

(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
2017 年 8 月 3 日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/130988 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002421
- (22) 国際出願日: 2017 年 1 月 25 日(25.01.2017)
- (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 2016-012757 2016 年 1 月 26 日(26.01.2016) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 聖(YAMADA Satoshi); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). 堀内 裕美(HORIUCHI Yumi); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

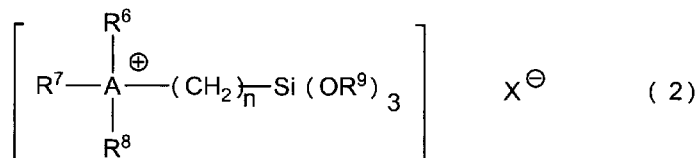
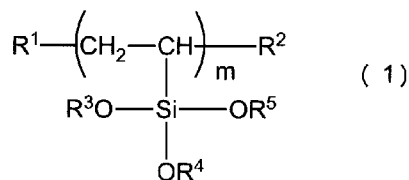
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION, HARDCOATING AGENT, AND HARDCOAT FILM AND PRODUCTION PROCESS THEREFOR

(54) 発明の名称: 紫外線硬化型樹脂組成物、ハードコート剤並びにハードコートフィルム及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides: an ultraviolet-curable resin composition capable of forming a coating film which has a high surface hardness and is excellent in terms of transparency, antifouling property, antibacterial property, and antiviral property; a hardcoating agent comprising the resin composition; and a hardcoat film. The ultraviolet-curable resin composition is characterized by comprising a polyfunctional (meth)acrylate (A), a photopolymerization initiator (B), at least one fluorine compound (C) selected from among fluoroalkylated oligomers represented by the following general formula (1), hydrolysates of these oligomers, and per-fluoropolyether compounds, and at least one compound (D) selected from among onium salts represented by the following general formula (2) and hydrolysates of these salts.

(57) 要約: 本発明は、高い表面硬度を有し、透明性、防汚性、抗菌性及び抗ウイルス性に優れた皮膜を形成することができる紫外線硬化型樹脂組成物、及びそれを用いたハードコート剤並びにハードコートフィルムを提供することにある。多官能(メタ)アクリレート(A)と、光重合開始剤(B)と、下記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物(C)と、下記一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物(D)を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。



WO 2017/130988 A1

明 細 書

発明の名称：

紫外線硬化型樹脂組成物、ハードコート剤並びにハードコートフィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線硬化型樹脂組成物、ハードコート剤並びにハードコートフィルム及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] プラスチックは、自動車、電子機器、建材分野等で多く利用されているが、プラスチックはガラスと比べて柔らかく、表面が傷つきやすいなどの欠点がある。このため、プラスチック表面にハードコート剤をコーティングすることが行われている。

感光性のアクリル系ハードコート剤も開発され、一部実用化されている。感光性のアクリル系ハードコート剤は、紫外線などの放射線を照射することにより、直ちに硬化して硬い皮膜を形成するため、加工スピードが速く、工業的にも有利となる。

[0003] しかし、透明性の低下、指紋付着による非防汚性などの問題があり、これらの種々の問題を解決するため、フィルムに防汚機能を付与した防汚性ハードコート剤も提案されている（例えば、下記特許文献 1 及び 2 参照）。

[0004] 特に、光学製品の部品として使用されている反射防止膜、光学フィルター、光学レンズ、液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プロジェクションテレビ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の光学部材や、壁紙、看板等の表面に付着した汚れは、光学性能や見栄えを低下させる。

[0005] また、近年、タッチパネル方式の種々の電子機器が注目されているが、指先で操作されるタッチパネルの表示画面は一般に、指の脂、指紋その他の汚れが付着して表示画面が見づらくなることが多くある。

[0006] また、ハードコートフィルムに防汚性を付与する成分として、多くの場合

、フッ素化合物が使用されるが、十分な表面硬度のものが得られにくいと言う問題もある。

このため、透明で防汚性に優れたハードコートフィルムにおいて、高い表面硬度を有し、防汚性の点についてもいっそう向上したものが要望されている。

[0007] また、ハードコートフィルムは、一般家庭のごく身近な生活空間で使用され、また、直接人の手に触れるケースも多くあり、これらのハードコートフィルムに抗菌性、更には抗ウィルス性を付与したのもも要望されている。

[0008] また、本出願人らは、先にアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーとアルコキシシリル基を有するホスホニウム塩等のイオン液体を、アルコール溶液中でアルコキシシリル基の加水分解反応を行って得られる種々のナノコンポジット粒子を提案している（例えば特許文献3～5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2011-88962号公報

特許文献2：特開2014-91776号公報

特許文献3：特開2007-270124号公報

特許文献4：特開2009-209349号公報

特許文献5：特開2010-77383号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前記ナノコンポジット粒子を樹脂に含有させた場合には、透明性に優れたものが得られ難い。

[0011] 従って、本発明は、高い表面硬度を有し、透明性、防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性に優れた皮膜を形成することができる紫外線硬化型樹脂組成物、及びそれを用いたハードコート剤並びにハードコートフィルムを提供するこ

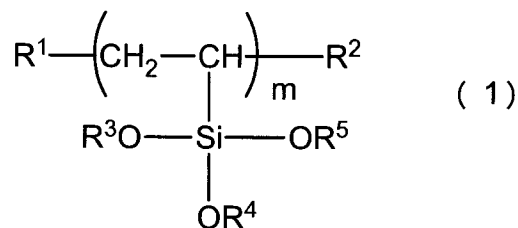
とにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、多官能（メタ）アクリレート（A）と、光重合開始剤（B）と、特定の一般式で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物（C）と、特定の一般式で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物（D）を含有させて硬化させたものが、高い表面硬度を有し、透明性を維持しつつ、優れた防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性を有したものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明（1）は、多官能（メタ）アクリレート（A）と、光重合開始剤（B）と、下記一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物（C）と、下記一般式（2）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物（D）を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物を提供するものである。

