

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125970 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/20 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058506
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 4 日(04.04.2011)
- (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 2010-086926 2010 年 4 月 5 日(05.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀧原 毅 (TAKIHARA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 尾野本 広志 (ONOMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株

式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 岡本英子(OKAMOTO, Eiko) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

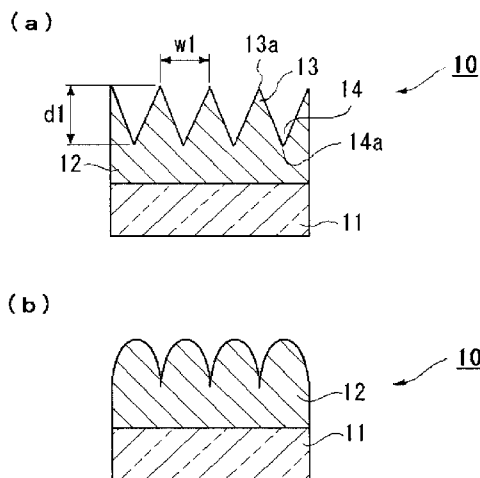
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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, RO, RS, RU, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION, NANO RIDGE/GROOVE STRUCTURE USING SAME AND PRODUCTION METHOD FOR SAID STRUCTURE, AND WATER REPELLENT ARTICLE PROVIDED WITH NANO RIDGE/GROOVE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いたナノ凹凸構造体とその製造方法、及びナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an active energy ray-curable resin composition which contains: 70-95 parts by mass of a polyfunctional monomer (A) having a surface free energy of at least 37mJ/m² when cured; and 5-30 parts by mass of a fluorine-based (meth)acrylate (B) which is compatible with the polyfunctional monomer (A) (in the composition, the total inclusion amount of all the monomers is 100 parts by mass). The polyfunctional monomer (A) has at least three radically polymerizable functional groups in a molecule, and the value obtained by dividing the molecular amount by the number of radically polymerizable functional groups is 110-200. The fluorine-based (meth)acrylate (B) has at least one radically polymerizable functional group in a molecule.

(57) 要約: 硬化したときの表面自由エネルギーが 37mJ/m² 以上の多官能モノマー(A)70~95 質量部、及び、多官能モノマー(A)と相溶するフッ素系(メタ)アクリレート(B)5~30 質量部を含み(組成物中の全モノマーの含有量の合計を 100 質量部とする)、多官能モノマー(A)は、分子内に 3 個以上のラジカル重合

性官能基を有し、その分子量をラジカル重合性官能基の数で除した値が 110~200 であり、フッ素系(メタ)アクリレート(B)は、分子内に 1 個以上のラジカル重合性官能基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が開示される。



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))

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いたナノ凹凸構造体とその製造方法、及びナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品

技術分野

[0001] 本発明は、高い耐擦傷性と良好な撥水性を兼ね備えたナノ凹凸構造体等を形成できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いたナノ凹凸構造体とその製造方法、及びナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品に関する。

背景技術

[0002] 表面にナノ凹凸構造を有するナノ凹凸構造体は、連続的な屈折率の変化によって反射防止性能を発現することが知られている。また、ナノ凹凸構造体は、ロータス効果により超撥水性能を発現することも可能である。

[0003] ナノ凹凸構造を形成する方法としては、例えば、ナノ凹凸構造の反転構造が形成されたスタンプを用いて射出成形やプレス成形する方法、スタンプと透明基材との間に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（以下「樹脂組成物」と言う）を配し、活性エネルギー線の照射により樹脂組成物を硬化させて、スタンプの凹凸形状を転写した後にスタンプを剥離する方法、樹脂組成物にスタンプの凹凸形状を転写してからスタンプを剥離し、その後に活性エネルギー線を照射して樹脂組成物を硬化させる方法等が提案されている。

[0004] これらの中でも、ナノ凹凸構造の転写性、表面組成の自由度を考慮すると、活性エネルギー線の照射により樹脂組成物を硬化させて、ナノ凹凸構造を転写する方法が好適である。この方法は、連続生産が可能なベルト状やロール状のスタンプを用いる場合に特に好適であり、生産性に優れた方法である。しかし、この方法の場合、ナノサイズの凹凸構造を転写するには、樹脂組成物の粘度を調節する必要がある。また、樹脂組成物の硬化物の強度が高過ぎると、スタンプの剥離が困難となることがある。したがって、樹脂組成物の粘度や硬化物の強度を調節する必要があるので、使用できる樹脂組成物に

は制限がある。

[0005] また、ナノ凹凸構造体は、同じ樹脂組成物を使用して作製した表面が平滑なハードコート等の成形体に比べて耐擦傷性に劣り、使用中の耐久性に問題がある。

[0006] 従来より、活性エネルギー線の照射により樹脂組成物を硬化させて、ナノ凹凸構造を転写する方法により得られるナノ凹凸構造体や、ナノ凹凸構造を形成するための樹脂組成物が提案されている。また、樹脂組成物にフッ素系化合物やシリコン系化合物等の撥水性成分を配合し、撥水性を発現させ易くする方法が知られている。特にフッ素系化合物を用いることで、表面自由エネルギーを極めて低くすることが可能である。さらにフッ素系化合物は、シリコン系では達し得ない撥油性をも発現させることが出来る。

[0007] 例えば特許文献1には、特定構造のフッ素系モノマー成分を用いることで耐擦傷性と防汚性に優れた硬化皮膜が開示されている。また、特許文献2には、フッ素含有ポリマーを含有する硬化性組成物が開示されている。また、特許文献3には、防汚性とスリップ性を付与することの出来る、ケイ素とフッ素、両方を含有するポリマーが開示されている。また、特許文献4には、ナノ凹凸構造体の表面にフッ素系化合物を塗布し、シランカップリング反応等で繋ぎとめるという後加工処理が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2009-114248号公報
特許文献2：特開2009-167354号公報
特許文献3：特開2009-249558号公報
特許文献4：特開2007-196383号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1には、フッ素系モノマーを2質量部以上添加す

ると、透明性が損なわれることが記載されている。また、フッ素系モノマーと多官能モノマーを均一に相溶させるために有機溶剤が必要である。この場合、コーティング溶液を塗布した後に、乾燥工程を経て、活性エネルギー線照射により重合・硬化させるプロセスならば製造に大きな問題はないが、鋳型に流し込んだ状態で活性エネルギー線照射により重合・硬化させ、その後離型するプロセスでは、溶剤が硬化物中に残って成形品を弱くしてしまう。

[0010] 特許文献2には、含フッ素ポリマーと多官能モノマーが相溶しにくいことが課題として記載されており、課題解決のために多官能モノマーの構造を特定のものにしている。また特許文献2及び特許文献3ともに、溶剤を適宜用いて多官能モノマーと相溶させている。この場合、乾燥工程を経ない重合・硬化プロセスでは課題が残る。また、これらのオリゴマーやポリマーは、重合性反応基を有するものであるが、架橋密度を高くするには限界があり、特にナノ凹凸構造体として用いるには満足な硬さを得ることはできない。

[0011] 更に、上記の発明は溶剤が揮発する過程でフッ素含有の防汚成分が表層へ移行することを狙ったものである。したがって、鋳型に流し込んだ状態で活性エネルギー線を照射し、重合・硬化させた後に離型する成形方法では、同程度の撥水・撥油性を出すことは不可能である。

[0012] このように、防汚性を出すためのフッ素含有硬化性組成物は数多く提案されているが、ナノ凹凸構造を形成するための樹脂組成物として、耐擦傷性を十分に満足するものではない。また、鋳型中での重合・硬化で表面に撥水・撥油性を付与することは出来ない。

[0013] 一方、特許文献4のような後加工処理によれば、ナノ凹凸構造体にある程度の耐擦傷性を付与出来るが、表層の剥離や滑落が生じたり製造コストが増加する等の課題がある。

[0014] 本発明は、以上説明した各事情に鑑みてなされたものである。すなわち本発明の目的は、高い耐擦傷性と良好な撥水性を兼ね備えたナノ凹凸構造体等を形成できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いたナノ凹凸構造体とその製造方法、及びナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品を提供す

ることにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは鋭意検討した結果、固体の表面自由エネルギーが低くなるに連れて、撥水性や撥油性を発現し易くなることに着目した。表面エネルギーの低い化合物としては、フッ素系化合物やシリコン系化合物が挙げられる。しかし、これらの化合物を多量に含む樹脂組成物の硬化物は撥水性や撥油性には優れるものの、ガラス転移温度が低く、柔らかくなることが多い。そのため、単に表面エネルギーの低い化合物を用いるだけでは、耐擦傷性等の機械特性と撥水性や防汚性等の表面特性とを両立させることは困難である。これを両立させるために、得られた硬化物に別途表面処理を施す手法もあるが、表層の剥離や滑落が生じたり、製造コストが増加したりする。
- [0016] そこで、本発明者らは更に検討した結果、表面自由エネルギーの高いモノマーを主成分とし、表面エネルギーの低いモノマーを併用することで、樹脂組成物の硬化に伴って相分離が起こり、表面エネルギーの低いモノマーが硬化物表面に偏在することを見出した。その結果、得られる硬化物は、主成分である表面エネルギーの高いモノマーにより耐擦傷性等の機械特性を発現しつつ、硬化物表面に偏在する表面エネルギーの低いモノマーにより撥水性等の表面特性を発現する。そして本発明者らは、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。
- [0017] すなわち本発明は、硬化したときの表面自由エネルギーが 37 mJ/m^2 以上である多官能モノマー（A）70～95質量部、及び、多官能モノマー（A）と相溶するフッ素系（メタ）アクリレート（B）5～30質量部を含み（組成物中の全モノマーの含有量の合計を100質量部とする）、
- 多官能モノマー（A）は、分子内に3個以上のラジカル重合性官能基を有し、かつその分子量をラジカル重合性官能基の数で除した値（分子量／ラジカル重合性官能基の数）が110～200であり、
- フッ素系（メタ）アクリレート（B）は、分子内に1個以上のラジカル重合性官能基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物である。

[0018] また本発明は、上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を重合及び硬化させた撥水性物品であり、さらに、上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を重合及び硬化してなるナノ凹凸構造を表面に有するナノ凹凸構造体であり、さらに、そのナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品である。

[0019] また本発明は、ナノ凹凸構造の反転構造を有するスタンプと基材との間に、上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を配し、活性エネルギー線照射によって前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させ、その硬化物から前記スタンプを剥離することにより、前記基材上に硬化物からなるナノ凹凸構造を形成することを特徴とするナノ凹凸構造体の製造方法である。

発明の効果

[0020] 本発明の樹脂組成物を活性エネルギー線照射により硬化させると、その硬化物は、主成分である多官能モノマーにより耐擦傷性等の機械特性を発現しつつ、硬化物表面に偏在するフッ素系（メタ）アクリレートにより撥水性等の表面特性を発現する。したがって、本発明の樹脂組成物は、高い耐擦傷性と良好な撥水性を兼ね備えたナノ凹凸構造体等を形成できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として非常に有用である。

[0021] 本発明のナノ凹凸構造体は、ナノ凹凸構造体としての優れた光学性能を維持しながら上述の優れた特性を有するものである。また、本発明のナノ凹凸構造体の製造方法は、上述の優れた特性を有する凹凸構造体を簡易かつ良好に製造できる方法である。さらに、本発明のナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品は、耐擦傷性等の高い機械特性を有しつつ特に優れた撥水性を示すものである。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]（a）及び（b）は、本発明により得られるナノ凹凸構造体の実施形態を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] [活性エネルギー線硬化性樹脂組成物]

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」

と言う場合がある）は、活性エネルギー線を照射することで重合反応が進行し、硬化する樹脂組成物である。また、重合反応性モノマー成分として、上述の通り、多官能モノマー（A）及びフッ素系（メタ）アクリレート（B）を含む。なお、本発明において「（メタ）アクリレート」は「アクリレート及び／又はメタクリレート」を意味する。以下、上記の各成分及びその他の任意成分について説明する。

[0024] <重合反応性モノマー成分>

本発明の重合反応性モノマー成分である多官能モノマー（A）は、硬化したときの表面自由エネルギーが 37 mJ/m^2 以上となるモノマーであり、フッ素系（メタ）アクリレート（B）は、その多官能モノマー（A）と相溶するモノマーである。

[0025] フッ素系（メタ）アクリレート（B）が硬化したときの表面自由エネルギーは、多官能モノマー（A）が硬化したときの表面自由エネルギーよりも低くなる。そして、本発明においては、この両モノマーを併用することにより、表面エネルギーの低いフッ素系（メタ）アクリレート（B）を、樹脂組成物の硬化に伴う相分離によって硬化物の表面に偏在させることが出来る。硬化に伴う相分離は、表面自由エネルギーが高い多官能モノマー（A）により誘起される。特に、多官能モノマー（A）の表面自由エネルギーが高くなるほど誘起され易くなる。ただし、両者の表面自由エネルギー差が広がり過ぎると、両者が相溶し難くなり、樹脂組成物が白濁し、硬化が不均一になる場合がある。したがって、両者に適度な相溶性を持たせることも重要である。

[0026] （多官能モノマー（A））

多官能モノマー（A）は、樹脂組成物の主成分であり、硬化物の機械特性（特に耐擦傷性）を良好に維持すると共に、硬化に伴う相分離を誘起させる役割を果たす。

[0027] 多官能モノマー（A）が硬化したときの表面自由エネルギーは、 37 mJ/m^2 以上であり、好ましくは $37\sim65\text{ mJ/m}^2$ 、より好ましくは $40\sim60\text{ mJ/m}^2$ 、特に好ましくは $43\sim50\text{ mJ/m}^2$ である。 37 mJ/m^2

以上とすることにより、硬化に伴う相分離を効果的に誘起することができる。また、 65 mJ/m^2 以下であれば樹脂組成物の分離や白濁を抑制する点で効果的である。

[0028] この表面自由エネルギーは、多官能モノマー（A）を表面が平滑なフィルム状又は板状に硬化させ、この硬化物の表面に水滴を落としたときの接触角から算出した値である。接触角は固体と液体それぞれの表面自由エネルギーによって決まり、それらの関係はヤングの式で表される。本発明においては、水の表面自由エネルギーを 72.8 mJ/m^2 とし、接触角の測定値とヤングの式から多官能モノマー（A）の硬化物における表面自由エネルギーを算出した。

[0029] 多官能モノマー（A）は、分子内に3個以上のラジカル重合性官能基を有する。これにより、得られる樹脂組成物の硬化物の架橋点間分子量が小さくなり、硬化物の弾性率や硬度が高くなり、耐擦傷性に優れたものが得られる。このラジカル重合性官能基とは、代表的には（メタ）アクリロイル基である。

[0030] 多官能モノマー（A）は、その分子量をラジカル重合性官能基の数で除した値（分子量／ラジカル重合性官能基の数）が $110 \sim 200$ であり、好ましくは $120 \sim 180$ 、より好ましくは $130 \sim 150$ である。この多官能モノマー（A）の分子量をラジカル重合性官能基の数で除した値（分子量／ラジカル重合性官能基の数）を 110 以上とすることにより、硬化物の架橋点間分子量が小さくなり過ぎて硬くかつ脆くなることを防止することができる。また、 200 以下とすることにより硬化物の弾性率、硬度、耐擦傷性を向上させることができる。

[0031] 例えば、代表的な3官能モノマーであるトリメチロールプロパントリアクリレートの場合、その分子量は 296 であり、ラジカル重合性官能基の数は 3 である。したがって、分子量／ラジカル重合性官能基の数 $= 98.7$ となる。また例えば、分子量が 800 を超える4官能モノマーや分子量が 1200 を超える6官能モノマーは、分子量／ラジカル重合性官能基の数 > 200 と

なる。これらは、本発明で用いる多官能モノマー（A）とは異なるものである。

[0032] 多官能モノマー（A）としては、例えば、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、ポリエーテル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] 多官能モノマー（A）の具体例は、次の通りである。

[0034] 3官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物；イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物；グリセリントリアクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物が挙げられる。

[0035] 4官能モノマーとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物；ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物が挙げられる。

