

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162322 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 175/14* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) *C09D 7/48* (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003456
- (22) 国際出願日: 2020年1月30日(30.01.2020)
- (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 2019-020170 2019年2月6日(06.02.2019) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 辻本 晴希 (TSUJIMOTO, Haruki); 〒2740052 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 Chiba (JP). 原口 将幸 (HARAGUCHI, Masayuki); 〒2740052 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 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒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 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR LIGHT-RESISTANT HARD COATING

(54) 発明の名称: 耐光性ハードコート用硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a material for forming a hard coat layer that exhibits high scratch resistance and light resistance. [Solution] Provided is a curable composition that contains: (a) 100 parts by mass of an active energy ray-curable polyfunctional monomer; (b) 0.05-10 parts by mass of a perfluoropolyether which contains a poly(oxyperfluoroalkylene) group and in which an active energy ray-polymerizable group-containing perfluoropolyether is bonded to both terminals of the molecular chain via a urethane bond (excluding a perfluoropolyether having a poly(oxyalkylene) group between the poly(oxyperfluoroalkylene) group and the urethane bond); (c) 0.1-30 parts by mass of an ultraviolet radiation absorber having a benzophenone skeleton; and (d) 1-20 parts by mass of a polymerization initiator that generates a radical upon exposure to active energy rays. Also provided is a hard coat film comprising a hard coat layer formed from the composition.

(57) 要約: 【課題】高い耐擦傷性と耐光性とを発現するハードコート層の形成材料を提供すること。【解決手段】(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) ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤0.1質量部~30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、並びに該組成物より形成されるハードコート層を備えるハードコートフィルム。

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：耐光性ハードコート用硬化性組成物

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耐光性ハードコート材（硬化性組成物）に関する。

背景技術

[0002] テレビなどの家電機器、携帯電話などの通信機器、コピー機などの事務機器、ゲーム機などの娯楽機器、X線撮影装置などの医療機器、電子レンジなどの生活機器などの多くの電子機器には、人が指で操作可能な液晶表示素子又はOLED（有機EL）表示素子を用いたタッチパネルディスプレイが設けられている。これらタッチパネルディスプレイの最表面には、人が指で操作する際に、爪等でタッチパネルの表面に傷が発生するのを防ぐための耐擦傷性、及び人が指で触れた際に付着する指紋汚れを付着しにくく且つ拭き取り易くするための防汚性を有するハードコート層を、基材である透明プラスチックフィルム上に備えたハードコートフィルムが用いられている。

[0003] 一般に、ハードコート層に耐擦傷性を付与する手法として、例えば、高密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を形成する材料として、現在、活性エネルギー線によるラジカル重合により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。さらに、透明プラスチックフィルム表面にハードコート層を形成する手段として、例えば多官能アクリレート、光重合開始剤及び有機溶媒を含む溶液をプラスチックフィルムにグラビアコートなどでコーティングを行い、有機溶媒を乾燥後、紫外線により硬化し、ハードコート層を形成する手段が採用される。形成したハードコート層において、硬度、耐擦傷性などの機能を実用上問題の無い水準で発現させるために、通常、ハードコート層の厚さは

1 μm ~ 15 μm で形成されている。

[0004] ところで、タッチパネルディスプレイが設けられた機器の中には、屋外で使用するものもあり、タッチパネル表面及びハードコートフィルムは紫外線に曝露される。ハードコートフィルムの基材に使用される透明プラスチックフィルムの中には、短時間紫外線に曝露されることで、著しく黄変、劣化するものがある。タッチパネルディスプレイにおいて、ハードコートフィルムには高い透明性が求められることから、紫外線による該ハードコートフィルムの黄変、劣化を防止するために、ハードコート層には耐光性を有することが求められる。ハードコート層に耐光性を付与するには、一般的に用いられる手法として、ハードコート層を形成する硬化性組成物中に、紫外線吸収剤を添加しておく手法がある。しかし、紫外線吸収剤は、ラジカル重合による硬化反応を起こすための活性エネルギー線を吸収するため、通常、多官能アクリレートの3次元架橋構造の形成を阻害する。このように、ハードコート層の耐擦傷性と耐光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。一方、多官能ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとトリアジン系紫外線吸収剤とを併用することで、耐光性に課題のあるプラスチックフィルム上で、一定の耐光性と耐擦傷性とが両立されたハードコート層の技術が報告されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6020670号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1に記載のハードコート層では、波長300nm以上の領域の紫外線に対して比較的高い耐光性を有するものの、耐擦傷性が不足している課題があった。

課題を解決するための手段

[0007] 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、特定の紫外線吸収剤とを含む硬化性組成物が、耐光性に課題のあるプラスチックフィルム上で、波長300nm以上のみならず300nm未満の領域の紫外線に対しても優れた耐光性を有し、且つ耐擦傷性に優れた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。

