



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I843800 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109103175

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)**C08G65/333 (2006.01)****C08F290/06 (2006.01)****C08J7/04 (2020.01)****C09D4/00 (2006.01)****C09D171/02 (2006.01)****C09D7/40 (2018.01)****C09D7/48 (2018.01)****B32B27/30 (2006.01)****B05D3/06 (2006.01)****B05D7/24 (2006.01)**

(30)優先權：2019/02/06

日本

2019-020170

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：辻本晴希 TSUJIMOTO, HARUKI (JP)；原口将幸 HARAGUCHI, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1871275A

CN 101827873A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

耐光性硬塗覆用硬化性組成物

(57)摘要

本發明課題在於提供一種可展現高耐擦傷性與耐光性之硬塗層的形成材料。

解決手段為一種硬化性組成物，以及具備由該組成物所形成之硬塗層的硬塗薄膜，該硬化性組成物係包含：(a)活性能量線硬化性多官能單體 100 質量份、(b)全氟聚醚 0.05 質量份～10 質量份，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間具有聚(氧伸烷)基的全氟聚醚除外)、(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑 0.1 質量份～30 質量份及(d)藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑 1 質量份～20 質量份。



I843800

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

耐光性硬塗覆用硬化性組成物

【英文發明名稱】CURABLE COMPOSITION FOR LIGHT-RESISTANT HARD
COATING**【中文】**

本發明課題在於提供一種可展現高耐擦傷性與耐光性之硬塗層的形成材料。

解決手段為一種硬化性組成物，以及具備由該組成物所形成之硬塗層的硬塗薄膜，該硬化性組成物係包含：(a)活性能量線硬化性多官能單體100質量份、(b)全氟聚醚0.05質量份～10質量份，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間具有聚(氧伸烷)基的全氟聚醚除外)、(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑0.1質量份～30質量份及(d)藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑1質量份～20質量份。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

耐光性硬塗覆用硬化性組成物

【英文發明名稱】

CURABLE COMPOSITION FOR LIGHT-RESISTANT HARD
COATING

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種有用於作為適用於觸控面板顯示器、液晶顯示器等各種顯示元件等的表面之硬塗層之形成材料的耐光性硬塗覆材(硬化性組成物)。

【先前技術】

【0002】電視等家電用品、行動電話等通訊設備、影印機等事務機、遊戲機等娛樂機器、X光攝影裝置等醫療儀器、微波爐等日常用品等的諸多電子設備多設有使用能以人指操作之液晶顯示元件或OLED(有機EL)顯示元件的觸控面板顯示器。在此等觸控面板顯示器的最表面係使用硬塗薄膜，該硬塗薄膜係在基材之透明塑膠薄膜上具備硬塗層，此硬塗層則具有以人指操作時，防止指甲等使觸控面板的表面產生劃傷用之耐擦傷性，及不易附著以人指觸碰時所附著之指紋污垢且容易拭除用之防污性。

【0003】一般而言，作為對硬塗層賦予耐擦傷性之手

法，係例如採用藉由形成高密度的交聯結構，亦即形成低分子運動性的交聯結構來提高表面硬度，而賦予抗外力之抵抗性的手法。作為形成此等硬塗層之材料，目前最常使用藉由活性能量線之自由基聚合來進行三維交聯的多官能丙烯酸酯系材料。再者，作為在透明塑膠薄膜表面形成硬塗層之手段，係例如採用將包含多官能丙烯酸酯、光聚合起始劑及有機溶媒的溶液對塑膠薄膜以凹版塗佈等進行塗覆，並將有機溶媒乾燥後，藉由紫外線予以硬化而形成硬塗層的手段。於形成之硬塗層中，為了以實用上無問題之水準展現硬度、耐擦傷性等機能，通常硬塗層的厚度係以 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 形成。

【0004】此外，在設有觸控面板顯示器的機器當中，亦有於屋外使用者，其中觸控面板表面及硬塗薄膜常曝露於紫外線下。使用於硬塗薄膜之基材的透明塑膠薄膜當中有因短時間曝露於紫外線而明顯發生變黃、劣化者。於觸控面板顯示器中，由於硬塗薄膜係要求高透明性，為了防止紫外線所造成之該硬塗薄膜的變黃、劣化，硬塗層則要求具有耐光性。要對硬塗層賦予耐光性，作為一般所採用之手法，有在形成硬塗層的硬化性組成物中預先添加紫外線吸收劑的手法。然而，由於紫外線吸收劑會吸收供引起藉由自由基聚合之硬化反應的活性能量線，而通常會阻礙多官能丙烯酸酯之三維交聯結構的形成。如此，硬塗層的耐擦傷性與耐光性係處於取捨關係，兼具兩者之特性已成待解決之課題。另一方面，有人報導一種透過併用透過多

官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物與三嗪系紫外線吸收劑，在耐光性有待解決之課題的塑膠薄膜上，可兼具一定的耐光性與耐擦傷性之硬塗層的技术(專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利第6020670號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】然而，就專利文獻1所記載之硬塗層，其對波長300nm以上之區域的紫外線雖具有較高的耐光性，但有耐擦傷性不足的課題。

[解決課題之手段]

【0007】本案發明人等為達成上述目的而致力累積多次研究的結果發現，包含全氟聚醚，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，未經由聚(氧伸烷)基而是經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基；及特定的紫外線吸收劑之硬化性組成物，在耐光性有待解決之課題的塑膠薄膜上，可形成對波長300nm以上以及未達300nm之區域的紫外線均具有優良的耐光性，且耐擦傷性優良的硬塗層，遂完成本發明。

【0008】亦即，本發明第1觀點係有關於一種硬化性

組成物，其係包含：

(a)活性能量線硬化性多官能單體100質量份、

(b)全氟聚醚0.05質量份～10質量份，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間具有聚(氧伸烷)基的全氟聚醚除外)、

(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑0.1質量份～30質量份及

(d)藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑1質量份～20質量份。

第2觀點係有關於如第1觀點之硬化性組成物，其中前述(c)紫外線吸收劑係具有至少2個羥基。

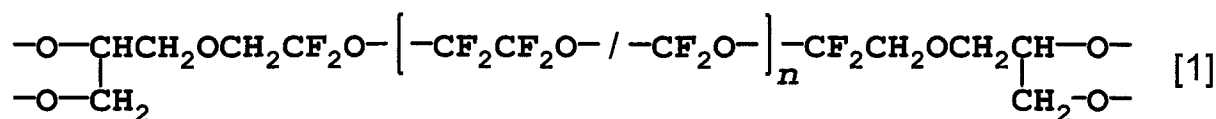
第3觀點係有關於如第1觀點或第2觀點之硬化性組成物，其中前述(b)全氟聚醚，分別在其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有至少2個活性能量線聚合性基。