[0036] 5官能以上の多官能モノマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、プロポキシ変性物、エトキシ・プロポキシ変性物又はブトキシ変性物が挙げられる。

[0037] また、多官能モノマー（A）として、ポリオールやイソシアネート化合物と、水酸基を有する（メタ）アクリレート等を反応させたウレタン（メタ）アクリレートを用いてもよい。このようなウレタン（メタ）アクリレートの

市販品としては、例えば、新中村化学工業社製の「NKオリゴ（商標）U-6HA」、ダイセル・サイテック社製の「EBECRYL（登録商標）」シリーズの220、1290、5129、8210、「KRM（登録商標）」シリーズの8200、共栄社化学社製の「UA-306H」が挙げられる。

[0038] 以上の多官能モノマー（A）の具体例の中では、特に重合反応性の観点から、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートのエトキシ変性物が好ましい。また、市販品としては、新中村化学工業社製の「NKEステル（商標）」シリーズのATM-4E、A-TMPT-3EO、ダイセル・サイテック社製の「EBECRYL（登録商標）40」、第一工業製薬社製の「ニューフロンティア（登録商標）TMP-2」、共栄社化学社の「ライトアクリレート（商標）TMP-6EO-A」が好ましい。

[0039] 多官能モノマー（A）の含有量は、組成物中の全モノマーの含有量の合計を100質量部としたときに、70～95質量部であり、好ましくは75～95質量部、より好ましくは80～90質量部である。70質量部以上とすることにより、硬化物の弾性率、硬度、耐擦傷性を向上させることができる。また95質量部以下とすることにより、硬化物の弾性率が高くなり過ぎて硬くかつ脆くなることを避け、スタンパから剥離する際のひび割れの発生を防止でき、また、良好な耐擦傷性が得られる。

[0040] （フッ素系（メタ）アクリレート（B））

フッ素系（メタ）アクリレート（B）は、分子内に1個以上のラジカル重合性官能基とフッ素原子を有する化合物であり、樹脂組成物の硬化物に撥水性を付与する役割を果たす。

[0041] フッ素系（メタ）アクリレート（B）は、多官能モノマー（A）と相溶する化合物である。多官能モノマー（A）とフッ素系（メタ）アクリレートが

相溶しないと、樹脂組成物が白濁したり、樹脂組成物は透明でも硬化物に濁りや曇が発生してしまうからである。一般に、分子内のフッ素原子の含有量を少なくすれば多官能モノマー（A）と相溶し易くなる。しかし、撥水性の観点からはフッ素原子の含有量が多い方が好ましい。

[0042] この透明性と相溶性を両立するという観点から、フッ素系（メタ）アクリレート（B）としては、炭素数4以上のポリフルオロアルキル鎖やパーフルオロポリエーテル鎖等のフッ素原子含有部位と、重合性官能基である（メタ）アクリロイル基の間に、多官能モノマー（A）と相溶させる為のセグメントが導入された化合物が好ましい。このようなセグメントの具体例としては、ポリエチレングリコール等のポリアルキレンオキサイド構造、ウレタン結合等の極性の高い構造が挙げられる。また、アルキル鎖も用いることができる。このような化合物を使用することにより、透明性と相溶性がどちらも良好な樹脂組成物が得られる。また、分子内のフッ素原子含有部位が分岐構造を有する場合も多官能モノマー（A）と相溶し易くなる。

[0043] ここで、フッ素系（メタ）アクリレート（B）に含まれるフッ素原子の合計質量を、フッ素系（メタ）アクリレート（B）の分子量で除した値をフッ素含有量bとする。例えば2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタアクリレート（分子量=300、フッ素原子数=8）の場合、フッ素含有量 $b = 19 \times 8 / 300 \times 100 = 50.7\%$ となる。

[0044] フッ素含有量bは、撥水性の観点から、40%以上が好ましく、44%以上がより好ましく、47%以上が特に好ましい。また相溶性の観点から、60%以下が好ましく、55%以下が好ましい。

[0045] ただし、多官能モノマー（A）とフッ素系（メタ）アクリレート（B）の相溶性は、双方のモノマーの種類にも影響される。したがって、本発明において相溶するか否かの判断は、実際に使用する組合せにおいて個別に確認する必要が有る。その確認は、混合物及び硬化物の曇価によって行う。曇価とは、光を照射した時の全光線透過率に対する拡散透過光の割合であり、一般的な濁度計（例えば日本電色工業製NDHシリーズ等）で測定できる。本発

明においては、多官能モノマー（Ａ）９０部と、フッ素系（メタ）アクリレート（Ｂ）１０部の混合液の量価が５以下の場合には相溶する、それを超える場合は相溶しないと判断する。

- [0046] フッ素系（メタ）アクリレート（Ｂ）は、分子内に１個以上のラジカル重合性官能基を有する。分子内にラジカル重合性官能基が存在すれば、その分子が硬化物の中に取り込まれ、ブリードアウトが抑制される。このラジカル重合性官能基とは、代表的には（メタ）アクリロイル基である。
- [0047] フッ素系（メタ）アクリレート（Ｂ）の具体例を以下に示す。
- [0048] フッ素原子含有部位と（メタ）アクリロイル基の間にウレタン結合（セグメント）を有する化合物としては、例えば、２－イソシアナトエチルアクリレート等のイソシアネート基含有（メタ）アクリレートを、パーフルオロイソブトキシジエチレングリコールやパーフルオロエトキシトリエチレングリコール等のフッ素含有アルコールと反応させて得られる化合物が挙げられる。フッ素含有アルコールにイソシアネート基含有アクリレートを反応させて得られる化合物は、原料調達さえ出来れば容易に製造できるという観点から好ましい。また、分子内にウレタン結合を有すると、最終的に得られる硬化物に適度な靱性を付与できるので好ましい。
- [0049] フッ素原子含有部位と（メタ）アクリロイル基の間にポリアルキレンオキシド構造（セグメント）を有する化合物としては、例えば、パーフルオロヘキサノールにエチレンオキサイドを付加させ、末端の水酸基とアクリル酸クロライドを反応させて得られる化合物が挙げられる。
- [0050] 上記各化合物の合成に使用する原料アルコールは、市販品として入手できる。例えば、エクスフロアー・リサーチ社製「C5GOL」、「C8GOL」等、第一工業製薬製フッ素系非イオン性界面活性剤「N-1287」、三菱マテリアル電子化成社製反応性有機フッ素化合物「MF-100」等を使用できる。また、イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、昭和電工社製「カレンズ（登録商標）AOI」等を使用できる。
- [0051] フッ素系（メタ）アクリレート（Ｂ）は、１種を単独で用いてもよく、２

種以上を併用してもよい。

[0052] フッ素系（メタ）アクリレート（B）の含有量は、組成物中の全モノマーの含有量の合計を100質量部としたときに、5～30質量部であり、好ましくは5～25質量部、より好ましくは5～20質量部、特に好ましくは5～15質量部、最も好ましくは5～13質量部である。5質量部以上とすることにより、硬化物の表面自由エネルギーを低くして撥水性を発現し易くすることができる。また、30質量部以下とすることにより硬化物の弾性率や耐擦傷性を向上させることができる。

[0053] （フッ素系（メタ）アクリレート（C））

本発明の樹脂組成物は、重合反応性モノマー成分として、上述した多官能モノマー（A）及びフッ素系（メタ）アクリレート（B）に加え、さらに多官能モノマー（A）と相溶しないフッ素系（メタ）アクリレート（C）を含んでいてもよい。このフッ素系（メタ）アクリレート（C）を含むことにより、より効果的に撥水性を付与できる。このフッ素系（メタ）アクリレート（C）を使用する場合は、多官能モノマー（A）、フッ素系（メタ）アクリレート（B）及びフッ素系（メタ）アクリレート（C）が、互いに分離しない比率で混合されてなる樹脂組成物であることが好ましい。

[0054] なお、フッ素系（メタ）アクリレート（B）を用いずに、多官能モノマー（A）とフッ素系（メタ）アクリレート（C）だけを用いると、両者が相溶しないので樹脂組成物が白濁又は完全に分離してしまう。すなわち、フッ素系（メタ）アクリレート（B）の存在下でフッ素系（メタ）アクリレート（C）を用いることで、はじめて清澄な樹脂組成物を得ることができる。

