



(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 I804644 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：108123366

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl. :	C09D7/20 (2018.01)	C09D4/02 (2006.01)
	C09D171/00 (2006.01)	C09D7/40 (2018.01)
	C09D5/00 (2006.01)	B32B27/08 (2006.01)
	B32B27/16 (2006.01)	B32B27/40 (2006.01)
	B32B33/00 (2006.01)	B05D3/06 (2006.01)
	B05D7/04 (2006.01)	B05D7/24 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/05 日本 2018-128260

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

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	201700634A	CN	105206184A
JP	2008-183794A		

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

耐擦傷性硬質塗膜之製造方法

(57)摘要

本發明的課題為提供具有優良耐擦傷性之硬質塗膜之製造方法。

其解決手段為一種耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其係至少包含將可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟的耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為於其標準沸點之前述薄膜基材的溶劑膨潤度為 70% 以下之溶劑。



公告本

I804644

【發明摘要】

【中文發明名稱】

耐擦傷性硬質塗膜之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING SCRATCH-RESISTANT HARD
COATING FILM

【中文】

本發明的課題為提供具有優良耐擦傷性之硬質塗膜之製造方法。

其解決手段為一種耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其係至少包含將可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟的耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為於其標準沸點之前述薄膜基材的溶劑膨潤度為70%以下之溶劑。

【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】

耐擦傷性硬質塗膜之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING SCRATCH-RESISTANT HARD
COATING FILM

【技術領域】

【0001】本發明係關於耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，詳細而言，係關於具有優良耐擦傷性之硬質塗膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】於電視等之家電機器、行動電話等之通信機器、影印機等之事務機器、遊戲機等之娛樂機器、X射線攝影裝置等之醫療機器、微波爐等之生活機器等之許多電子機器，係設置有人能夠以手指操作之使用液晶顯示元件或OLED(有機EL)顯示元件的觸控面板顯示器。於此等觸控面板顯示器，為了防止人以手指操作時因指甲等而於觸控面板表面產生損傷，於該觸控面板之最表面，設置有於基材的透明塑膠薄膜上具備用以防止損傷之具有耐擦傷性之硬質塗層的硬質塗膜。

【0003】另一方面，近年來，為了提高如上述之電子

機器的設計性，有採用上述觸控面板顯示器部位呈彎曲之設計的情況。以觸控面板側為外側而彎曲時，於最表面之硬質塗層產生拉伸方向的應力。因此，對該硬質塗層，係要求具有一定的延伸性。

【0004】作為一般的硬質塗層之形成方法，係將含有主劑的多官能丙烯酸酯、用以使該多官能丙烯酸酯以活性能量線所致之自由基聚合引發硬化反應之光聚合起始劑，及用以將此等稀釋而賦予塗佈性之有機溶劑的硬質塗覆液塗佈於基材上，藉由加熱乾燥去除該有機溶劑後，以活性能量線照射硬化而得到硬質塗層。但是，以多官能丙烯酸酯為主劑之材料，由於其高的交聯密度，故分子運動性低，具有對外力之抵抗性，因此雖得到耐擦傷性，但通常不具有延伸性。

【0005】因而，為了對硬質塗層賦予一定的耐擦傷性及延伸性，係採用使用具有例如1,000至10,000左右之分子量的丙烯酸酯基密度經調整的多官能丙烯酸酯寡聚物，或多官能胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物之手法。此等多官能丙烯酸酯寡聚物，於分子構造內具有交聯部位與延伸部位，藉由延伸部位之分子運動性，可展現適度的耐擦傷性與延伸性。揭示有使用經聚己內酯改質之多官能丙烯酸酯作為如此的多官能丙烯酸酯寡聚物的硬質塗層(專利文獻1)。

【0006】又，作為對硬質塗層表面賦予防污性/滑動性之手法，係使用對形成硬質塗層之塗佈液少量添加氟系表面改質劑之手法。所添加之氟系表面改質劑，藉由其低

表面能量，於硬質塗層之表面偏析，賦予撥水性及撥油性。該氟系表面改質劑，就撥水性、撥油性之觀點，係使用具有聚(氧全氟伸烷基)鏈之稱作全氟聚醚的具有活性能量線硬化部位且具有1,000至5,000左右之數平均分子量的寡聚物。但是，此等全氟聚醚具有高的氟濃度，因此對有機溶劑之溶解性能具有特異性，僅可使用限定之有機溶劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]國際公開第2013/191254號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】本發明之課題為提供具有優良耐擦傷性的硬質塗膜之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明者等人為了解決上述課題重複深入探討的結果，發現於至少包含將可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟的耐擦傷性硬質塗膜之製造方法中，若選擇於其標準沸點之前述薄膜基材之溶劑膨潤度為70%以下者作為前述硬化性組成物中所含有的溶劑，