第4觀點係有關於如第3觀點之硬化性組成物，其中前述(b)全氟聚醚，分別在其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有至少3個活性能量線聚合性基。

第5觀點係有關於如第1觀點至第4觀點中任一項之硬化性組成物，其中前述聚(氧全氟伸烷)基係具有重複單元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 及重複單元 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 此兩者，並以嵌段鍵結、隨機鍵結、或嵌段鍵結及隨機鍵結將此等重複單元鍵結而成的基團。

第6觀點係有關於如第5觀點之硬化性組成物，其中前述(c)全氟聚醚係具有下述式[1]所示之部分結構：

【化1】



(上述式[1]中，

n為重複單元-[OCF₂CF₂]-之個數與重複單元-[OCF₂]-之個數的總數，表示5～30之整數，

前述重複單元-[OCF₂CF₂]-及前述重複單元-[OCF₂]-係以嵌段鍵結、隨機鍵結、或嵌段鍵結及隨機鍵結之任一種所鍵結而成)。

第7觀點係有關於如第1觀點至第6觀點中任一項之硬化性組成物，其中前述(a)多官能單體的一部分或全部為多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

第8觀點係有關於如第1觀點至第7觀點中任一項之硬化性組成物，其中前述(a)多官能單體為氧伸烷基改性多官能單體。

第9觀點係有關於如第1觀點至第8觀點中任一項之硬化性組成物，其中前述(a)多官能單體係具有至少3個活性能量線聚合性基的多官能單體。

第10觀點係有關於如第1觀點至第9觀點中任一項之硬化性組成物，其進一步包含(e)溶媒。

第11觀點係有關於一種硬化膜，其係由如第1觀點至

第10觀點中任一項之硬化性組成物而得。

第12觀點係有關於一種硬塗薄膜，其係在薄膜基材之至少其中一面具備硬塗層的硬塗薄膜，其中該硬塗層係由如第11觀點之硬化膜所構成。

第13觀點係有關於一種硬塗薄膜之製造方法，其係在薄膜基材之至少其中一面具備硬塗層的硬塗薄膜之製造方法，其中該硬塗層係包含：將如第1觀點至第10觀點中任一項之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟；及對該塗膜照射活性能量線而予以硬化之步驟。

[發明之效果]

【0009】根據本發明，可提供一種有用於在厚度 $1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ 左右之薄膜亦具有優良的耐擦傷性，且耐光性優良的硬化膜及硬塗層之形成的硬化性組成物。

又，根據本發明，可提供一種由前述硬化性組成物而得之硬化膜或表面經賦予由該硬化膜所形成之硬塗層的硬塗薄膜，且可提供一種耐擦傷性及耐光性優良的硬塗薄膜。

尤其是根據本發明，可提供一種適合應用於在屋外使用之顯示器表面等的基材表面之具備硬塗層的硬塗薄膜，其中該硬塗層對波長 300nm 以上以及未達 300nm 之波長區域的紫外線具有優良的耐光性，且耐擦傷性優良。

【實施方式】

[實施發明之形態]

<硬化性組成物>

【0010】本發明之硬化性組成物，詳而言之係有關於一種硬化性組成物，其係包含：

(a)活性能量線硬化性多官能單體100質量份、

(b)全氟聚醚0.05質量份～10質量份，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間具有聚(氧伸烷)基的全氟聚醚除外)、

(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑0.1質量份～30質量份及

(d)藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑1質量份～20質量份。

以下，首先就上述(a)～(d)之各成分加以說明。

【0011】

[(a)活性能量線硬化性多官能單體]

(a)成分之活性能量線硬化性多官能單體(以下亦簡稱為「(a)多官能單體」)係指具有2個以上之可藉由照射紫外線等活性能量線使聚合反應進行而硬化之活性能量線聚合性基的單體。前述活性能量線聚合性基可舉出(甲基)丙烯酸醯基、乙烯基等。

本發明之硬化性組成物中較佳之(a)活性能量線硬化性多官能單體可舉出選自由多官能(甲基)丙烯酸酯化合物所

成群組的單體；又，可舉出選自由後述多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物所成群組的單體、或選自由內酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物所成群組的單體。於本發明中，作為上述(a)活性能量線硬化性多官能單體，可由上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物所成群組中單獨使用一種，或者組合使用二種以上。

此外，本發明中(甲基)丙烯酸酯化合物係指丙烯酸酯化合物與甲基丙烯酸酯化合物此兩者。例如(甲基)丙烯酸係指丙烯酸與甲基丙烯酸。

又，上述(a)多官能單體可為氧伸烷基改性多官能單體，該氧伸烷基改性可舉出氧伸甲基改性、氧伸乙基改性、氧伸丙基改性等。該氧伸烷基改性多官能單體可舉出上述之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(或多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物)中經氧伸烷基改性的化合物。該氧伸烷基改性多官能單體亦可單獨使用一種或組合使用二種以上。

又，於本發明中，上述(a)多官能單體可使用具有至少3個，例如至少4個活性能量線聚合性基的多官能單體。

例如於本發明中，上述(a)多官能單體可使用具有至少3個活性能量線聚合性基之選自由氧伸烷基改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物所成群組的單體。

【0012】上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不具有胺基甲酸酯鍵之化合物)可舉出例如三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二

(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙(2-羥基乙基)異氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二噁烷甘醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-1-丙烯醯氧基-3-甲基丙烯醯氧丙烷、2-羥基-1,3-二(甲基)丙烯醯氧基丙烷、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴、雙[4-(甲基)丙烯醯基硫苯基]硫化物、雙[2-(甲基)丙烯醯基硫乙基]硫化物、1,3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金剛烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

其中，較佳之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可舉出季

戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0013】又，上述氧伸烷基改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可舉出例如經氧伸烷基改性之多元醇的(甲基)丙烯酸酯化合物。

該多元醇可舉出例如甘油、二甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油、十甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等。

【0014】上述多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物係1分子內具有多個丙烯醯基或甲基丙烯醯基，且具有一個以上之胺基甲酸酯鍵(-NHCOO-)的化合物。

上述多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物可舉出例如藉由多官能異氰酸酯與具羥基之(甲基)丙烯酸酯的反應而得者；藉由多官能異氰酸酯、具羥基之(甲基)丙烯酸酯與多元醇的反應而得者等；本發明中可使用之多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物非僅限定於所述例示。