[0008] 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）ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤0.1質量部～30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（c）紫外線吸収剤が、ヒドロキシ基を少なくとも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2つ有する、第1観点又は第2観点に記載の硬化性組成物に関する。

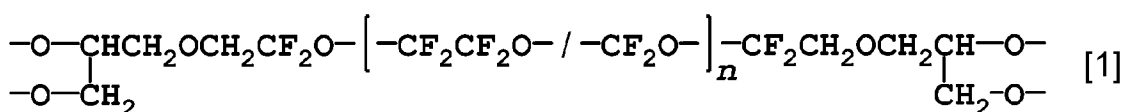
第4観点として、前記（b）パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なく

とも3つ有する、第3観点に記載の硬化性組成物に関する。

第5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－[OCF₂]－及び繰り返し単位－[OCF₂CF₂]－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4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6観点として、前記（c）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5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－[OCF₂CF₂]－の数と、繰り返し単位－[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－[OCF₂CF₂]－と、前記繰り返し単位－[OCF₂]－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7観点として、前記（a）多官能モノマーの一部又は全部が、多官能（メタ）アクリレート化合物である、第1観点乃至第6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8観点として、前記（a）多官能モノマーが、オキシアルキレン変性多官能モノマーである、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、前記（a）多官能モノマーが、活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有する多官能モノマーである、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。

第10観点として、さらに（e）溶媒を含む、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、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より得られる硬化膜に関する。

第12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11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13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10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

[0009] 本発明によれば、厚さ $1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 程度の薄膜においても優れた耐擦傷性を有し、且つ耐光性に優れ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、耐擦傷性及び耐光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。

特に本発明によれば、屋外で使用するディスプレイ表面等の基材表面への適用に好適となる、波長 300nm 以上のみならず 300nm 未満の波長領域の紫外線に対する優れた耐光性を有し、且つ耐擦傷性に優れたハードコート層を備えた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

[0010] <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）ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤 0.1 質量部～30 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。

[0011] [（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマー]

（a）成分の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活性エネルギー線重合性基を2つ以上有するモノマーを指す。前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。

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を挙げることができ、また後述する多官能ウレタン（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や、ラクトン変性多官能（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を挙げることができる。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。

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。

また上記（a）多官能モノマーはオキシアルキレン変性多官能モノマーで

あってよく、該オキシアルキレン変性としては、オキシメチレン変性、オキシエチレン変性、オキシプロピレン変性等が挙げられる。該オキシアルキレン変性多官能モノマーとしては上記の多官能（メタ）アクリレート化合物（または多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物）においてオキシアルキレン変性した化合物を挙げることができる。該オキシアルキレン変性多官能モノマーも一種を単独で、或いは二種以上を組合せて使用することができる。

また本発明では、上記（a）多官能モノマーとして、活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ、例えば少なくとも4つ有する多官能モノマーを使用することができる。

例えば本発明では、上記（a）多官能モノマーとして、活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有する、オキシアルキレン変性多官能（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を用いることができる。

[0012] 上記多官能（メタ）アクリレート化合物（ウレタン結合を有していない化合物）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テトラ（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-ブタンジオールジ（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、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、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）アクリレート等を挙げることができる。

[0013] また上記オキシアルキレン変性多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、オキシアルキレンで変性されたポリオール（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。

[0014] 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（ $-\text{NHCOO}-$ ）を一つ以上有する化合物である。

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。

[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。

[0016] （a）活性エネルギー線多官能モノマーはラクトン変性多官能（メタ）アクリレート化合物であってもよく、変性するラクトンとして ϵ -カプロラク

トンが好ましい。該ラクトン変性多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、 ε -カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、 ε -カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、 ε -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、 ε -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0017] [(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。

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1～4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、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロメチレン基）、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロエチレン基）、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （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。

[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、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロメチレン基）と $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （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： $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ と $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ とが、モル比率で[繰り返し単位： $-\text{[OCF}_2\text{]}-$]：[繰り返し単位： $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$]=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。

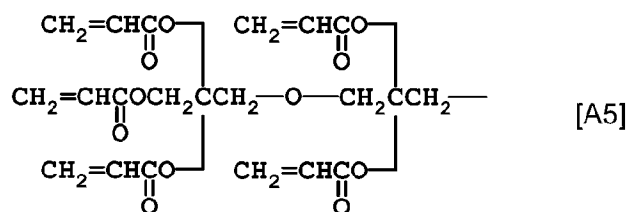
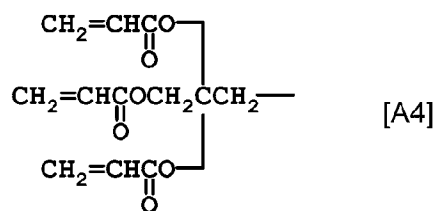
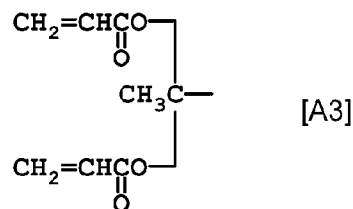
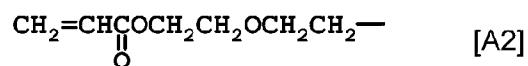
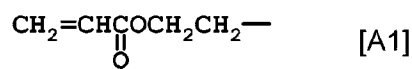
また、上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量（Mw）は、1,000～5,000、好ましくは1,500～3,000である。