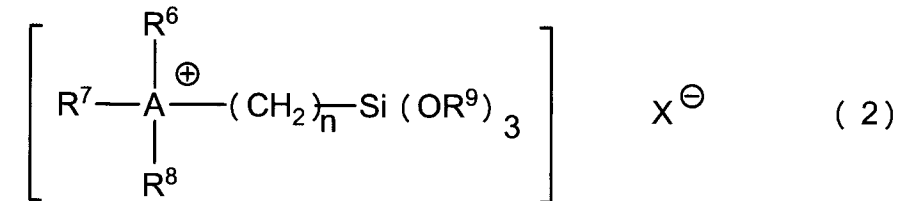
[0014] [化1]



[0015] （式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のYは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状又は分

岐状のアルキル基を示す。mは2～3の整数である。)

[化2]



(式中、Aはリン原子又は窒素原子を示す。R⁶、R⁷及びR⁸は炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。R⁹は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。nは1～8の整数を示す。X⁻はアニオン基を示す。)

[0016] また、本発明(2)は、本発明(1)の紫外線硬化型樹脂組成物を含有することを特徴とするハードコート剤を提供するものである。

[0017] また、本発明(3)は、本発明(2)のハードコート剤を用いて得られることを特徴とするハードコートフィルムを提供するものである。

発明の効果

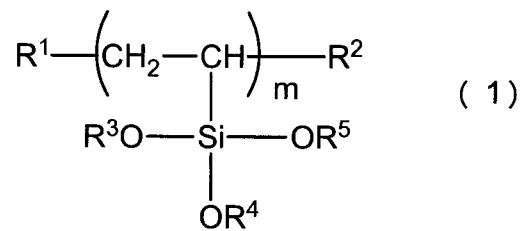
[0018] 本発明によれば、硬化したときに、高い表面硬度を有し、透明性、防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性に優れた皮膜を形成することができる紫外線硬化型樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、多官能(メタ)アクリレート(A)と、光重合開始剤(B)と、下記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物(C)と、下記一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物(D)を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物である。

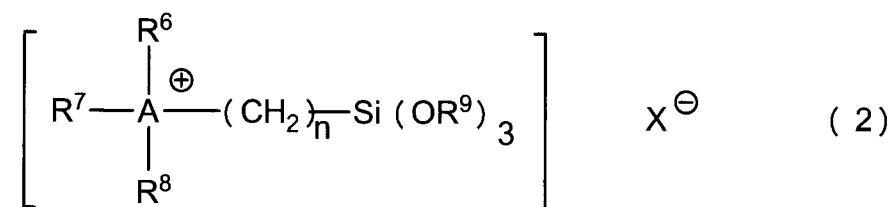
[0020]

[化3]



[0021] (式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は2～3の整数である。)

[化4]



(式中、 A はリン原子又は窒素原子を示す。 R^6 、 R^7 及び R^8 は炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 R^9 は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 n は1～8の整数を示す。 X^- はアニオン基を示す。)

[0022] (多官能(メタ)アクリレート(A))

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る多官能(メタ)アクリレート(A)は、ハードコートフィルムとしたときに高い表面硬度、耐擦傷性を得る観点から(メタ)アクロイル基を2以上、好ましくは3以上有するものが用いられる。

なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及

びメタクリレートを含む概念である。

多官能（メタ）アクリレート（A）としては、例えば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）アクリレート等の（モノ又はポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（モノ又はポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（モノ又はポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、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ヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能（メタ）アクリロイルモノマーや、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これら、多官能（メタ）アクリレートは2種以上の混合物として用いることが出来る。

また、本発明では、多官能（メタ）アクリレート（A）は、25℃における粘度が1000 mPa・s以下、好ましくは500 mPa・s以下の粘度が低いものを使用すると、無溶媒でも本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を調製することができるという工業的に有利な利点を有するものになる。

これら多官能（メタ）アクリレート（A）は、市販品を好適に用いることが出来る。

[0023] （光重合開始剤（B））

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る光重合開始剤（B）は、ラジカル発生型のベンゾイン、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、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2、2、-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン類；メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；チオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4、4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類及びアゾ化合物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上で用いることが出来る。本発明において、これらの光重合開始剤のうち、アセトフェノン類が密着性及び防汚性を向上させる観点から好ましく、特に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが、密着性及び防汚性を一層向上させる観点から好ましい。

これら光重合開始剤（B）は、市販品を好適に用いることが出来る。

[0024] 前記光重合開始剤の使用量は、多官能（メタ）アクリレート（A）100質量部に対して0.01～1.5質量部、好ましくは0.3～1.2質量部である。この理由は、光重合開始剤の使用量が多官能（メタ）アクリレート（A）100質量部に対して0.01質量部未満では硬化時間が長くなり、また、防汚性が低下する傾向があり、一方、1.5質量部を超えると密着性が低下する傾向があるからである。