【0015】此外，上述多官能異氰酸酯可舉出例如甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞二甲苯二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯等。

又，上述具羥基之(甲基)丙烯酸酯可舉出例如(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯等。

而且，上述多元醇可舉出例如乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇等二醇類；此等二醇類與琥珀酸、馬來酸、己二酸等脂肪族二羧酸類或二羧酸酐類之反應生成物的聚酯多元醇；聚醚多元醇；聚碳酸酯二醇等。

【0016】(a)活性能量線多官能單體亦可為內酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物，作為改性之內酯，較佳為 ϵ -己內酯。該內酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可舉出例如 ϵ -己內酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0017】

[(b)全氟聚醚，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間具有聚(氧伸烷)基的全氟聚醚除外)]

於本發明中，(b)成分係使用全氟聚醚(以下亦僅稱「(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚」)，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，未經由聚(氧伸烷)基而是經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基。(b)成分係發揮作為應用本發明之硬化性組成物之硬塗層中的表面改質劑之作用。

又，(b)成分其與(a)成分的相溶性優良；藉此，可抑

制硬塗層發生白濁，而形成呈現透明外觀的硬塗層。

此外，上述聚(氧伸烷)基係意指氧伸烷基的重複單元數為2以上，且氧伸烷基的伸烷基為未取代之伸烷基的基團。

【0018】上述聚(氧全氟伸烷)基中之伸烷基的碳原子數不特別限定，較佳為碳原子數1~4。亦即，上述聚(氧全氟伸烷)基係指具有碳原子數1~4之二價氟化碳基與氧原子交互連結之結構的基團，氧全氟伸烷基則指具有碳原子數1~4之二價氟化碳基與氧原子連結之結構的基團。具體而言，可舉出 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ (氧全氟伸甲基)、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧全氟伸乙基)、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧全氟丙烷-1,3-二基)、 $-\text{[OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F]}-$ (氧全氟丙烷-1,2-二基)等基團。

上述氧全氟伸烷基可單獨使用一種或者組合使用二種以上，此時，多種氧全氟伸烷基的鍵結可為嵌段鍵結及隨機鍵結之任一種。

【0019】此等當中，基於可獲得耐擦傷性良好的硬化膜之觀點，作為聚(氧全氟伸烷)基，較佳使用具有 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ (氧全氟伸甲基)與 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧全氟伸乙基)此兩者作為重複單元的基團。

其中就上述聚(氧全氟伸烷)基，較佳為以莫耳比率為[重複單元: $-\text{[OCF}_2\text{]}-$]:[重複單元: $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$]=2:1~1:2的比例含有重複單元: $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 與 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 的基團，更佳為以約1:1的比例含有的基團。此等重複單元的鍵結可為嵌段鍵結及隨機鍵結之任一種。

上述氧全氟仲烷基的重複單元數，以其重複單元數的總計較佳為5～30之範圍，更佳為7～21之範圍。

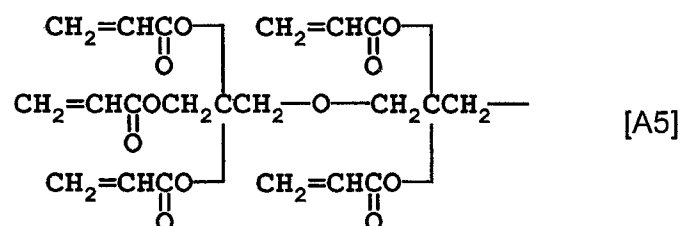
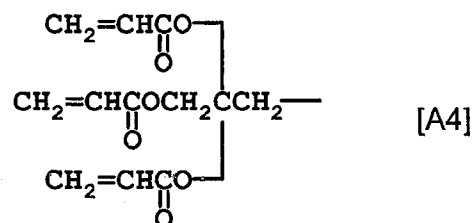
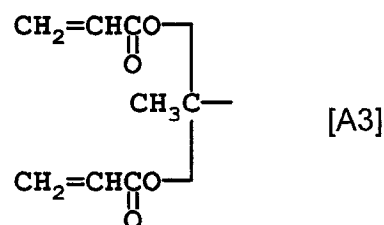
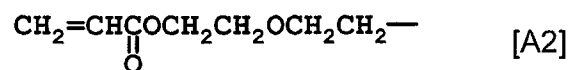
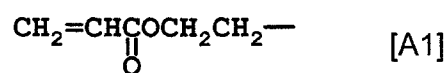
又，上述聚(氧全氟仲烷基)基之根據凝膠滲透層析法(GPC)並以聚苯乙烯換算所測得的重量平均分子量(Mw)為1,000～5,000，較佳為1,500～3,000。

【0020】上述活性能量線聚合性基可舉出(甲基)丙烯醯基、乙烯基等。

【0021】(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚非限定於該分子鏈的兩末端具有1個(甲基)丙烯醯基等活性能量線聚合性基者，亦可為於該分子鏈的兩末端具有2個以上之活性能量線聚合性基者，例如包含活性能量線聚合性基的末端結構可舉出以下所示式[A1]～式[A5]之結構及將此等結構中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之結構。

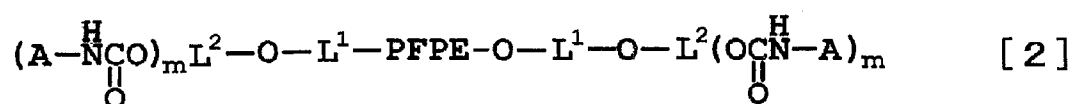
【0022】

【化2】



【0023】此種(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚可舉出例如以下式[2]所示之化合物。

【化3】



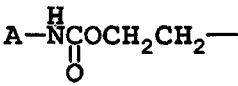
(式[2]中，A表示前述式[A1]～式[A5]所示之結構及將此等結構中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之結構中的1種，PFPE表示前述聚(氧全氟伸烷)基(惟，與L¹直接鍵結

之一側為氧末端，與氧原子鍵結之一側為全氟伸烷基末端)， L^1 表示由1個～3個氟原子取代之碳原子數2或3的伸烷基， m 各自獨立表示1～5之整數， L^2 表示由 $m+1$ 價醇移除OH之 $m+1$ 價殘基)。

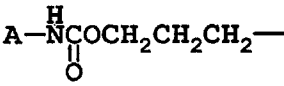
【0024】上述由1個～3個氟原子取代之碳原子數2或3的伸烷基可舉出 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 等，較佳為 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 。