[0020] 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。

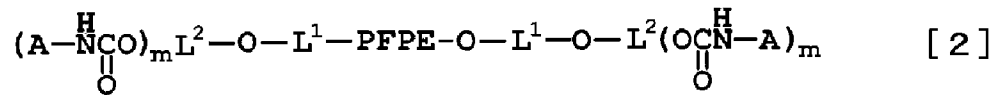
[0021] (b) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、(メタ)アクリロイル基等の活性エネルギー線重合性基を1つ該分子鎖の両末端に有するものに限らず、2つ以上の活性エネルギー線重合性基を該分子鎖の両末端に有するものであってもよく、例えば、活性エネルギー線重合性基を含む末端構造としては、以下に示す式[A1]～式[A5]の構造、及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造が挙げられる。

[0022] [化2]



[0023] 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]

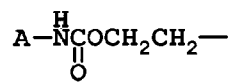


(式[2]中、Aは前記式[A1]～式[A5]で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの1つを表し、PFPEは前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を表し(ただし、L¹と直接結合する側がオキシ末端であり、酸素原子と結合する側がパーフルオロアルキレン末端である。)、L¹は、フッ素原子1個～3個で置換された炭素原子数2又は3のアルキレン基を表し、mはそれぞれ独立して1～5の整数を表し、L²は、m+1価のアルコールからOHを除いたm+1価の残基を表す。)

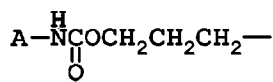
[0024] 上記フッ素原子1個～3個で置換された炭素原子数2又は3のアルキレン基としては、 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 等が挙げられ、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ が好ましい。

[0025] 上記式[2]で表される化合物における部分構造(A-NHC(=O)O)_mL²-としては、以下に示す式[B1]～式[B12]で表される構造等が挙げられる。

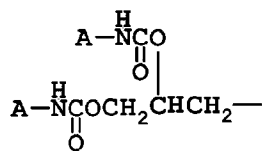
[化4]



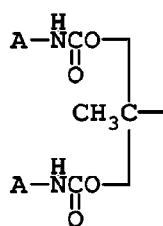
[B1]



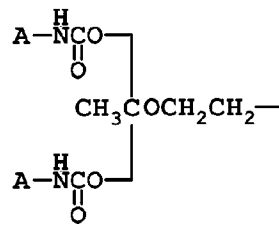
[B2]



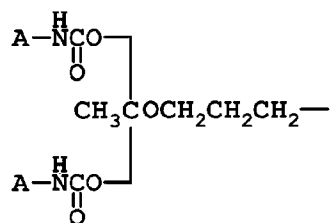
[B3]



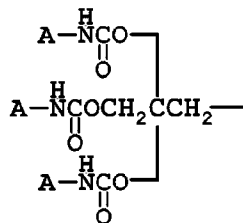
[B4]



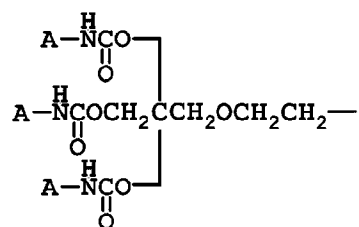
[B5]



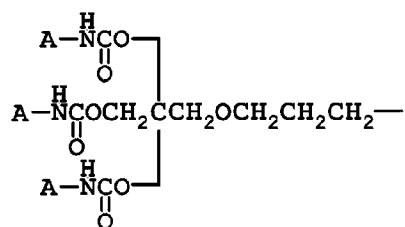
[B6]



[B7]

