I714543

(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 I714543 B**

**(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 01 月 01 日**

(21)申請案號：104140434　(22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl.：　*C09D4/02* *(2006.01)*　*C09D133/04* *(2006.01)*

*C09D151/06* *(2006.01)*　*C08F290/04* *(2006.01)*

*C08J5/18* *(2006.01)*　*G02B1/04* *(2006.01)*

(30)優先權：2014/12/02　日本　2014-243918

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

學校法人早稻田大學 (日本) WASEDA UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：岩崎知一 IWASAKI, TOMOKAZU (JP)；佐藤嘉秀 SATO, YOSHIHIDE (JP)；須賀健雄 SUGA, TAKEO (JP)；西出宏之 NISHIDE, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN　102781985A　WO　2004/0096482A2

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：20 項　圖式數：1　共 54 頁

(54)名稱

硬化性組合物及膜

(57)摘要

本發明提供一種新穎之硬化性組合物，其利用導入有 RAFT 劑之聚合物之活性自由基聚合，能夠形成期待對於抗反射膜等光學膜之使用之硬化膜。

本發明之硬化性組合物包含成分(A)及成分(B)，且相對於該等之合計量而言，含有 1~99 重量%之成分(A)。

成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物

成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物

# 發明摘要

公告本

※ 申請案號：

※ 申請日：　　※IPC 分類：

、 【發明名稱】

硬化性組合物及膜

【中文】

本發明提供一種新穎之硬化性組合物，其利用導入有RAFT劑之聚合物之活性自由基聚合，能夠形成期待對於抗反射膜等光學膜之使用之硬化膜。

本發明之硬化性組合物包含成分(A)及成分(B)，且相對於該等之合計量而言，含有1～99重量%之成分(A)。

成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物

成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

**【發明名稱】**

硬化性組合物及膜

**【技術領域】**

本發明係關於一種透明性優異、能夠形成期待於抗反射膜等光學膜中使用之硬化膜的硬化性組合物，以及使用由該硬化性組合物而形成之硬化物之光學膜、積層體、及具有相分離結構之膜。

**【先前技術】**

活性自由基聚合能夠精密地控制所得之聚合物之分子量或結構，因此於近年來研究盛行。

作為使用藉由活性自由基聚合所得之聚合物之一例，報告有如下所述者。

報告了如下方法：為了形成奈米孔洞結構，於聚乳酸(PLA)之末端導入有特定之鏈轉移劑(RAFT劑)的高分子休眠種之存在下，藉由對苯乙烯/二乙烯基苯進行加熱共聚而使其熱硬化，形成共連續之微相分離結構(Microphase-Separated Structure)，然後將PLA水解除去而獲得具有奈米孔洞結構之獨塊體型聚合物(非專利文獻1)。又，於非專利文獻1中，報告了於PLA末端並不具有RAFT部位之情形時，形成聚合物摻合物，成為宏相分離結構(Macrophase-Separated Structure)。

進而，上述非專利文獻1之技術係藉由加熱而進行活性自由基聚合者，亦提出了藉由光照射而進行活性自由基聚合之技術(非專利文獻2)。

先前技術文獻

非專利文獻

非專利文獻1：M. Seo, M. A. Hillmyer, Science 2012, 336, 1422.

非專利文獻2：J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5508-5519

**【發明內容】**

[發明所欲解決之問題]

於上述非專利文獻1、2中揭示了利用各種活性自由基聚合法之聚合物之製造方法，但關於將該等聚合物及其聚合法本身應用於面向光學膜之硬化性組合物之情況，並未進行具體研究。

本發明之課題在於提供一種硬化性組合物，其利用藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物之活性自由基聚合，且能夠形成透明性優異、期待於抗反射膜等光學膜中使用之硬化膜。

又，本發明之課題在於提供包含該硬化性組合物之硬化物及光學膜、使用該硬化性組合物之積層體。

進而，本發明之課題在於提供具有特定之相分離結構之膜。

[解決問題之技術手段]

本發明者為了解決上述課題而進行銳意研究，結果發現以特定比率包含成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物、及成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物的硬化性組合物能夠解決上述課題，藉由該硬化性組合物，能夠以照射活性能量線之簡易操作而形成透明性優異、具有由旋節分解引起之微相分離結構、期待於抗反射膜等光學膜中使用之硬化膜，從而達成本發明。

亦即，本發明之態樣如以下之[1]～[23]所示。

[1]一種硬化性組合物，其包含下述成分(A)及成分(B)，且相對於該等之合計量而言，含有1～99重量%之成分(A)；

成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而

成之聚合物；

成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物。

[2]如[1]之硬化性組合物，其中成分(A)係使具有自由基聚合性不飽和雙鍵之單體聚合而成之聚合物。

[3]如[1]或[2]之硬化性組合物，其中成分(A)係藉由利用活性能量線照射而能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物。

[4]如[1]～[3]中任一項之硬化性組合物，其中保護成分(A)之末端聚合活性基之基係由碘、烷基二硫代酯基、苯基二硫代酯基、烷基三硫代碳酸酯基、苯基三硫代碳酸酯基、烷基二硫代胺基甲酸酯基、苯基二硫代胺基甲酸酯基、烷基黃原酸酯基、苯基黃原酸酯基、及碲原子所組成之群中之至少一種。

[5]如[4]之硬化性組合物，其中保護成分(A)之末端聚合活性基之基係碘原子。

[6]如[1]～[5]中任一項之硬化性組合物，其中成分(A)係藉由活性自由基聚合所得之聚合物。

[7]如[1]～[6]中任一項之硬化性組合物，其中成分(A)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.0以下。

[8]如[1]～[7]中任一項之硬化性組合物，其中成分(A)係具有於至少一個末端鍵結有碘原子之結構之碘末端聚合物。

[9]如[8]之硬化性組合物，其中成分(A)係具有於(甲基)丙烯酸酯系聚合物之至少一個末端鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物。

[10]如[9]之硬化性組合物，其中成分(A)係具有於(甲基)丙烯酸酯系聚合物之至少一個末端經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物。

[11]如[9]或[10]之硬化性組合物，其中上述(甲基)丙烯酸酯系聚合物於聚合物中含有1～99重量%之源自下述式(1)所表示之化合物的結構單元：

$CH_2=C(R^1)-C(O)O-R^2$　(1)

(於上述式(1)中，$R^1$表示氫原子或甲基，$R^2$表示碳數1～22之烷基、或具有伸烷基鏈之碳數為2～18之聚伸烷基二醇鏈之取代基，該烷基或具有聚伸烷基二醇鏈之取代基亦可具有苯基、苄基、環氧基、羥基、二烷基胺基、碳數1～18之烷氧基、碳數1～18之全氟烷基、碳數1～18之烷基硫基、三烷氧基矽烷基、或具有聚矽氧烷結構之基作為取代基)。

[12]如[1]～[11]中任一項之硬化性組合物，其中成分(A)之數量平均分子量為800～150,000。

[13]如[1]～[12]中任一項之硬化性組合物，其中成分(B)至少含有於分子內具有一個(甲基)丙烯醯基之化合物，且其含量相對於成分(B)之合計重量而言為1～99重量%。

[14]一種硬化物，其係使如[1]～[13]中任一項之硬化性組合物硬化而成。

[15]一種積層體，其係具有基材與硬化膜之積層體，該硬化膜係使如[1]～[13]中任一項之硬化性組合物於該基材上硬化而成者。

[16]如[15]之積層體，其中上述硬化膜係對位於基材上之上述硬化性組合物，自與上述基材相反側照射活性能量線而形成者。

[17]如[15]或[16]之積層體，其中於上述硬化膜之內部，藉由旋節分解而形成之區域之大小自上述基材側起朝向上述照射過活性能量線之側緩緩變小。

[18]一種光學膜，其具有包含如[14]之硬化物之層。

[19]一種膜，其具有滿足下述式(2)及式(3)之相分離結構：

$40\ \mu m^{-1} \leqq [比表面積]_B < [比表面積]_T$...(2)

$[比表面積]_T - [比表面積]_B \geqq 10\ \mu m^{-1}$...(3)

(於上述式(2)及(3)中，$[比表面積]_T$及$[比表面積]_B$係藉由原子力顯微鏡(AFM)而測定，$[比表面積]_T$係自膜之表面起深度為0 μm以上、2 μm以下之至少一個區域的比表面積，$[比表面積]_B$係自膜之表面起深度為5 μm以上、50 μm以下之至少一個區域的比表面積(比表面積[$\mu m^{-1}$]＝邊界線之長度[μm]/面積[$\mu m^2$]))。

[20]如[19]之膜，其進而滿足下述式(4)：

$[比表面積]_B < [比表面積]_M < [比表面積]_T$...(4)

(於上述式(4)中，$[比表面積]_M$係藉由原子力顯微鏡(AFM)而測定之自表面起深度超過2 μm且未達5 μm之任意區域的比表面積(比表面積[$\mu m^{-1}$]＝邊界線之長度[μm]/面積[$\mu m^2$]))。

[21]如[19]或[20]之膜，其係由至少含有具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物的硬化性組合物之硬化物而形成。

[22]如[21]之膜，其含有具有(甲基)丙烯醯基之化合物作為上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物。

[23]如[19]～[22]中任一項之膜，其中膜之厚度為5～1,000 μm。

[發明之效果]

根據本發明之硬化性組合物，能夠以簡易之操作形成透明性優異、期待於抗反射膜等光學膜中使用之硬化膜。又，提供使用該硬化性組合物之積層體及光學膜，進而提供具有特殊之相分離結構之膜。

【圖式簡單說明】

圖1係實施例2-1中所得之硬化膜之剖面之AFM圖像。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態加以詳細說明，但以下之說明係本發明之實施形態之一例，本發明只要不超出其主旨，則並不限定於以

下之記載內容。

再者，於本說明書中使用「～」之表現之情形時，係用作包含其前後之數值或物性值之表現。又，於本說明書中，所謂「源自……之結構單元」係表示作為聚合物之製造原料而使用之單體於藉由其之均聚或共聚所得之聚合物中，作為構成聚合物之重複單元而存在之一個單元。又，於本說明書中，各種官能基之碳數於該官能基具有取代基之情形時，表示亦包含其取代基在內之整體之碳數。又，於本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸基」係表示「丙烯酸基」與「甲基丙烯酸基」之一者或兩者。關於「(甲基)丙烯醯基」、「(甲基)丙烯酸酯」，亦具有同樣之含義。

[硬化性組合物]

本發明之硬化性組合物如上所述包含成分(A)及成分(B)。

[成分(A)]

成分(A)係藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物，較佳為使具有自由基聚合性不飽和雙鍵之單體聚合而成，且藉由利用活性能量線照射及/或加熱而能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物。成分(A)特佳為藉由利用活性能量線照射而能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物。亦即，本發明中所使用之成分(A)之聚合物係於末端聚合活性基(通常為碳自由基)上共價鍵結有保護該末端聚合活性基之基者，藉由對該聚合物進行活性能量線照射及/或加熱而能夠自由基裂解。

作為保護成分(A)之末端聚合活性基之基，只要為成分(A)之末端聚合活性基藉由能夠自由基裂解之共價鍵而能夠鍵結者即可。例如可列舉：碘原子、烷基二硫代酯基、苯基二硫代酯基、烷基三硫代碳酸酯基、苯基三硫代碳酸酯基、烷基二硫代胺基甲酸酯基、苯基二硫代胺基甲酸酯基、烷基黃原酸酯基、苯基黃原酸酯基、碲原子等。

成分(A)可僅具有一種該等保護末端聚合活性基之基，亦可具有兩種以上。

上述之具有以上列舉之保護末端聚合活性基之基的聚合物之製造方法並無特別限制。例如可藉由上述非專利文獻1、2或以下之文獻1～7中所記載之方法而製造。

文獻1：Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, Fo; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.;

Load, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Nacromolecules 1998, 31, 5559.