【0025】上述式[2]所示之化合物中的部分結構(A-NHC(=O)O) $_mL^2$ -可舉出以下所示式[B1]～式[B12]所示之結構等。

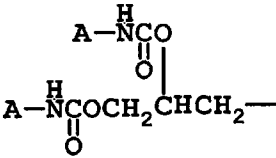
【化 4】



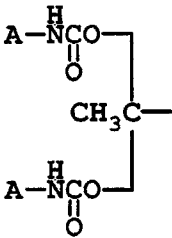
[B1]



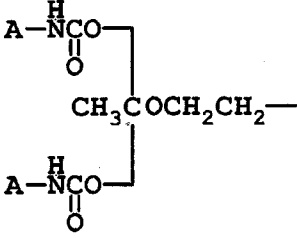
[B2]



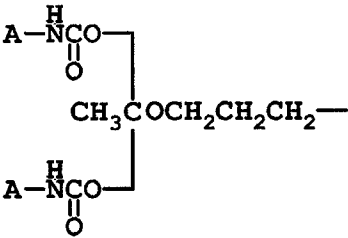
[B3]



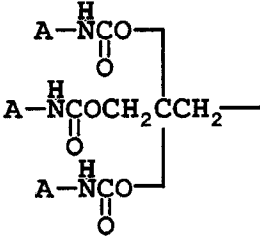
[B4]



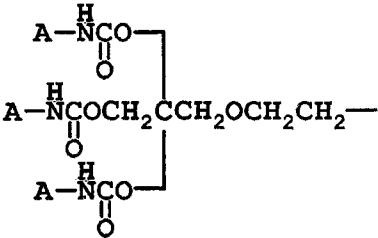
[B5]



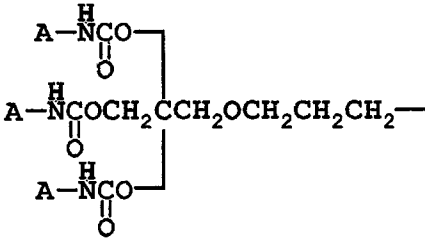
[B6]



[B7]

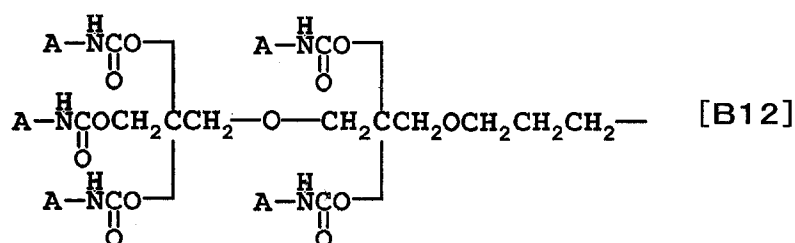
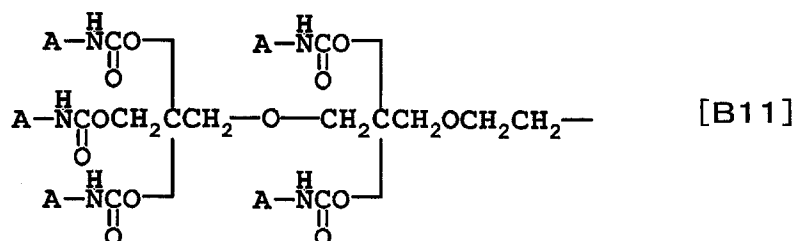
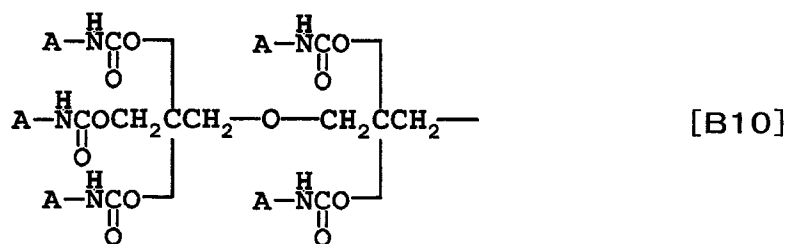


[B8]



[B9]

【化5】



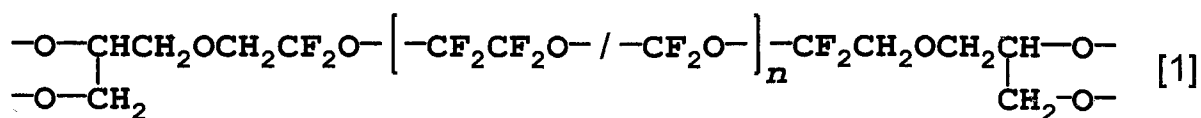
(式[B1]～式[B12]中，A表示前述式[A1]～式[A5]所示之結構及將此等結構中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之結構中的1種)。

上述式[B1]～式[B12]所示之結構當中，式[B1]及式[B2]係相當於m=1的情形；式[B3]～式[B6]係相當於m=2的情形；式[B7]～式[B9]係相當於m=3的情形；式[B10]～式[B12]則相當於m=5的情形。

此等當中，較佳為式[B3]所示之結構，尤以式[B3]與式[A3]之組合為佳。

【0026】較佳之(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚可舉出具有下述式[1]所示之部分結構的化合物。

【化6】



上述式[1]所示之部分結構係相當於由前述式[2]所示之化合物移除A-NHC(=O)的部分。

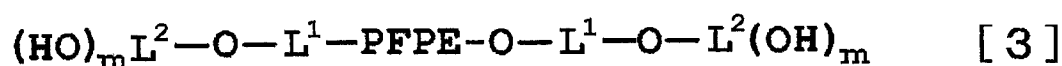
上述式[1]中的n表示重複單元-[OCF₂CF₂]-之個數與重複單元-[OCF₂]-之個數的總數，較佳為5～30之範圍的整數，更佳為7～21之範圍的整數。又，前述重複單元-[OCF₂CF₂]-之個數與前述重複單元-[OCF₂]-之個數的比率較佳為2:1～1:2之範圍，更佳定為約1:1之範圍。此等重複單元的鍵結可為嵌段鍵結及隨機鍵結之任一種。

【0027】本發明中，(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚係以相對於前述之(a)活性能量線硬化性多官能單體100質量份，為0.05質量份～10質量份，較佳為0.1質量份～5質量份的比例使用。

透過以0.05質量份以上的比例使用(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚，可對硬塗層賦予充分的耐擦傷性。又，透過以10質量份以下的比例使用(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚，可獲得可與(a)活性能量線硬化性多官能單體充分相溶且白濁較少的硬塗層。

【0028】上述(b)於分子鏈的兩末端具有聚合性基的全氟聚醚可例如藉由使存在於下述式[3]