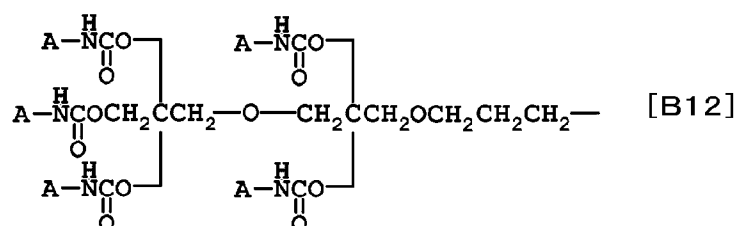
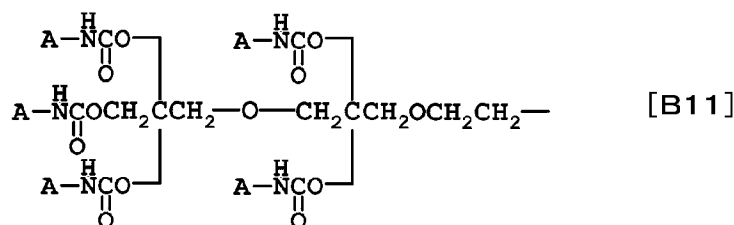
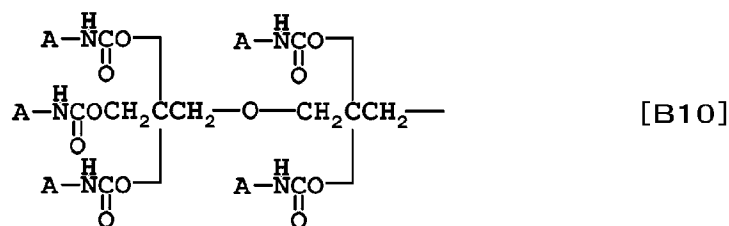


[B8]



[B9]

[化5]



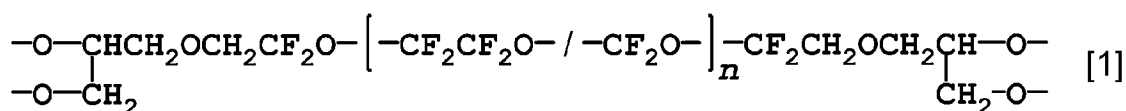
(式 [B 1] ~ 式 [B 1 2] 中、A は前記式 [A 1] ~ 式 [A 5] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの 1 つを表す。)

上記式〔B 1〕～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〕～式〔B 6〕が $m=2$ の場合に相当し、式〔B 7〕～式〔B 9〕が $m=3$ の場合に相当し、式〔B 1 0〕～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。

[0026] 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]



上記式〔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。

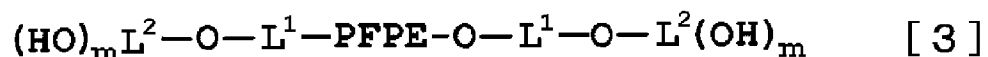
上記式〔1〕中の n は、繰り返し単位 $-[OCF_2CF_2]-$ の数と、繰り返し単位 $-[OCF_2]-$ の数との総数を表し、 $5 \sim 30$ の範囲の整数が好ましく、 $7 \sim 21$ の範囲の整数がより好ましい。また、前記繰り返し単位 $-[OCF_2CF_2]-$ の数と、前記繰り返し単位 $-[OCF_2]-$ の数との比率は、 $2:1 \sim 1:2$ の範囲であることが好ましく、およそ $1:1$ の範囲とすることがより好ましい。これら繰り返し単位の結合は、ブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

[0027] 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により、（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を得ることができる。

[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、 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。

[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) ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤]

本発明の硬化性組成物には(c)成分としてベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤を使用することを特徴とする。

特に本発明では、上記ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤の中でもヒドロキシ基を少なくとも2つ有する化合物、すなわち、ベンゾフェノン骨格を構成する2つのベンゼン環において少なくとも2つの水素原子がヒドロキシ基で置換された化合物を採用することが好適である。

このように、本発明において、(c) ベンゾフェノン骨格を有する紫外線

吸収剤を採用することにより、波長300nm以上のみならず300nm未満の領域の紫外線に対する優れた耐光性を有するハードコート層を形成することができる。そして該ハードコート層を備えるハードコートフィルムは、屋外で使用するディスプレイ表面等の基材表面への適用が好適となる、耐光性に優れたハードコートフィルムとすることができる。

[0031] 上記ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン（オキシベンゾン-3）、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニルベンゾフェノン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0032] 本発明において（c）ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤は、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、0.1質量部～30質量部、好ましくは1質量部～15質量部の割合で使用することが望ましい。

[0033] [（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。

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、アシルホスフィンオキシド類、アルキルフェノン類を使用することが好ましい。アシルホスフィンオキシド類、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。

[0034] 上記アシルホスフィンオキシド類としては、例えば、フェニルビス(2, 4, 6-トリメトキシベンゾイル)ホスフィンオキシド、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

[0035] 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 α -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 α -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。

[0036] 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～20質量部、好ましくは2質量部～10質量部の割合で使用する事が望ましい。

[0037] [(e) 溶媒]

本発明の硬化性組成物は、更に(e)溶媒を含んでいてもよく、すなわちワニス(膜形成材料)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（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。

（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。

[0038] [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、上記以外の紫外線吸収剤、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。

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やポリメタクリル酸メチル粒子等の有機微粒子を配合してもよい。

