における基材、コーティング方法、紫外線照射の通りである。

なお、前記ハードコートフィルムにおいて、ハードコート層の膜厚が1乃至30 μm であることが好ましい。

実施例

[0044] 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。

[0045] (1) 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：Shodex KF-804L、KF-805L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(2) ^1H NMRスペクトル及び ^{13}C NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-ECA700

溶媒： CDCl_3

内部標準：テトラメチルシラン

(3) イオンクロマトグラフィー（フッ素定量分析）

装置：日本ダイオネクス（株）製 ICS-1500

溶媒： $(2.7\text{ mmol l Na}_2\text{CO}_3 + 0.3\text{ mmol l NaHCO}_3)$

／L 水溶液

検出器：電気伝導度

(4) スピンコーター

装置：ミカサ（株）製 MS-A100

(5) エリプソメトリー（屈折率及び膜厚測定）

装置：J. A. Woollam社製 EC-400

(6) 接触角測定

装置：AST Products社製 VCA Optima

測定温度： 20°C

測定法：測定媒体を被測定表面へ滴下し10秒後の接触角を5回測定し、最大値と最小値を除いた3値の平均値を接触角値とした。

(7) ガラス転移温度（ T_g ）測定

装置1：NETZSCH社製 DSC204 F1 Phoenix（登録商標）（実施例1～4）

装置2：PerkinElmer社製 Diamond DSC（比較例1）

測定条件：窒素雰囲気下

昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{分}$ （ $25\sim 160^\circ\text{C}$ ）(8) 5%重量減少時温度（ $T_{d5\%}$ ）測定

装置：（株）リガク製 TG8120

測定条件：空気雰囲気下

昇温速度：10℃／分（25～500℃）

(9) UV照射装置

装置：アイグラフィックス（株）製 H02-L41

強度：16mW／cm²（365nm）

(10) バークォーター

装置：（株）エスエムテーク製 PM-9050MC

(11) 乾燥器

装置：アドバンテック東洋（株）製 DRC433FA

(12) 分光反射膜厚計

装置：フィルメトリクス（株）製 F-20

[0046] また、略記号は以下の意味を表す。

EGDMA：エチレングリコールジメタクリレート [新中村化学工業（株）製 1G]

C6FA：2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート [ユニマテック（株）製 FAAC-6]

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート [純正化学（株）製]

MAIB：2，2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル [大塚化学（株）製 MAIB]

UMA：2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート [昭和電工（株）製 カレンズMOI（登録商標）]

UA：2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート [昭和電工（株）製 カレンズAOI（登録商標）]

Irg. 127：2-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 [BASFジャパン（株）製 Irgacure 127]

Irg. 184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン [BASFジャパン（株）製 Irgacure 184]

MI BK：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

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0047] [合成例1] ヒドロキシ基含有高分岐ポリマーAの合成

300 mLの反応フラスコに、MIBK 71 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度115℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 5.0 g (12 mmol)、HEMA 0.8 g (6 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びMIBK 71 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の300 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、EGDMA、C6FA、HEMA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 71 gを留去後、ヘキサン 278 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末のヒドロキシ基含有高分岐ポリマーA 7.2 gを得た（収率59%）。

[0048] [実施例1] 高分岐ポリマー1の合成

50 mLの反応フラスコに、合成例1に従って合成した高分岐ポリマーA 1.8 g (3.0 mmol)、UMA 0.11 g (0.72 mmol) 及びMIBK 1.8 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、80℃で5時間反応させた。

次に、この反応液をMIBK 1.8 gで希釈後、ヘキサン 91 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー1）1.6 gを得た（収率80%）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図1及び図2に示す。また、目的物の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 M_w は5,100、分散度： M_w （重量平均分子量）/ M_n （数平均分子量）は1.5であった。

[0049] [合成例2] ヒドロキシ基含有高分岐ポリマーBの合成

C6FAの仕込量を5.3g（13mmol）に、HEMAの仕込量を1.3g（10mmol）にそれぞれ変更した以外は合成例1と同様に操作し、白色粉末のヒドロキシ基含有高分岐ポリマーB 7.9gを得た（収率61%）。

[0050] [実施例2] 高分岐ポリマー2の合成

50mLの反応フラスコに、合成例2に従って合成した高分岐ポリマーB 1.9g（3.0mmol）、UMA 0.17g（1.1mmol）及びMIBK 1.9gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、80℃で5時間反応させた。