可製造具有優良耐擦傷性之硬質塗膜，而完成本發明。

進一步地，本發明者等人亦發現藉由使用適當的薄膜基材，可製造除了優良耐擦傷性以外亦賦予了延伸性之硬質塗膜。

【0010】亦即本發明，作為第1觀點，係關於一種耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其係至少包含將可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟的耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為於其標準沸點之前述薄膜基材的溶劑膨潤度為70%以下之溶劑。

作為第2觀點，係關於如第1觀點之製造方法，其中前述薄膜基材，為熱可塑性聚胺基甲酸酯薄膜。

作為第3觀點，係關於如第1觀點或第2觀點之製造方法，其中前述硬化性組成物含有

(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體100質量份、

(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚0.1質量份至10質量份

及

(c)藉由活性能量線而產生自由基之聚合起始劑1質量份至20質量份。

作為第4觀點，係關於如第3觀點記載之製造方法，其

中前述(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚，為由下述(b1)至(b6)中選擇的全氟聚醚。

(b1)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經醇改質、向日葵基改質、羧酸改質或酯改質的全氟聚醚

(b2)烷氧基矽烷基係分別隔著聚(氧伸烷)基，且進一步隔著二價連結基，而鍵結於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚

(b3)烷氧基矽烷基隔著不具備聚(氧伸烷基)構造之連結構造鍵結於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚

(b4)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的一端隔著聚(氧伸烷)基而具有活性能量線聚合性基，且於該分子鏈之另一端隔著聚(氧伸烷)基而具有羥基的全氟聚醚

(b5)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著聚(氧伸烷)基或依序隔著聚(氧伸烷)基及1個胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚

(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)

作為第5觀點，係關於如第4觀點之製造方法，其中前述(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或

不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚，為前述(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)。

作為第6觀點，係關於如第1觀點至第5觀點中任一項之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為選自由甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、tert-丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇及乙二醇所成之群的1種或2種以上之醇。

作為第7觀點，係關於如第6觀點之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑為甲醇。

[發明之效果]

【0011】 依照本發明，可提供具有優良耐擦傷性之硬質塗膜之製造方法。

又，亦可提供藉由使用適當之薄膜基材，除了優良耐擦傷性以外亦賦予了延伸性之硬質塗膜之製造方法。

【實施方式】

【0012】 本發明係關於一種耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其係至少包含將可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟的耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，

其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為於其標準沸點之前述薄膜基材的溶劑膨潤度為70%以下之溶劑。

以下詳細說明本發明之耐擦傷性硬質塗膜之製造方法。

<硬化性組成物>

可使用於本發明之可形成硬質塗層之硬化性組成物，只要係可藉由活性能量線之照射而硬化形成硬質塗層的組成物則無特別限定，可使用以往公知者。較佳可列舉含有

(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體100質量份、

(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚0.1質量份至10質量份，

及

(c)藉由活性能量線而產生自由基之聚合起始劑1質量份至20質量份

之硬化性組成物。

以下，說明上述(a)至(c)之各成分。

【0013】

[(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體]

具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體，係指具有至少3個之活性能量線聚合性基的

經氧伸烷基改質之多官能單體。

本發明之硬化性組成物中較佳的(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體，為選自由具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能(甲基)丙烯酸酯化合物及氧伸烷基改質多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物所成之群的單體。

再者，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兩方。例如(甲基)丙烯酸，係指丙烯酸與甲基丙烯酸。

【0014】(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體中的氧伸烷基，例如可列舉氧伸乙基、氧(甲基伸乙基)，較佳的氧伸烷基改質多官能單體，可列舉氧伸乙基改質多官能單體。

【0015】上述氧伸烷基改質多官能(甲基)丙烯酸酯化合物，例如可列舉經氧伸乙基、氧(甲基伸乙基)改質之多元醇之(甲基)丙烯酸酯化合物。

該多元醇例如可列舉甘油、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。

【0016】(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體中的活性能量線聚合性基，例如可列舉(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基、環氧基。

【0017】相對於(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體1分子而言，氧伸乙基、氧

(甲基伸乙基)等之氧伸烷基之加成數，係1至30、較佳為1至12。

【0018】本發明中，可將上述(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體單獨，或組合二種以上使用。

【0019】較佳的(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體，為(a1)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸乙基改質多官能單體，可列舉平均氧伸乙基改質量，相對於該聚合性基1mol而言，為未達3mol之氧伸乙基改質多官能單體(亦僅稱為(a1)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸乙基改質多官能單體)。

可形成硬質塗層之硬化性組成物中較佳的(a1)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸乙基改質多官能單體，可列舉選自由具有至少3個之活性能量線聚合性基，且平均氧伸乙基改質量，相對於該聚合性基1mol而言，為未達3mol之氧伸乙基改質多官能(甲基)丙烯酸酯化合物及氧伸乙基改質多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物所成之群的單體。