【化7】



(式[3]中，PFPE、 L^1 、 L^2 及 m 表示與前述式[2]相同意義)所示之化合物的兩末端的羥基，與具有聚合性基之異氰酸酯化合物，亦即使異氰酸酯基鍵結於前述式[A1]～式[A5]所示之結構及將此等結構中的丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之結構的鍵結處之化合物(例如2-(甲基)丙烯醯氧基乙基異氰酸酯、1,1-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等)反應而形成胺基甲酸酯鍵而得。

【0029】此外，本發明之硬化性組成物中，除(b)全氟聚醚，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間不具有聚(氧伸烷)基)外，亦可包含其他全氟聚醚，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，於其分子鏈的單末端(其中一末端)經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基，且於該分子鏈的另一端(另一末端)具有羥基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間以及前述聚(氧全氟伸烷)基與前述羥基之間不具有聚(氧伸烷)基)、或如上述式[3]所示之全氟聚醚，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端具有羥基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述羥基之間不具有聚(氧伸烷)基)[不具有活性能量線聚合性基的化合物]。

【 0030】

[(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑]

本發明之硬化性組成物係以(c)成分使用具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑為特徵。

尤其是，於本發明中，上述具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑當中較佳採用具有至少2個羥基的化合物，亦即在構成二苯甲酮骨架的2個苯環中至少2個氫原子由羥基取代的化合物。

如此，於本發明中，透過採用(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑，可形成不僅對波長300nm以上，對未達300nm之區域的紫外線亦具有優良之耐光性的硬塗層。而且，具備該硬塗層的硬塗薄膜可作成適合應用於在屋外使用之顯示器表面等的基材表面之耐光性優良的硬塗薄膜。

【 0031】 上述具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑可舉出例如2,4-二羥基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮(氧基安息香-3)、2-羥基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸鹽、4-苯基二苯甲酮、2-乙基己基-4'-苯基二苯甲酮-2-羧酸鹽、2-羥基-4-n-辛氧基二苯甲酮、4-羥基-3-羧基二苯甲酮等。

【 0032】 本發明中，相對於前述之(a)活性能量線硬化性多官能單體100質量份，(c)具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑係以0.1質量份～30質量份，較佳為1質量份～15質

量份的比例使用為宜。

【 0033 】

[(d)藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑]

本發明之硬化性組成物中較佳之可藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑(以下亦簡稱為「(d)聚合起始劑」)係可藉由例如電子束、紫外線、X射線等活性能量線，尤為藉由紫外線照射而產生自由基的聚合起始劑。

上述(d)聚合起始劑可舉出例如安息香類、烷基苯酮類、噻噸酮類、偶氮類、疊氮化物類、二氮類、o-醌二疊氮化物類、醯基膦氧化物類、肟酯類、有機過氧化物、二苯甲酮類、雙香豆素類、雙咪唑類、二茂鈦類、硫醇類、鹵化烴類、三氯甲基三嗪類及銹鹽、銻鹽等鎢鹽類等。此等可單獨使用一種或混合使用二種以上。

其中，於本發明中，基於透明性、表面硬化性、薄膜硬化性觀點，(d)聚合起始劑較佳使用醯基膦氧化物類、烷基苯酮類。透過使用醯基膦氧化物類、烷基苯酮類，可獲得耐擦傷性經進一步提升的硬化膜。

【 0034 】 上述醯基膦氧化物類可舉出例如苯基雙(2,4,6-三甲氧基苯甲醯基)膦氧化物、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物等。

【 0035 】 上述烷基苯酮類可舉出例如1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-羥基-1-(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-1-(4-(4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苯甲基)苯基)-2-甲基丙烷-1-酮等 α -羥基烷

基苯酮類；2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉代丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉代苯基)丁烷-1-酮等 α -胺基烷基苯酮類；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮；苯基乙醛酸甲酯等。

【0036】本發明中，相對於前述之(a)活性能量線硬化性多官能單體100質量份，(d)聚合起始劑係以1質量份～20質量份，較佳為2質量份～10質量份的比例使用為宜。

【0037】

[(e)溶媒]

本發明之硬化性組成物亦可進一步包含(e)溶媒，亦即可調成清漆(膜形成材料)之形態。

就上述溶媒而言，只要考量將前述(a)成分～(d)成分溶解，及後述之硬化膜(硬塗層)形成之塗敷時的作業性或硬化前後的乾燥性等而適宜選擇即可。可舉出例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、四氫萘等芳香族烴類；*n*-己烷、*n*-庚烷、礦物油、環己烷等脂肪族或脂環式烴類；氯化甲烷、溴化甲烷、碘化甲基、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯伸乙基、全氯乙烯、*o*-二氯苯等鹵化物類；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、甲氧基丁基乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)等酯類或酯醚類；二乙基醚、四氫呋喃(THF)、1,4-二噁烷、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單乙基醚、丙二醇單-*n*-丙基醚、丙二醇單異丙基醚、丙二醇單-*n*-丁基醚等醚類；

丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮(MIBK)、二-n-丁基酮、環己酮等酮類；甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、第三丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇、乙二醇等醇類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等醯胺類；二甲基亞砷(DMSO)等亞砷類，以及此等溶媒中混合2種以上之溶媒。

(e)溶媒的用量不特別限定，係例如以本發明之硬化性組成物的固體成分濃度成為1質量%～70質量%，較佳為5質量%～50質量%的濃度使用。此處所稱固體成分濃度(亦稱不揮發分濃度)，係表示相對於本發明之硬化性組成物之前述(a)成分～(d)成分(及視需求而定的其他添加劑)的總質量(合計質量)之固體成分(由全部成分去除溶媒成分者)的含量。

【0038】

[其他添加物]

此外，本發明之硬化性組成物中，只要不損及本發明之效果，則亦可視需求適宜摻混一般添加之添加劑，例如聚合促進劑、聚合抑制劑、光敏化劑、調平劑、界面活性劑、密接性賦予劑、塑化劑、上述以外之紫外線吸收劑、光安定劑、抗氧化劑、儲存安定劑、防靜電劑、無機填充劑、顏料、染料等。

又，以控制硬化膜的霧度值為目的，亦可摻混氧化鈦等無機微粒子或聚甲基丙烯酸甲酯粒子等有機微粒子。

【 0039】**<硬化膜>**

本發明之硬化性組成物，藉由塗佈(塗覆)於基材上而形成塗膜，並對該塗膜照射活性能量線使其聚合(硬化)，可形成硬化膜。該硬化膜亦為本發明之對象。又，可使後述之硬塗薄膜的硬塗層由該硬化膜所構成。