次に、この反応液をMIBK 1.9gで希釈後、ヘキサン91gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー2）1.6gを得た（収率78%）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図3及び図4に示す。また、目的物の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 M_w は5,000、分散度： M_w/M_n は1.7であった。

[0051] [合成例3] ヒドロキシ基含有高分岐ポリマーCの合成

C6FAの仕込量を6.2g（15mmol）に、HEMAの仕込量を2.6g（20mmol）にそれぞれ変更した以外は合成例1と同様に操作し、白色粉末のヒドロキシ基含有高分岐ポリマーC 10.2gを得た（収率67%）。

[0052] [実施例3] 高分岐ポリマー3の合成

50mLの反応フラスコに、合成例3に従って合成した高分岐ポリマーC

2.3 g (3.0 mmol)、UMA 0.28 g (1.8 mmol) 及び MIBK 2.3 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、80℃で 5 時間反応させた。

次に、この反応液を MIBK 2.3 g で希釈後、ヘキサン 91 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 3）2.2 g を得た（収率 86%）。

得られた目的物の¹H NMR 及び¹³C NMR スペクトルを図 5 及び図 6 に示す。また、目的物の 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 4,400、分散度：Mw/Mn は 1.9 であった。

[0053] [実施例 4] 高分岐ポリマー 4 の合成

50 mL の反応フラスコに、合成例 3 に従って合成した高分岐ポリマー C 2.3 g (3.0 mmol)、UA 0.25 g (1.8 mmol) 及び MIBK 2.3 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、80℃で 5 時間反応させた。

次に、この反応液を MIBK 2.3 g で希釈後、ヘキサン 91 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 4）1.9 g を得た（収率 75%）。

得られた目的物の¹H NMR 及び¹³C NMR スペクトルを図 7 及び図 8 に示す。また、目的物の 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 4,700、分散度：Mw/Mn は 2.5 であった。

[0054] [比較例 1] 高分岐ポリマー 5 の合成

200 mL の反応フラスコに、トルエン 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度 110℃）加熱した。

別の 100 mL の反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol)

及びトルエン 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0℃まで冷却を行った。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の還流してあるトルエン中に、EGDMA、C6FA 及び MABI が仕込まれた前記 100 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてトルエン 75 g を留去後、その残渣をヘキサン 278 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 5）4.4 g を得た（収率 43%）。

得られた目的物の ^1H NMR 及び ^{13}C NMR スペクトルを図 9 及び図 10 に示す。また、目的物の 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 M_w は 6,800、分散度： M_w/M_n は 1.9 であった。

[0055] 実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 1 乃至 5 の、各モノマー及び開始剤の種類及びモノマー A に対する仕込量 [mol%]（モノマー B、モノマー C、重合開始剤 D）及びモノマー C に対する仕込み量 [mol%]（モノマー E）、重量平均分子量 M_w 、分散度 M_w/M_n 、 ^{13}C NMR スペクトルから算出したフッ素モノマー（モノマー B）導入量 [mol%]、並びにフッ素定量分析から算出したフッ素原子含有量 [質量%] を表 1 に示す。

[0056]

[表1]

高分岐ポリマー	モノマー A	モノマー B		モノマー C		モノマー E		重合開始剤 D		Mw	Mw/Mn	モノマー B 導入量 [mol%]	F 原子含有量 [wt%]
		種類	仕込量*1 [mol%]	種類	仕込量*1 [mol%]	種類	仕込量*2 [mol%]	種類	仕込量*1 [mol%]				
1	EGDMA	C6FA	60	HEMA	30	UMA	200	MAIB	60	5,100	1.5	24	24
2	EGDMA	C6FA	65	HEMA	50	UMA	200	MAIB	60	5,000	1.7	24	22
3	EGDMA	C6FA	75	HEMA	100	UMA	200	MAIB	60	4,400	1.9	23	21
4	EGDMA	C6FA	75	HEMA	100	UA	200	MAIB	60	4,700	2.5	23	21
5	EGDMA	C6FA	50	なし	—	なし	—	MAIB	60	6,800	1.9	25	23

*1:モノマーAに対する仕込量

*2:モノマーCに対する仕込量

[0057] [各高分岐ポリマーの物性評価]