【0020】(a1)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸乙基改質多官能單體中的平均氧伸乙基改質量，相對於該單體所具有的活性能量線聚合性基1mol而言，為未達3mol，較佳為相對於該單體所具有的活性能量線聚合性基1mol而言，為未達2mol。

又，(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸乙

基改質多官能單體中的平均氧伸乙基改質量，相對於該單體所具有的活性能量線聚合性基1mol而言，為大於0mol，較佳為相對於該單體所具有的活性能量線聚合性基1mol而言，為0.1mol以上、更佳為0.5mol以上。

【0021】 上述氧伸乙基改質多官能(甲基)丙烯酸酯化合物，例如可列舉經氧伸乙基改質之多元醇之(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0022】 相對於(a1)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸乙基改質多官能單體1分子而言，氧伸乙基之加成數，係1至30、較佳為1至12。

【0023】

[(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚]

(b)成分係發揮作為應用本發明之硬化性組成物的硬質塗層中之表面改質劑的角色。又，(b)成分與(a)成分之相溶性優良，藉此可抑制硬質塗層混濁，形成呈現透明外觀之硬質塗層。

(b)成分中的較佳之有機基，例如可列舉醇(羥基)、向日葵基、羧酸(羧基)、酯(烷氧基羰基、醯氧基)、烷氧基矽烷基、活性能量線聚合性基。

可使用於可形成硬質塗層之硬化性組成物的較佳之(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚，例如可由下述(b1)至(b6)選擇(以下，亦記載為全氟聚醚(b1)至

(b6))。

(b1)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經醇改質、向日葵基改質、羧酸改質或酯改質的全氟聚醚

(b2)烷氧基矽烷基係分別隔著聚(氧伸烷)基，且進一步隔著二價連結基，而鍵結於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚

(b3)烷氧基矽烷基隔著不具備聚(氧伸烷基)構造之連結構造鍵結於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚

(b4)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的一端隔著聚(氧伸烷)基而具有活性能量線聚合性基，且於該分子鏈之另一端隔著聚(氧伸烷)基而具有羥基的全氟聚醚

(b5)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著聚(氧伸烷)基或依序隔著聚(氧伸烷)基及1個胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚

(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)。

【0024】可使用於全氟聚醚(b1)至(b6)之聚(氧全氟伸烷)基中的伸烷基之碳原子數並無特殊限定，較佳為碳原子數1至4。亦即，該聚(氧全氟伸烷)基，係指具有碳原子數1至4之2價氟化碳基與氧原子交互連結而得的構造之

基，氧全氟伸烷基係指具有碳原子數1至4之2價氟化碳基與氧原子連結而得的構造之基。具體而言，可列舉-[OCF₂]- (氧全氟亞甲基)、-[OCF₂CF₂]- (氧全氟伸乙基)、-[OCF₂CF₂CF₂]- (氧全氟丙烷-1,3-二基)、-[OCF₂C(CF₃)F]- (氧全氟丙烷-1,2-二基)等之基。

上述氧全氟伸烷基，可一種單獨使用，或亦可組合二種以上使用，此時，複數種氧全氟伸烷基之鍵結可為嵌段鍵結及隨機鍵結之任意者。

【0025】此等之中，就得到耐擦傷性良好之硬化膜的觀點，聚(氧全氟伸烷基)基，尤佳為使用具有-[OCF₂]- (氧全氟亞甲基)與-[OCF₂CF₂]- (氧全氟伸乙基)雙方作為重複單位之基。

其中上述聚(氧全氟伸烷基)基，尤以重複單位：-[OCF₂]-與-[OCF₂CF₂]-，以莫耳比率計以[重複單位：-[OCF₂]-]：[重複單位：-[OCF₂CF₂]-]=2：1至1：2之比例所包含之基為佳、更佳為以約1：1之比例所包含之基。此等重複單位之鍵結，係嵌段鍵結及隨機鍵結之任意者均可。

上述氧全氟伸烷基之重複單位數，就其重複單位數之總計而言，較佳為5至30之範圍、更佳為7至21之範圍。

又，上述聚(氧全氟伸烷基)基之藉由凝膠滲透層析(GPC)以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量(Mw)，係1,000至5,000、較佳為1,500至3,000，或1,500至2,000。

【0026】可使用於全氟聚醚(b1)、(b2)、(b4)及(b5)之

聚(氧伸烷)基中的伸烷基之碳原子數並無特殊限定，較佳為碳原子數1至4。亦即，上述聚(氧伸烷)基，係指具有碳原子數1至4之伸烷基與氧原子交互連結而得的構造之基，氧伸烷基係指具有碳原子數1至4之2價伸烷基與氧原子連結而得的構造之基。上述伸烷基，例如可列舉伸乙基、1-甲基伸乙基、三亞甲基、四亞甲基。