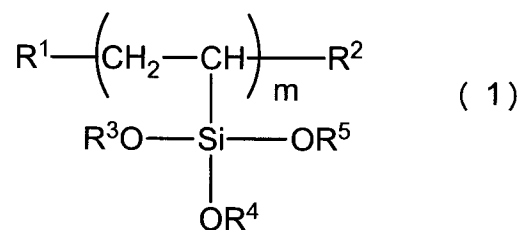
[0025] （含フッ素化合物（C））

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物において、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリ

エーテル化合物から選ばれる少なくとも１種の含フッ素化合物（Ｃ）を含有させることにより、該紫外線硬化型樹脂組成物から形成される皮膜は、高い表面硬度を有し、透明性及び後述する化合物（Ｄ）による優れた抗菌性、抗ウィルス性を維持しつつ、優れた防汚性を付与することが出来る。

[0026] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係るフルオロアルキル基含有オリゴマーは下記一般式（１）で表される。

[0027] [化5]



[0028] （式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は０～１０の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は２～３の整数である。）

[0029] 一般式（１）中の R^1 及び R^2 は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OC}_3\text{F}_7$ 基であることが好ましい。

[0030] 一般式（１）中の R^3 、 R^4 及び R^5 で示される炭素数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

[0031] 一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーは、例えば、トリメトキシビニルシラン等のトリアルコキシビニルシランを過酸化フルオロアルカノイルと反応させることにより製造される（例えば、特開２００２－３３８６９１号公報、特開２０１０－７７３８３号公報参照）。

[0032] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る一般式（１）で表されるフルオロ

アルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物は、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーが加水分解されることにより生成する生成物であるが、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解方法としては、特に制限されず、アルカリや酸の触媒を用いる方法であっても、無触媒で行う方法であってもよい。加水分解に用いられるアルカリ触媒としては、例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリが挙げられる。また、加水分解に用いられる酸触媒としては、例えば、塩酸、酢酸などの酸が挙げられる。

[0033] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係るパーフルオロポリエーテル化合物としては、パーフルオロポリエーテル骨格を有し、その一端又は両端に光重合性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーが、パーフルオロポリエーテル骨格が強固に固定化され、また、透明性に優れた硬化物を得る観点から好ましい。

光重合性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、特に（メタ）アクリロイル基及び（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。

パーフルオロポリエーテル骨格としては、 $-(O-CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(O-CF_2C(CF_3)F)-$ 、又は $-(OCF_2)_a-(OCF_2CF_2)_b-$ （式中、 a 及び b は 1～100 の整数）等の繰り返し構造を有するものが好ましい。

光重合性不飽和基を有するパーフルオロポリエーテル化合物は、市販品を好ましく用いることができる。

市販品の好ましいものとして、例えば、FLUOROLINK（登録商標）MD500、同MD700、同5101X、同AD1700〔何れも、ソルベイスペシャルティポリマーズ社製〕、CN4000〔サートマー社製〕等の両末端に（メタ）アクリロイル基又は両末端に（メタ）アクリロイルオキシ基を有するものが挙げられる。

[0034] 本発明において、含フッ素化合物（C）は、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又はその加水分解生成物であることが、特に硬化したときに、高い表面硬度を有し、透明性、防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性に優れた皮膜を形成することができる観点から好ましい。

[0035] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物中の含フッ素化合物（C）の含有量は、適宜選択されるが、多官能（メタ）アクリレート（A）100質量部に対して0.1～10質量部、好ましくは0.5～6質量部である。この理由は、含フッ素化合物（C）の使用量が多官能（メタ）アクリレート（A）100質量部に対して0.1質量部未満では防汚性の低下、化合物（D）との相互作用も低下する傾向があり、一方、10質量部を超えると表面硬度の低下、化合物（D）との相互作用も低下する傾向があるからである。

[0036] なお、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物が、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、その加水分解生成物の両方を含有する場合は、上記含有量は、両方の合計含有量である。また、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーであるとした場合の加水分解される前の一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの含有量とする。つまり、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーに換算した換算値である。

[0037] （化合物（D））

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、更に、一般式（2）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物（D）を含有する。そして、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物が、更に、一般式（2）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物（D）を含有することにより、該紫外線硬化型樹脂組成物から形成される皮膜は、高い表面硬度を有し、優れた透明性及び防汚性を維持し

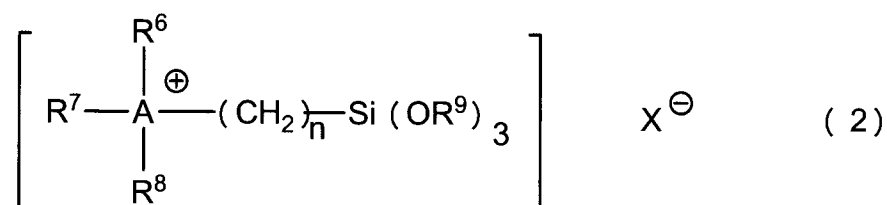
つつ、優れた抗菌性及び抗ウィルス性を付与することが出来る。

[0038] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る一般式（２）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる化合物（Ｄ）は、紫外線硬化型樹脂組成物から形成される皮膜に、高い表面硬度、透明性及び含フッ素化合物（Ｃ）による優れた防汚性を維持しつつ、優れた抗菌性及び抗ウィルス性を付与する成分である。

[0039] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物により抗菌効果がある菌としては、例えば、大腸菌、枯草菌、黄色ブドウ状球菌、緑膿菌などが挙げられる。また、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物により抗ウィルス効果があるウィルスとしては、Ａ型インフルエンザウィルス（ヒト、トリ、豚）、Ｂ型インフルエンザウィルス、パラインフルエンザウィルス、Ａ～Ｅ型の肝炎ウィルス、はしかウィルス、ヘルペスウィルス、ムンプスウィルス、狂犬病ウィルス等のエンベロープを持つウィルス、ノロウィルス等の非エンベロープウィルスが挙げられる。