[0055] フッ素系（メタ）アクリレート（C）は、分子内に1個以上のラジカル重合性官能基とフッ素原子を有する化合物である。分子内にラジカル重合性官能基が存在すれば、その分子が硬化物の中に取り込まれ、ブリードアウトが抑制される。このラジカル重合性官能基とは、代表的には（メタ）アクリロイル基である。

[0056] フッ素系（メタ）アクリレート（C）のフッ素含有量cは、50%以上が

好ましい。このフッ素含有量 c は、先に説明したフッ素系（メタ）アクリレート（B）のフッ素含有量 b と同じ方法で算出する値である。

[0057] フッ素系（メタ）アクリレート（C）の具体例を以下に示す。

[0058] フッ素含有量 c が 50% 以上となるフッ素系（メタ）アクリレートとしては、例えば、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-パーフルオロノニル（メタ）アクリレートが挙げられる。また、フッ素含有部位とアクリロイル基の間にウレタン結合を有するフッ素系（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-イソシアナトエチルアクリレートを、パーフルオロノルマルブトキシトリエチレングリコールやパーフルオロエチルヘキシルトリエチレングリコール等のフッ素化アルコールと反応させることで得られる化合物が挙げられる。また、フッ素含有部位とアクリロイル基の間に多官能モノマー（A）と相溶させる為のセグメントが導入されていない化合物も挙げられる。例えば、パーフルオロポリエーテルの末端水酸基に直接アクリル酸クロライド等を反応させた化合物がこれに該当する。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0059] 上記化合物の合成に使用する原料アルコールは、市販品として入手できる。例えば、エクスフロアー・リサーチ社製「C10GOL」等を使用できる。

[0060] 本発明の樹脂組成物の物性を大きく左右するのは、主成分となる多官能モノマー（A）である。しかし、この多官能モノマー（A）は粘度が高い傾向にあるため、樹脂組成物のハンドリング性が低下する場合がある。そのような場合には、ハンドリング性を改良する為に、低粘度の単官能モノマーや 2 官能モノマーで希釈すればよい。ただし、2 官能モノマーは 1 つの重合性官能基が反応すると、残りの重合性官能基の反応性が低下しやすい。したがって、樹脂組成物全体での重合反応性を向上させるには、単官能モノマーが適している。

[0061] また、樹脂組成物は基材上で硬化させ、基材と一体化させて用いることが一般的である。ここで低分子量の単官能モノマーや 2 官能モノマーを併用す

れば、基材と樹脂組成物の硬化物との密着性がより良好となる傾向にある。
単官能モノマーや2官能モノマーの種類は、基材の材質によって適宜最適な
ものを選択すればよい。

[0062] フッ素系（メタ）アクリレート（C）の含有量は、透明・清澄な樹脂組成
物を得る点から、フッ素系（メタ）アクリレート（B）の含有量との balan
スを考慮して決定することが好ましい。例えば、フッ素系（メタ）アクリレ
ート（B）の含有量が多い場合は、フッ素系（メタ）アクリレート（C）の
含有量も比較的多くできる。さらに、フッ素系（メタ）アクリレート（C）
のフッ素含有率 c が高い場合は、フッ素系（メタ）アクリレート（C）の含
有量は、その分、フッ素系（メタ）アクリレート（B）の含有量よりも少な
くすることが好ましい。両者の含有量のバランスに関しては、両者のフッ素
含有量 b 、 c が下記式を満たすことが好ましい。

[0063] $[b \times (B) \text{ の含有量} + c \times (C) \text{ の含有量}] / [(B) \text{ の含有量} + (C) \text{ の含有量}] \leq 51.5\%$

さらに、フッ素系（メタ）アクリレート（C）の含有量は、組成物中の全
モノマーの含有量の合計を100質量部としたときに、好ましくは20質量
部以下、より好ましくは15質量部以下、特に好ましくは2～12.5質量部
、最も好ましくは5～12.5質量部である。20質量部以下とすることによ
り、樹脂組成物の相溶性と透明性を向上させることができる。また、フッ素
系（メタ）アクリレート（B）とフッ素系（メタ）アクリレート（C）を合
わせて10質量部以上含むことが好ましい。

[0064] （モノマー（D））

本発明の樹脂組成物は、重合反応性モノマー成分として、上述した各モノ
マー（A）～（C）以外の分子内に1個以上のラジカル重合性官能基を有す
るモノマー（D）を含んでいてもよい。このモノマー（D）を適宜含むこと
により、樹脂組成物全体としての重合反応性を良好に維持しつつ、ハンドリ
ング性や基材との密着性を更に向上できる。

[0065] モノマー（D）としては、硬化したときの表面自由エネルギーが45 mJ

／ m^2 以上であるモノマーが好ましい。また、その表面自由エネルギーが45 mJ/m^2 未満のモノマーを用いる場合には、多官能モノマー（A）とフッ素系（メタ）アクリレート（B）の中間の値の表面自由エネルギーのモノマー（D）が樹脂組成物の硬化に伴う相分離を阻害しないように、そのモノマー（D）の含有量は少ない方が好ましい。

[0066] モノマー（D）の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等の脂環構造を有する（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロイルモルホリン、*N,N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体；2-ビニルピリジン；4-ビニルピリジン；*N*-ビニルピロリドン；*N*-ビニルホルムアミド；酢酸ビニルが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、重合反応性の観点から、嵩高くないモノマーが好ましい。具体的には、（メタ）アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、*N,N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルホルムアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが好ましい。また、基材としてアクリル系フィルムを用いる場合には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0067] モノマー（D）の含有量は、組成物中の全モノマーの含有量の合計を10

0質量部としたときに、望ましくは20質量部以下、好ましくは0～15質量部、より好ましくは0～10質量部、特に好ましくは1～10質量部、最も好ましくは3～10質量部である。20質量部以下とすることにより、良好な樹脂組成物の硬化性が得られ、また、残存モノマーが可塑剤として作用して硬化物の弾性率や耐擦傷性に悪影響を与えることを防止することができる。

[0068] <活性エネルギー線重合開始剤(E)>

本発明の樹脂組成物は、活性エネルギー線重合開始剤(E)を含むことが好ましい。この活性エネルギー線重合開始剤(E)は、活性エネルギー線を照射することで開裂して、重合反応性モノマー成分の重合反応を開始させるラジカルを発生する化合物であれば良く、特に限定されない。ここで「活性エネルギー線」とは、例えば、電子線、紫外線、可視光線、プラズマ、赤外線などの熱線等を意味する。特に、装置コストや生産性の観点から、紫外線を用いることが好ましい。

[0069] 活性エネルギー線重合開始剤(E)は、特に制限されない。その具体例としては、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン；2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)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)-ブタノン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイ

ル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシサイド等のアシルホスフィンオキシサイド類; メチルベンゾイルホルメート、1, 7 - ビスアクリジニルヘプタン、9 - フェニルアクリジンが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に、吸収波長の異なる2種以上を併用することが好ましい。

[0070] また必要に応じて、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物、アゾ系開始剤等の熱重合開始剤を併用してもよい。

[0071] 活性エネルギー線重合開始剤 (E) の含有量は、組成物中の全モノマーの含有量の合計を100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部、特に好ましくは0.2~3質量部である。0.01質量部以上とすることにより、良好な樹脂組成物の硬化性、硬化物の機械特性 (特に耐擦傷性) が得られる。10質量部以下とすることにより、硬化物内の開始剤の残存に起因する硬化物の弾性率及び耐擦傷性の低下や着色を防止することができる。

[0072] <紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤 (F)>

本発明の樹脂組成物は、紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤 (F) を含んでもよい。1紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、ベンゾエート系の紫外線吸収剤が挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の「チヌビン (登録商標)」シリーズの400や479、共同薬品社製の「Viosorb (登録商標)」シリーズの110が挙げられる。酸化防止剤としては、例えばフェノール系の酸化防止剤、リン系の酸化防止剤、イオウ系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系の酸化防止剤が挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製の「IRGANOX (登録商標)」シリーズが挙げられる。これら紫外線吸収剤及び酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] 紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤（F）の含有量は、組成物中の全モノマーの含有量の合計を100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部、特に好ましくは0.01～0.5質量部である。0.01質量部以上とすることにより、黄帯色の抑制やヘイズの上昇抑制などの良好な耐候性のを得られる。また5質量部以下とすることにより、良好な樹脂組成物の硬化性や耐擦傷性が得られ、また、耐候性試験においてそれら低分子化合物が揮発して硬化物の基材との密着性が低下することを抑制することができる。