上述氧伸烷基，可一種單獨使用，或亦可組合二種以上使用，此時，複數種氧伸烷基之鍵結可為嵌段鍵結及隨機鍵結之任意者。

其中，上述聚(氧伸烷)基尤以聚(氧伸乙)基為佳。

上述聚(氧伸烷)基中的氧伸烷基之重複單位數，例如為1至15之範圍，例如為5至12之範圍，例如7至12之範圍為更佳。

【0027】 可使用於全氟聚醚(b4)至(b6)之活性能量線聚合性基，例如可列舉(甲基)丙烯醯基、胺基甲酸酯(甲基)丙烯醯基、乙烯基，該活性能量線聚合性基，不限於具有1個(甲基)丙烯醯基部分等之活性能量線聚合性部分者，亦可為具有2個以上之活性能量線聚合性部分者。

【0028】 本發明中，(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚，相對於前述(a)成分100質量份而言，較期望係以0.1質量份至10質量份、較佳為0.2質量份至5質量份之比例使用。

【0029】 以下，更詳細說明關於各全氟聚醚(b1)至

(b6)。

【 0030】

[(b1)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經醇改質、向日葵基改質、羧酸改質或酯改質的全氟聚醚]

全氟聚醚(b1)中的經醇改質、向日葵基改質、羧酸改質或酯改質之全氟聚醚，意指兩末端醇改質全氟聚醚、兩末端向日葵基改質全氟聚醚、兩末端羧酸改質全氟聚醚、兩末端酯改質全氟聚醚。

【 0031】 全氟聚醚(b1)之具體例子例如可列舉以下者。

·兩末端醇改質：FOMBLIN(註冊商標)ZDOL 2000、同 ZDOL 2500、同 ZDOL 4000、同 TX、同 ZTETRAOL 2000GT、FLUOROLINK(註冊商標)D10H、同 E10H[均為 Solvay Specialty Polymers公司製]；

·兩末端向日葵基改質：FOMBLIN(註冊商標)AM2001、同 AM3001[均為 Solvay Specialty Polymers公司製]；

·兩末端羧酸改質：FLUOROLINK(註冊商標)C10 [Solvay Specialty Polymers公司製]；

·兩末端酯改質：FLUOROLINK(註冊商標)L10H [Solvay Specialty Polymers公司製]；

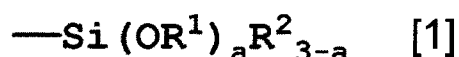
【 0032】

[(b2)烷氧基矽烷基係分別隔著聚(氧伸烷)基，且進一步隔

著二價連結基，而鍵結於包含聚(氧全氟伸烷基)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚]

全氟聚醚(b2)中之烷氧基矽烷基，較佳為下述式[1]表示之基。

【化1】



上述式[1]中， R^1 表示碳原子數1至5之烷基， R^2 表示碳原子數1至5之烷基或苯基， a 表示1至3之整數。

【0033】上述二價連結基，例如可列舉碳原子數1至5之伸烷基、氧原子、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵等之二價基，及組合此等之基。

【0034】全氟聚醚(b2)，較佳為下述式[2]表示之化合物。

【化2】



上述式[2]中， R^1 及 R^3 係分別獨立地表示碳原子數1至5之烷基， R^2 及 R^4 係分別獨立地表示碳原子數1至5之烷基或苯基， a 及 b 係分別獨立地表示1至3之整數， L^1 至 L^4 係分別獨立地表示碳原子數1至5之伸烷基， X^1 及 X^2 係分別獨立地表示 —OC(=O)— 、 —OC(=O)NH— 、 —NHC(=O)— 、 —NHC(=O)NH— 或 —O— ， m 及 n 係分別表示使 $m+n$ 成為2至40之正整數，PFPE1表示以聚(氧全氟伸烷基)構造為核心，且其兩側具有與氧伸烷基連結的末端構造之基。

【0035】上述 R^1 及 R^3 中的碳原子數1至5之烷基之具體例子，例如可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、新戊基、tert-戊基、sec-戊基、3-戊基、環戊基。

此等具體例子之中， R^1 及 R^3 尤以甲基或乙基為佳。

【0036】上述 R^2 及 R^4 中的碳原子數1至5之烷基的具體例子，可列舉上述 R^1 及 R^3 所例示之基。

R^2 及 R^4 較佳為甲基或苯基。

【0037】上述a及b較佳為3。

【0038】又， L^1 至 L^4 中的碳原子數1至5之伸烷基之具體例子，例如可列舉亞甲基、伸乙基、三亞甲基、甲基伸乙基、四亞甲基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、五亞甲基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-乙基三亞甲基。