実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 1 乃至 5 の各 0.25 g を、表 2 に記載の溶媒 4.75 g に溶解させフィルタろ過を行い、各高分岐ポリマー溶液を調製した。この高分岐ポリマー溶液をシリコンウェハ上にスピンコーティング（slope 5 秒間、次いで 1,500 rpm 30 秒間、さらに slope 5 秒間）し、100℃にて 30 分間の熱処理を行うことにより溶媒を蒸発させて、成膜した。

得られた薄膜の波長 633 nm における屈折率、並びに水及びジヨードメタンの接触角の評価を行った。また接触角の結果から表面エネルギーを算出した。さらに、各高分岐ポリマー粉末のガラス転移温度（T_g）及び 5% 重量減少温度（T_{d_{5%}}）を測定した。得られた結果を表 2 に示す。

[0058]

[表2]

ポリマー	溶媒	T _g [°C]	T _{d_{5%}} [°C]	膜厚 [nm]	屈折率 (633nm)	接触角[度]		表面 エネルギー [mJ/m ²]
						H ₂ O	CH ₂ I ₂	
高分岐ポリマー1	PGME	52.2	260.3	107.0	1.459	104.8	74.8	20.3
高分岐ポリマー2	PGME	48.0	257.0	102.9	1.467	105.1	70.8	22.4
高分岐ポリマー3	PGME	29.0	250.1	106.0	1.462	100.8	67.9	24.1
高分岐ポリマー4	PGME	29.9	269.7	163.8	1.462	103.9	77.6	18.9
高分岐ポリマー5	PGMEA	74.7	278.0	108.1	1.450	105.0	78.2	18.6

[0059] [実施例5] 重合性含フッ素高分岐ポリマーによるハードコート膜の表面改質

ウレタンアクリレート [日本化薬 (株) 製 UX-5000] 1.8g、シリカゾル30質量%MIBK分散液 [日産化学工業 (株) 製 MIBK-SD] 4.0g、Irg. 184 90mg、Irg. 127 90mg及びMIBK4.2gの混合液へ、実施例1で得られた高分岐ポリマー1 30mgを添加し、攪拌して溶解させ、均一な硬化性組成物を調製した。

この硬化性組成物を、片面易接着処理を施したPETフィルム [東洋紡 (株) 製 コスモシャインA4100 (厚さ125μm)] 上に、No. 9のワイヤーバーを使用してバーコーターで成膜した。得られた塗膜を80℃の乾燥器で3分間乾燥させた後、露光量1.2J/cm²のUV光を照射し露光することでハードコート膜を作製した。

得られたハードコート膜のオレイン酸の接触角を測定し、防汚性を評価した。また、作製したハードコート膜を黒い平板上に置き、目視にて干渉色ムラを評価した。さらに、干渉色ムラの評価として、分光反射膜厚計により反射スペクトルの反射率差を測定した。得られた結果を表3に示す。

[目視による干渉色ムラの評価基準]

○：干渉色ムラが認められない

△：干渉色ムラがわずかに認められる

×：干渉色ムラが認められる

[0060] [実施例 6 乃至 8] 重合性含フッ素高分岐ポリマーによるハードコート膜の表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、実施例 2 乃至 4 で得られた高分岐ポリマー 2 乃至 4 をそれぞれ使用した以外は実施例 5 と同様に操作、評価した。結果を表 3 にあわせて示す。

[0061] [比較例 2] 重合性基を有さない高分岐ポリマーによるハードコート膜の表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 5 を使用した以外は実施例 5 と同様に操作、評価した。結果を表 3 にあわせて示す。

[0062] [比較例 3] 表面改質剤を添加しないハードコート膜の表面特性

高分岐ポリマー 1 を添加しない以外は実施例 5 と同様に操作、評価した。結果を表 3 にあわせて示す。

[0063] [表 3]

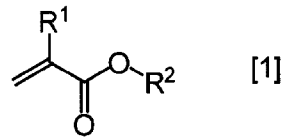
	添加ポリマー	オレイン酸 接触角 [度]	平均膜厚 [μm]	標準偏差	反射率差 [%]	干渉 色ムラ
実施例 5	高分岐ポリマー 1	70.7	5.05	0.47	0.30	△
実施例 6	高分岐ポリマー 2	70.0	4.30	0.37	2.12	△
実施例 7	高分岐ポリマー 3	73.4	4.27	0.40	2.06	○
実施例 8	高分岐ポリマー 4	70.9	4.71	0.24	2.43	○
比較例 2	高分岐ポリマー 5	69.9	4.34	0.59	0.72	×
比較例 3	なし	12.7	4.05	0.08	2.32	△