文獻2：Moad, G.; rizzardo, E.; Thang, S. H. Aust. J. Chem. 2005, 58, 379.

文獻3：McCormick, C. L.; Lowe, A. B. Acc. Chem. Res. 2004, 37, 312.

文獻4：Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.;

Moad, G. Thang, S. H.; Macromolecules 1999, 32, 6977.

文獻5：Destarac. M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. Macromol. Rapid.

文獻6：Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E; Chiefari, J.; Kristina, J.; Moad, G.; Pastma, A.; Thang, S. H. Macromolecules 2000, 33, 243.

文獻7：Francis, R.; Ajayaghosh, A. Macromolecules 2000, 33, 4699.

作為保護成分(A)之末端聚合活性基之基，自該等之於成分(A)之末端聚合活性基上之鍵結穩定性優異、且藉由活性能量線照射及/或加熱、特別是活性能量線照射而能夠容易地自由基裂解之方面考慮，特佳為碘原子。

又，關於成分(A)，自能夠將分子量或聚合物結構容易地控制為目標之分子量或聚合物結構之方面考慮，較佳為藉由活性自由基聚合所得之聚合物，藉由活性自由基聚合，能夠容易地製造分子量分佈(Mw/Mn)狹窄之成分(A)。

如上所述，成分(A)較佳為使具有自由基聚合性雙鍵之單體聚合所得者，作為用作其原料之具有自由基聚合性雙鍵之單體，只要為具有自由基聚合性之碳間雙鍵之單體，則並無特別限制。更具體而言可列舉如後所述之(甲基)丙烯酸酯系單體、特別是下述式(1)所表示之化合物。

作為成分(A)，較佳為具有於至少一個末端鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物，更佳為具有於(甲基)丙烯酸酯系聚合物之至少一個末端鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物，進而更佳為具有經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物。

構成該碘末端聚合物之(甲基)丙烯酸酯系聚合物較佳為於聚合物中含有1～99重量%之源自下述式(1)所表示之化合物(以下有時稱為「化合物(1)」)之結構單元者。源自化合物(1)之結構單元於聚合物中之含量更佳為2～98重量%，特佳為3～97重量%。再者，此處所謂源自化合物(1)之結構單元之含量係根據原料之加入重量而求出者。

$CH_2=C(R^1)-C(O)O-R^2$　(1)

($R^1$表示氫原子或甲基，$R^2$表示碳數1～22之烷基、或具有伸烷基鏈之碳數為2～18之聚伸烷基二醇鏈之取代基，該烷基或具有聚伸烷基二醇鏈之取代基亦可具有苯基、苄基、環氧基、羥基、二烷基胺基、碳數1～18之烷氧基、碳數1～18之全氟烷基、碳數1～18之烷基硫基、三烷氧基矽烷基、或具有聚矽氧烷結構之基作為取代基)

再者，「(甲基)丙烯酸酯系聚合物」係包含源自(甲基)丙烯酸酯系單體之結構單元之聚合物，所謂「甲基丙烯酸酯系單體」係具有甲基

丙烯醯基之單體之總稱。又，所謂「丙烯酸酯系單體」係具有丙烯醯基之單體(具有甲基丙烯醯基之單體等在丙烯醯基之C=C之碳原子上鍵結有碳原子者除外)之總稱。

作為上述式(1)中之$R^2$，特別是碳數1～18之亦可具有環氧基、羥基、二烷基胺基、碳數1～4之烷氧基作為取代基之烷基較佳。尤其是碳數1～6之亦可具有環氧基、羥基、碳數1～2之烷氧基作為取代基之烷基較佳，更佳為碳數1～6之亦可具有環氧基作為取代基之烷基。

作為化合物(1)之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)丁酯、(甲基)丙烯酸2-異氰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙醯乙醯氧基)乙酯、具有碳數1～18之全氟烷基之(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸2-(磷酸)乙酯(磷酸2-((甲基)丙烯醯氧基)乙酯)、(甲基)丙烯酸三烷氧基矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸二烷氧基甲基矽烷基丙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

該等中，自工業上容易獲得之方面及聚合後與其他化合物具有反應性之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁

酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯等，更佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等，進而更佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯。

於構成碘末端聚合物之(甲基)丙烯酸酯系聚合物中，可含有一種源自化合物(1)之結構單元，亦可含有兩種以上源自化合物(1)之結構單元。於含有兩種以上源自化合物(1)之結構單元之情形時，通常情況下(甲基)丙烯酸酯系聚合物成為無規共聚物。

成分(A)之分子量並無特別限制，自能夠於所形成之硬化膜內形成後述之良好之微相分離結構之觀點考慮，數量平均分子量(Mn)較佳為800以上，更佳為2,000以上，進而更佳為3,000以上，最佳為4,000以上。又，較佳為150,000以下，更佳為100,000以下，進而更佳為50,000以下，最佳為10,000以下。

成分(A)之分子量例如可根據後述之活性自由基聚合之條件而控制。具體而言，可根據單體、聚合起始劑、觸媒之濃度、反應溫度、反應時間等而控制，存在若單體濃度變高、起始劑濃度變低、觸媒濃度變高、反應溫度變高、反應時間變長則成為高分子量之傾向。

特別是藉由後述之活性自由基聚合，此種分子量之控制變容易，且能夠製造成分(A)之分子量分佈(Mw/Mn)狹窄之聚合物。成分(A)之分子量分佈(Mw/Mn)較佳為2.0以下，特佳為1.6以下。另一方面，成分(A)之分子量分佈通常大於1.0。

再者，聚合物之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係利用凝膠滲透層析法(GPC)，藉由後述之實施例中所記載之方法而測定。

以下，關於適宜作為該成分(A)之上述碘末端聚合物中具有於至

少一個末端鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物(以下有時稱為「碘末端聚合物(A)」)加以說明，但成分(A)並不受以下碘末端聚合物(A)任何限定。

[碘末端聚合物(A)]

本發明中所使用之碘末端聚合物(A)通常具有於(甲基)丙烯酸酯系聚合物(以下有時稱為「碘末端聚合物(A)中之主幹聚合物」)之至少一個末端鍵結有碘原子之結構。碘末端聚合物(A)係本成分(A)之較佳態樣之一例。

碘末端聚合物(A)之製造方法並無特別限制，通常情況下碘末端聚合物(A)較佳為依照後述之製造方法，利用活性自由基聚合而製造，藉由在聚合時一次性加入(甲基)丙烯酸酯系單體，然後進行聚合而製造。聚合中使用之(甲基)丙烯酸酯系單體可單獨為甲基丙烯酸酯系單體亦可單獨為丙烯酸酯系單體，亦可併用該等之兩者。

於單獨使用丙烯酸酯系單體或甲基丙烯酸酯系單體之情形時，末端採用於源自該單體之結構單元上鍵結有碘原子之結構。

於併用丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸酯系單體之情形時，末端結構因聚合溫度而異，通常情況下若將聚合溫度控制為50℃以上且未達90℃，則甲基丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結裂解，但丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結並不裂解，因此無論是於聚合時一次性加入丙烯酸酯單體，抑或是於聚合中或聚合終止時加入丙烯酸酯單體，聚合物之末端結構均採用經由源自丙烯酸酯單體之結構單元而鍵結有碘原子之結構。另一方面，通常情況下若聚合溫度為90℃以上，則無論是甲基丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結、抑或是丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結，兩者均裂解，因此聚合物之末端結構成為經由源自甲基丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子者、與經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子者無規地混合之狀

態。作為碘末端聚合物(A)，前者之末端結構係源自丙烯酸酯系單體之結構單元-碘原子者於對光或熱之穩定性更優異之方面而言較佳。再者，此處所謂「裂解」係表示自由基裂解。

碘末端聚合物(A)可與通常之自由基聚合反應同樣地藉由加熱而製造，亦可照射與特定能量對應之波長之光而產生聚合反應。於照射光而推進聚合之情形時，可於比後述之反應溫度低之溫度下進行聚合。

成為本發明中所使用之碘末端聚合物(A)中之主幹聚合物的(甲基)丙烯酸酯系聚合物較佳為含有源自上述式(1)所表示之化合物(1)(以下有時稱為「(甲基)丙烯酸酯(1)」)之結構單元。

作為(甲基)丙烯酸酯(1)之具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)丁酯、(甲基)丙烯酸2-異氰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙醯乙醯氧基)乙酯、具有碳數1～18之全氟烷基之(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸2-(磷酸)乙酯(磷酸2-((甲基)丙烯醯氧基)乙酯)、(甲基)丙烯酸三烷氧基矽烷基丙酯、(甲基)丙烯酸二烷氧基甲基矽烷基丙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲

基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

該等中，自工業上容易獲得之方面及聚合後與其他化合物具有反應性之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯等，更佳為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等，進而更佳為(甲基)丙烯酸甲酯、或(甲基)丙烯酸縮水甘油酯。

於碘末端聚合物(A)中之主幹聚合物之(甲基)丙烯酸酯系聚合物中，可含有一種源自(甲基)丙烯酸酯(1)之結構單元，亦可含有兩種以上源自(甲基)丙烯酸酯(1)之結構單元。於含有兩種以上源自(甲基)丙烯酸酯(1)之結構單元之情形下，通常情況下(甲基)丙烯酸酯系聚合物成為無規共聚物。

[碘末端聚合物(A)之製造方法]

本發明中所使用之碘末端聚合物(A)較佳為藉由在成為活性自由基聚合之聚合物末端之成長自由基之保護基的碘之存在下，使(甲基)丙烯酸酯系單體聚合而製造。但，若為使碘末端聚合物(A)獲得前述之碘末端聚合物(A)之特徵性末端結構之方法，則其製造方法並無特別限定。

碘末端聚合物(A)較佳為藉由如下方式而製造：於碘、自由基聚合起始劑(以下有時簡稱為「起始劑」)、觸媒之存在下，使甲基丙烯酸酯系單體於溶劑中聚合後，於反應系統中混合丙烯酸酯系單體而進行反應。再者，於此情形時，作為碘末端聚合物(A)，製造後述之碘末端聚合物(A1)。