此等具體例子之中， L^1 及 L^2 尤以伸乙基或三亞甲基為佳、更佳為三亞甲基。

又， L^3 及 L^4 較佳為伸乙基或甲基伸乙基、更佳為伸乙基。亦即以 (L_3O) 或 (OL_4) 表示之氧伸烷基較佳為氧伸乙基。

【0039】上述 X^1 及 X^2 ，較佳為 $-OC(=O)-$ 或 $-OC(=O)NH-$ 、更佳為 $-OC(=O)NH-$ 、又更佳為 $*-OC(=O)NH-$ (式中，*表示與 $(L^3O)_m$ 或 $(OL^4)_n$ 之鍵結端)。

【0040】又，m及n較佳分別為使m+n成為12至20之正

整數。

【0041】PFPE1表示以聚(氧全氟伸烷基)構造為核心，且其兩側具有與氧伸烷基連結之末端構造之基。

聚(氧全氟伸烷基)構造，可列舉於前述聚(氧全氟伸烷基)基中所具體列舉之基，作為適合的構造。

又，其兩側存在之與氧伸烷基連結之末端構造，例如，與聚(氧全氟伸烷基)基之-O-末端鍵結時可列舉**-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-CF₂C(=O)-，與聚(氧全氟伸烷基)基之氟伸烷基末端(例如-CF₂-、-C(CF₃)F-)鍵結時可列舉**-O-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-O-CF₂C(=O)-(**均表示與聚(氧全氟伸烷基)基之鍵結端)。

上述經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基，例如可列舉-CHFCH₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CHF-、-CHFCH₂CH₂-、-CF₂CH₂CH₂-、-CF₂CHFCH₂-，較佳為-CF₂CH₂-。

【0042】於可形成硬質塗層之硬化性組成物中，全氟聚醚(b2)可一種單獨使用、亦可混合二種以上使用。

【0043】上述全氟聚醚(b2)，例如，係藉由於包含聚(氧全氟伸烷基)基之分子鏈的兩末端隔著聚(氧伸烷基)基具有羥基的化合物中，對該兩末端之羥基，例如使(3-異氰酸基丙基)三甲氧基矽烷等之具有異氰酸基之烷氧基矽烷反應的方法等而得到。

【0044】

[(b3)烷氧基矽烷基隔著不具備聚(氧伸烷基)構造之連結構造鍵結於包含聚(氧全氟伸烷基)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚]

上述聚(氧全氟伸烷基)基以及烷氧基矽烷基，可列舉於前述全氟聚醚(b2)中所列舉之基作為例示。又，不具備聚(氧伸烷基)構造之連結構造，可列舉於前述全氟聚醚(b2)中於「二價連結基」所列舉之基作為例示。

【0045】全氟聚醚(b3)，較佳為下述式[3]表示之化合物。

【化3】



上述式[3]中， R^5 及 R^7 係分別獨立地表示碳原子數1至5之烷基， R^6 及 R^8 係分別獨立地表示碳原子數1至5之烷基或苯基， r 及 s 係分別獨立地表示1至3之整數， L^5 及 L^6 係分別獨立地表示碳原子數1至5之伸烷基， X^3 及 X^4 係分別獨立地表示 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)NH-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)NH-$ 或 $-O-$ ，PFPE2表示以聚(氧全氟伸烷基)構造為核心，其兩側具有與 X^3 或 X^4 連結的末端構造之基。

【0046】上述式[3]中， R^5 及 R^7 以及 R^6 及 R^8 中的碳原子數1至5之烷基，可列舉前述 R^1 及 R^3 中例示之烷基。

R^5 及 R^7 ，較佳為甲基或乙基。

R^6 及 R^8 ，較佳為甲基或苯基。

又，上述 r 及 s 較佳為3。

【0047】又， L^5 及 L^6 中的碳原子數1至5之伸烷基之具

體例子，可列舉前述L¹至L⁴中例示之伸烷基。

上述伸烷基之具體例子中，L⁵及L⁶尤以伸乙基或三亞甲基為佳，更佳為三亞甲基。

【0048】上述X³及X⁴，較佳為-OC(=O)-或-OC(=O)NH-、更佳為-OC(=O)NH-、又更佳為*-OC(=O)NH-(式中，*表示與PFPE2之鍵結端)。

【0049】PFPE2表示以聚(氧全氟伸烷基)構造為核心，其兩側具有與X³或X⁴連結的末端構造之基。

聚(氧全氟伸烷基)構造，及其兩側所存在的與X³及X⁴連結之末端構造，可列舉前述PFPE1中例示之構造。

【0050】上述全氟聚醚(b3)，例如，係藉由於包含聚(氧全氟伸烷)基之基的兩末端具有羥基之化合物中，對該兩末端之羥基，例如使(3-異氰酸基丙基)三甲氧基矽烷等之具有異氰酸基之烷氧基矽烷反應的方法而得到。

【0051】本發明之硬化性組成物中，全氟聚醚(b3)可一種單獨使用、亦可混合二種以上使用。

【0052】

[(b4)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的一端隔著聚(氧伸烷)基而具有活性能量線聚合性基，且於該分子鏈之另一端隔著聚(氧伸烷)基而具有羥基的全氟聚醚]