此時的前述基材可舉出例如各種樹脂(聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯、聚胺基甲酸酯、熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)、聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、三乙醯纖維素(TAC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、降莖烯系樹脂等)、金屬、木材、紙、玻璃、板岩等。此等基材的形狀可為板狀、薄膜狀或三維成形體。

【 0040】塗佈於前述基材上之方法可適宜選擇澆鑄塗佈法、旋轉塗佈法、刮刀塗佈法、浸漬塗佈法、輥塗佈法、噴塗法、棒塗佈法、模塗佈法、噴墨法、印刷法(凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法、網版印刷法等)等，其中基於可利用於捲對捲(roll-to-roll)法及薄膜塗佈性觀點，宜使用凸版印刷法，尤以凹版塗佈法為佳。此外，較佳為事先使用孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 左右的過濾器將硬化性組成物過濾後，再供予塗佈。此外，塗佈時，亦可視需求對該硬化性組成物進一步添加溶劑。此時的溶劑可舉出前述之[(e)溶媒]中列舉的各種溶媒。

於基材上塗佈硬化性組成物而形成塗膜後，視需求以加熱板、烘箱等的加熱手段將塗膜預乾燥而去除溶媒(溶媒去除步驟)。此時的加熱乾燥條件較佳設為例如 $40^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、30秒 $\sim$ 10分鐘左右。

乾燥後，照射紫外線等的活性能量線而使塗膜硬化。活性能量線可舉出紫外線、電子束、X射線等，尤以紫外線為佳。作為用於紫外線照射的光源，可使用太陽光線、化學燈、低壓水銀燈、高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、UV-LED等。

進而，其後藉由進行後烘烤，具體而言係透過使用加熱板、烘箱等的加熱手段加熱而使聚合完成。

此外，形成之硬化膜的厚度，於乾燥、硬化後，通常為 $0.01\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.05\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

【0041】

<硬塗薄膜>

使用本發明之硬化性組成物，可製造於薄膜基材之至少其中一面(表面)具備硬塗層的硬塗薄膜。該硬塗薄膜亦為本發明之對象，該硬塗薄膜可適用於保護例如觸控面板或液晶顯示器等各種顯示元件等的表面。

【0042】本發明之硬塗薄膜的硬塗層可藉由包含：將前述本發明之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟；及對該塗膜照射紫外線等的活性能量線而使該塗膜硬化之步驟的方法而形成。包含此等步驟之於薄膜基材之至少其中一面具備硬塗層的硬塗薄膜之製造方法亦為本

發明之對象。

【0043】作為前述薄膜基材，可使用前述之〈硬化膜〉中所列舉之基材當中可使用於光學用途的各種透明樹脂製薄膜。較佳之樹脂製薄膜可舉出例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯、聚胺基甲酸酯、熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺、三乙醯纖維素(TAC)等的薄膜。

此外，在前述薄膜基材上塗佈硬化性組成物之方法(塗膜形成步驟)及對塗膜照射活性能量線之方法(硬化步驟)可採用前述之〈硬化膜〉中所列舉的方法。又，當本發明之硬化性組成物中含有溶媒(清漆形態)時，可於塗膜形成步驟後，視需求包含將該塗膜乾燥而去除溶媒之步驟。此時，可採用前述之〈硬化膜〉中所列舉之塗膜的乾燥方法(溶媒去除步驟)。

如此所得之硬塗層的層厚(膜厚)較佳為 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，更佳為 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[實施例]

【0044】以下舉出實施例更具體地說明本發明，惟本發明非限定於下述實施例。

此外，實施例中，試料的調製及物性的分析所用裝置及條件如下。

【0045】

(1)藉由棒塗佈器之塗佈

裝置:SMT(股)製 PM-9050MC

棒:OSG SYSTEM PRODUCTS(股)製 A-Bar OSP-22 ,

最大濕式膜厚22 μ m(相當於線棒 # 9)

塗佈速度:4m/分鐘

(2)烘箱

裝置:ADVANTEC TOYO (股)製 無塵乾燥器 DRC433FA

(3)UV硬化

裝置:Heraeus(股)製 CV-110QC-G

燈具:Heraeus(股)製 高壓水銀燈H-bulb

(4)凝膠滲透層析(GPC)

裝置:TOSOH(股)製 HLC-8220GPC

管柱:昭和電工(股)製 Shodex(註冊商標)GPC K-804L、GPC K-805L

管柱溫度:40℃

沖提液:四氫呋喃

檢測器:RI

(5)耐擦傷性試驗

裝置:新東科學(股)製 來回摩耗試驗機 TRIBOGear
TYPE:30S

掃描速度:4,500mm/分鐘

掃描距離:50mm

(6)耐光性試驗

裝置:Q-Lab公司製 促進耐候性試驗機 QUV(註冊商

標)/se

光源:UVB-313型燈

試驗條件: $0.89\text{W}/\text{cm}^2$ 、 50°C

試驗時間:6小時

(7)色差計

裝置:KONICA MINOLTA(股)製 分光測色計 CM-700d

測定模式:穿透模式

【0046】又，代號係表示以下意義。

A1:氧乙烯改性多官能丙烯酸酯[東亞合成(股)製 ARONIX(註冊商標)MT-3553]

A2:氧乙烯改性季戊四醇四丙烯酸酯[日本化藥(股)製 KAYARAD(註冊商標)RP-1040]

A3:二季戊四醇五丙烯酸酯/二季戊四醇六丙烯酸酯混合物[日本化藥(股)製 KAYARAD(註冊商標)DN-0075]

A4:10官能胺基甲酸酯丙烯酸酯[根上工業(股)製 ART RESIN(註冊商標)UN-904]

A5:己內酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯[日本化藥(股)製 KAYARAD(註冊商標)DPCA-20]

PFPE:分別於分子鏈的兩末端未經由聚(氧伸烷)基而具有2個羥基之全氟聚醚[Solvay Specialty Polymers公司製 Fomblin(註冊商標)T4]

BEI:1,1-雙(丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯[昭和電工(股)製 Karenz(註冊商標)BEI]

DOTDD: 二新癸酸二辛基錫 [日東化成(股)製
NEOSTANN(註冊商標)U-830]

O819: 雙(2,4,6-三甲氧基苯甲醯基)苯基膦氧化物 [IGM
Resins公司製 OMNIRAD(註冊商標)819]

O2959: 2-羥基-1-(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-2-甲基丙烷-
1-酮 [IGM Resins公司製 OMNIRAD(註冊商標)2959]