[0040] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係るオニウム塩は、下記一般式（２）で表される。

[0041] [化6]



[0042] （式中、Ａはリン原子又は窒素原子を示す。Ｒ^６、Ｒ^７及びＲ^８は炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。Ｒ^９は炭素数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。ｎは１～８の整数を示す。Ｘ⁻はアニオン基を示す。）

[0043] 一般式（２）中のＲ^６、Ｒ^７及びＲ^８は、炭素数１～１８の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル

基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル等が挙げられる。

R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれが同一の基でも異なる基であってもよい。また、一般式(2)中の R^9 は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、この中で、特にメチル基が好ましい。また、一般式(2)中の n は1～8の整数、好ましくは3である。また、一般式(2)中の X^- はアニオン基を示す。 X^- のアニオン基としては、ベンゾトリアゾールイオン、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $PO_2(OMe)_3^-$ 、 $PS_2(OEt)_2^-$ 、 $(CO_2Me)_2PhSO_3^-$ 等のアニオン基が挙げられ、この中で、塩素イオンが好ましい。

[0044] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる化合物(D)は、ホスホニウム塩が、アンモニウム塩に比べて、抗ウィルス活性が一層向上する観点から好ましい。

また、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる化合物(D)は、Aがリン原子であり、 $R^6 \sim R^8$ が n -ブチル基であるものが特に好ましい。

[0045] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に係る一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解生成物は、一般式(2)で表されるオニウム塩が加水分解されることにより生成する生成物であるが、一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解方法としては、特に制限されず、アルカリや酸の触媒を用いる方法であっても、無触媒で行う方法であってもよい。加水分解に用いられるアルカリ触媒としては、例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリが挙げられる。加水分解に用いられる酸触媒としては、塩酸、酢酸などの酸が挙げられる。

[0046] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物中の一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物(D)の含有

量は、適宜選択されるが、好ましくは多官能（メタ）アクリレート（A）100質量部に対して0.1～50質量部、好ましくは1.0～25質量部である。この理由は、オニウム塩及びその加水分解生成物の使用量が多官能（メタ）アクリレート（A）100質量部に対して0.1質量部未満では抗菌抗ウィルス性の低下、含フッ素化合物（C）との相互作用も低下する傾向があり、一方、50質量部を超えると表面硬度の低下、防汚性の低下及び含フッ素化合物（C）との相互作用も低下する傾向があるからである。

[0047] なお、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物が、一般式（2）で表されるオニウム塩と、その加水分解生成物の両方を含有する場合は、上記含有量は、両方の合計含有量である。また、一般式（2）で表されるオニウム塩の加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（2）で表されるオニウム塩であるとした場合の加水分解される前の一般式（2）で表されるオニウム塩の含有量とする。つまり、一般式（2）で表されるオニウム塩の加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（2）で表されるオニウム塩の含有量に換算した換算値である。

[0048] 本発明の紫外線樹脂組成物の製造方法は、特に制限されず、多官能（メタ）アクリレート（A）、光重合開始剤（B）、含フッ素化合物（C）及び化合物（D）を混合する順序や方法は、適宜選択される。

[0049] 一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び一般式（2）で表わされるオニウム塩は、加水分解可能な部位としてトリアルコキシシリル基を有している。そのため、前記一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマーを加水分解することにより、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基同士がシロキサン結合で結ばれて三次元ネットワークを形成し、その一方で、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基と、多官能（メタ）アクリレート及び／又は（メタ）アクリレート樹脂とが化学結合又は分子間水素結合を形成し、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基が（メタ）アクリレート樹脂の硬化物中に固定化される。

また、含フッ素化合物（C）として、特に光重合性不飽和基を有するパー

フルオロポリエーテル化合物を用いた場合は、紫外線硬化型樹脂組成物が硬化する際に多官能（メタ）アクリレート（A）や化合物（D）と反応することで硬化物中に、光重合性不飽和基を有するパーフルオロポリエーテル化合物と化合物（D）の反応残基が（メタ）アクリレート樹脂の硬化物中に固定化される。

そして、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を用いて得られる硬化物からなる皮膜に至っては、含フッ素化合物（C）の作用で、オニウム塩の反応残基を硬化物の表面に、より選択的に存在させることができるので、効率的に抗菌、抗ウィルス作用を発現させることができる。特に含フッ素化合物とオニウム塩の反応残基が固定化された（メタ）アクリレート樹脂を用いて形成された硬化物からなる皮膜は、防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性を、長期に亘って持続させることができる。

[0050] 以下、含フッ素化合物（C）として、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物を用いた本発明の紫外線樹脂組成物の調製方法について説明する。

本発明の紫外線硬化型樹脂組成物において、一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマーと一般式（2）で表わされるオニウム塩の加水分解反応は、これら化合物を単に混合した紫外線硬化型樹脂組成物から形成された皮膜をメタノール、エタノール等のアルコールで洗浄処理しても、皮膜の防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性は、洗浄処理前後でほぼ同等の性能を有している。このため、一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマーと一般式（2）で表わされるオニウム塩の加水分解反応は、紫外線硬化型樹脂組成物の調製及び／又は紫外線硬化型樹脂組成物の硬化の際に容易に起こるものと本発明者らは推測している。

従って、以下に本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に、一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（2）で表わされるオニウム塩の加水分解生成物を含有させる方法を例示するが、以下の紫外線硬化型樹脂組成物の調製方法においては、加水分解を行うとは、何も酸