上述活性能量線聚合性基，不限於具有1個之(甲基)丙烯醯基部分等之活性能量線聚合性部分者，亦可為具有2個以上之活性能量線聚合性部分者，例如可列舉以下所示之式[A1]至式[A5]構造，及此等構造中之丙烯醯基取代

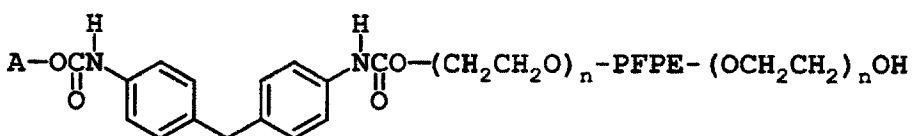
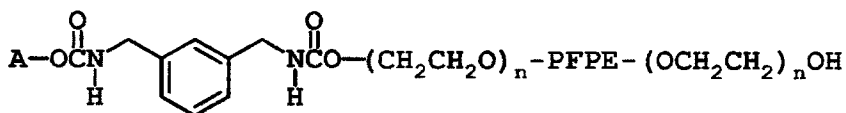
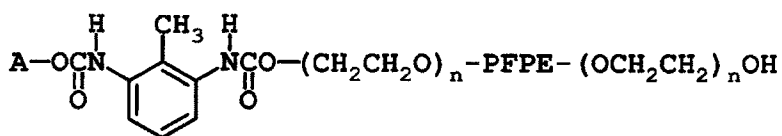
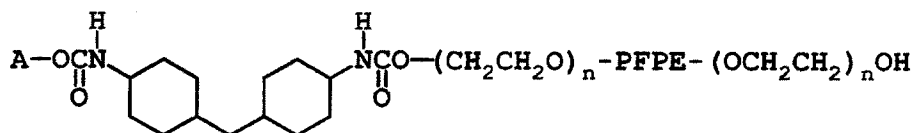
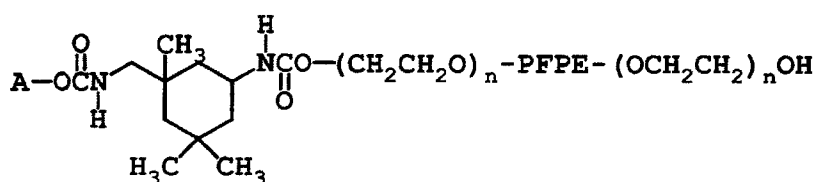
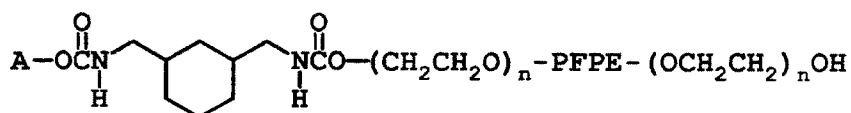
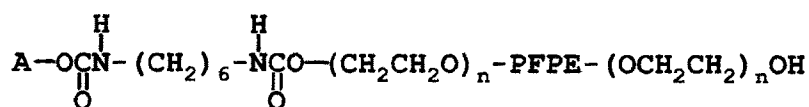
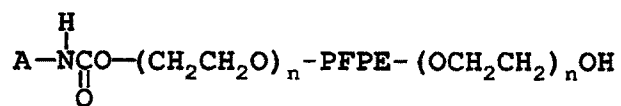
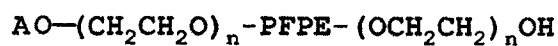
聚(氧全氟伸烷基)構造，可列舉於前述聚(氧全氟伸烷)基中所具體列舉之基，作為適合的構造。

又，其兩側所存在之與氧伸烷基連結之末端構造，例如，與聚(氧全氟伸烷)基之-O-末端鍵結時可列舉**-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-CF₂C(=O)-，與聚(氧全氟伸烷)基之氟伸烷基末端(例如-CF₂-、-C(CF₃)F-)鍵結時可列舉**-O-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-O-CF₂C(=O)-(**均表示與聚(氧全氟伸烷)基之鍵結端)。

上述經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基，例如可列舉-CHFCH₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CHF-、-CHFCH₂CH₂-、-CF₂CH₂CH₂-、-CF₂CHFCH₂-等，較佳為-CF₂CH₂-。