UVA-1: 2,4-二羥基二苯甲酮 [東京化成工業(股)製]

UVA-2: 2,2,4,4-四羥基二苯甲酮 [BASF JAPAN(股)製
UVINUL(註冊商標)3050]

UVA-3: 2-(4-((2-羥基-3-十二氧基丙基)氧基)-2-羥基苯
基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪 / 2-(4-((2-羥基-3-十
三氧基丙基)氧基)-2-羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-
1,3,5-三嗪 [BASF JAPAN(股)製 TINUVIN(註冊商標)400]

UVA-4: 3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-
羥基-苯丙酸辛酯 [BASF JAPAN(股)製 TINUVIN(註冊商
標)384-2]

UVA-5: 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯 [BASF
JAPAN(股)製 UVINUL(註冊商標)3039]

MEK: 甲基乙基酮

MeOH: 甲醇

TPU: 聚胺基甲酸酯彈性體薄膜 [Sheedom(股)製
Higress DUS605-CER、厚度100μm]

PC: 聚碳酸酯薄膜 [Mitsubishi Gas Chemical(股)製
Lupilon(註冊商標)薄膜 FS-2000、厚度100μm]

【 0047】

[參考例 1]表面改質劑 SM 的製造

於螺旋管中加入 PFPE 1.19g(0.5mmol)、BEI 0.52g(2.0mmol)、DOTDD 0.017g(PFPE及BEI之合計質量的0.01倍量)及MEK 1.67g。將此混合物使用攪拌子在室溫(約23℃)下攪拌24小時，而得到目標化合物之表面改質劑 SM 的50質量%MEK溶液。所得之 SM 之根據 GPC並以聚苯乙烯換算所測得的重量平均分子量： M_w 為3,000，分散度： M_w (重量平均分子量)/ M_n (數量平均分子量)為1.2。

【 0048】

[實施例 1～實施例 12、比較例 1～比較例 10]

依循表 1 之記載將以下各成分混合，調製成硬化性組成物。表 1 中，[份]係表示[質量份]。藉由棒塗佈器將此硬化性組成物塗佈於表 1 所記載之薄膜基材(A4大小)上，而得到塗膜。將此塗膜以 65℃ 的烘箱乾燥 3 分鐘而去除溶媒。藉由對所得的膜在氮氣環境下照射曝光量 300mJ/cm² 的 UV 光進行曝光，而製成具有具約 5μm 之層厚(膜厚)的硬塗層(硬化膜)之硬塗薄膜。

【 0049】 評價所得硬塗薄膜的耐擦傷性及耐光性。以下示出耐擦傷性及耐光性的評價程序。將結果併示於表 2。

[耐擦傷性]

對硬塗薄膜的硬塗層表面以安裝於前述來回摩耗試驗

機的鋼絲絨[BONSTAR SALES(股)製 BONSTAR(註冊商標) # 0000(超極細)]施加 $350\text{g}/\text{cm}^2$ 的荷重並來回摩擦 10 次，以目視確認傷痕程度(條數及長度)，依循以下基準 A、B 及 C 進行評價。此外，假設實際作為硬塗層使用時，要求至少為 B，較佳為 A。

A:無傷痕

B:產生未達 5 條之長度未達 5mm 的傷痕

C:產生 5 條以上之長度未達 5mm 的傷痕，或產生 1 條以上之長度 5mm 以上的傷痕

[耐光性]

於耐光性試驗前，在硬塗薄膜的背面(未形成有硬塗層的面)載置白色擋板 [$L^* = 86.6$ ， $a^* = -1.0$ ， $b^* = -0.4$]，使用前述色差計測定黃色度指數 (Yellow Index、D1925) (YI1)。使用前述促進耐候性試驗機進行耐光性試驗後，以使用前述色差計之同樣的方法測定黃色度指數 (YI2)。將耐光性試驗前與耐光性試驗後之黃色度指數的差 (YI2-YI1) 設為 ΔYI ，依循以下基準 A 及 C 進行評價。

A: $\Delta YI < 1.0$

C: $\Delta YI \geq 1.0$

【0050】

【表 1】

	多官能單體		表面改質劑		紫外線吸收劑		聚合起始劑		MeOH	固體成分濃度	薄膜基材
		[份]		[份]		[份]		[份]	[份]	[質量%]	
實施例 1	A1	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
實施例 2	A1	100	SM	0.2	UVA-1	5	O2959	2.5	161.4	40	TPU
實施例 3	A1	100	SM	0.2	UVA-1	10	O819	2.5	168.9	40	TPU
實施例 4	A1	100	SM	0.2	UVA-2	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
實施例 5	A2	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
實施例 6	A3	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
實施例 7	A4	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
實施例 8	A5	100	SM	0.2	UVA-1	5	O819	2.5	161.4	40	TPU
實施例 9	A1	100	SM	0.2	UVA-1	2	O819	2.5	156.9	40	PC
實施例 10	A1	100	SM	0.2	UVA-1	2	O2959	2.5	161.4	40	PC
實施例 11	A1	100	SM	0.2	UVA-2	2	O819	2.5	156.9	40	PC
實施例 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】

	耐擦傷性	耐光性
實施例 1	A	A
實施例 2	B	A
實施例 3	B	A
實施例 4	A	A
實施例 5	B	A
實施例 6	A	A
實施例 7	A	A
實施例 8	B	A
實施例 9	B	A
實施例 10	B	A
實施例 11	B	A
實施例 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】如表 2 所示，具備使用分別摻有作為多官能單體之 A1、A2、A3、A4 或 A5、作為紫外線吸收劑之具有二苯甲酮骨架之 UVA-1 或 UVA-2、作為表面改質劑之分別在分子鏈的兩末端經由胺基甲酸酯鍵具有 4 個丙烯醯基的

全氟聚醚 SM 之硬化性組成物所製作之硬塗層的硬塗薄膜 (實施例 1～實施例 12) 不會損及耐擦傷性，且在 TPU 及 PC 之任一種薄膜基材中，均顯示可展現 UVB (紫外線 B 波) 區域之優良的耐光性。