触媒、アルカリ触媒、水を加えて積極的に加水分解処理を行うことに加えて、単なる混合処理も含むものである。

[0051] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物に、一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩の加水分解生成物を含有させる方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、（Ⅰ）一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩が溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩の加水分解を行い、得られる加水分解溶液と、他の成分とを混合して、紫外線硬化型樹脂組成物を得る方法、（ⅠⅠ）先ず、一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩が溶媒に溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩の加水分解反応を行い、次いで得られる反応液と他の成分とを混合して、紫外線硬化型樹脂組成物を得る方法、（ⅠⅠⅠ）先ず、一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩と共に、多官能（メタ）アクリレート（Ａ）及び光重合開始剤（Ｂ）が溶媒に溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩の加水分解反応を行い紫外線硬化型樹脂組成物を得る方法等が挙げられる。なお、多官能（メタ）アクリレート（Ａ）として、粘性が低い液状のものを用いる場合は、（ⅠⅤ）多官能（メタ）アクリレート（Ａ）に直接一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩を混合し、次いで、その中で一般式（１）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（２）で表わされるオニウム塩の加水分解反応を行い、次いで得られる反応液と他の成分とを混合して、紫外線

硬化型樹脂組成物を得る方法であってもよく、或いは（V）多官能（メタ）アクリレート（A）に、光重合開始剤、一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（2）で表わされるオニウム塩を混合し、次いで、その中で一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び／又は一般式（2）で表わされるオニウム塩の加水分解反応を行い、必要により他の成分とを混合して、紫外線硬化型樹脂組成物を得る方法であってもよい。

[0052] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、特に一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、一般式（2）で表わされるオニウム塩とを併用したものは、紫外線硬化型樹脂組成物の調製の際、或いは該紫外線硬化型樹脂組成物の硬化反応の際に、容易にトリアルコキシシリル基の加水分解反応が進行し、（メタ）アクリレート樹脂中で緻密な三次元ネットワークを形成して含有されるため、特に表面硬度を一層高くすることが出来る。

また、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、該含フッ素化合物（C）及び／又は化合物（D）の成分の添加により、無添加で調製された（メタ）アクリレート樹脂に比べて、基材との密着性を向上させることが出来る。

[0053] 本発明に係る紫外線硬化型樹脂組成物は、必要に応じて、光重合開始助剤、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤、重合禁止剤、光安定剤、光増感剤、酸化防止剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、充填剤、架橋剤等の添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。また、必要に応じて溶剤を用いてもよい。使用できる溶剤としては、（A）～（D）の各成分が溶解できるものであれば、特に制限はない。

[0054] 本発明に係る紫外線硬化型樹脂組成物は、ハードコート剤として好適に用いることができる。ハードコート剤として用いる場合には本発明の紫外線硬化型樹脂組成物をそのまま用いてもよいが、さらに紫外線硬化する希釈モノマー等を含有してもよい。

[0055] 本発明のハードコート剤は、各種基材に公知の方法で塗布、必要により乾燥後、紫外線を照射することにより硬化させることで本発明のハードコート

フィルムを得ることが出来る。

[0056] 使用できる基材としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ナイロン、アクリル樹脂等の樹脂フィルムを挙げることができる。特に、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、アクリル樹脂の樹脂フィルムが透明性、加工性に優れるため好適に用いることができる。

[0057] また、基材は、上記で挙げた樹脂のみからなる樹脂基材であってもよいが、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物との密着性を向上させるために、前記樹脂基材にプライマー層を設けた基材であってもよい。前記プライマー層としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂等からなるものが挙げられる。また、ハードコート層との密着性を向上させる目的で、樹脂基材表面を、サンドブラスト法、溶剤処理法等による表面の凹凸化処理、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理、酸化処理等により処理を施すこともできる。

[0058] 基材の厚さは、特に制限されるものではないが生産性の観点から1～250 μm であることが好ましいが、この範囲に特に限定されるものではない。

[0059] また、本発明において基材に形成するハードコート層の厚みは、特に制限されるものではないが密着性、表面硬度及び屈曲性の観点から0.01～50 μm とすることが好ましい。

[0060] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物の塗布方法としては、特に限定されず公知の方法を採用することができ、例えばバーコーター塗工、メイヤーバー塗

工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0061] 紫外線により硬化させる場合、光源としてキセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが調整されるが、高圧水銀灯を使用する場合、通常80～160W/cmの光量を有したランプ1灯に対して搬送速度5～50m/分で硬化させるのが好ましい。一方、電子線により硬化させる場合、通常10～300kVの加速電圧を有する電子線加速装置にて、搬送速度5～50m/分で硬化させることが好ましい。

[0062] 本発明において、紫外線硬化型樹脂組成物に紫外線を照射して、硬化させて皮膜を形成させる場合、空気雰囲気下で行ってもよいが、安定した品質の硬化物を得る観点から窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0063] 本発明のハードコートフィルムは、自動車部材、電子機器、建材分野等のトップコート材として好適に用いられる。

実施例

[0064] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0065] <フルオロアルキル基含有オリゴマー (C)>

フルオロアルキル基含有オリゴマー (C) (以下、「VM」ということがある) として下記表1のものを使用した。

[0066] [表1]

一般式 (1)	m	2～3
	R ¹	CF (CF ₃) OC ₃ F ₇
	R ²	CF (CF ₃) OC ₃ F ₇
	R ³	CH ₃
	R ⁴	CH ₃
分子量		950