[0039] <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）、アクリロニトリルースチレン共重合体（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。

[0040] 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 $0.2\mu\text{m}$ 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挙げることができる。

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、オーブ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、 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ で、30秒～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、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、オーブ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 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。

[0041] ＜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。

[0042] 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。

[0043] 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（TAC）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、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、好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である。

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）バーコーターによる塗布

装置：(株) エスエムテーク製 PM-9050MC

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

塗布速度：4 m/分

(2) オープン

装置：アドバンテック東洋(株)製 無塵乾燥器 DRC433FA

(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 : 30S

走査速度：4, 500 mm/分

走査距離：50 mm

(6) 耐光性試験

装置：Q-Lab社製 促進耐候性試験機 QUV (登録商標) / se

光源：UVB-313型ランプ

試験条件：0.89 W/cm²、50℃

試験時間：6時間

(7) 色差計

装置：コニカミノルタ(株)製 分光測色計 CM-700d

測定モード：透過モード

[0046] 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多官能アクリレート [東亜合成 (株) 製 アロニックス (登録商標) MT-3553]

A 2 : 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 KAYARAD (登録商標) RP-1040]

A 3 : 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 KAYARAD (登録商標) DN-0075]

A 4 : 10官能ウレタンアクリレート [根上工業 (株) 製 ART RESIN (登録商標) UN-904]

A 5 : カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [日本化薬 (株) 製 KAYARAD (登録商標) DPCA-20]

P F P E : 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]

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]

O 8 1 9 : ビス (2, 4, 6-トリメトキシベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド [IGM Resins社製 OMNIRAD (登録商標) 819]

O 2 9 5 9 : 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]

U V A - 1 : 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン [東京化成工業 (株) 製]

UVA-2 : 2, 2, 4, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン [BASF
ジャパン (株) 製 UVINUL (登録商標) 3050]

UVA-3 : 2-(4-((2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)
オキシ)-2-ヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチル
フェニル)-1, 3, 5-トリアジン/2-(4-((2-ヒドロキシ-3-
トリデシルオキシプロピル)オキシ)-2-ヒドロキシフェニル)-4,
6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン [BASF
ジャパン (株) 製 TINUVIN (登録商標) 400]

UVA-4 : 3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-
ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-ベンゼンプロパン酸オクチル [BASF
ジャパン (株) 製 TINUVIN (登録商標) 384-2]

UVA-5 : 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシ
ル [BASFジャパン (株) 製 UVINUL (登録商標) 3039]

MEK : メチルエチルケトン

MeOH : メタノール

TPU : ポリウレタンエラストマーフィルム [シーダム (株) 製 ハイグレ
スDUS605-CER、厚み100 μ m]

PC : ポリカーボネートフィルム [三菱ガス化学 (株) 製 ユーピロン (登
録商標) フィルム FS-2000、厚み100 μ m]

[0047] [参考例1] 表面改質剤SMの製造

スクリー管に、PFPE 1.19 g (0.5 mmol)、BEI 0.52 g (2.0 mmol)、DOTDD 0.017 g (PFPE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、目的化合物である表面改質剤SMの50質量%MEK溶液を得た。得られたSM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。

[0048] [実施例 1 ～実施例 12、比較例 1 ～比較例 10]

表 1 の記載に従って以下の各成分を混合し、硬化性組成物を調製した。表 1 中、[部] とは [質量部] を表す。この硬化性組成物を、表 1 に記載のフィルム基材 (A4 サイズ) 上にバーコーターにより塗布し、塗膜を得た。この塗膜を 65℃ 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、窒素雰囲気下、露光量 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 光を照射し露光することで、およそ $5 \mu\text{m}$ の層厚 (膜厚) を有するハードコート層 (硬化膜) を有する、ハードコートフィルムを作製した。

[0049] 得られたハードコートフィルムの、耐擦傷性及び耐光性を評価した。耐擦傷性及び耐光性の評価の手順を以下に示す。結果を表 2 に併せて示す。

[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 [ボンスター販売 (株) 製 ボンスター (登録商標) #0000 (超極細)] で $350 \text{ g} / \text{cm}^2$ の荷重を掛けて 10 往復擦り、傷の程度 (本数及び長さ) 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 : 長さ 5 mm 未満の傷 5 本未満発生

C : 長さ 5 mm 未満の傷 5 本以上発生、又は長さ 5 mm 以上の傷 1 本以上発生

[耐光性]

耐光性試験前に、ハードコートフィルムの裏面 (ハードコート層が形成されていない面) に白色のあて板 [$L^* = 86.6$ 、 $a^* = -1.0$ 、 $b^* = -0.4$] を置き、前記色差計を用いて黄色度指数 (Yellow Index、D1925) ($YI1$) を測定した。前記促進耐候性試験機を用いて耐光性試験後、前記色差計を用いた同様の方法で黄色度指数 ($YI2$) を測定した。耐光性試験前と耐光性試験後との黄色度指数の差 ($YI2 - YI1$) を