＜碘＞

碘較佳為相對於聚合起始劑而言使用0.05～5莫耳當量、特別是0.3～1莫耳當量。若碘之使用量比上述下限多，則並不大量生成未反應之聚合起始劑或聚合起始劑解離並再結合而成之副反應物，又，若碘之使用量比上述上限少，則聚合速度並不變慢，因此為了獲得所期望之分子量之聚合物，聚合時間並不過度變長，從而較佳。

＜觸媒＞

觸媒係起到奪取碘或聚合物末端之碘而進行活性自由基聚合之功能者，通常情況下可使用：碘化四丁基銨、碘化乙基甲基咪唑鎓等碘化四級銨，碘化三丁基銕等碘化銕，碘化二苯基鉮等碘化鉮，碘化三丁基甲基鏻等碘化鏻，四(二甲胺基)乙烯、三乙基胺、三丁基胺、N,N,N',N'-四甲基二胺基甲烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮雜環十四烷、N,N'-二甲基乙二胺、乙二胺等胺類，三苯基膦、三(2-甲基苯基)膦、三(3-甲基苯基)膦、三(4-甲基苯基)膦等膦類。該等觸媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

觸媒只要根據所期望之聚合度或聚合時間而使用，則其比率並無特別限定，通常情況下，相對於聚合起始劑而言以0.05莫耳當量以上使用，較佳為以0.3莫耳當量以上使用，更佳為以0.5莫耳當量以上使用。又，通常情況下，相對於聚合起始劑而言以5莫耳當量以下使用，較佳為以3莫耳當量以下使用，更佳為以2莫耳當量以下使用。若觸媒之使用量比上述下限多，則聚合速度並不過於變低，因此聚合時間並不變長，變得容易以特定之聚合時間獲得所期望之分子量之聚合物，又，若比上述上限少，則聚合速度並不過於變快，能夠使分子量分佈變狹窄，進而能夠抑制生成於末端並未鍵結碘之聚合物，因此較佳。

＜聚合起始劑＞

作為碘末端聚合物(A)之聚合中所使用之聚合起始劑，可使用公

知者，並無特別限定，可使用通常所使用之有機過氧化物或偶氮化合物。作為具體例，可列舉：過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、過氧化二異丙基、過氧化二-第三丁基、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三己酯、過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯、過氧化(2-乙基己酸)第三己酯、1,1-雙(第三丁基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧基)己基-3,3-異丙基過氧化氫、第三丁基過氧化氫、二異丙苯基過氧化氫、過氧化乙醯基、過氧化二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯、過氧化異丁基、過氧化3,3,5-三甲基己醯基、過氧化月桂基、1,1-雙(第三丁基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧基)3,3,5-三甲基環己烷、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯等。作為聚合起始劑，自與碘鍵結後之穩定性之方面考慮，較佳為偶氮化合物，自獲得之容易性或解離溫度之方面考慮，可較佳地使用2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯。該等中，可更佳地使用2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)或2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。

該等聚合起始劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

聚合起始劑只要根據所期望之分子量而使用，則其比率並無特別限定，通常情況下相對於(甲基)丙烯酸酯系單體(於後述之碘末端聚合物(A1)之情形時為甲基丙烯酸酯系單體)100莫耳而言以0.01莫耳以上使用，較佳為以0.05莫耳以上使用，更佳為以0.1莫耳以上使用，最佳為以0.2莫耳以上使用。又，通常情況下以5莫耳以下使用，較佳為以3莫耳以下使用，更佳為以2莫耳以下使用，最佳為以1莫耳以下使用。

若聚合起始劑之量為上述下限值以上，則分子量並不過於變

大，進而容易使聚合後之未反應單體變少，若為上述上限值以下，則分子量並不過於變小，於碘相對較少之情形時，不易多量生成未反應之聚合起始劑或聚合起始劑解離並再結合而成之副反應物，因此較佳。

＜溶劑＞

只要包含聚合反應中所使用之單體等之反應混合物於反應溫度下為液體，則未必必須使用溶劑，但於此情形時亦可視需要而使用溶劑。作為溶劑，可使用通常之活性自由基聚合中所使用之溶劑。例如可使用：水、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、2-丁醇、己醇、乙二醇等直鏈、支鏈、二級或多元之醇類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；二乙醚、二甲醚、二丙醚、甲基環丙醚、四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚等醚類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；Swazol系列(丸善石油化學公司製造)、Solvesso系列(Exxon Chemical公司製造)等石油系芳香族系混合溶劑；溶纖劑、丁基溶纖劑等溶纖劑類；卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇類；丙二醇甲醚等丙二醇烷基醚類；二丙二醇甲醚等聚丙二醇烷基醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丁基溶纖劑乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等乙酸酯類；二烷基二醇醚類等。

該等溶劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

溶劑通常以相對於(甲基)丙烯酸酯系單體(於後述之碘末端聚合物(A1)之情形時為甲基丙烯酸酯系單體)1重量份而言為0.1～10重量份、較佳為0.3～2重量份左右之比率而使用，且亦存在亦可不特別使用溶劑之情形。

＜活性自由基聚合反應＞

(甲基)丙烯酸酯系單體之活性自由基聚合係於氮氣等惰性氣體環境下、包含(甲基)丙烯酸酯系單體、碘、起始劑、觸媒及溶劑之反應

系統內，較佳為於50℃以上進行，更佳為於60℃以上進行。又，較佳為於150℃以下進行，更佳為於130℃以下進行，進而更佳為於110℃以下進行，特佳為於90℃以下進行，最佳為於80℃以下進行。

此處，若反應溫度為上述下限以上，則活性自由基聚合反應充分地進行，若為上述上限以下，則能夠抑制並非為所期望之活性自由基聚合的(甲基)丙烯酸酯系單體之熱聚合。

反應時間因反應溫度或目標之(甲基)丙烯酸酯系聚合物而異，進而亦因碘末端聚合物之分子量而異，通常為10分鐘～150小時左右，較佳為1～24小時左右。

於反應後，可與後述之碘末端聚合物(A1)之製造方法中之情形同樣地進行純化、固液分離，藉此回收碘末端聚合物(A)。

再者，碘末端聚合物(A)之末端結構係鍵結有碘原子者例如可藉由如下方式而確認：如後述之實施例之項所示，根據由MALDI-TOF法獲得之分子量之測定結果進行末端結構之分析而加以鑑定。

[碘末端聚合物(A1)]

碘末端聚合物(A)特別是具有於甲基丙烯酸酯系聚合物之至少一個末端，經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之結構者(以下有時稱為「碘末端聚合物(A1)」。又，有時將碘末端聚合物(A1)中之甲基丙烯酸酯系聚合物稱為「碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物」)係光穩定性優異者，因此較佳。推斷其原因在於：若末端結構為源自丙烯酸酯系單體之結構單元-碘原子，則該結構單元之丙烯酸酯之α位碳原子之位阻比甲基丙烯酸酯之α位碳原子小，因此源自丙烯酸酯系單體之結構單元-碘原子之末端結構之穩定性較高。

碘末端聚合物(A1)較佳為依照前述之碘末端聚合物(A)之製造方法，藉由活性自由基聚合而製造，作為其製造方法，可於聚合時一次性加入形成碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物之甲基丙烯酸酯系單

體、與形成末端結構之少量之丙烯酸酯系單體後進行聚合，亦可預先使形成碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物之甲基丙烯酸酯系單體聚合後，進而使丙烯酸酯系單體與作為所得之碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物的甲基丙烯酸酯系聚合物反應，但自分子量控制之方面考慮，較佳為藉由後者之方法而製造。

成為碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物之甲基丙烯酸酯系聚合物較佳為含有源自上述式(1)所表示之化合物(1)中，式(1)中之$R^1$為甲基者(以下有時稱為「甲基丙烯酸酯(1')」)之結構單元。

作為甲基丙烯酸酯(1')之具體例，可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基四乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、二乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯、甲基丙烯酸2-(二甲胺基)丙酯、甲基丙烯酸2-(二甲胺基)丁酯、甲基丙烯酸2-異氰基乙酯、甲基丙烯酸2-(乙醯乙醯氧基)乙酯、具有碳數1～18之全氟烷基之甲基丙烯酸全氟乙酯、甲基丙烯酸2-(磷酸)乙酯(磷酸2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯)、甲基丙烯酸三烷氧基矽烷基丙酯、甲基丙烯酸二烷氧基甲基矽烷基丙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇甲基丙烯酸酯等。

該等中，自工業上容易獲得之方面及聚合後與其他化合物具有反應性之方面而言，較佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲

基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯等。更佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯等，進而更佳為甲基丙烯酸甲酯、或甲基丙烯酸縮水甘油酯。

於碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物之甲基丙烯酸酯系聚合物中，可含有一種源自甲基丙烯酸酯(1')之結構單元，亦可含有兩種以上源自甲基丙烯酸酯(1')之結構單元。於含有兩種以上源自甲基丙烯酸酯(1')之結構單元之情形時，通常情況下甲基丙烯酸酯系聚合物成為無規共聚物。

又，碘末端聚合物(A1)可與通常之自由基聚合反應同樣地藉由加熱而製造，亦可照射與特定能量對應之波長之光而產生聚合反應。於照射光而推進聚合之情形時，可於比後述之反應溫度低之溫度下進行聚合。

作為如上所述而製造之碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物的甲基丙烯酸酯系聚合物通常成為僅於其兩端中之其中一個末端上，經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子者，亦可為於兩末端，經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之結構者。又，於甲基丙烯酸酯系聚合物之末端中，成為碘原子與甲基丙烯酸酯系聚合物之連結部之源自丙烯酸酯系單體之結構單元數通常為1個單元，亦可為經由2個單元以上之源自丙烯酸酯系單體之結構單元者。

＜丙烯酸酯系單體之反應＞

繼上述活性自由基聚合之後，於反應系統中混合丙烯酸酯系單體而進行反應，藉此能夠獲得於甲基丙烯酸酯系聚合物之單末端或兩末端，經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之碘末端聚合物(A1)。

又，於本發明中，連結碘末端聚合物(A1)中之主幹聚合物之甲基丙烯酸酯系聚合物與碘原子的源自丙烯酸酯系單體之結構單元較佳為包含源自上述式(1)所表示之化合物(1)中，式(1)中之$R^1$為氫原子者(以下有時稱為「丙烯酸酯(1')」)之結構單元。

作為丙烯酸酯(1')之具體例，可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基四乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、二乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯、丙烯酸2-(二甲胺基)丙酯、丙烯酸2-(二甲胺基)丁酯、丙烯酸2-異氰基乙酯、丙烯酸2-(乙醯乙醯氧基)乙酯、具有碳數1～18之全氟烷基之丙烯酸全氟乙酯、丙烯酸2-(磷酸)乙酯(磷酸2-(丙烯醯氧基)乙酯)、丙烯酸三烷氧基矽烷基丙酯、丙烯酸二烷氧基甲基矽烷基丙酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚丙二醇丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇丙烯酸酯等。