[0074] <その他の添加剤>

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、離型剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、光安定剤、難燃剤、難燃助剤、重合禁止剤、充填剤、シランカップリング剤、着色剤、強化剤、無機フィラー、耐衝撃性改質剤等の公知の添加剤を含有してもよい。

[0075] また、本発明の樹脂組成物は溶剤を含んでいてもよいが、含まない方が好ましい。溶剤を含まない場合は、例えば、樹脂組成物を鋳型に流し込んだ状態で活性エネルギー線照射により重合・硬化させ、その後離型するプロセスにおいて、溶剤が硬化物中に残る心配がない。また、製造工程を考慮した場合、溶剤を用いると溶剤除去のための設備投資が必要であり、コストアップにつながるため好ましくない。

[0076] <樹脂組成物の物性>

ナノ凹凸構造を形成させるスタンプへ流し込むことを考慮すると、樹脂組成物の25℃における回転式B型粘度計で測定される粘度は、好ましくは10000mPa・s以下、より好ましくは5000mPa・s以下、特に好ましくは2000mPa・s以下である。但し、樹脂組成物の粘度が10000mPa・s以上であっても、スタンプへ流し込む際にあらかじめ加温して粘度を下げるのが可能であれば、作業性を損なうことなく樹脂組成物を使用できる。また、樹脂組成物の70℃における回転式B型粘度計で測定される粘度が、好ましくは5000mPa・s以下、より好ましくは2000

mPa・s以下である。

[0077] 一方、ナノ凹凸構造を形成させるベルト状やロール状のスタンプを用いた連続生産を考慮すると、樹脂組成物の25℃における回転式B型粘度計で測定される粘度は、好ましくは100mPa・s以上、より好ましくは150mPa・s以上、特に好ましくは200mPa・s以上である。100mPa・s以上とすることで、スタンプを押し当てる工程でスタンプの幅を超えて脇へ漏れ難くしたり、その硬化物の厚みを任意に調整し易くすることができる。

[0078] 樹脂組成物の粘度は、モノマーの種類や含有量を調節することで調整できる。具体的には、水素結合等の分子間相互作用を有する官能基や化学構造を含むモノマーを多量に用いると、樹脂組成物の粘度は高くなる。また、分子間相互作用のない低分子量のモノマーを多量に用いると、樹脂組成物の粘度は低くなる。

[0079] 以上説明した本発明の樹脂組成物は、硬化したときの表面自由エネルギーが高い多官能モノマー（A）と、表面自由エネルギーが低いフッ素系（メタ）アクリレート（B）を含有するので、樹脂組成物が硬化する際に相分離が起こり、フッ素系（メタ）アクリレート（B）が硬化物表面に偏在する。その結果、得られる硬化物は、多官能モノマー（A）により耐擦傷性を発現しつつ、硬化物表面に偏在するフッ素系（メタ）アクリレート（B）により撥水性を発現できる。したがって、高い耐擦傷性と良好な撥水性を兼ね備えた硬化物を形成できる。

[0080] [ナノ凹凸構造体]

本発明の樹脂組成物は、重合及び硬化させて成形品として使用でき、そのような成形品は特にナノ凹凸構造を表面に有するナノ凹凸構造体として極めて有用である。具体的には例えば、ナノ凹凸構造の反転構造が形成されたスタンプを用いた転写法によりナノ凹凸構造を転写する際に用いる樹脂組成物として好適である。

[0081] 図1（a）及び（b）は、本発明により得られるナノ凹凸構造体10の実

施形態を示す模式的断面図である。図 1 においては、基材 1 1 上に本発明の樹脂組成物の硬化物からなる層（表層） 1 2 が積層された状態を例示している。樹脂組成物の硬化物からなる層 1 2 の表面は、表面反射防止等の機能を発現するナノ凹凸構造を有する。具体的には、層 1 2 の表面に凸部 1 3 及び凹部 1 4 が等間隔で形成されている。特に、図 1（a）の凸部 1 3 の形状は円錐状又は角錐状であり、図 1（b）の凸部 1 3 の形状は釣鐘状である。ただし、ナノ凹凸構造の凸部 1 3 の形状はこれらに限定されず、層 1 2 膜面で切断した時の断面積の占有率が連続的に増大するような構造であればよい。また、より微細な凸部が合一してナノ凹凸構造を形成していてもよい。すなわち、図 1（a）及び（b）以外の形状であっても、空気から材料表面まで連続的に屈折率を増大し、低反射率と低波長依存性を両立させた反射防止性能を示すような形状であればよい。

[0082] 良好な反射防止性能を発現する為には、ナノ凹凸構造の隣り合う凸部 1 3 又は凹部 1 4 の間隔 [図 1（a）では、隣り合う凸部の中心点（頂部） 1 3 a の間隔 w_1] は、可視光の波長以下のサイズである必要がある。ここで「可視光」とは、波長が 380～780 nm の光を指す。この間隔 w_1 が 380 nm 以下であれば、可視光の散乱を抑制できる。この場合、本発明のナノ凹凸構造体を反射防止膜などの光学用途に好適に使用できる。また、最低反射率や特定波長の反射率の上昇を抑制する観点から、凸部の高さ又は凹部の深さ [図 1（a）では、凹部の中心点（底点） 1 4 a から凸部の中心点（頂部） 1 3 a までの垂直距離 d_1] は 60 nm 以上が好ましく、90 nm 以上がより好ましい。

[0083] 以上のようなナノ凹凸構造は、図 1 に示す実施形態に限定されるものではなく、本発明の樹脂組成物の硬化物の片面又は全面、もしくは、全体又は一部に形成することができる。また、撥水性能を効果的に発現させるには、凸部の突起の先端が細いことが好ましく、ナノ凹凸構造体と水滴の接触面における硬化物の占有する面積ができるだけ少ないことが好ましい。

[0084] <製造方法>

ナノ凹凸構造体の製造方法としては、例えば、（１）ナノ凹凸構造の反転構造が形成されたスタンパと基材との間に樹脂組成物を配し、活性エネルギー線の照射により樹脂組成物を硬化して、スタンパの凹凸形状を転写し、その後スタンパを剥離する方法、（２）樹脂組成物にスタンパの凹凸形状を転写してからスタンパを剥離し、その後活性エネルギー線を照射して樹脂組成物を硬化する方法等が挙げられる。これらの中でも、ナノ凹凸構造の転写性、表面組成の自由度の点から、（１）の方法が特に好ましい。この方法は、連続生産が可能なベルト状やロール状のスタンパを用いる場合に特に好適であり、生産性に優れた方法である。

[0085] （基材）

基材としては、透明基材、すなわち光を透過する成形体が好ましい。透明基材を構成する材料としては、例えば、メチルメタクリレート（共）重合体、ポリカーボネート、スチレン（共）重合体、メチルメタクリレートスチレン共重合体等の合成高分子、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート等の半合成高分子、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ポリウレタン、それら高分子の複合物（ポリメチルメタクリレートとポリ乳酸の複合物、ポリメチルメタクリレートとポリ塩化ビニルの複合物等）、ガラスが挙げられる。

[0086] 基材の形状や製造方法は、特に限定されない。例えば、射出成形体、押し出し成形体、キャスト成形体を使用できる。また形状は、シート状でもフィルム状でもよい。さらに、密着性、帯電防止性、耐擦傷性、耐候性等の特性の改良を目的として、透明基材の表面に、コーティングやコロナ処理が施されていてもよい。

[0087] （スタンパ）

スタンパにナノ凹凸構造を形成する方法は、特に限定されない。その具体

例としては、電子ビームリソグラフィ法、レーザー光干渉法が挙げられる。例えば、適当な支持基板上に適当なフォトレジスト膜を塗布し、紫外線レーザー、電子線、X線等の光で露光し、現像することによってナノ凹凸構造を有する型が得られる。この型をそのままスタンプとして使用することもできるが、フォトレジスト層を介して支持基板をドライエッチングにより選択的にエッチングして、レジスト層を除去することで支持基板そのものに直接ナノ凹凸構造を形成することも可能である。