$\Delta Y I$ とし、以下の基準 A 及び C に従い評価した。

A : $\Delta Y I < 1.0$

C : $\Delta Y I \geq 1.0$

[0050] [表1]

表 1

	多官能 モノマー		表面 改質剤		紫外線 吸収剤		重合開始剤		MeOH	固形分 濃度	フィルム 基材
		[部]		[部]		[部]		[部]	[部]	[質量%]	
実施例1	A1	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
実施例2	A1	100	SM	0.2	UVA-1	5	O2959	2.5	161.4	40	TPU
実施例3	A1	100	SM	0.2	UVA-1	10	O819	2.5	168.9	40	TPU
実施例4	A1	100	SM	0.2	UVA-2	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
実施例5	A2	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
実施例6	A3	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
実施例7	A4	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
実施例8	A5	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
実施例9	A1	100	SM	0.2	UVA-1	2	O819	2.5	156.9	40	PC
実施例10	A1	100	SM	0.2	UVA-1	2	O2959	2.5	161.4	40	PC
実施例11	A1	100	SM	0.2	UVA-2	2	O819	2.5	156.9	40	PC
実施例12	A3	100	SM	0.2	UVA-1	2	O819	2.5	156.9	40	PC
比較例1	A1	100	SM	0.2	UVA-3	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
比較例2	A1	100	SM	0.2	UVA-4	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
比較例3	A1	100	SM	0.2	UVA-5	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
比較例4	A1	100	SM	0.2	UVA-3	2	O819	2.5	156.9	40	PC
比較例5	A1	100	SM	0.2	UVA-4	2	O819	2.5	156.9	40	PC
比較例6	A1	100	SM	0.2	UVA-5	2	O819	2.5	156.9	40	PC
比較例7	A1	100	SM	0.2	-	-	O819	2.5	153.9	40	TPU
比較例8	A1	100	SM	0.2	-	-	O819	2.5	153.9	40	PC
比較例9	A1	100	-	-	UVA-1	5	O819	2.5	161.3	40	TPU
比較例10	A1	100	-	-	UVA-1	2	O819	2.5	156.8	40	PC

[0051] [表2]

表 2

	耐擦傷性	耐光性
実施例1	A	A
実施例2	B	A
実施例3	B	A
実施例4	A	A
実施例5	B	A
実施例6	A	A
実施例7	A	A
実施例8	B	A
実施例9	B	A
実施例10	B	A
実施例11	B	A
実施例12	B	A
比較例1	C	A
比較例2	C	C
比較例3	B	C
比較例4	C	A
比較例5	C	C
比較例6	C	C
比較例7	A	C
比較例8	B	C
比較例9	C	A
比較例10	C	A

[0052] 表2に示すように、多官能モノマーとしてA1、A2、A3、A4又はA5、紫外線吸収剤としてベンゾフェノン骨格を有するUVA-1又はUVA-2、表面改質剤として分子鎖の両末端それぞれ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SMを、それぞれ配合した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ハードコートフ

ィルム（実施例１～実施例１２）は、耐擦傷性を損なうことがなく、またＴＰＵ及びＰＣの何れのフィルム基材においても、ＵＶＢ（紫外線Ｂ波）領域における優れた耐光性を発現できることが示された。

[0053] 一方、多官能モノマーとしてＡ１、紫外線吸収剤としてトリアジン骨格を有するＵＶＡ－３、表面改質剤としてＳＭを使用し、フィルム基材としてＴＰＵ及びＰＣをそれぞれ用いた比較例１及び比較例４の硬化性組成物から作製したハードコート層を備えるハードコートフィルムは、耐光性に優れるものの、耐擦傷性に劣ることが示された。また、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール骨格を有するＵＶＡ－４を使用し、フィルム基材としてＴＰＵ及びＰＣをそれぞれ用いた比較例２及び比較例５の硬化性組成物から作製したハードコート層を備えるハードコートフィルムは、耐擦傷性及び耐光性に劣ることが示された。同様に、紫外線吸収剤としてシアノアクリレート骨格を有するＵＶＡ－５を使用し、フィルム基材としてＴＰＵ及びＰＣをそれぞれ用いた比較例３及び比較例６の硬化性組成物から作製したハードコート層を備えるハードコートフィルムは、耐光性に劣ることが示された。次に、多官能モノマーとしてＡ１を使用し、紫外線吸収剤未添加とし、表面改質剤としてＳＭを使用し、フィルム基材としてＴＰＵ及びＰＣをそれぞれ用いた比較例７及び比較例８の硬化性組成物から作製したハードコート層を備えるハードコートフィルムは、耐擦傷性に優れるものの、紫外線吸収剤未添加のため、耐光性に劣ることが示された。更に、多官能モノマーとしてＡ１、紫外線吸収剤としてベンゾフェノン骨格を有するＵＶＡ－１を使用し、表面改質剤未添加とし、フィルム基材としてＴＰＵ及びＰＣをそれぞれ用いた比較例９及び比較例１０の硬化性組成物から作製したハードコート層を備えるハードコートフィルムは、耐光性に優れるものの、表面改質剤未添加のため、耐擦傷性に劣ることが示された。