[0064] 実施例の結果に示すように、本発明の重合性含フッ素高分岐ポリマーは、高い屈折率と良好な撥液性を有し、また、該ポリマーを配合したハードコート膜は干渉色ムラを抑制できるとする結果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に活性水素基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーと、分子内にイソシアネート基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーEとを反応させることにより得られる重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項2] 前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項1に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項3] 前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項2に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項4] 前記モノマーAがエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである、請求項3に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項5] 前記モノマーAがジビニルベンゼンである、請求項3に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項6] 前記モノマーAに対して5乃至300モル%量の前記モノマーBを用いて得られる、請求項1に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項7] 前記モノマーBが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項6に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項8] 前記モノマーBが下記式〔1〕で表される化合物である、請求項7に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。

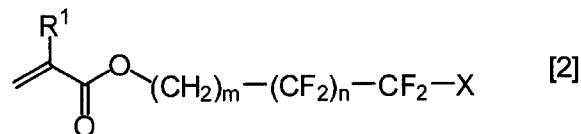
[化1]



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2乃至12のフルオロアルキル基を表す。)

[請求項9] 前記モノマーBが下記式[2]で表される化合物である、請求項8に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。

[化2]



(式中、R¹は前記式[1]における定義と同じ意味を表し、Xは水素原子又はフッ素原子を表し、mは1又は2を表し、nは0乃至5の整数を表す。)

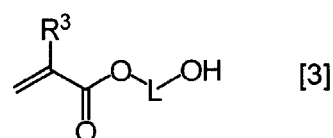
[請求項10] 前記モノマーAに対して5乃至300モル%量の前記モノマーCを用いて得られる、請求項1に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項11] 前記モノマーCが、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項10に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項12] 前記モノマーCの活性水素基がヒドロキシ基である、請求項11に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項13] 前記モノマーCが下記式[3]で表される化合物である、請求項12に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。

[化3]

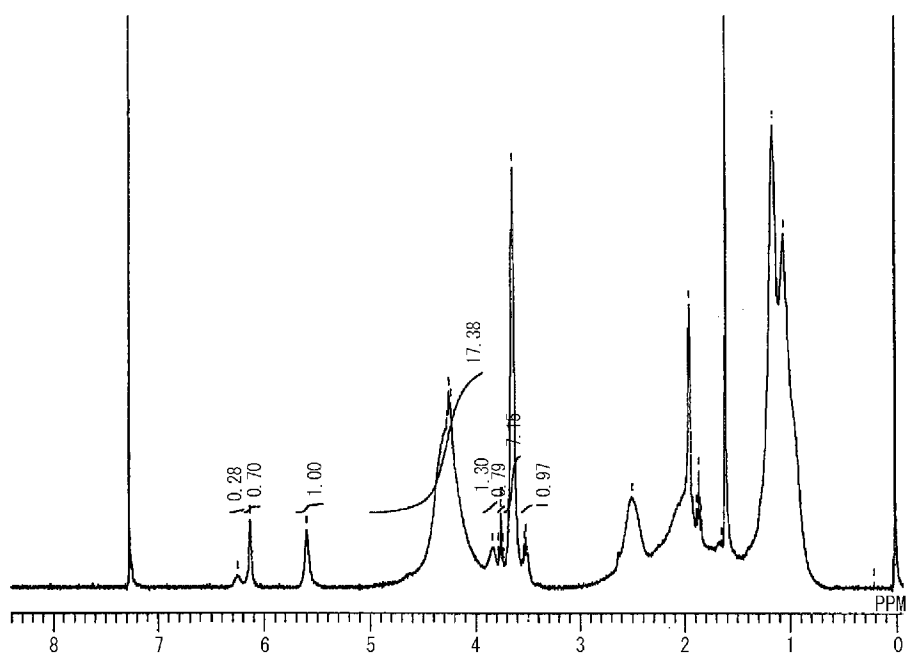


(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、 L はエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表す。)