[0088] また、陽極酸化ポーラスアルミナを、スタンプとして利用することも可能である。例えば、アルミニウムをシュウ酸、硫酸、リン酸等を電解液として所定の電圧にて陽極酸化することにより形成される20～200nmの細孔構造をスタンプとして利用してもよい。この方法によれば、高純度アルミニウムを定電圧で長時間陽極酸化した後、一旦酸化皮膜を除去し、再び陽極酸化することで非常に高規則性の細孔が自己組織化的に形成できる。さらに、二回目に陽極酸化する工程で、陽極酸化処理と孔径拡大処理を組み合わせることで、断面が矩形でなく三角形や釣鐘型であるナノ凹凸構造も形成可能となる。また、陽極酸化処理と孔径拡大処理の時間や条件を適宜調節することで、細孔最奥部の角度を鋭くすることも可能である。

[0089] さらに、ナノ凹凸構造を有する原型から電鍍法等で複製型を作製し、これをスタンプとして使用してもよい。

[0090] スタンプそのものの形状は特に限定されず、例えば、平板状、ベルト状、ロール状のいずれでもよい。特に、ベルト状やロール状にすれば、連続的にナノ凹凸構造を転写でき、生産性をより高めることができる。

[0091] (重合・硬化条件)

活性エネルギー線照射による重合・硬化方法としては、紫外線照射による重合・硬化が好ましい。紫外線を照射するランプとしては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、フュージョンランプが挙げられる。

[0092] 紫外線の照射量は、重合開始剤の吸収波長や含有量に応じて決定すればよい。通常、その積算光量は、400～4000mJ/cm²が好ましく、40

0～2000mJ/cm²がより好ましい。400～4000mJ/cm²以上とすることにより、樹脂組成物を十分硬化させて硬化不足に因る耐擦傷性低下を防止することができる。また4000mJ/cm²以下とすることにより、硬化物の着色や基材の劣化を防止することができる。照射強度も特に制限されないが、基材の劣化等を招かない程度の出力に抑えることが好ましい。

[0093] このようにして重合・硬化して得られるナノ凹凸構造体は、その表面にスタンパのナノ凹凸構造が鍵と鍵穴の関係で転写される。

[0094] 本発明の樹脂組成物の硬化物からなるナノ凹凸構造体は、高い耐擦傷性と良好な撥水性を兼ね備えると共に、連続的な屈折率の変化によって優れた反射防止性能を発現できる。したがって、本発明のナノ凹凸構造体は、反射防止膜（反射防止フィルムを含む）、立体形状の反射防止体としても好適である。また、本発明の樹脂組成物は、種々の基材上に硬化被膜を形成する為のコーティング材としても有用である。

[0095] さらに、本発明の樹脂組成物はインプリント用原料として利用できる。このインプリント用原料は、上述してきたようなスタンパへ樹脂組成物を流し込み、UV硬化させるUVインプリントに限定されず、スタンパへ流し込んだ後に熱によって硬化させる熱インプリントなどの方法に使用されてもよい。加熱などによって半硬化させた状態の樹脂組成物にスタンパを押し当て、形状転写した後にスタンパから剥がし、熱やUVによって完全に硬化させる、という方法を用いることもできる。

[0096] [撥水性物品]

本発明の撥水性物品は、本発明の樹脂組成物を重合及び硬化してなるナノ凹凸構造を表面に有するナノ凹凸構造体を備えた物品であってもよいし、本発明の樹脂組成物を重合及び硬化させてなる物品であってもよい。特に、ナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品は、高い耐擦傷性と良好な撥水性を有すると共に、優れた反射防止性能を発現する。例えば、窓材、屋根瓦、屋外照明、カーブミラー、車両用窓、車両用ミラーの表面に、ナノ凹凸構造体を貼り

付けて使用することができる。

[0097] また、本発明のナノ凹凸構造体を反射防止膜として使用する場合は、反射防止性能だけでなく、高い耐擦傷性と良好な撥水性能を有する反射防止膜となる。例えば、液晶表示装置、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、陰極管表示装置のような画像表示装置、レンズ、ショーウィンドー、眼鏡レンズ等の対象物の表面に、ナノ凹凸構造体を貼り付けて使用することができる。

[0098] 上記各対象物品のナノ凹凸構造体を貼り付ける部分が立体形状である場合は、あらかじめそれに応じた形状の基材を使用し、その基材の上に本発明の樹脂組成物の硬化物からなる層を形成してナノ凹凸構造体を得、これに対象物品の所定部分に貼り付ければよい。また、対象物品が画像表示装置である場合は、その表面に限らず、その前面板に対して貼り付けてもよいし、前面板そのものをナノ凹凸構造体から構成することもできる。

[0099] また本発明のナノ凹凸構造体は、上述した用途以外にも、例えば、光導波路、レリーフホログラム、レンズ、偏光分離素子などの光学用途や、細胞培養シートの用途にも適用できる。

実施例

[0100] 以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。以下の記載において、特に断りがない限り「部」は「質量部」を意味する。また、各種測定及び評価方法は以下の通りである。

[0101] (1) スタンパの細孔の測定：

陽極酸化ポーラスアルミナからなるスタンパの一部の縦断面を1分間Pt蒸着し、電界放出形走査電子顕微鏡（日本電子社製、商品名JSM-7400F）により加速電圧3.00kVで観察し、隣り合う細孔の間隔（周期）及び細孔の深さを測定した。具体的にはそれぞれ10点ずつ測定し、その平均値を測定値とした。

[0102] (2) ナノ凹凸構造体の凹凸の測定：

ナノ凹凸構造体の縦断面を10分間Pt蒸着し、上記(1)の場合と同じ装置及び条件にて、隣り合う凸部又は凹部の間隔及び凸部の高さを測定した。具体的にはそれぞれ10点ずつ測定し、その平均値を測定値とした。

[0103] (3) 外観の評価：

ナノ凹凸構造体の外観について目視にて観察し、以下の評価基準により評価した。

「○」：濁りなく、均一透明である。

「△」：一部濁りがある。少し曇がかかっている。

「×」：明確な濁りがあり、半透明である。

[0104] (4) 耐擦傷性の評価

磨耗試験機（新東科学社製HEIDON）に1cm四方のキャンバス布を装着し、100gの荷重をかけて、往復距離50mm、ヘッドスピード60mm/sの条件にてナノ凹凸構造体の表面を1000回擦傷した。その後、外観について目視にて観察し、以下の評価基準により評価した。

「◎」：傷が確認できない。

「○」：1～2本の傷が確認される。

「△」：3～5本の傷が確認される。

「×」：6本以上の傷が確認される。

[0105] (5) 撥水性の評価（接触角の測定）

ナノ凹凸構造体に1μLのイオン交換水を滴下し、自動接触角測定器（KRUS社製）を用いて、 $\theta/2$ 法にて接触角を算出した。

[0106] [スタンパの作製]

純度99.99%のアルミニウム板を、羽布研磨及び過塩素酸／エタノール混合溶液（1／4体積比）中で電解研磨し鏡面化した。

(a) 工程：

このアルミニウム板について、0.3Mシュウ酸水溶液中で、直流40V、温度16℃の条件で30分間陽極酸化を行った。

(b) 工程：

酸化皮膜が形成されたアルミニウム板を、6質量%リン酸／1.8質量%クロム酸混合水溶液に6時間浸漬して、酸化皮膜を除去した。

(c) 工程：

このアルミニウム板について、0.3Mシュウ酸水溶液中、直流40V、温度16℃の条件で30秒陽極酸化を行った。

(d) 工程：

酸化皮膜が形成されたアルミニウム板を、32℃の5質量%リン酸に8時間浸漬して、細孔径拡大処理を行った。

(e) 工程：

前記(c)工程及び(d)工程を合計で5回繰り返し、周期100nm、深さ180nmの略円錐形状の細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナを得た。