該等中，自工業上容易獲得、製造時操作容易且安全之方面而言，較佳為丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正十八烷基酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸N,N-二甲胺基乙酯等，更佳為丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正十八烷基酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-羥基乙酯等，進而更佳為丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、或丙烯酸正十八烷基酯。

再者，碘末端聚合物(A1)通常包含一種源自丙烯酸酯系單體之結構單元，於包含兩種以上源自丙烯酸酯系單體之結構單元之情形時，該等可為源自同種之丙烯酸酯系單體之結構單元，亦可為源自不同之

丙烯酸酯系單體之結構單元。

此處，丙烯酸酯系單體係相對於聚合物末端之成為理論量之碘加入量1莫耳而言，通常使用0.1莫耳以上，較佳為0.5莫耳以上，更佳為10莫耳以上，進而更佳為20莫耳以上。又，通常以400莫耳當量以下之比率使用，較佳為300莫耳以下，更佳為200莫耳以下，進而更佳為100莫耳以下。

關於甲基丙烯酸酯系聚合物與丙烯酸酯單體之反應時之反應溫度，較佳為於50℃以上進行，更佳為於60℃以上進行。又，較佳為於90℃以下進行，更佳為於80℃以下進行。

此處，若反應溫度為上述下限以上，則能夠使丙烯酸酯系單體充分地反應，若為上述上限以下，則能夠控制丙烯酸酯系單體之活性自由基聚合反應，而能夠獲得於甲基丙烯酸酯系聚合物之單末端或兩末端，經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之碘末端聚合物(A1)。

本發明者等人發現：聚合物末端之甲基丙烯酸酯系單體與碘原子之間及丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結發生解離之溫度不同，於較佳為50～90℃、更佳為60～80℃左右之相對較低之溫度下，甲基丙烯酸酯系單體與碘原子之鍵結發生解離，但丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結於此種溫度下難以解離，因此於進行甲基丙烯酸酯系單體之聚合而生成甲基丙烯酸酯系聚合物時，若於系統中存在丙烯酸酯系單體，則於此種溫度區域中，通常情況下一個丙烯酸酯系單體藉由反應而被導入至聚合物末端，其後並不引起丙烯酸酯系單體與碘原子之間之鍵結之解離，而於最末端鍵結有碘原子之狀態下停止反應。

因此，藉由選擇如上所述之無法進行丙烯酸酯系單體之活性自由基聚合反應之溫度而進行反應，能夠製造碘末端聚合物(A1)。

丙烯酸酯系單體之反應時間亦因反應溫度或目標反應率而異，

通常為10分鐘～24小時左右，較佳為1～12小時左右。

本發明中所使用之碘末端聚合物(A1)係於如上所述之丙烯酸酯系單體之反應結束後，將反應液之溫度降至0～40℃左右，然後視需要藉由水、甲醇、二乙醚、庚烷等對碘末端聚合物(A1)之溶解性較低之溶劑進行沈澱純化等而將雜質除去後，進行固液分離而回收。此時，自反應至純化、固液分離之操作較佳為於遮光下進行。亦即，碘末端聚合物(A1)經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而於末端鍵結有碘原子，因此與先前之聚合物相比而言具有優異之光穩定性，但並非於光照射下完全不變色，存在若長時間地暴露於光下則著色之情況，因此碘末端聚合物(A1)之製造、回收、及其後之保管較佳為於遮光下進行。

如上所述所得之碘末端聚合物(A1)之末端結構係經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子者例如可藉由如下方式而確認：如後述之實施例之項所示，根據由MALDI-TOF法獲得之分子量之測定結果進行末端結構之分析而加以鑑定。

[成分(B)]

成分(B)係於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物(其中，相當於成分(A)者除外)。

於分子內具有一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物可為單體，亦可為低聚物，亦可為單體與低聚物之混合物。於分子內具有一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物中，作為單體，可使用單官能單體、多官能性單體、例如多元醇與(甲基)丙烯酸酯之脫醇反應物等。作為低聚物，可列舉(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等。

關於本發明中所使用之成分(B)，自可藉由利用活性能量線照射及/或加熱對成分(A)之末端聚合活性基進行之活性自由基聚合，於所

得之硬化膜中形成由後述之旋節分解引起之良好之微相分離結構的觀點考慮，較佳為含有僅具有一個(甲基)丙烯醯基之化合物(單官能(甲基)丙烯酸酯)、具有兩個以上(甲基)丙烯醯基之化合物(2官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯)者。

作為單官能(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯醯基味啉、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異葙酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、磷酸(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性磷酸(甲基)丙烯酸酯、苯氧基(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性苯氧基(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性苯氧基(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基氫化鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基丙基氫化鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基丙基六氫氫化鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基丙基四氫氫化鄰苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟丙酯、由2-金剛烷及金剛烷二醇衍生之具有一元之單(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸金剛烷酯等金剛烷衍生物單(甲基)丙烯酸酯等。

該等可單獨使用一種，亦可混合使用兩種以上。

該等中，自分子量並不過小因此難以揮發、分子量並不過大因此分子之運動性較高而容易進行聚合之方面考慮，較佳為(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、或(甲基)丙烯酸異葙酯。該等中，更佳為(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、或(甲基)丙烯酸異葙酯。

作為2官能(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(＝1,4-雙((甲基)丙烯醯氧基)丁烷)、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(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、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯等。

作為3官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯，季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等3官能(甲基)丙烯酸酯，或季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷

六(甲基)丙烯酸酯等3官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯，或藉由烷基或ε-己內酯取代該等(甲基)丙烯酸酯之一部分而成之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物等。

關於該等2官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯，可單獨使用一種，亦可混合使用兩種以上。

該等中，自工業上容易獲得原料、分子量並不過大因此分子之運動性較高而容易進行聚合之方面考慮，較佳為乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-雙((甲基)丙烯醯氧基)丁烷、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(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)丙烯酸酯或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。該等中，較佳為1,4-雙((甲基)丙烯醯氧基)丁烷、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(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、或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

成分(B)通常含有1～99重量%之單官能(甲基)丙烯酸酯、99～1重量%之2官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯(其中，單官能(甲基)丙烯酸酯與多官能(甲基)丙烯酸酯之合計為100重量%)。

其中，單官能(甲基)丙烯酸酯較佳為含有5～98重量%，進而較佳為含有20～97重量%，更佳為含有50～96重量%，最佳為含有60～90重量%。於該範圍內，單官能(甲基)丙烯酸酯越多，則2官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯越變少，自成分(A)之末端之聚合物能夠充分地伸長，因此形成具有共連續相之相分離結構，而能夠獲得所期望之硬化膜。相反，於該範圍內，單官能(甲基)丙烯酸酯越少，則2官能以

上之多官能(甲基)丙烯酸酯越變多，交聯結構變多，因此作為硬化膜而難以變脆弱。

[成分(A)與成分(B)之含有比率]

本發明之硬化性組合物係相對於上述成分(A)與成分(B)之合計量而言含有1～99重量%之成分(A)。若硬化性組合物中之成分(A)之含量較多，則能夠產生所期望之相分離，若較少，則黏度並不過於變高，成膜•成型時之操作容易。因此，本發明之硬化性組合物較佳為相對於成分(A)與成分(B)之合計量而言含有5重量%以上之成分(A)，更佳為含有10重量%以上之成分(A)。又，較佳為相對於成分(A)與成分(B)之合計量而言含有60重量%以下之成分(A)，更佳為含有40重量%以下之成分(A)。

[觸媒]

本發明之硬化性組合物較佳為含有觸媒以提高活性自由基聚合之反應性。

作為觸媒，可使用於活性自由基聚合之反應中可使用之公知者，可使用作為於前述碘末端聚合物(A)之製造中所使用之觸媒而例示者之一種或兩種以上。

關於觸媒之含量，自提高反應性之觀點考慮，相對於成分(A)與成分(B)之合計100重量份而言，較佳為0.01重量份以上，更佳為0.05重量份以上，進而更佳為0.1重量份以上。又，關於觸媒之含量，自抑制塗膜之著色之觀點考慮，較佳為20重量份以下，更佳為10重量份以下，進而更佳為5重量份以下。

[其他成分]

本發明之硬化性組合物亦可於不損及本發明之效果之範圍內含有前述之成分(A)、成分(B)、及觸媒以外之其他成分。作為硬化性組合物可含有之其他成分，可列舉用以使各成分均一地混合之溶劑、或

抗靜電劑、塑化劑、界面活性劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等各種常用之添加劑等。

作為溶劑，並無特別限定，可考慮成分(A)、成分(B)或成為基底之基材之材質、組合物之塗佈方法等而適宜選擇。作為溶劑之具體例，可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑；甲基乙基酮、丙酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；二乙醚、異丙醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇單甲醚、苯甲醚、苯乙醚等醚系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丙酯、乙二醇二乙酸酯等酯系溶劑；二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺、N-甲基吡咯啶酮等醯胺系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑等溶纖劑系溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑；二氯甲烷、氯仿等鹵素系溶劑等。

該等溶劑可單獨使用一種，又，亦可併用兩種以上。該等溶劑中，可較佳地使用酯系溶劑、醚系溶劑、醇系溶劑及酮系溶劑。

溶劑之使用量並無特別限制，可考慮所製備之硬化性組合物之塗佈性、液體之黏度•表面張力、固形物成分之相溶性等而適宜決定。通常情況下，本發明之硬化性組合物係使用上述溶劑而製備為固形物成分濃度為20～100重量%、較佳為30～100重量%之塗液。再者，此處，所謂硬化性組合物中之固形物成分係表示硬化性組合物中所含之除溶劑以外之成分之合計。再者，本發明之硬化性組合物亦可為不含溶劑而固形物成分為100重量%者。

[硬化性組合物之製備方法]

本發明之硬化性組合物之製備方法並無特別限定，例如可藉由將前述之成分(A)及成分(B)視需要進而與前述觸媒等一併混合而製備。

[用途]

本發明之硬化性組合物之用途並無特別限定，特別是對形成為以下所記載之硬化膜而於工業上有用。

[硬化物•積層體]

對本發明之硬化性組合物進行活性能量線照射及/或加熱而使其硬化，藉此能夠獲得硬化物。特別是藉由使硬化性組合物於基材上硬化，能夠製成於基材上形成硬化性組合物之硬化膜而成之積層體(以下有時稱為「積層體」)。又，藉由使硬化性組合物於基材上硬化為膜狀，能夠獲得硬化膜。又，藉由在作為基材之其他樹脂膜上塗佈硬化性組合物，使其硬化形成硬化膜，能夠獲得於其他樹脂膜上積層硬化膜而成之膜積層體。