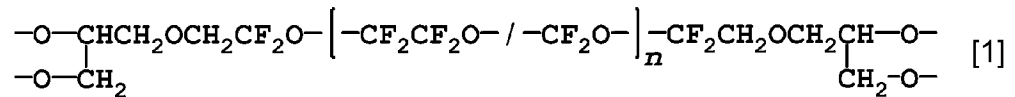
[0054] 以上、実施例の結果に示すように、多官能モノマー、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤及びパーフルオロポリエーテルを組み合わせた硬化性組成物とすることで初めて、耐擦傷性及び耐光性を満足するハードコートフ

イルムを得ることができる。

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 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) ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤 0.1質量部～30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。
- [請求項2] 前記(c)紫外線吸収剤が、ヒドロキシ基を少なくとも2つ有する、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 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、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(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3に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 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－[OCF₂]－及び繰り返し単位－[OCF₂CF₂]－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、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)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、請求項5に記載の硬化性組成物。

[化1]



(上記式 [1] 中、

n は、繰り返し単位 $\text{— [O C F}_2\text{ C F}_2\text{] —}$ の数と、繰り返し単位 $\text{—$ $\text{[O C F}_2\text{] —}$ の数との総数であって 5 ～ 3 0 の整数を表し、

前記繰り返し単位 $\text{— [O C F}_2\text{ C F}_2\text{] —}$ と、前記繰り返し単位 $\text{— [O C F}_2\text{] —}$ 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。)

[請求項7] 前記 (a) 多官能モノマーの一部又は全部が、多官能 (メタ) アクリレート化合物である、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] 前記 (a) 多官能モノマーが、オキシアルキレン変性多官能モノマーである、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] 前記 (a) 多官能モノマーが、活性エネルギー線重合性基を少なくとも 3 つ有する多官能モノマーである、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。

[請求項10] さらに (e) 溶媒を含む、請求項 1 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 請求項 1 乃至請求項 1 0 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であって、該ハードコート層が請求項 1 1 に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルム。

[請求項13] 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 1 0 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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 7/24(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 175/14(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C09D 7/48(2018.01)i

FI: C08F290/06; C09D4/00; C09D175/14; C09D7/48; B32B27/30 A; B05D7/24 301T; B05D7/24 302L; B05D7/24 302T; C08J7/04 L CER; C08F2/44 B

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)

B05D7/24; B32B327/00-27/42; C08F290/00-290/14; C08J7/04; C09D; C08F2/00-2/60

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 96/23842 A1 (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 08.08.1996 (1996-08-08) claims, page 2, line 23 to page 3, line 2, page 6, line 21 to page 9, line 6, page 10, lines 1-17, page 11, lines 18-23, page 12, lines 7-12, page 14, line 18 to page 15, line 6	1, 3-13 2
Y	JP 2017-8128 A (UNIMATEC CO., LTD.) 12.01.2017 (2017-01-12) claims, paragraphs [0009], [0023]-[0050]	1, 3-13
Y	JP 2009-256597 A (JSR CORPORATION) 05.11.2009 (2009-11-05) claims, paragraph [0006], examples	1, 3-13
Y	JP 2015-160902 A (DEXERIALS CORPORATION) 07.09.2015 (2015-09-07) claims, paragraphs [0008], [0032]-[0039]	1, 3-13



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
07 April 2020 (07.04.2020)

Date of mailing of the international search report
21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-16338 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 01.02.2016 (2016-02-01) claims	1-13
A	JP 2006-51633 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 23.02.2006 (2006-02-23) claims	1-13
P, A	WO 2020/0008937 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 09.01.2020 (2020-01-09) claims	1-13
P, A	WO 2019/045096 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 07.03.2019 (2019-03-07) claims	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003456