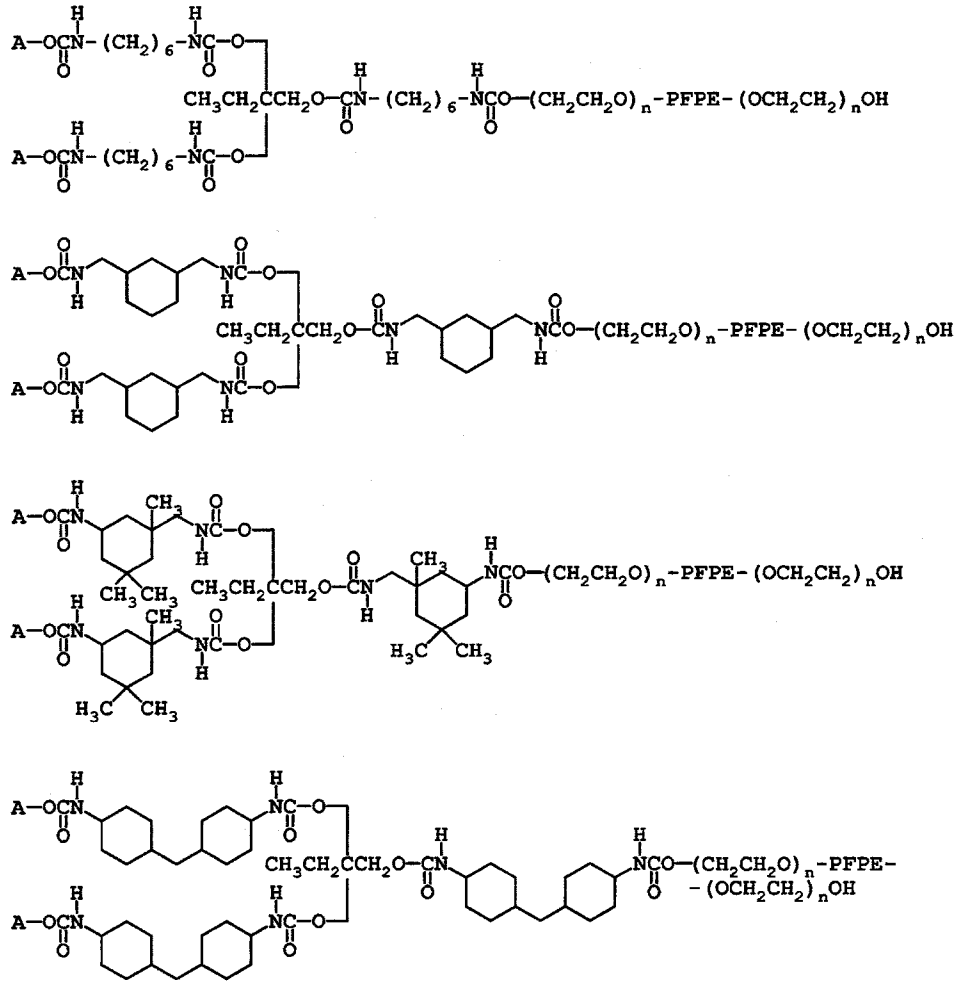
【0055】

【化5】



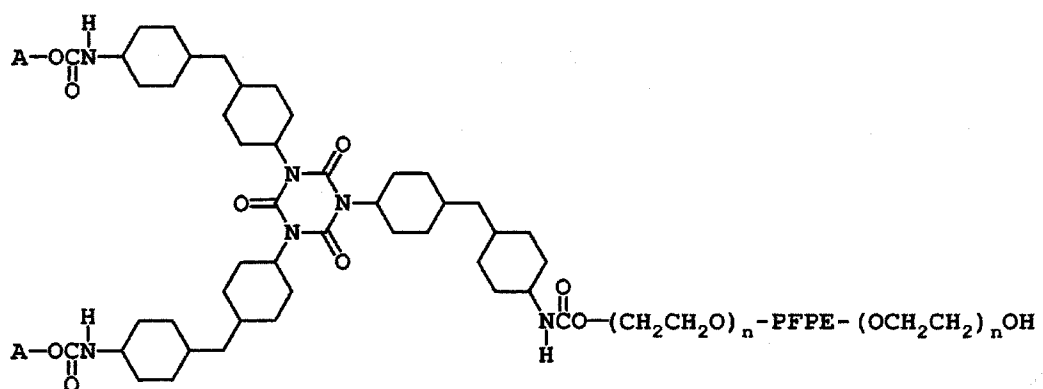
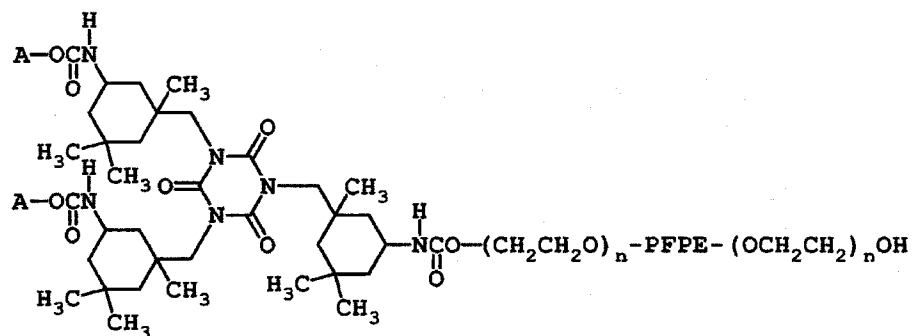
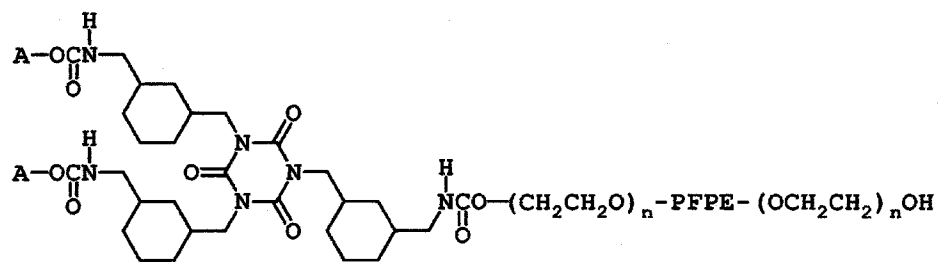
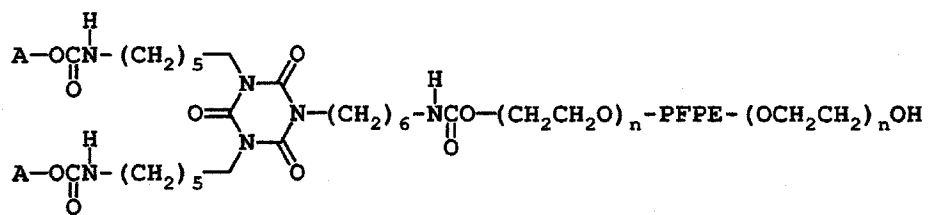
【 0056 】