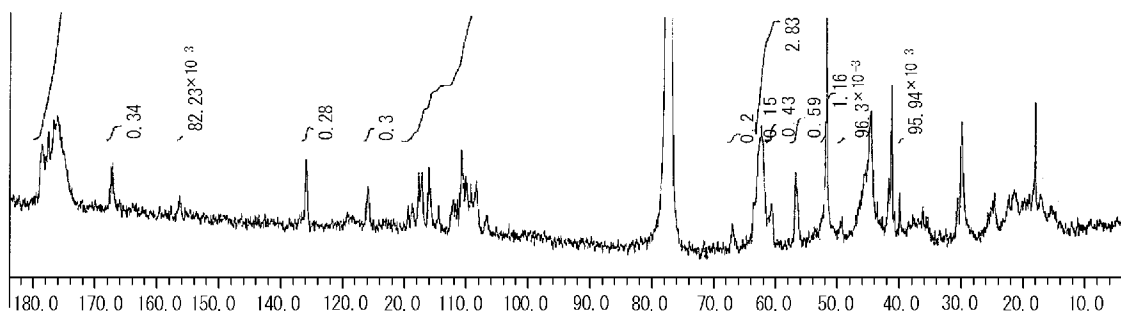
- [請求項14] 前記重合開始剤Dがアゾ系重合開始剤である、請求項1乃至請求項13のうち何れか一項に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項15] 前記重合開始剤Dが2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルである、請求項14に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項16] 前記モノマーCに対して10乃至300モル%量の前記モノマーEを用いて得られる、請求項1に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項17] 前記モノマーEが、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項16に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項18] 請求項1乃至請求項17のうち何れか一項に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマーからなる、硬化性表面改質剤。
- [請求項19] (a) 請求項1乃至請求項17のうち何れか一項に記載の重合性含フッ素高分岐ポリマー、(b) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー、及び(c) 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を含む、コーティング用硬化性組成物。
- [請求項20] 前記(b) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマーの質量に対して0.001乃至20質量%量の(a) 重合性含フッ素高分岐ポリマーを含む、請求項19に記載のコーティング用硬化性組成物。
- [請求項21] さらに溶媒を含む、請求項19又は請求項20に記載のコーティング用硬化性組成物。
- [請求項22] さらに(d) シリカ微粒子を含む、請求項19乃至請求項21のうち何れか一項に記載のコーティング用硬化性組成物。
- [請求項23] 前記(d) シリカ微粒子が1乃至100nmの平均粒子径を有する、請求項22に記載のコーティング用硬化性組成物。
- [請求項24] 請求項19乃至請求項23のうち何れか一項に記載のコーティング用硬化性組成物より得られる硬化膜。

- [請求項25] 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19乃至請求項23のうち何れか一項に記載のコーティング用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、塗膜を乾燥し溶媒を除去する工程、塗膜に紫外線を照射し硬化する工程により形成されている、ハードコートフィルム。
- [請求項26] 前記ハードコート層が1乃至30 μm の膜厚を有する、請求項25に記載のハードコートフィルム。
- [請求項27] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に活性水素基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーと、分子内にイソシアネート基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーEとを反応させることを特徴とする、重合性含フッ素高分岐ポリマーの製造方法。

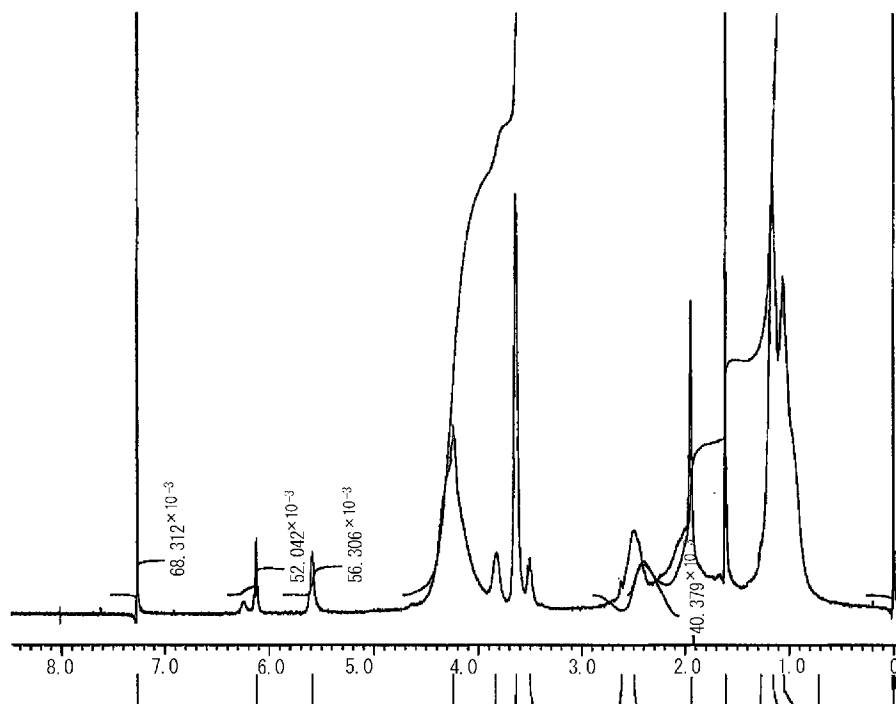
[図1]