作為獲得硬化膜時所使用之上述基材，可使用各種樹脂膜及樹脂板等。作為樹脂膜，例如可使用：三乙醯纖維素(TAC)膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜、二乙炔纖維素膜、乙酸丁酸纖維素膜、聚醚碸膜、聚丙烯酸系樹脂膜、聚胺基甲酸酯系樹脂膜、聚酯膜、聚碳酸酯膜、聚碸膜、聚醚膜、聚甲基戊烯膜、聚醚酮膜、(甲基)丙烯腈膜、環烯聚合物(COP)膜等。又，作為樹脂板，例如可列舉：丙烯酸板、三乙醯纖維素板、聚對苯二甲酸乙二酯板、二乙炔纖維素板、乙酸丁酸纖維素板、聚醚碸板、聚胺基甲酸酯板、聚酯板、聚碳酸酯板、聚碸板、聚醚板、聚甲基戊烯板、聚醚酮板、(甲基)丙烯腈板等。又，亦可視需要而使用玻璃等。該等基材均透明性優異，於後述之光學膜中之應用亦較佳。再者，基材之厚度可根據用途而適時選擇，但一般使用25～1000 μm左右者。

使硬化性組合物於基材上硬化時，硬化性組合物於基材上之塗佈方法並無特別限定。例如可藉由浸塗法、氣刀塗佈法、淋幕式塗佈法、旋塗法、輥塗法、棒式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法(美國專利第2681294號說明書)等方法而塗佈。

使藉由塗佈硬化性組合物所得之塗膜、或於塗佈後視需要進行乾燥而成之塗膜硬化，藉此能夠形成作為硬化物之硬化膜。硬化可藉由使用發出視需要之波長之活性能量線的光源對塗膜照射光而進行。再者，關於用以硬化之光照射，較佳為以累計光量成為100 mJ/cm$^2$～20,000 mJ/cm$^2$之方式進行照射。作為光源，可使用高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氙閃光燈、紫外線LED、電子束等。

再者，若如後文揭示之實施例所示般，將硬化性組合物塗佈於如上所述之基材上，對其照射活性能量線而形成硬化膜，則由於成分(B)自成分(A)之末端聚合，而使相分離後之區域之界面獲得共連續結構，結果區域之尺寸變小，因此塗膜變透明。另一方面，如後文揭示之比較例般，於使用末端並不具有開始聚合之起點之聚合物代替成分(A)之情形時，若僅成分(B)聚合，則僅成分(A)由於排斥體積效應而凝聚，結果區域之尺寸變大，因此塗膜並不透明。

進而，將本發明之硬化性組合物塗佈於如上所述之基材上，對其照射活性能量線而形成硬化膜時，自與基材相反側、亦即塗膜側，於塗膜之表面附近，於氧之存在下照射活性能量線，藉此形成於硬化膜之內部，藉由旋節分解而形成之區域之大小自基材側起朝向照射過活性能量線之側緩緩變小，而向硬化膜表面側傾斜之微相分離結構之硬化膜。

認為其原因在於：於膜表面之空氣界面，由於空氣中之氧而產生聚合抑制，相對於此隨著向膜之深部行進，聚合抑制變無，因此變得容易進行聚合，隨著聚合之進行，因由旋節分解引起之相分離而形成相對較大之區域，自膜之深部朝向膜表面側，因由氧引起之聚合抑制而形成相對較小之區域。

[具有相分離結構之膜]

本發明之膜具有滿足下述式(2)及式(3)之相分離結構。該膜之製

造方法並無特別限制，較佳為可藉由使用前述之本發明之硬化性組合物而獲得。

$40\ \mu m^{-1} \leqq [比表面積]_B < [比表面積]_T$...(2)

$[比表面積]_T - [比表面積]_B \geqq 10\ \mu m^{-1}$...(3)

於上述式(2)及(3)中，$[比表面積]_T$係自膜之表面起深度為0 μm以上、2 μm以下之至少一個區域的比表面積，$[比表面積]_B$係自膜之表面起深度為5 μm以上、50 μm以下之至少一個區域的比表面積。該等比表面積係藉由原子力顯微鏡(AFM)而測定者。該等比表面積具體而言藉由以下之方法而測定。再者，此處所謂「相分離結構」係表示於以下之利用原子力顯微鏡之分析中設為相位圖像，具有區別之結構。

＜比表面積之分析方法＞

使用圖像分析軟體(Oxford Instruments公司製造之Asylum Research MFP3D 120804)，依照以下之順序而算出比表面積。

1.打開測定之相位圖像。

2.對基線進行零點修正(以0次進行擬合)，對圖像進行平滑化。

操作：將「Modify panel」之「Flatten」欄標之「Flatten order」設為「0」而點選「Flatten」，將「Planefit」欄標之「Planefit order」設為「3」而點選「X」。

3.於零點將遮蔽(Mask)設定為0以上。

操作：將「Modify panel」之「Mask」欄標之「Threshold」設為0，移除「inverse」之選中(check)，點選「Calc Mask」。

4.將0以下之區域識別為粒子。

操作：點選「Analyze panel」之「Particle analysis」欄標之「Set particle」，繼而點選「Analysis Particles」。

5.將粒子之周長(於本發明中，與以下之「邊界線之長度」對應)除以面積(Area)。

操作：於分析結束後，打開「Detailed Stats」，將「Perimeter」之值除以「Area」而算出比表面積。

(比表面積[$\mu m^{-1}$]＝邊界線之長度[μm]/面積[$\mu m^2$])

本發明之膜之比表面積成為膜內部所形成之相分離結構之區域尺寸之指標，比表面積之值越大則表示區域尺寸越小。亦即，於此處，式(2)表示平均之區域尺寸小於對透明性造成影響之尺寸，式(3)表示於膜內，與表面附近之區域相比而言，存在於膜內側之區域較小。

先前，於非專利文獻1(M. Seo, M. A. Hillmyer, Science 2012, 336, 1422.)中所記載之膜中亦形成有相分離結構，但其區域尺寸與本發明之膜相比而言較大。進而，硬化製程係熱硬化，因此於膜內均一地進行聚合交聯反應，相分離結構之區域尺寸於膜內均一，本發明具有更進一步之不同點，具有先前所未知之特徵性相分離結構。

關於本發明之膜，自膜之透明性之觀點考慮，較佳為進而滿足下述式(2-1)，更佳為滿足式(2-2)，進而更佳為滿足式(2-3)。

$60\ \mu m^{-1} \leqq [比表面積]_B < [比表面積]_T$...(2-1)

$75\ \mu m^{-1} \leqq [比表面積]_B < [比表面積]_T$...(2-2)

$90\ \mu m^{-1} \leqq [比表面積]_B < [比表面積]_T$...(2-3)

又，本發明之膜中，膜表面與內部之區域尺寸之差較大時，膜表面與內部之物性差變大。自利用該性質之觀點考慮，較佳為滿足下述式(3-1)，更佳為滿足式(3-2)。

$[比表面積]_T - [比表面積]_B \geqq 100\ \mu m^{-1}$...(3-1)

$[比表面積]_T - [比表面積]_B \geqq 250\ \mu m^{-1}$...(3-2)

本發明之膜較佳為進而滿足下述式(4)。

$[比表面積]_B < [比表面積]_M < [比表面積]_T$...(4)

於上述式(4)中，$[比表面積]_M$係自表面起深度超過2 μm且未達5

μm之任意區域的比表面積，比表面積係藉由原子力顯微鏡(AFM)而測定者。式(4)表示自膜之表面朝向內部，相分離結構之區域之尺寸緩緩變大，亦即具有區域尺寸傾斜之結構。

本發明之膜之厚度通常為5 μm以上，較佳為10 μm以上，更佳為15 μm以上，進而更佳為20 μm以上。又，膜之厚度較佳為1,000 μm以下，更佳為700 μm以下，進而更佳為400 μm以下，特佳為150 μm以下，最佳為50 μm以下。自於光學膜等用途中，充分利用本發明之膜所具有的基於相分離之傾斜結構之物性之觀點考慮，較佳為膜之厚度為上述範圍內。

[膜之製造方法]

本發明之膜之製造方法並無特別限制，較佳為由至少含有具有乙烯性不飽和鍵之化合物之硬化性組合物之硬化物而形成。

作為具有乙烯性不飽和鍵之化合物中之乙烯性不飽和鍵，其種類並無特別限制，例如可列舉(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、苯乙烯基、烯丙基等。較佳為包含具有該等中(甲基)丙烯醯基之化合物。可作為本發明之膜之原料而使用的具有乙烯性不飽和鍵之化合物於一分子中之乙烯性不飽和鍵數並無特別限制，通常為1～15。又，亦可混合使用兩種以上乙烯性不飽和鍵數不同之原料。

具有乙烯性不飽和鍵之化合物中，作為具有(甲基)丙烯醯基之化合物，可列舉具有一個(甲基)丙烯醯基之單官能(甲基)丙烯酸酯及具有兩個以上(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸酯。該等可僅使用一種，亦可組合使用兩種以上，較佳為包含單官能(甲基)丙烯酸酯與多官能(甲基)丙烯酸酯。

作為單官能(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)

丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯醯基味啉、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異葙酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、磷酸(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性磷酸(甲基)丙烯酸酯、苯氧基(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性苯氧基(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性苯氧基(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基氫化鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基丙基氫化鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基丙基六氫氫化鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基丙基四氫氫化鄰苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟丙酯、由2-金剛烷及金剛烷二醇衍生之具有一元之單(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸金剛烷酯等金剛烷衍生物單(甲基)丙烯酸酯等。該等可僅使用一種，亦可組合使用兩種以上。

作為多官能(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧

基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等2官能(甲基)丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷六(甲基)丙烯酸酯等3官能以上之多官能(甲基)丙烯酸酯；藉由烷基或ε-己內酯取代該等(甲基)丙烯酸酯之一部分而成的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物之改性物；具有異氰尿酸酯結構之多官能(甲基)丙烯酸酯等具有含有氮原子之雜環結構之多官能(甲基)丙烯酸酯；具有樹枝狀聚合物結構之多官能(甲基)丙烯酸酯、具有超支化聚合物結構之多官能(甲基)丙烯酸酯等具有多分支樹枝狀結構之多官能(甲基)丙烯酸酯；於二異氰酸酯或三異氰酸酯上加成具有羥基之(甲基)丙烯酸酯而成之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、於使異氰酸酯化合物與二醇化合物反應所得之於末端具有異氰酸酯基之反應產物上加成具有羥基之(甲基)丙烯酸酯而成的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯等(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯等。該等可僅使用一種，亦可組合使用兩種以上。

於以上所列舉之乙烯性不飽和化合物中，本發明之膜較佳為至少由具有(甲基)丙烯醯基之化合物而形成，更佳為至少由多官能(甲基)丙烯酸酯而形成，進而更佳為由多官能(甲基)丙烯酸酯與單官能(甲基)丙烯酸酯而形成。