[0067] <オニウム塩 (D)>

オニウム塩として下記表2のものを使用した。

[0068] [表2]

試料		TBSP-Cl	ODTSA-Cl
一般式 (2)	A	P	N
	R ⁶	n-ブチル	n-オクタデシル
	R ⁷	n-ブチル	メチル
	R ⁸	n-ブチル	メチル
	R ⁹	メチル	メチル
	n	3	3
	X ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻

[0069] (実施例1～4及び比較例1)

表3の配合となるように、多官能アクリル酸エステル（第一工業製薬社製；商品名 ニューフロンティアMF-001、官能基数5以上、粘度400 mPa・s/25℃）、上記フルオロアルキル基含有オリゴマー、上記オニウム塩及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASF社；商品名 IRGACURE 184）を容器に仕込み、これを減圧下に600～2000 rpmで攪拌して、紫外線硬化型樹脂組成物試料を調製した。

[0070] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
多官能アクリル酸エステル(g)	10	10	10	10	10
IRGACURE184(質量%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
VM(質量%)	1	1	4	4	—
TBSP-Cl(質量%)	2.5	12.5	12.5	—	—
ODTSA-Cl(質量%)	—	—	—	12.5	—

注) 表中の「VM」、「IRGACURE 184」、「TBSP-Cl」及び「ODTSA-Cl」の配合量は、多官能アクリル酸エステルに対する質量%を表す。

[0071] 次いで、上記で調製した各紫外線硬化型樹脂組成物試料をPETフィルム

(縦10cm×横10cm)に垂らし、バーコーターを用いて均一に塗工した。

次いで、ハンディータイプのUV硬化装置(サンエナジー社製;MDH2501N-02)を用いて、窒素雰囲気下で100~200mJ/cm²の紫外線を高圧水銀ランプで5秒以上照射して膜厚6.0μmのハードコート層を有するフィルム試料を得た。

[0072] <PETフィルムに対する評価>

上記で調製したフィルム試料の表面のドデカンと水の接触角、密着性、屈曲性、カール性、透明性、鉛筆硬度、耐アルコール性を評価した。その結果を表4に示した。

[0073] (接触角の評価)

接触角については、協和界面科学製のDrop Master.300を使用して、測定した。

[0074] (密着性の評価)

密着性については、JIS K 5600-5-6に従って、フィルム試料に25マスの切り込みを入れ、その上から粘着テープをしっかりと貼り付けた後、5分以内にテープを剥がし、薄膜の剥がれを目視で確認することで、密着性の評価を行った。評価基準は、以下のとおりである。

○: 升目25個当たり20個以上残った。

×: 升目25個当たり20個未満残った。

[0075] (屈曲性の評価)

5×10cm角に裁断して試験片とし、耐屈曲性(円筒形マンドレル法、JIS K 5600-5-1)に基づき、直径が2mmのマンドレルに、ハードコート層表面が外側になるように折り返して巻き付け。その巻き付け部分のハードコート層にクラックが生じるか否かを目視で評価した。評価基準は、以下のとおりである。

○; クラックが確認できなかった。

×; クラックが確認された。

[0076] (カール性の評価)

10×10cmに切ったサンプルのエッジの浮き上がりで評価した。評価基準は、以下のとおりである。

○；浮き上がりが2cm未満。

△；浮き上がりが2cm以上。

×；浮き上がりが筒状。

[0077] (透明性の評価)

透明性の評価は全線透過率で評価した。VMとオニウム塩無添加のPETフィルム試料（比較例1）をリファレンスとし、フィルム試料の全線透過率を測定した。この値が100に近いほど透明であることを示す。

[0078] (鉛筆硬度の評価)

JIS K5400に準じ、鉛筆引っかき塗膜硬さ試験機（BEVS社製BEVS1301）および硬度測定用鉛筆（三菱社製UNI）を用いて、鉛筆硬度を測定した。

[0079] (耐アルコール性の評価)

エタノールに5分間、フィルム試料を浸漬し、フィルム試料の表面の状態及びフィルム試料の水及びドデカンの接触を測定し評価した。評価基準は、以下のとおりである。

◎；浸漬後のフィルム試料に白濁がなく、接触角は浸漬前と同じである。

○；浸漬後のフィルム試料に白濁がなく、接触角は浸漬後と異なる。

×；浸漬後のフィルム試料に白濁がある。

[0080]

[表4]

評価項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
接触角(°)	水	85.5	80.4	82.7	80.8	61.3
	ドデカン	33.1	35.4	40.1	32.5	0.0
密着性		○	○	○	○	×
屈曲性		◎	◎	◎	◎	◎
カール性		◎	◎	◎	◎	◎
透明性(%)		100	99.0	99.0	97.3	100
鉛筆硬度		6H	6H	6H	6H	4H
耐アルコール性		◎	◎	◎	◎	◎

[0081] (抗菌活性試験)

グラム陰性菌の代表として、大腸菌；エシエリア・コリ (*Escherichia coli* NBRC3972)、グラム陰性菌の代表として、黄色ぶどう球菌；スタフィロコッカス・オーレウス (*Staphylococcus aureus* subsp. *aureus* NBRC12732) を用い、実施例及び比較例で得られたフィルム試料について抗菌性試験を行った。

フィルム試料から50mm×50mmの大きさの正方形の試験片を作成した。滅菌シャーレに試験片を入れ、エシエリア・コリが 2.3×10^4 個/ml、スタフィロコッカス・オーレウスが 2.2×10^4 個/mlの試験菌液0.5mlを各試験片表面に接種させた。