[0107] 得られた陽極酸化ポーラスアルミナを脱イオン水で洗浄し、表面の水分をエアブローで除去し、表面防汚コーティング剤（ダイキン社製、商品名オプツールDSX）を固形分0.1質量%になるように希釈剤（ハーベス社製、商品名HD-ZV）で希釈した溶液に10分間浸漬し、20時間風乾してスタンパを得た。

[0108] [重合反応性モノマー成分]

実施例及び比較例で用いた各モノマーの物性等を表1及び表2に示す。

[0109] 多官能モノマー(A)の表面自由エネルギーは次のようにして算出した。モノマーを平滑なフィルム状に硬化させ、硬化物上に1μLのイオン交換水を滴下し、自動接触角測定器（KRUS社製）を用いて、 $\theta/2$ 法にて接触角を測定した。ついで、接触角の測定値をヤングの式に代入し、水の表面自由エネルギーを72.8mJ/m²として、モノマーの硬化物における表面自由エネルギーを求めた。

[0110]

[表1]

表 1

		硬化したときの 表面自由 エネルギー [mJ/m ²]	ラジカル重 合性官能 基の数(N) [個]	分子量 (W) [g/mol]	W/N
多官能 モノマー (A)	ATM-4E	45.9	4	528	132
	TMPT-6EO	43.3	3	560	187
(A)以外の 多官能モノマー	TAS	36.0	4	454	114

[0111] [表2]

表 2

		組成式	フッ素原子 合計質量 [g/mol]	分子量 [g/mol]	フッ素含有量 [%]
相溶するフッ素系 (メタ)アクリレート(B)	FA1	C17H19O5F13	247	550	44.9
	FA2	C14H10N1O6F15	285	573	49.7
	FA3	C14H10O4F10	190	432	44.0
相溶しないフッ素系 (メタ)アクリレート(C)	FA4	C16H10N1O7F19	361	689	52.4
	FA5	C13H5O5F19	361	602	60.0

表 1 及び表 2 中の略号は下記の通りである。

- ・「ATM4E」：エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業社製、商品名NKエステルATM-4E）
- ・「TMPT6EO」：エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社化学社製、商品名ライトアクリレートTMP-6EO-3A）
- ・「TAS」トリメチロールエタン／アクリル酸／コハク酸＝2／4／1の混合させた化合物
- ・「FA1」：フッ素化ヘキサノールにトリエチレングリコールアクリレートを付加させた化合物
- ・「FA2」：パーフルオロイソブトキシジエチレングリコールに2-イソ

シアナトエチルアクリレートが付加反応させた化合物

- ・「F A 3」：フッ素化シクロヘキサンジメタノールに、モル当量で2倍の
アクリル酸クロライドが付加反応させた化合物

- ・「F A 4」：パーフルオロノルマルブトキシトリエチレングリコールに2
ーイソシアナトエチルアクリレートが付加反応させた化合物

- ・「F A 5」：パーフルオロノルマルブトキシトリエチレングリコールにア
クリル酸クロライドが付加反応させた化合物。（エクスフロアー・リサーチ
社製「C 1 0 G A C R Y」）。

[0112] [実施例1]

（樹脂組成物の調製）

多官能モノマー（A）として、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラア
クリレート（新中村化学工業社製、商品名NKエステルA T M - 4 E）80
部、フッ素系（メタ）アクリレート（B）として、F A 1 を付加反応させた
化合物20部、及び、活性エネルギー線重合開始剤（E）として、2-ヒド
ロキシー2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン（日本チバガイギー
社製、商品名D A R O C U R E 1 1 7 3）0.5部と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（日本チバガイギー社製、
商品名D A R O C U R E T P O）0.5部を混合し、活性エネルギー線硬化
性樹脂組成物を調製した。

[0113] （ナノ凹凸構造体の製造）

この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、スタンプの細孔が形成された
表面上に流し込み、その上に厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレート
フィルム（東洋紡績社製、商品名A-4300）を押し広げながら被覆した
。その後、フィルム側からフュージョンランプを用いてベルトスピード6.0
m/分で、積算光量1000 mJ/cm²となるよう紫外線を照射して、樹脂
組成物を硬化させた。次いで、フィルムとスタンプを剥離して、ナノ凹凸構
造体を得た。

[0114] ナノ凹凸構造体の表面には、スタンプのナノ凹凸構造が転写されており、

図 1 (a) に示すような、隣り合う凸部 13 の間隔 (距離 w_1) が 100 nm、凸部 13 の高さ d_1 が 180 nm の略円錐形状のナノ凹凸構造が形成されていた。また、このナノ凹凸構造体について、撥水性及び耐擦傷性の評価を実施した。結果を表 3 に示す。

[0115] [実施例 2 ~ 22、比較例 1 ~ 10]

表 3 及び表 4 に示す配合組成の樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして同じサイズのナノ凹凸構造体を製造し評価した。結果を表 3 及び表 4 に示す。なお、各表中の配合量の単位は「部」である。

[0116]

[表3]

表 3

		実施例																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
多官能モノマー(A)	ATM-4E	80	77	80	83	90	85	85	82.5	75	85	90	86	89	85	80	85			95	95	77.5	70
	TMPT-6EO																	90	85				
多官能モノマー	TAS																						
	FA1										15	10	12.5	10	10	12.5				5	20		
モノマー(B)	FA2	20	19	17	15	5	10	7.5	7.5	7.5											5	30	
	FA3																14	9	14				
モノマー(C)	FA4					5	5	7.5	10	12.5					5	7.5							
	FA5		4	3	2								1.5	1			1	1	1			2.5	2.5
モノマー(D)	MA									5													
重合開始剤(E)	DAR173	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	DAR TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(b×B+c×O)/(B+O)×100		49.7	51.5	51.2	50.9	51.1	50.6	51.1	51.2	50.7	44.9	44.9	46.5	46.3	47.4	47.7	45.1	45.6	45.1	44.9	49.7	46.6	49.7
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性		△	△	△	△	○	○	○	△	△	△	○	△	○	○	△	○	○	○	○	△	△	△
接触角(°)		142.6	144.9	140.7	140.6	139.8	140.4	142.2	142.5	142.4	141.8	140.4	139.5	142.2	145	143.8	145.4	145	144.4	131.2	114.1	141.4	136.5

[0117] [表4]

表 4

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
多官能モノマー(A)	ATM-4E	60	90	65	90	80	90	87	84	60	
	TMPT-6EO										
(A)以外の多官能モノマー	TAS										80
モノマー(B)	FA1										
	FA2	40		30	2.5	5	7	10	13	15	20
	FA3										
モノマー(C)	FA4		10		7.5	15					
	FA5			5			3	3	3	25	
モノマー(D)	MA										
重合開始剤(E)	DAR1173	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	DAR TPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$(b \times B + c \times C) / (B + C) \times 100$		49.7	49.7	51.2	51.7	51.7	52.8	52.1	51.6	56.1	49.7
外観		○	×	○	×	×	-	-	-	-	○
耐擦傷性		×	×	×	×	×	-	-	-	-	△
接触角(°)		141.6	139.8	145.1	142.2	143.2	-	-	-	-	129.0

表3及び表4中の略号(表1及び表2と重複するものは除く)は下記の通りである。

- ・「MA」: メチルアクリレート
- ・「DAR1173」: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(日本チバガイギー社製、商品名DAROCURE1173)
- ・「DAR TPO」: 2,4,6-トリメチルベンゾイルルージフェニルホスフィンオキサイド(日本チバガイギー社製、商品名DAROCURE TPO)。

[0118] 表3及び表4の結果から明らかなように、実施例1~22の樹脂組成物を硬化して得られたナノ凹凸構造体は、良好な外観、高い耐擦傷性と良好な撥水性を兼ね備えていた。

[実施例23]

撥水性能発現に適したスタンプを作製し、前記実施例 7 で用いた樹脂組成物を用いて、ナノ凹凸構造体を得た。前期 [スタンプの作製] の中で、(d) 工程の細孔径拡大処理の時間を 1 ~ 4 回は 9.5 分浸漬、最後の 5 回目のみ 2 分間として、細孔径拡大処理を行った以外は同様の処理をしてスタンプを得た。