又，具有乙烯性不飽和鍵之化合物中之乙烯性不飽和鍵數並無

特別限定，通常為15個以下，較佳為10個以下，更佳為6個以下，進而更佳為4個以下，最佳為2個以下。乙烯性不飽和鍵數越少，則區域尺寸越變小，故而容易確保透明性，因此較佳。又，若乙烯性不飽和化合物中之乙烯性不飽和鍵數為2個以上，則聚合物彼此交聯，故而膜變得強韌，因此較佳。

於獲得本發明之膜時，通常製成將具有乙烯性不飽和鍵之化合物、較佳為具有(甲基)丙烯醯基之化合物與有機溶劑混合而成之硬化性組合物。其次，較佳為將其塗佈於基材上而製成塗佈膜，對其照射活性能量線而製成硬化膜。可於上述之製造方法中使用之有機溶劑、及基材可分別列舉於含有上述成分(A)及成分(B)的本發明之硬化性組合物中所使用之有機溶劑、及積層體中所使用之基材。又，獲得本發明之膜時所使用之硬化性組合物較佳為含有上述成分(A)及成分(B)之硬化性組合物。

使上述塗佈膜硬化時之活性能量線之照度並無特別限定，較佳為1,000 $mW/cm^2$以下，更佳為600 $mW/cm^2$以下，更佳為300 $mW/cm^2$以下，進而更佳為200 $mW/cm^2$以下，特佳為150 $mW/cm^2$以下。又，使塗佈膜硬化時之活性能量線之照度較佳為1 $mW/cm^2$以上，更佳為5 $mW/cm^2$以上，進而更佳為10 $mW/cm^2$以上，特佳為20 $mW/cm^2$以上，最佳為50 $mW/cm^2$以上。若照度為上述上限以下，則確保足以形成相分離結構之聚合時間，因此較佳。又，若照度為上述下限以上，則藉由照射活性能量線而產生聚合所需量之成分(A)之末端活性自由基，故而變得容易形成所期望之相分離結構，因此較佳。

使塗佈膜硬化時之活性能量線之照射時間並無特別限定，較佳為0.01秒以上，更佳為0.1秒以上，進而更佳為0.3秒以上，特佳為0.5秒以上，最佳為1秒以上。又，使塗佈膜硬化時之活性能量線之照射時間較佳為10小時以內，更佳為1小時以內，進而更佳為10分鐘以

內，特佳為1分鐘以內，最佳為10秒以內。若活性能量線之照射時間為上述下限以上，則藉由成分(B)中所含有之多官能丙烯酸酯而進行交聯，故而膜之強度容易變高，因此較佳。又，若活性能量線之照射時間為上述上限以內，則充分地確保直至形成相分離所需之時間，因此較佳。

較佳為本發明之膜於特佳為使用前述本發明之硬化性組合物，對其照射活性能量線而形成硬化膜時，自與基材相反側、亦即塗膜側，於塗膜之表面附近，於氧之存在下照射活性能量線。藉由如上所述地照射活性能量線，能夠形成於硬化膜之內部，區域之大小自基材側起朝向照射過活性能量線之側緩緩變小，而向硬化膜表面側傾斜之微相分離結構之膜，亦即具有本發明之相分離結構之膜。認為其原因在於：於膜表面之空氣界面，由於空氣中之氧而產生聚合抑制，相對於此隨著向膜之深部行進，聚合抑制變無，因此變得容易進行聚合，隨著聚合之進行，因由旋節分解引起之相分離而形成相對較大之區域，自膜之深部朝向膜表面側，因由氧引起之聚合抑制而形成相對較小之區域。再者，於獲得本發明之膜之情形時，除了上述條件以外，可與獲得本發明之硬化物之情形同樣地實施。

再者，於製造具有本發明之相分離結構之膜時，於本發明之硬化性組合物中，使用前述碘末端聚合物作為成分(A)，使用多官能(甲基)丙烯酸酯與單官能(甲基)丙烯酸酯作為成分(B)之情形時，各個成分有助於如下所述地形成膜之反應。

亦即，若於氧之存在下使本發明之硬化性組合物進行光聚合交聯，則成分(A)之碘末端成為光聚合起始點，自該起始點進行成分(B)之活性自由基聚合。此時，隨著自成分(A)之末端進行成分(B)之聚合，成分(A)與成分(B)之聚合部分發生相分離，但認為與通常之混合兩種聚合物之情形時之旋節分解不同，成為共連續相分離狀態，因此

區域尺寸變小。進而，於膜表面附近存在有氧，因此由於其聚合抑制效果而使膜表面與內部相比而言，聚合之進行變慢，成分(A)與成分(B)之聚合物所成之相分離結構於表面附近更接近於均一。

實施例

以下，列舉實施例對本發明加以更具體之說明，但本發明並不由以下之實施例所限定。又，以下實施例中之各種製造條件或評價結果之值具有作為本發明之實施態樣中之上限或下限之較佳值之含義，較佳範圍亦可為藉由上述上限或下限之值、與下述實施例之值或實施例彼此之值之組合而規定之範圍。

再者，藉由以下合成例所得之聚合物之結構及物性可藉由下述之方法而進行評價。

(1)聚合物之末端結構之鑑定

藉由MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization：基質輔助雷射脫附離子化法)-TOF(Time Of Flight：飛行時間型)法(使用布魯克(Bruker)公司製造之「Autoflex III」，激發雷射強度：輸出60%)測定聚合物之分子量，藉由是否確認符合下述式之分子量而鑑定末端結構。

$M_{IN}+(M_{M1}\times N_1+M_{M2}\times N_2+\ldots)+M_A+M_I+M_H$或

$M_{IN}+(M_{M1}\times N_1+M_{M2}\times N_2+\ldots)+M_A+M_I+M_{Na}$

上述式中，各記號分別表示以下之含義。

$M_{IN}$：起始劑解離後之分子量(＝起始劑之分子量之1/2)

$M_{M1}$、$M_{M2}$：構成主幹聚合物之單體之分子量($M_1$、$M_2$...表示不同之單體)

N：自然數

$M_A$：末端側之丙烯酸酯之分子量

$M_I$：碘原子之原子量(＝126.90)

$M_H$：氫原子之原子量(＝1.01)

$M_{Na}$：鈉原子之原子量(＝22.99)

例如，於如合成例1所示，起始劑為2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業公司製造之「V-70」)(解離後之分子量＝154.21)、構成主幹聚合物之單體為甲基丙烯酸甲酯(分子量＝100.12)、末端之丙烯酸酯為丙烯酸丁酯(分子量＝142.20)之情形時，成為下述式所表示之分子量。

154.21＋100.12×N＋142.20＋126.90＋1.01或

154.21＋100.12×N＋142.20＋126.90＋22.99

基於上述之分子量之測定結果進行鑑定，藉由下述基準進行評價。再者，此處所謂所期望之末端結構係表示成為(聚甲基丙烯酸甲酯)-(源自各種丙烯酸酯之結構單元)-I之結構。

○：確認符合上述式之分子量，存在所期望之末端結構。

×：並未確認符合上述式之分子量，並不存在所期望之末端結構。

(2)分子量

藉由GPC測定法，於以下之條件下測定所得之聚合物之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)。

機器：島津製作所製造之「RID-10A/CBM-20A/DGU-20A3，LC-20AD/DPD-M20A/CTO-20A」

管柱：東曹公司製造之「TSKgel superHM-N」

檢測器：示差折射率檢測器(RI檢測器/內置)

溶劑：氯仿、溫度：40℃、流速：0.3 mL/min、注入量：20 μL

濃度：0.1重量%、校準試樣：單分散聚苯乙烯、校準法：聚苯乙烯

[合成例1：碘末端聚合物(PMMA-BA-I)之合成]

於安裝有攪拌機、回流冷凝器、及溫度計之反應器中加入2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業公司製造之「V-70」)2.8重量份、碘1.5重量份、及苯甲醚120重量份，進行攪拌直至溶液變均一。對系統內遮光並進行氮氣置換後，升溫至65℃，進行0.5小時之攪拌。繼而，添加甲基丙烯酸甲酯(MMA)120重量份、及碘化四丁基銨($Bu_4NI$)4.4重量份，於70℃下進行2小時之攪拌。進而，添加丙烯酸正丁酯(BA)120重量份，於70℃下進行3小時之攪拌。其後，冷卻至室溫後，於遮光下藉由在甲醇中之沈澱純化而獲得作為白色粉末之碘末端聚合物(PMMA-BA-I)。

如上述(1)、(2)所示地評價所得之聚合物之末端結構與分子量。將其結果表示於表-1中。

[合成例2：聚合物(PMMA)之合成]

於安裝有攪拌機、回流冷凝器、及溫度計之反應器中加入2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業公司製造之「V-70」)2.8重量份、碘1.5重量份、及苯甲醚120重量份，進行攪拌直至溶液變均一。對系統內遮光並進行氮氣置換後，升溫至65℃，進行0.5小時之攪拌。繼而，添加甲基丙烯酸甲酯(MMA)120重量份、及碘化四丁基銨($Bu_4NI$)4.4重量份，於70℃下進行2小時之攪拌。其後，冷卻至室溫後，於遮光下藉由在甲醇中之沈澱純化而獲得作為白色粉末之聚合物(PMMA)。

如上述(1)、(2)所示地評價所得之聚合物之末端結構與分子量。將其結果表示於表-1中。

[表1]

表-1

| | | 合成例1 | 合成例2 |
|---|---|---|---|
| 聚合物 | | PMMA-BA-I | PMMA |
| 主幹聚合物用原料 | 甲基丙烯酸酯系單體 | MMA | MMA |
| 末端結構用原料 | 丙烯酸酯系單體 | BA | - |
| 結構評價 | 末端結構 | ○ | × |
| | Mw | 5,000 | 5,900 |
| | Mn | 4,700 | 5,500 |
| | Mw/Mn | 1.07 | 1.07 |

根據表-1可知：使藉由甲基丙烯酸酯系單體之活性自由基聚合所得之主幹聚合物進而與丙烯酸酯系單體反應，藉此製造經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元，於末端鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物。

[合成例3：低分子起始劑(CP-I，以下相同)之合成]

使碘76.14 mg($3.00\times10^{-1}$ mmol)與2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(和光純藥工業公司製造之「V-70」)277.5 mg($9.00\times10^{-1}$ mmol)溶解於乙醇1 mL中，藉由氮氣而進行15分鐘之起泡後，於60℃下進行2小時之加熱，藉此製備低分子起始劑(CP-I)溶液。

[實施例1-1]

使碘末端聚合物(PMMA-BA-I)300 mg($6.00\times10^{-2}$ mmol)與觸媒(三苯基膦：$PPh_3$)15.7 mg($6.00\times10^{-2}$ mmol)溶解於丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEA)560 mg與1,4-雙(丙烯醯氧基)丁烷(DA)140 mg之混合溶液(DMAEA/DA＝4/1)中而製備硬化性組合物。將該硬化性組合物棒塗成膜於PET基板上，藉由載玻片而被覆成膜面。自該載玻片側，藉由Hg燈(USHIO公司製造，「SP-9」)(365 nm，1.0 $mW/cm^2$，i帶通濾波器(牛尾電機公司製造之SP9用365 nm帶通濾波器)、熱射線截止濾光鏡(牛尾電機公司製造之SP9用熱射線截止濾光鏡3))進行4小時之UV照