その上にふたをして25℃、24時間培養後に、各試験片をブイヨン培地10mlでよく洗い出し、NA培地に37℃、24時間培養後、この培地の生菌数を測定し、活性値で表示した。その結果を表5に示した。

[0082]

[表5]

	黄色ぶどう球菌 (cfu/ml)	大腸菌 (cfu/ml)
実施例 1	<2.5	<2.5
実施例 2	<2.5	<2.5
実施例 3	<2.5	<2.5
実施例 4	<2.5	14
比較例 1	5.3×10^4	1.1×10^8

[0083] (抗インフルエンザウィルスに関する評価)

フィルム試料から50mm×50mmの大きさの正方形の試験片を作成した。

深型シャーレ内にろ紙を敷き、少量の滅菌水を加えた。ろ紙の上に5mm程度のガラス製の台を置き、その上に前記の試験片を置いた。この上に予め馴化しておき濃度も明らかになっているインフルエンザウィルス代替ウィルスのQBファージ(NBRC20012)溶液を0.1ml滴下し、材料表面とファージを接触させるためにポリエチレンフィルム(KOYUYO、40mm×40mm)を被せた。このシャーレにガラス板で蓋をした。同様の測定用セットをファージ数の測定予定回数の数だけ用意し、25℃の暗所に4時間静置した。

次いで、JIS R 1706に基づき、宿主大腸菌(NBRC106373)を用いて、バクテリオファージ感染価を評価し、下記計算式(1)のハイブリッド光触媒抗ウィルス加工材料の暗所での効果の計算式に基づき抗ウィルス活性を V_D として評価した。その結果を表6に示す。

なお、 V_D の値が大きいほど抗ウィルス活性が高いことを示す。

$$V_D = \log(B_D / C_D) \quad (1)$$

V_D : 抗ウィルス加工材料の暗所効果

B_D : 抗ウィルス加工していない試験片を4時間暗所に保存した後の3試験片のバクテリオファージ感染価の平均値 (p f u)

C_D : 抗ウィルス加工した試験片を4時間暗所に保存した後の3試験片のバクテリオファージ感染価の平均値 (p f u)

[0084] [表6]

	B_D (pfu)	C_D (pfu)	V_D (pfu)
実施例 1	1.1×10^6	2.6×10^3	2.6
実施例 2	1.1×10^6	9.4×10^2	3.1
実施例 3	1.1×10^6	2.0×10^3	2.7
実施例 4	1.1×10^6	2.2×10^4	1.7
比較例 1	1.1×10^6	1.1×10^6	0

[0085] (抗ノロウィルスに関する評価)

QBファージ (NBRC20012) の代わりに、ノロウィルス代替のφ6ファージ (NBRC105899) を用い、宿主大腸菌 (NBRC106373) に代えて宿主緑膿菌 (NBRC105640) を用いた以外は、実施例1及び比較例1と同様に、抗ウィルス活性を V_D として評価した。その結果を表7に示す。

[0086] [表7]

	B_D (pfu)	C_D (pfu)	V_D (pfu)
実施例 1	5.4×10^4	3.7×10^2	2.2
実施例 2	5.4×10^4	1.5×10	3.6
実施例 3	5.4×10^4	1.0×10	3.7
実施例 4	5.4×10^4	8.5×10^3	0.8
比較例 1	5.4×10^4	5.4×10^4	0

[0087] (実施例5)

実施例1において、VMの添加量を0.5質量%とする以外は、実施例1と同様にして、紫外線硬化型樹脂組成物試料を調製した。

[0088] (実施例6)

実施例1において、含フッ素化合物としてVM1質量%に代えてパーフルオロポリエーテル-4官能ウレタンアクリレートオリゴマー（ソルベイソレックス株式会社製「FLUOROLINK AD1700」）1質量%添加した以外は、実施例1と同様にして、紫外線硬化型樹脂組成物試料を調製した。

[0089] (実施例7)

実施例1において、含フッ素化合物としてVM1質量%に代えてパーフルオロポリエーテル-4官能ウレタンアクリレートオリゴマー（ソルベイソレックス株式会社製「FLUOROLINK AD1700」）0.5質量%添加した以外は、実施例1と同様にして、紫外線硬化型樹脂組成物試料を調製した。

[0090] (樹脂評価)

実施例5～6で調製した各紫外線硬化型樹脂組成物試料をPETフィルム（縦10cm×横10cm）に垂らし、バーコーターを用いて均一に塗工した。

次いで、ハンディータイプのUV硬化装置（サンエナジー社製；MDH2501N-02）を用いて、窒素雰囲気下で100～200mJ/cm²の紫外線を高圧水銀ランプで5秒以上照射して膜厚6.0μmのハードコート層を有するフィルム試料を得た。

実施例1～4と同様にして上記で調製したフィルム試料の表面のドデカンと水の接触角、密着性、屈曲性、カール性、透明性、鉛筆硬度、耐アルコール性を評価し、その結果を表8に示す。

[表8]

評価項目		実施例5	実施例6	実施例7
接触角(°)	水	86.15	105.6	104.8
	ドデカン	32.8	57.5	55.8
密着性		○	○	○
屈曲性		◎	◎	◎
カール性		◎	◎	◎
透明性(%)		100	99.4	100
鉛筆硬度		5H	5H	5H
耐アルコール性		◎	◎	◎

[0091] (抗菌活性の評価)

また、実施例1～4と同様にして抗菌活性試験を行った。なお、ブランクとして比較例1のフィルム試料を用いた。その結果を表9に示す。

[表9]