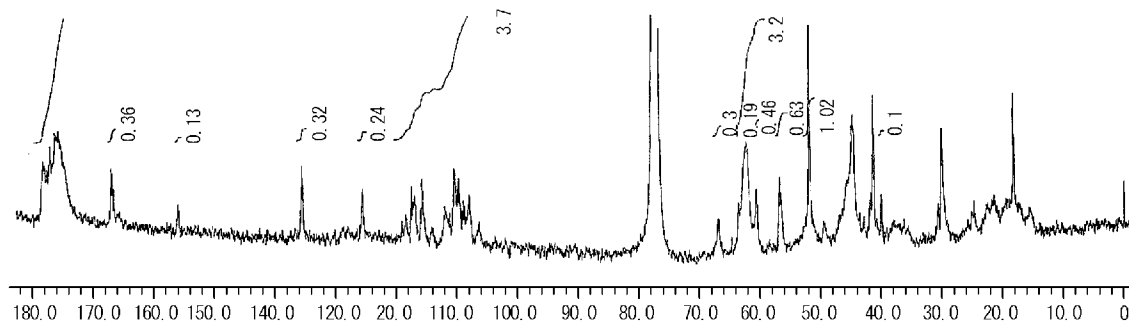
[図2]



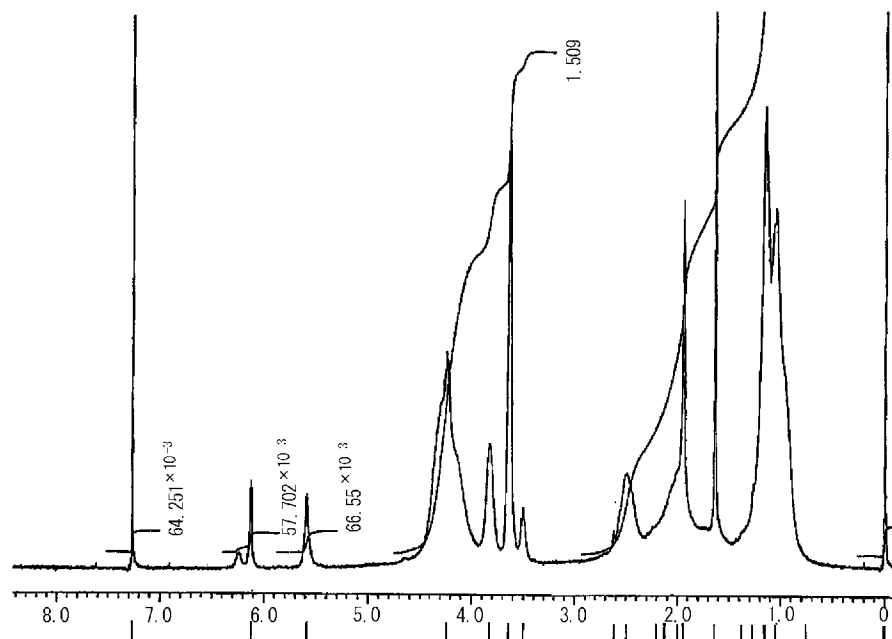
[図3]



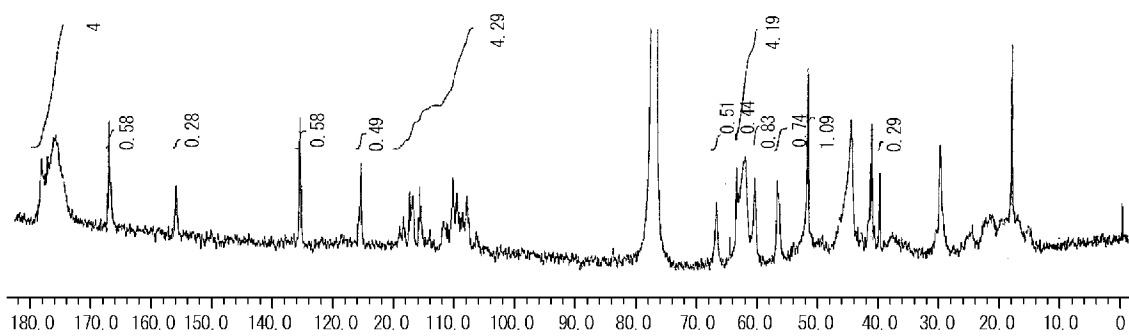
[図4]