射，藉此進行活性自由基共聚而形成光硬化膜(膜厚10 μm)。

關於所得之附硬化膜之PET基板，藉由以下方法進行透明性之評價，將結果表示於表-2中。於表-2中表示硬化性組合物中之碘末端聚合物(PMMA-BA-I)、DMAEA、DA、$PPh_3$之調配比率與累計光量。

＜透明性之評價法＞

於紅色背景下以100%之尺寸印刷有8點之黃色文字之紙上，放置附硬化膜之PET基板，藉由目視觀察透明性，如下所示地進行評價。

○：硬化膜透明。△：硬化膜稍許變白。

×：硬化膜變白。

＜比表面積之評價法＞

將所得之附膜之PET基板切出為1 mm×1 cm之尺寸，放入至電子顯微鏡用平板包埋板(堂阪EM股份有限公司)中，進而將包埋樹脂(東亞合成公司製造之可見光硬化性包埋樹脂「ARONIX LCR D-800」)放入至一半，進行10秒之紫外線照射(燈：USHIO公司製造，「SP-9 SPOT CURE」)。於由於硬化而流動性變低之前述包埋樹脂中，將所切出之附硬化膜之PET基板配置於中心，進而加上包埋樹脂，進行紫外線照射直至包埋樹脂完全硬化。藉由常溫切削超薄切片機(Leica公司製造，「EM UC7」)將含有樣品之包埋樹脂切出為平滑之剖面，使用掃描探針顯微鏡(Oxford Instruments公司製造之「MFP-3D」)，對剖面進行原子力顯微鏡(AFM)觀察(輕敲模式)。

AFM觀察(輕敲模式)之測定條件如下所示。

使用OLYMPUS公司製造之「OMCL-AC160TS-R3Target」作為探針，藉由施加於壓電元件之電壓信號將自由振幅時之振幅值(Amplitude)設為1 V，將測定時之探針之振幅值(Set Point)設為800 mV作為初始值而開始測定。改變兩個參數，以於所有之測定點中相位成為90度以下之方式進行設定(於斥力模式下測定)。將以使振幅之

變化為0之方式而調節之速度(Gain、對錯誤之響應速度)提高至即將振動為止。

設定值

Scan Size：1 μm

Scan Rate：1.0 Hz

Scan Point，Scan Line(解析度)：256

Scan Angle：90度

又，比表面積可藉由前述方法進行分析而求出。

[實施例1-2～1-4]

於實施例1中，將DMAEA/DA比變更為表-2中所示之比率，且將UV輸出設定為0.6 $mW/cm^2$，除此以外同樣地製造附硬化膜之PET基板，同樣地進行透明性之評價，將結果表示於表-2中。

[實施例1-5]

於實施例2中，使用二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)代替DA，除此以外與實施例2同樣地製造附硬化膜之PET基板，同樣地進行透明性之評價，將結果表示於表-2中。

[比較例1-1]

使聚合物(PMMA)300 mg($6.00\times10^{-2}$ mmol)、低分子起始劑(CP-I)7.59 mg($6.00\times10^{-2}$ mmol)、$PPh_3$ 15.7 mg($6.00\times10^{-2}$ mmol)溶解於DMEA 560 mg與DA 140 mg之混合溶液中而製備硬化性組合物。使用該硬化性組合物與實施例1同樣地製造附硬化膜之PET基板，同樣地進行透明性之評價，將所得之結果表示於表-2中。

[表2]

表-2

| | 硬化性組合物調配 | | | | | | | 累計光量 ($J/cm^2$) | 透明性 | 比表面積($\mu m^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 成分(A) ※1 | | 成分(B)※1 | | | 其他 ※2 | | | | |
| | 種類 | 比率(重量%) | DMAEA(重量%) | DA(重量%) | DPHA(重量%) | CP-I(重量份) | $PPh_3$(重量份) | | | |
| 實施例1-1 | PMMA-BA-I | 30 | 56 | 14 | - | - | 0.16 | 1.44 | ○ | 86 |
| 實施例1-2 | PMMA-BA-I | 30 | 56 | 14 | - | - | 0.16 | 0.86 | △ | 85 |
| 實施例1-3 | PMMA-BA-I | 30 | 52.5 | 17.5 | - | - | 0.16 | 0.86 | ○ | 136 |
| 實施例1-4 | PMMA-BA-I | 30 | 47 | 23 | - | - | 0.16 | 0.86 | ○ | 622 |
| 實施例1-5 | PMMA-BA-I | 30 | 56 | - | 14 | - | 0.16 | 0.86 | ○ | 80 |
| 比較例1-1 | PMMA | 30 | 56 | 14 | - | 0.08 | 0.16 | 1.44 | × | 26 |

※1：表示相對於成分(A)與成分(B)之合計100重量%之重量%。

※2：表示相對於成分(A)與成分(B)之合計100重量份之調配量。

※3：表中之「-」表示未使用該調配成分。

[評價結果(1)]

根據表-2可知：藉由本發明之硬化性組合物，能夠形成硬化膜中之比表面積大(區域尺寸小)、透明性優異之硬化膜。

[實施例2-1～2-3]

於硬化時，並未於塗膜上被覆載玻片，以及將膜厚、紫外線照射之照度及時間之各個變更為表-3之條件，除此以外與實施例1-1同樣地形成硬化膜。藉由如下之方法測定硬化膜內部之比表面積。將所得之結果表示於表-3中。

<比表面積之評價法及AFM觀察之方法>

藉由與實施例1-1～1-5及比較例1-1同樣之方法而製作比表面積分析用樣品。又，藉由前述方法分析比表面積而求出。比表面積之測定部位如下所示。

[比表面積]$_B$：自最表面起(20±1) μm之深度

[比表面積]$_M$：自最表面起(10±1) μm之深度

[比表面積]$_T$：自最表面起(1±1) μm之深度

AFM觀察(輕敲模式)係如下所示地實施。將前述方法中所製作之附硬化膜之PET基板切出為1 mm×1 cm之尺寸，放入至電子顯微鏡用平板包埋板(堂阪EM股份有限公司)中，進而將包埋樹脂(東亞合成公司製造之可見光硬化性包埋樹脂「ARONIX LCR D-800」)放入至一半，進行10秒之紫外線照射(燈：USHIO公司製造，「SP-9 SPOT CURE」)。於由於硬化而流動性變低之前述包埋樹脂中，將所切出之附硬化膜之PET基板配置於中心，進而加上包埋樹脂，進行紫外線照射直至包埋樹脂完全硬化。藉由常溫切削超薄切片機(Leica公司製造，「EM UC7」)將含有樣品之包埋樹脂切出為平滑之剖面，使用掃描探針顯微鏡(Oxford Instruments公司製造之「MFP-3D」)，對剖面進行原子力顯微鏡(AFM)觀察(輕敲模式)。

再者，AFM觀察(輕敲模式)之測定條件如下所示。

使用OLYMPUS公司製造之「OMCL-AC160TS-R3Target」作為探針，藉由施加於壓電元件上之電壓信號將自由振幅時之振幅值(Amplitude)設為1 V，將測定時之探針之振幅值(Set Point)設為800 mV作為初始值而開始測定。改變兩個參數，以於所有之測定點中相位成為90度以下之方式進行設定(於斥力模式下測定)。將以使振幅之變化為0之方式而調節之速度(Gain、對錯誤之響應速度)提高至即將振動為止。

設定值

Scan Size：1 μm

Scan Rate：1.0 Hz

Scan Point，Scan Line(解析度)：256

Scan Angle：90度

進而，將AFM觀察時之膜之深部(PET基板側)、中間部、膜之表面側之AFM照片表示於圖1(a)，(b)，(c)，(d)中。

[比較例2-1]

於硬化時，於塗膜上被覆載玻片，變更紫外線之照度、時間，除此以外與實施例2-3同樣地實施。又，關於比表面積之測定，係與實施例2-1中所記載之方法同樣地進行測定。將所測定之位置(自膜表面起之深度)與其比表面積之結果表示於表-3中。

[比較例2-2]

使用於末端並不具有藉由活性能量線而產生自由基之部位的聚合物(PMMA)代替成分(A)之碘末端聚合物，且使用低分子之聚合起始劑(巴斯夫(BASF)公司製造之「Irgacure(註冊商標)184」(Irg 184))，變更膜厚，除此以外與實施例2-2同樣地實施。又，關於比表面積之測定，係與實施例2-1中所記載之方法同樣地進行測定。將所測定之位置(自膜表面起之深度)與其比表面積之結果表示於表-3中。

[表3]

表-3

| | | | | 實施例2-1 | 實施例2-2 | 實施例2-3 | 比較例2-1 | 比較例2-2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 調配組成※1(重量份) | 成分(A) | PMMA-BA-I | | 30 | 30 | 30 | 30 | - |
| | | PMMA(比較例用) | | - | - | - | - | 30 |
| | 成分(B) | DMAEA | | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| | | DA | | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| | 聚合起始劑 | Irg 184 | | - | - | - | - | 1 |
| 評價條件 | | 膜厚(μm) | | 25 | 160 | 30 | 30 | 450 |
| | | 照度($mW/cm^2$) | | 100 | 20 | 2 | 20 | 20 |
| | | 時間 | | 0.5秒 | 30分鐘 | 4小時 | 30分鐘 | 30分鐘 |
| | | 載玻片之被覆 | | 無 | 無 | 無 | 有 | 無 |
| 比表面積※2 ($\mu m^{-1}$) | | 深度(μm) | 1 | 483 | 163 | 513 | 118 | 25 |
| | | | 10 | 147 | 136 | 236 | 119 | 28 |
| | | | 20 | 98 | 119 | 209 | 116 | 28 |

※1：調配組成中之「-」表示未使用該調配成分。

※2：比表面積中之「-」表示未進行該深度之測定。

[評價結果(2)]

首先，關於實施例2-1，於圖1(a)，(b)，(c)，(b)中，顏色淺之部分表示AFM之探針接觸時，振幅之相位變慢(軟)，又，顏色濃之部分表示AFM之探針接觸時，振幅之相位變快(硬)，分別表示藉由旋節分解而形成之相分離區域。遍佈膜內部而形成有聚合誘發型且源自嵌段共聚物之微相分離結構，特別是觀察到於膜厚方向上區域尺寸不同之傾斜結構。確認該區域尺寸越於硬化膜之PET基板側((d)側)越變大，越於膜表面側((a)側)越變小。認為其原因在於：於膜表面之空氣界面，由於氧而抑制聚合，相對於此，於膜之深部，隨著聚合之進行，因由旋節分解引起之微相分離而形成明確之區域。

又，如表-3所示，於實施例2-1～2-3中，隨著位置自膜表面起於深度方向上變深，比表面積之值變小，形成具有本發明之相分離結構之膜。

[產業上之可利用性]