【0053】另一方面，具備由多官能單體使用 A1、紫外線吸收劑使用具有三嗪骨架之 UVA-3、表面改質劑使用 SM，且薄膜基材分別使用 TPU 及 PC 的比較例 1 及比較例 4 之硬化性組成物所製作之硬塗層的硬塗薄膜顯示其耐光性雖優良，但耐擦傷性較差。又，具備由紫外線吸收劑使用具有苯并三唑骨架之 UVA-4，且薄膜基材分別使用 TPU 及 PC 的比較例 2 及比較例 5 之硬化性組成物所製作之硬塗層的硬塗薄膜顯示耐擦傷性及耐光性較差。同樣地，具備由紫外線吸收劑使用具有氰基丙烯酸酯骨架之 UVA-5，且薄膜基材分別使用 TPU 及 PC 的比較例 3 及比較例 6 之硬化性組成物所製作之硬塗層的硬塗薄膜顯示耐光性較差。其次，具備由多官能單體使用 A1，未添加紫外線吸收劑，表面改質劑使用 SM，且薄膜基材分別使用 TPU 及 PC 的比較例 7 及比較例 8 之硬化性組成物所製作之硬塗層的硬塗薄膜顯示其耐擦傷性雖優良，但由於未添加紫外線吸收劑，而耐光性較差。再者，具備由多官能單體使用 A1、紫外線吸收劑使用具有二苯甲酮骨架之 UVA-1，未添加表面改質劑且薄膜基材分別使用 TPU 及 PC 的比較例 9 及比較例 10 之硬化性組成物所製作之硬塗層的硬塗薄膜顯示其耐光性雖優良，但由於未添加表面改質劑，而耐擦傷性較差。

【0054】以上，如實施例之結果所示，透過採用組合多官能單體、具有二苯甲酮骨架之紫外線吸收劑及全氟聚醚的硬化性組成物方可獲得滿足耐擦傷性及耐光性的硬塗薄膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種硬化性組成物，其係包含：

(a)活性能量線硬化性多官能單體 100 質量份、

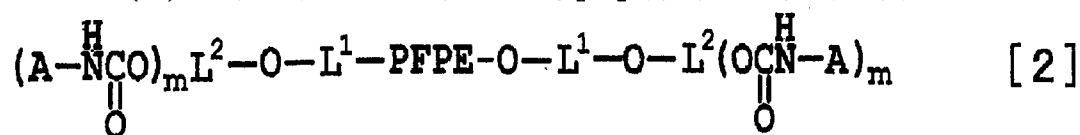
(b)全氟聚醚 0.05 質量份～10 質量份，其係包含聚(氧全氟伸烷)基之全氟聚醚，且於其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有活性能量線聚合性基(惟，在前述聚(氧全氟伸烷)基與前述胺基甲酸酯鍵之間具有聚(氧伸烷)基的全氟聚醚除外)、

(c)具有二苯甲酮骨架且具有至少 2 個羥基之化合物之紫外線吸收劑 0.1 質量份～30 質量份及

(d)藉由活性能量線而產生自由基的聚合起始劑 1 質量份～20 質量份，

前述聚(氧全氟伸烷)基係具有重複單元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 及重複單元 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 此兩者，並以嵌段鍵結、隨機鍵結、或嵌段鍵結及隨機鍵結將此等重複單元鍵結而成的基團，

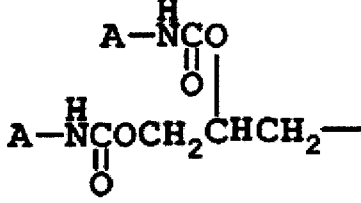
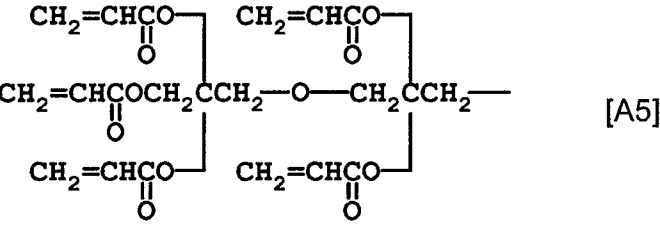
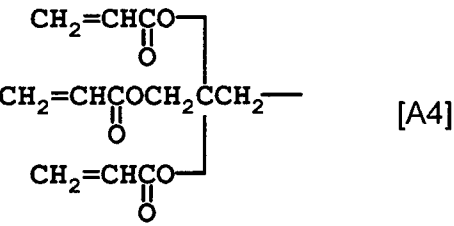
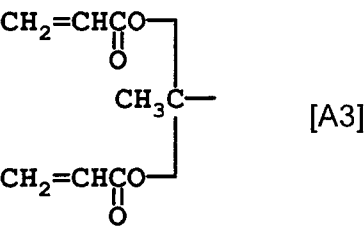
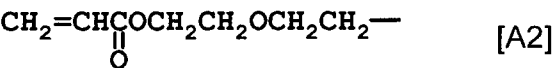
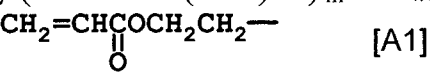
前述(b)全氟聚醚為下述式[2]所示之化合物，



(上述式[2]中，

A 表示下述式[A1]～式[A5]所示之結構及將此等結構中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之結構中的 1 種，PFPE 表示前述聚(氧全氟伸烷)基(惟，與 L^1 直接鍵結之一側為氧末端，與氧原子鍵結之一側為全氟伸烷基末端)， L^1 表示由 1 個～3 個氟原子取代之碳原子數 2 或 3 的伸烷基，部分結

構 (A-NHC(=O)O)_mL²-為下述式[B3]所示之結構)



[B3]。

【請求項2】如請求項1之硬化性組成物，其中前述(b)全氟聚醚，分別在其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸酯鍵具有至少2個活性能量線聚合性基。

【請求項3】如請求項2之硬化性組成物，其中前述(b)全氟聚醚，分別在其分子鏈的兩末端，經由胺基甲酸

酯鍵具有至少3個活性能量線聚合性基。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之硬化性組成物，其中前述(a)多官能單體的一部分或全部為多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

【請求項5】如請求項1至3中任一項之硬化性組成物，其中前述(a)多官能單體為氧伸烷基改性多官能單體。

【請求項6】如請求項1至3中任一項之硬化性組成物，其中前述(a)多官能單體係具有至少3個活性能量線聚合性基的多官能單體。

【請求項7】如請求項1至3中任一項之硬化性組成物，其進一步包含(e)溶媒。

【請求項8】一種硬化膜，其係由如請求項1至7中任一項之硬化性組成物而得。

【請求項9】一種硬塗薄膜，其係在薄膜基材之至少其中一面具備硬塗層的硬塗薄膜，其中該硬塗層係由如請求項8之硬化膜所構成。

【請求項10】一種硬塗薄膜之製造方法，其係在薄膜基材之至少其中一面具備硬塗層的硬塗薄膜之製造方法，其中該硬塗層係包含：將如請求項1至7中任一項之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟；及對該塗膜照射活性能量線而予以硬化之步驟。