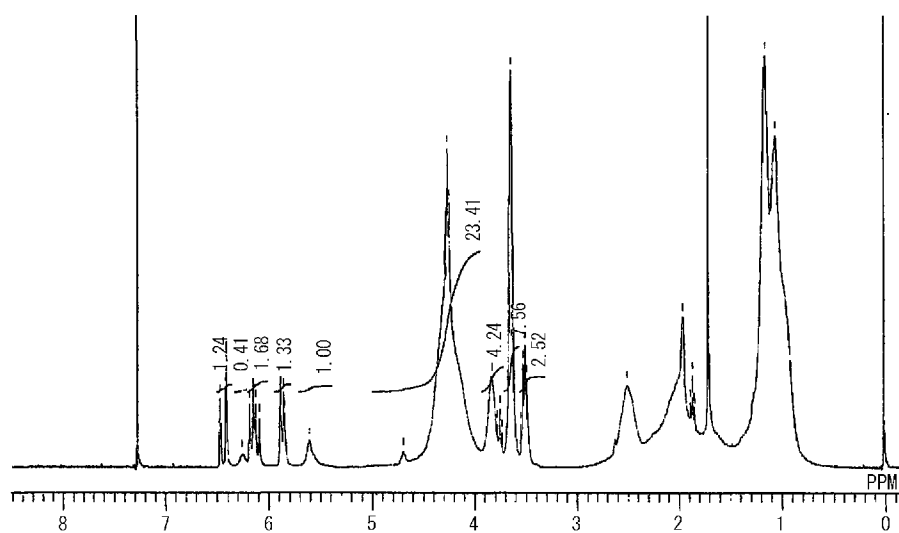
[図5]



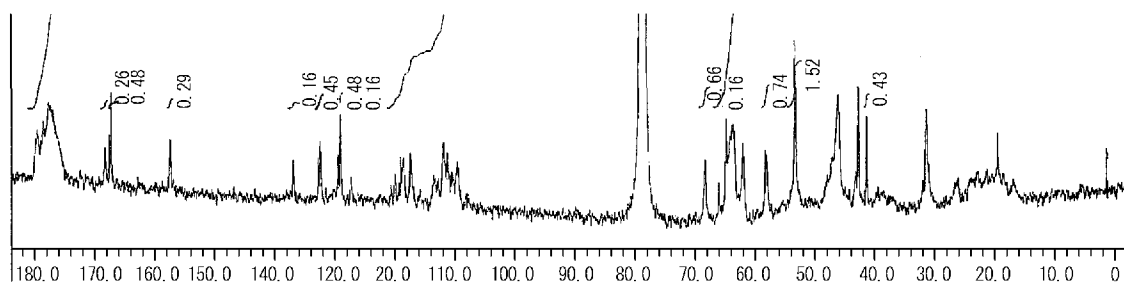
[図6]