使用本發明之硬化性組合物於基材膜上形成硬化膜而成之積層體及具有本發明之相分離結構之膜可應用於各種用途中。本發明之硬化性組合物之硬化物及具有本發明之相分離結構之膜能夠獲得區域尺寸較小、透明性優異者，因此特別是可作為於各種光學用途中使用之光學膜而適宜使用。特別是具有區域之大小自硬化膜之基材側起朝向表面側緩緩變小之傾斜結構的具有本發明之相分離結構之膜可選擇原料，進而定域化為藉由折射率高之成分及/或低之成分之相分離而形成之區域，藉此於硬化膜內部賦予折射率之傾斜，期待於顯示器等中用於適宜之抗反射膜。又，具有本發明之相分離結構之膜可選擇原料，進而定域化為藉由黏彈性高之成分及/或低之成分之相分離而形成之區域，藉此於硬化膜內部賦予黏彈性之傾斜，期待於可撓性顯示器等中用於適宜之保護膜。

於作為抗反射膜等光學膜之使用中，亦可視需要對使用本發明

之硬化性組合物之積層體實施特殊之處理而賦予光學功能(光透過、光擴散、聚光、折射、散射、霧度(HAZE)等諸功能)。於作為光學膜之用途中，本發明之積層體可單獨作為光學元件用積層體而使用，或者將數種光學膜藉由塗佈劑、或接著劑積層為多層而作為光學元件用積層體而使用。作為應用本發明之積層體之光學膜，例如可列舉：硬塗膜、抗靜電塗佈膜、防眩塗佈膜、偏光膜、相位差膜、橢圓偏光膜、抗反射膜、光擴散膜、亮度提高膜、稜鏡膜(亦稱為稜鏡片)、導光膜(亦稱為導光板)等。該光學膜可於液晶顯示裝置、PDP(Plasma Display Panel，電漿顯示面板)模組、觸控面板模組、有機EL模組等中使用。

再者，將於2015年12月2號提出申請之日本專利申請2014-243918號之說明書、專利申請範圍、及發明摘要之所有內容引用至此，作為本發明之揭示而併入至本發明。

【符號說明】

無。

# 申請專利範圍

1. 一種硬化性組合物，其包含下述成分(A)及成分(B)，且相對於成分(A)及成分(B)之合計含量而言，含有1～99重量%之成分(A)，且成分(A)係具有於(甲基)丙烯酸酯系聚合物之至少一個末端經由源自丙烯酸酯系單體之結構單元而鍵結有碘原子之結構的碘末端聚合物，

成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物、

成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物。

2. 如請求項1之硬化性組合物，其中成分(A)係藉由活性自由基聚合所得之聚合物。

3. 如請求項1之硬化性組合物，其中成分(A)之分子量分佈(Mw/Mn)為2.0以下。

4. 如請求項1之硬化性組合物，其中上述(甲基)丙烯酸酯系聚合物於聚合物中含有1～99重量%之源自下述式(1)所表示之化合物的結構單元：

$CH_2=C(R^1)\text{-}C(O)O\text{-}R^2$　(1)

(於上述式(1)中，$R^1$表示氫原子或甲基，$R^2$表示碳數1～22之烷基、或具有伸烷基鏈之碳數為2～18之聚伸烷基二醇鏈之取代基，該烷基或具有聚伸烷基二醇鏈之取代基亦可具有苯基、苄基、環氧基、羥基、二烷基胺基、碳數1～18之烷氧基、碳數1～18之全氟烷基、碳數1～18之烷基硫基、三烷氧基矽烷基、或具有聚矽氧烷結構之基作為取代基)。

5. 如請求項1之硬化性組合物，其中成分(A)之數量平均分子量為

800～150,000。

6. 如請求項1之硬化性組合物，其中成分(B)至少含有於分子內具有一個(甲基)丙烯醯基之化合物，且其含量相對於成分(B)之合計重量而言為1～99重量%。

7. 一種硬化物，其係使如請求項1至6中任一項之硬化性組合物硬化而成。

8. 一種積層體，其係具有基材與硬化膜之積層體，該硬化膜係使如請求項1之硬化性組合物於該基材上硬化而成者。

9. 如請求項8之積層體，其中上述硬化膜係對位於基材上之上述硬化性組合物，自與上述基材相反側照射活性能量線而形成者。

10. 如請求項8之積層體，其中於上述硬化膜之內部，藉由旋節分解而形成之區域之大小自上述基材側起朝向上述照射過活性能量線之側緩緩變小。

11. 一種光學膜，其具有包含如請求項7之硬化物之層。

12. 一種積層體，其係具有基材與硬化膜之積層體，該硬化膜係使硬化性組合物於該基材上硬化而成者，

上述硬化性組合物包含下述成分(A)及成分(B)，且相對於成分(A)及成分(B)之合計含量而言，含有1～99重量%之成分(A)，

成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物、

成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物。

13. 如請求項12之積層體，其中上述硬化膜係對位於基材上之上述硬化性組合物，自與上述基材相反側照射活性能量線而形成者。

14. 如請求項12之積層體，其中於上述硬化膜之內部，藉由旋節分

解而形成之區域之大小自上述基材側起朝向上述照射過活性能量線之側緩緩變小。

15. 一種光學膜，其具有包含使硬化性組合物硬化而成之硬化物之層，

該硬化性組合物包含下述成分(A)及成分(B)，且相對於成分(A)及成分(B)之合計含量而言，含有1～99重量%之成分(A)，

成分(A)：藉由能夠自由基裂解之共價鍵保護末端聚合活性基而成之聚合物、

成分(B)：於分子內具有至少一個以上(甲基)丙烯醯基之化合物。

16. 一種膜，其具有滿足下述式(2)及式(3)之相分離結構：

$40\ \mu m^{-1} \leqq [比表面積]_B < [比表面積]_T \ldots(2)$

$[比表面積]_T - [比表面積]_B \geqq 10\ \mu m^{-1} \ldots(3)$

(於上述式(2)及(3)中，$[比表面積]_T$及$[比表面積]_B$係藉由原子力顯微鏡(AFM)而測定，$[比表面積]_T$係自膜之表面起深度為0 μm以上、2 μm以下之至少一個區域的比表面積，$[比表面積]_B$係自膜之表面起深度為5 μm以上、50 μm以下之至少一個區域的比表面積(比表面積[$\mu m^{-1}$]＝邊界線之長度[μm]/面積[$\mu m^2$]))。

17. 如請求項16之膜，其進而滿足下述式(4)：

$[比表面積]_B < [比表面積]_M < [比表面積]_T \ldots(4)$

(於上述式(4)中，$[比表面積]_M$係藉由原子力顯微鏡(AFM)而測定之自表面起深度超過2 μm且未達5 μm之任意區域的比表面積)。

18. 如請求項16之膜，其係由至少含有具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物的硬化性組合物之硬化物而形成。

19. 如請求項18之膜，其含有具有(甲基)丙烯醯基之化合物作為上述

具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物。

20. 如請求項16至19中任一項之膜，其中膜之厚度為5～1,000 μm。

# 圖式

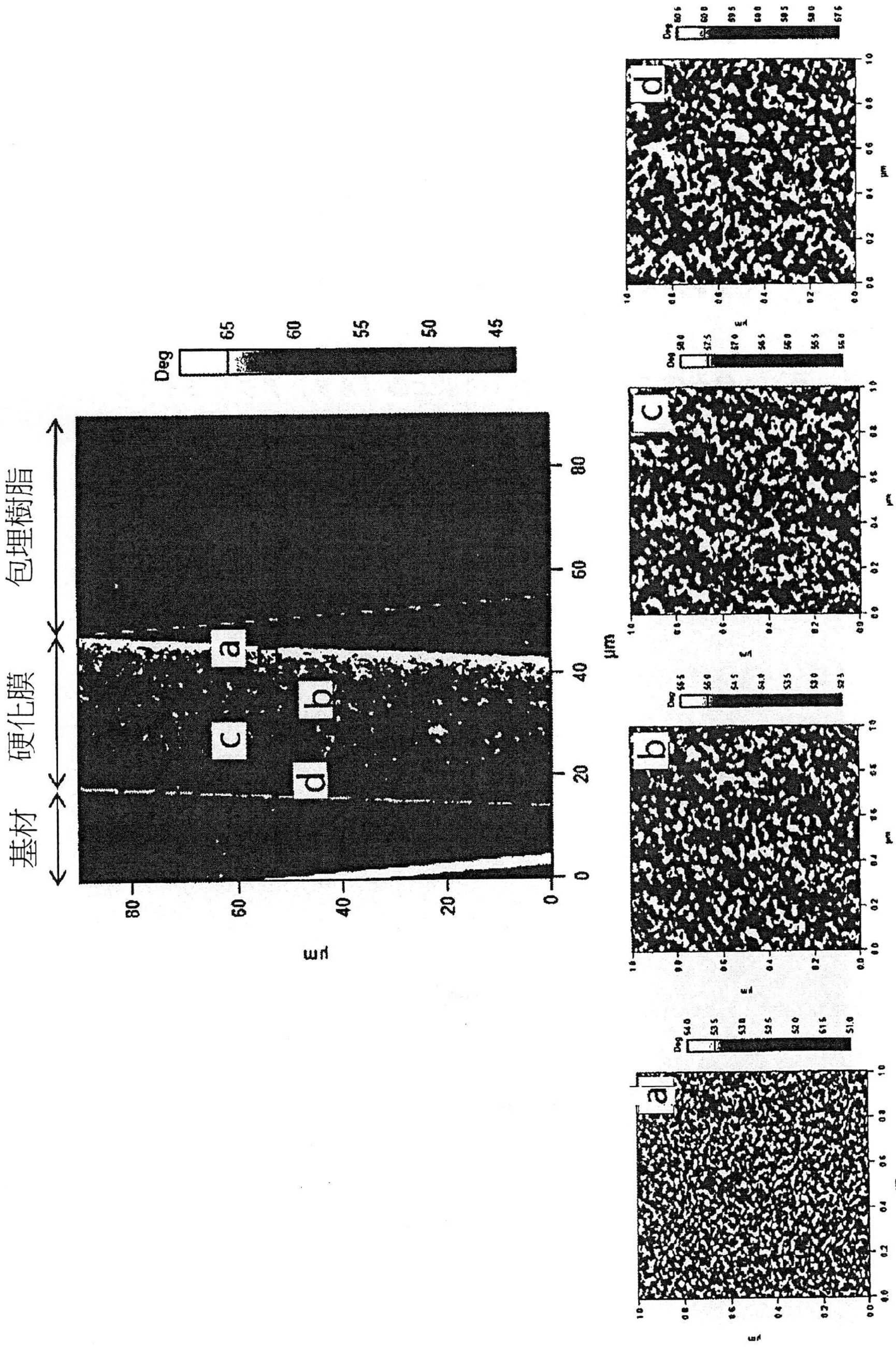


圖1