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 96/23842 A1	08 Aug. 1996	US 5693390 A claims, column 4, line 13 to column 6, line 3 EP 754736 A1 (Family: none)	
JP 2017-8128 A	12 Jan. 2017	(Family: none)	
JP 2009-256597 A	05 Nov. 2009	(Family: none)	
JP 2015-160902 A	07 Sep. 2015	US 2017/0050940 A1 claims, paragraphs [0013], [0079]-[0090] WO 2015/129593 A1 KR 10-2016-0127005 A (Family: none)	
JP 2016-16338 A	01 Feb. 2016	(Family: none)	
JP 2006-51633 A	23 Feb. 2006	(Family: none)	
WO 2020/008937 A1	09 Jan. 2020	(Family: none)	
WO 2019/045096 A1	07 Mar. 2019	TW 201920525 A claims	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 7/24(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 175/14(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C09D 7/48(2018.01)i FI: C08F290/06; C09D4/00; C09D175/14; C09D7/48; B32B27/30 A; B05D7/24 301T; B05D7/24 302L; B05D7/24 302T; C08J7/04 L CER; C08F2/44 B																							
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（IPC）） B05D7/24; B32B27/00-27/42; C08F290/00-290/14; C08J7/04; C09D; C08F2/00-2/60 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 96/23842 A1（三井石油化学工業株式会社）08.08.1996（1996-08-08） 請求の範囲，第2頁第23行-第3頁第2行，第6頁第21行-第9頁第6行，第10頁第1-17 行，第11頁第18-23行，第12頁第7-12行，第14頁第18行-第15頁第6行</td> <td>1, 3-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-8128 A（ユニマテック株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲，[0009]，[0023]-[0050]</td> <td>1, 3-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-256597 A（J S R株式会社）05.11.2009（2009-11-05） 特許請求の範囲，[0006]，実施例</td> <td>1, 3-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-160902 A（デクセリアルズ株式会社）07.09.2015（2015-09-07） 特許請求の範囲，[0008]，[0032]-[0039]</td> <td>1, 3-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-16338 A（旭硝子株式会社）01.02.2016（2016-02-01） 特許請求の範囲</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	WO 96/23842 A1（三井石油化学工業株式会社）08.08.1996（1996-08-08） 請求の範囲，第2頁第23行-第3頁第2行，第6頁第21行-第9頁第6行，第10頁第1-17 行，第11頁第18-23行，第12頁第7-12行，第14頁第18行-第15頁第6行	1, 3-13	A		2	Y	JP 2017-8128 A（ユニマテック株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲，[0009]，[0023]-[0050]	1, 3-13	Y	JP 2009-256597 A（J S R株式会社）05.11.2009（2009-11-05） 特許請求の範囲，[0006]，実施例	1, 3-13	Y	JP 2015-160902 A（デクセリアルズ株式会社）07.09.2015（2015-09-07） 特許請求の範囲，[0008]，[0032]-[0039]	1, 3-13	A	JP 2016-16338 A（旭硝子株式会社）01.02.2016（2016-02-01） 特許請求の範囲	1-13
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																					
Y	WO 96/23842 A1（三井石油化学工業株式会社）08.08.1996（1996-08-08） 請求の範囲，第2頁第23行-第3頁第2行，第6頁第21行-第9頁第6行，第10頁第1-17 行，第11頁第18-23行，第12頁第7-12行，第14頁第18行-第15頁第6行	1, 3-13																					
A		2																					
Y	JP 2017-8128 A（ユニマテック株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲，[0009]，[0023]-[0050]	1, 3-13																					
Y	JP 2009-256597 A（J S R株式会社）05.11.2009（2009-11-05） 特許請求の範囲，[0006]，実施例	1, 3-13																					
Y	JP 2015-160902 A（デクセリアルズ株式会社）07.09.2015（2015-09-07） 特許請求の範囲，[0008]，[0032]-[0039]	1, 3-13																					
A	JP 2016-16338 A（旭硝子株式会社）01.02.2016（2016-02-01） 特許請求の範囲	1-13																					
☒ 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。 <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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										
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																						
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																						
“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	“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																						
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																						
“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																							
国際調査を完了した日 07.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																					

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
A	JP 2006-51633 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 23.02.2006 (2006 - 02 - 23) 特許請求の範囲	1-13
P, A	W0 2020/008937 A1 (日産化学株式会社) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 請求の範囲	1-13
P, A	W0 2019/045096 A1 (日産化学株式会社) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 請求の範囲	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003456

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	96/23842	A1	08.08.1996	US 5693390 A 特許請求の範囲，第4欄第13 行-第6欄第3行 EP 754736 A1	
JP	2017-8128	A	12.01.2017	(ファミリーなし)	
JP	2009-256597	A	05.11.2009	(ファミリーなし)	
JP	2015-160902	A	07.09.2015	US 2017/0050940 A1 特許請求の範囲，[0013]， [0079]-[0090] WO 2015/129593 A1 KR 10-2016-0127005 A	
JP	2016-16338	A	01.02.2016	(ファミリーなし)	
JP	2006-51633	A	23.02.2006	(ファミリーなし)	
WO	2020/008937	A1	09.01.2020	(ファミリーなし)	
WO	2019/045096	A1	07.03.2019	TW 201920525 A 特許請求の範囲	