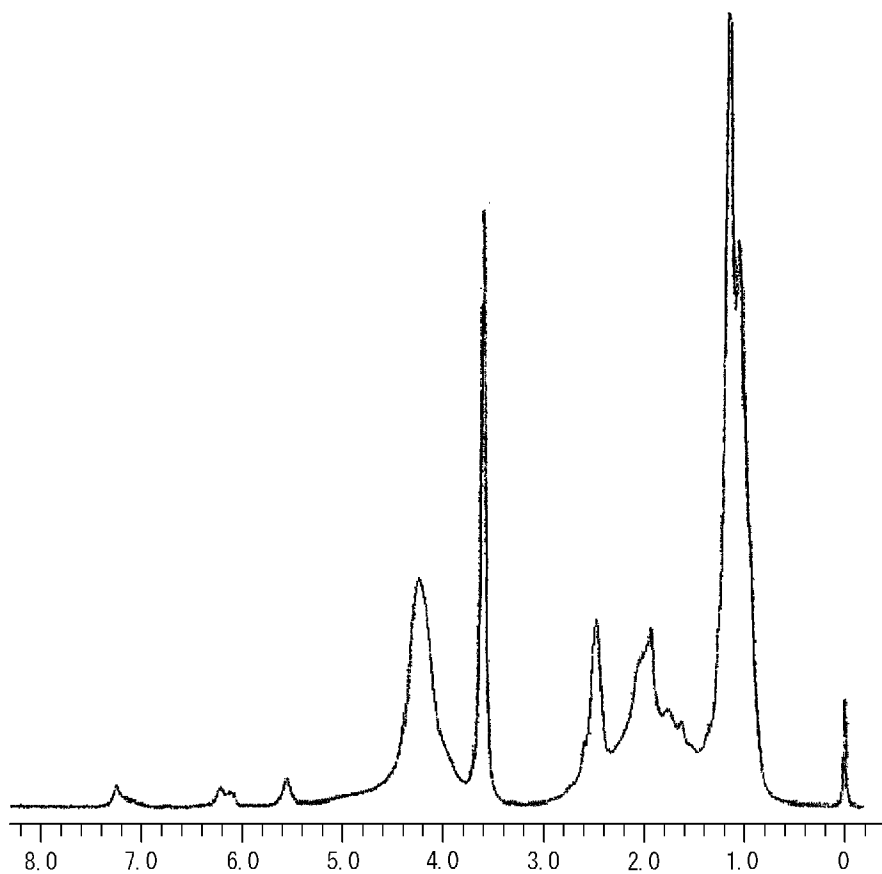
[図7]



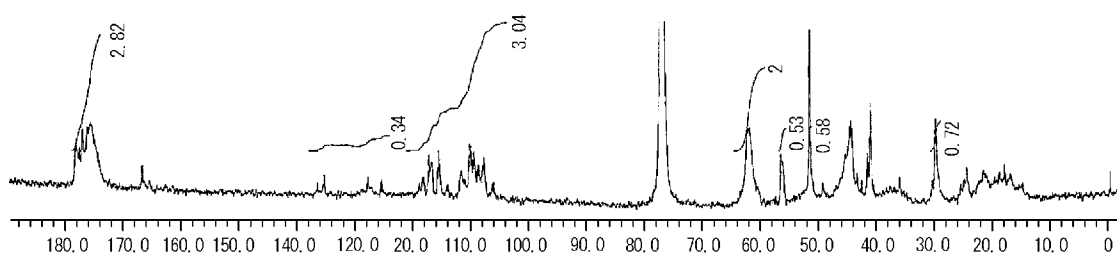
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/30(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C09D4/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/30, C08F299/00, C09D4/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-508251 A (3M Innovative Properties Co.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text & US 2010/0310875 A1 & EP 2222752 A & WO 2009/076389 A1 & KR 10-2010-0108547 A & CN 101910247 A	1-27
A	JP 2010-196044 A (DIC Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), entire text & CN 101792517 A & KR 10-2010-0088531 A	1-27
A	JP 2010-163521 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), entire text & WO 2010/082525 A1	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2012 (28.02.12)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/069703 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), entire text & US 2008/0254388 A1 & US 2010/0273967 A1 & EP 1961775 A1 & CN 101331157 A & KR 10-2008-0078645 A	1-27
A	JP 2004-346231 A (Daikin Industries, Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), entire text (Family: none)	1-27
A	JP 2000-063461 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 February 2000 (29.02.2000), entire text (Family: none)	1-27

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/30(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C09D4/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/30, C08F299/00, C09D4/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2011-508251 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）2011.03.10, 全文 & US 2010/0310875 A1 & EP 2222752 A & WO 2009/076389 A1 & KR 10-2010-0108547 A & CN 101910247 A	1-27
A	JP 2010-196044 A（D I C株式会社）2010.09.09, 全文 & CN 101792517 A & KR 10-2010-0088531 A	1-27
A	JP 2010-163521 A（住友化学株式会社）2010.07.29, 全文 & WO 2010/082525 A1	1-27

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中島 芳人

4 J

3 2 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/069703 A1 (旭硝子株式会社) 2007.06.21, 全文 & US 2008/0254388 A1 & US 2010/0273967 A1 & EP 1961775 A1 & CN 101331157 A & KR 10-2008-0078645 A	1-27
A	JP 2004-346231 A (ダイキン工業株式会社) 2004.12.09, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2000-063461 A (大日本印刷株式会社) 2000.02.29, 全文 (ファミリーなし)	1-27