[0119] このようにして得られたスタンプを用いて、ナノ凹凸構造体を転写したところ、接触角が 150° を超えるものとなった。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化して得られるナノ凹凸構造体は、ナノ凹凸構造体としての優れた光学性能を維持しながら、高い耐擦傷性と良好な撥水性を両立することから、例えば、壁や屋根等の建材用途、家屋や自動車、電車、船舶等の窓材や鏡等に利用可能であり、工業的に極めて有用である。また、反射防止性能が求められるディスプレイ等の用途にも利用可能である。

符号の説明

- [0121] 10 ナノ凹凸構造体
- 11 基材
- 12 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる層（表層）
- 13 凸部
- 13a 凸部の頂点
- 14 凹部
- 14a 凹部の底点
- W1 隣り合う凸部の間隔
- d1 凹部の底点から凸部の頂点までの垂直距離

請求の範囲

- [請求項1] 硬化したときの表面自由エネルギーが 37 mJ/m^2 以上である多官能モノマー（A）70～95質量部、及び、多官能モノマー（A）と相溶するフッ素系（メタ）アクリレート（B）5～30質量部を含み（組成物中の全モノマーの含有量の合計を100質量部とする）、
- 多官能モノマー（A）は、分子内に3個以上のラジカル重合性官能基を有し、かつその分子量をラジカル重合性官能基の数で除した値（分子量／ラジカル重合性官能基の数）が110～200であり、
- フッ素系（メタ）アクリレート（B）は、分子内に1個以上のラジカル重合性官能基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] フッ素系（メタ）アクリレート（B）が、炭素数4以上のパーフルオロアルキル鎖及びパーフルオロポリエーテル鎖のいずれかから選ばれるフッ素原子含有部位と、ラジカル重合性官能基である（メタ）アクリロイル基とを有し、さらにフッ素原子含有部位と重合性官能基の間に多官能モノマー（A）と相溶させるためのセグメントが導入された化合物である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記多官能モノマー（A）と相溶させるためのセグメントが、アルキレンオキサイド単位、アルキル単位、ウレタン結合のいずれか一つを含む請求項2記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] さらに、多官能モノマー（A）と相溶しないフッ素系（メタ）アクリレート（C）20質量部以下を含む請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 多官能モノマー（A）、フッ素系（メタ）アクリレート（B）及びフッ素系（メタ）アクリレート（C）が、分離しない比率で混合されてなる請求項4記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] フッ素系（メタ）アクリレート（B）に含まれるフッ素原子の合計質量をフッ素系（メタ）アクリレート（B）の分子量で除した値であるフッ素含有率 b と、フッ素系（メタ）アクリレート（C）に含まれ

るフッ素原子の合計質量をフッ素系（メタ）アクリレート（C）の分子量で除した値であるフッ素含有率 c が、下記式を満たす請求項 4 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

$$[b \times (B) \text{ の含有量} + c \times (C) \text{ の含有量}] / [(B) \text{ の含有量} + (C) \text{ の含有量}] \leq 51.5\%$$

[請求項7] フッ素系（メタ）アクリレート（B）とフッ素系（メタ）アクリレート（C）を合わせて 10 質量部以上含む（組成物中の全モノマーの含有量の合計を 100 質量部とする）請求項 4 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 溶剤を含まない請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含むコーティング材。

[請求項10] 請求項 9 記載のコーティング材を重合及び硬化させてなる硬化被膜。

[請求項11] 請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いたインプリント用原料。

[請求項12] 請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を重合及び硬化させてなる成形品。

[請求項13] 請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を重合及び硬化させてなる撥水性物品。

[請求項14] 請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を重合及び硬化させてなるナノ凹凸構造を表面に有するナノ凹凸構造体。

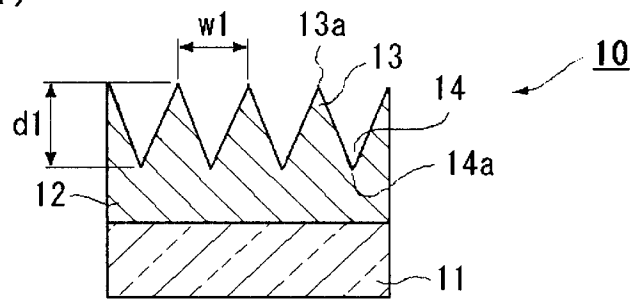
[請求項15] 請求項 14 記載のナノ凹凸構造体を備えた撥水性物品。

[請求項16] ナノ凹凸構造の反転構造を有するスタンプと基材との間に、請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を配し、活性エネルギー線照射によって前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させ、その硬化物から前記スタンプを剥離することにより、前記基材上に硬

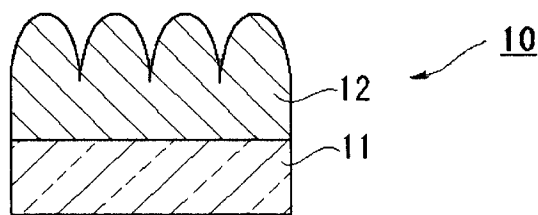
化物からなるナノ凹凸構造を形成することを特徴とするナノ凹凸構造体の製造方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/20(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)n

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)

C08F220/00-220/70, B29C59/02, C09D4/00, C09D4/02, C09D5/00, H01L21/027

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
Y A	JP 3-111409 A (Mitsubishi Metal Corp.), 13 May 1991 (13.05.1991), claims 1 to 4; page 2, upper right column, line 16; page 2, lower right column, line 20 to page 3, lower left column, line 1 (Family: none)	1-3, 8-16 4-7
Y	JP 2009-7567 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claim 1; paragraphs [0008] to [0010] (Family: none)	1-3, 8-16



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 June, 2011 (28.06.11)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058506

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-17936 A (Fujifilm Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), claim 1; paragraphs [0001] to [0005], [0049] to [0060] (Family: none)	11, 14-16
P, A	JP 2010-116562 A (LG Display Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), entire text & US 2010/0123269 A1 & KR 10-2010-0054681 A & CN 101738860 A	1-16
E, A	JP 2011-74232 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2009-114248 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2005-183546 A (Bridgestone Corp.), 07 July 2005 (07.07.2005), entire text & US 2006/0269731 A1 & EP 1701180 A1 & WO 2005/059601 A1	1-13
A	JP 8-239430 A (NOF Corp.), 17 September 1996 (17.09.1996), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 64-65112 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 10 March 1989 (10.03.1989), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 4-102240 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 April 1992 (03.04.1992), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2000-301053 A (Nissin-High Voltage Co., Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F220/20(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)n			
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. C08F220/00-220/70, B29C59/02, C09D4/00, C09D4/02, C09D5/00, H01L21/027			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y A	JP 3-111409 A（三菱金属株式会社）1991.05.13, 特許請求の範囲 1-4, 第 2 頁右上欄第 16 行, 第 2 頁右下欄第 20 行- 第 3 頁左下欄第 1 行（ファミリーなし）		1-3, 8-16 4-7
Y	JP 2009-7567 A（三洋化成工業株式会社）2009.01.15, 請求項 1, [0008]-[0010]（ファミリーなし）		1-3, 8-16
Y	JP 2010-17936 A（富士フイルム株式会社）2010.01.28, 請求項 1, [0001]-[0005], [0049]-[0060]（ファミリーなし）		11, 14-16
☒ 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 6 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 0 5 . 0 7 . 2 0 1 1	
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） 武貞 亜弓 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
PA	JP 2010-116562 A (エルジー ディスプレイ カンパニー リミテッド) 2010.05.27, 全文 & US 2010/0123269 A1 & KR 10-2010-0054681 A & CN 101738860 A	1-16
EA	JP 2011-74232 A (大日本印刷株式会社) 2011.04.14, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-114248 A (三菱レイヨン株式会社) 2009.05.28, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-183546 A (株式会社ブリヂストン) 2005.07.07, 全文 & US 2006/0269731 A1 & EP 1701180 A1 & WO 2005/059601 A1	1-13
A	JP 8-239430 A (日本油脂株式会社) 1996.09.17, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 64-65112 A (三井石油化学工業株式会社) 1989.03.10, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 4-102240 A (日本化薬株式会社) 1992.04.03, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-301053 A (日新ハイボルテージ株式会社) 2000.10.31, 全文 (ファミリーなし)	1-13