	黄色ぶどう球菌(cfu/ml)	大腸菌(cfu/ml)
実施例5	<2.5	<2.5
実施例6	<2.5	<2.5
実施例7	<2.5	<2.5
比較例1	5.3×10^4	1.1×10^8

[0092] (抗ウイルスに関する評価)

また、実施例1～4と同様にして抗インフルエンザウイルス及び抗ノロウイルスに関する評価を行い、抗ウイルス活性を V_0 として評価した。その結果を表10に示す。

[表10]

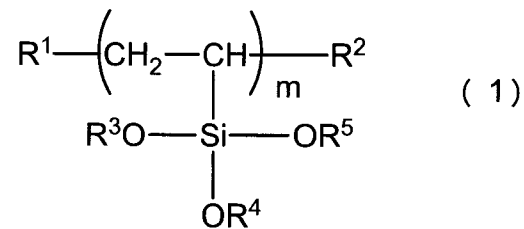
	実施例5		実施例6		実施例7	
ウイルスの種類	QB7アージ	φ67アージ	QB7アージ	φ67アージ	QB7アージ	φ67アージ
B_D (pfu)	1.1×10^6	5.4×10^4	1.1×10^6	5.4×10^4	1.1×10^6	5.4×10^4
C_D (pfu)	2.6×10^3	3.7×10^2	5.0×10^3	5.1×10^2	5.1×10^3	5.9×10^2
V_D (pfu)	2.6	2.2	2.3	2.0	2.3	2.0

請求の範囲

[請求項1]

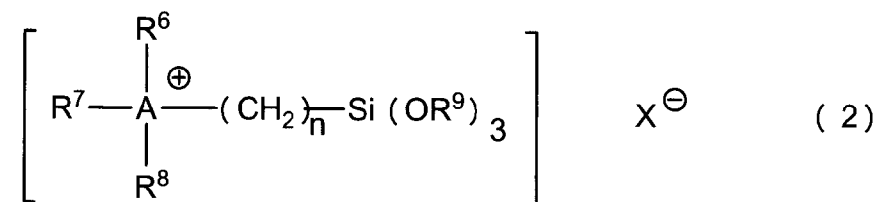
多官能（メタ）アクリレート（A）と、光重合開始剤（B）と、下記一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物（C）と、下記一般式（2）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物（D）を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は2～3の整数である。）

[化2]



（式中、 A はリン原子又は窒素原子を示す。 R^6 、 R^7 及び R^8 は炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 R^9 は炭素数1～

5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。nは1～8の整数を示す。
X⁻はアニオン基を示す。)

[請求項2] 多官能(メタ)アクリレート(A) 100質量部に対して、光重合開始剤(B) 0.01～1.5質量部と、一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー、その加水分解生成物及びパーフルオロポリエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物(C) 0.1～10質量部と、一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物(D) 0.1～50質量部を含有することを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項3] 光重合開始剤(B)が、アセトフェノン類であることを特徴とする請求項1又は2の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項4] 光重合開始剤(B)が、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであることを特徴とする請求項1又は2の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項5] 一般式(1)で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマーの式中のR¹及びR²が、-CF(CF₃)OCF₂OC₃F₇基であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項6] パーフルオロポリエーテル化合物が、パーフルオロポリエーテル骨格を有し、一端又は両端に光重合性不飽和基を有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項7] 一般式(2)で表されるオニウム塩の式中のAが、リン原子であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[請求項8] 一般式(2)で表されるオニウム塩の式中のAがリン原子で、R⁶、R⁷及びR⁸が、n-ブチル基であることを特徴とする請求項1乃至

7の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

- [請求項9] 多官能（メタ）アクリレート（A）が、25℃における粘度が1000 mPa・s以下であることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1乃至9の何れか1項に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を含むことを特徴とするハードコート剤。
- [請求項11] 請求項10記載のハードコート剤を用いて得られることを特徴とするハードコートフィルム。
- [請求項12] 基材に請求項10記載のハードコート剤を塗布した後、紫外線を照射することによりハードコート層を形成させることを特徴とするハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項13] 紫外線の照射は、不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項12記載のハードコートフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/44, C08F2/48, C09D4/02, C09D7/12

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	US 2013/0196079 A1 (SCHWALM Reinhold et al.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; paragraphs [0111], [0134]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 2015-78341 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; examples & CN 104419234 A & KR 10-2015-0029560 A & TW 201514230 A	1-4, 6-13
Y	JP 2002-338691 A (Rinnai Corp.), 27 November 2002 (27.11.2002), claims; paragraphs [0082] to [0083] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17 February 2017 (17.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

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/JP2017/002421

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 6-92811 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 April 1994 (05.04.1994), claims; paragraph [0004] (Family: none)	7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/44, C08F2/48, C09D4/02, C09D7/12

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	US 2013/0196079 A1 (SCHWALM Reinhold et al.) 2013.08.01, 特許請求の範囲、[0111]、[0134]、実施例 ファミリーなし	1-13
Y	JP 2015-78341 A (昭和電工株式会社) 2015.04.23, 特許請求の範囲、実施例 & CN 104419234 A & KR 10-2015-0029560 A & TW 201514230 A	1-4, 6-13

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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9342

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
Y	JP 2002-338691 A (リンナイ株式会社) 2002. 11. 27, 特許請求の範囲、[0082]-[0083] ファミリーなし	1-13
Y	JP 6-92811 A (日本化学工業株式会社) 1994. 04. 05, 特許請求の範囲、[0004] ファミリーなし	7, 8