【化 6】



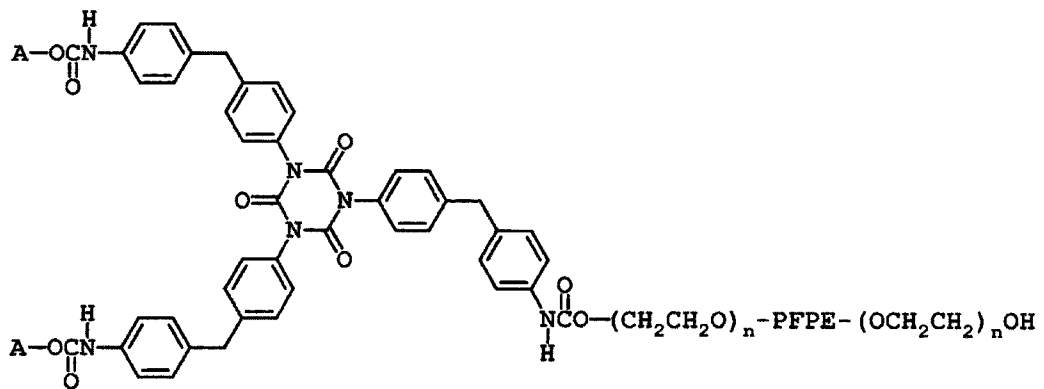
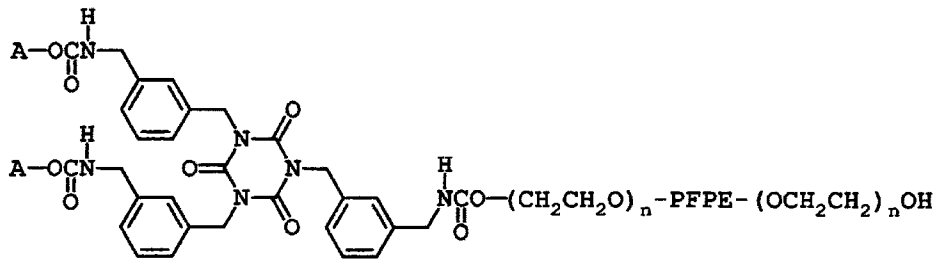
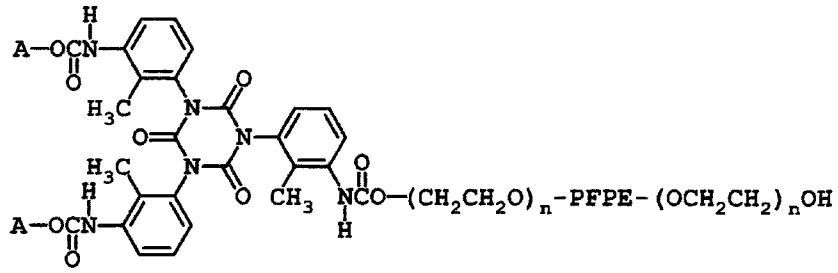
【 0057 】

【化8】



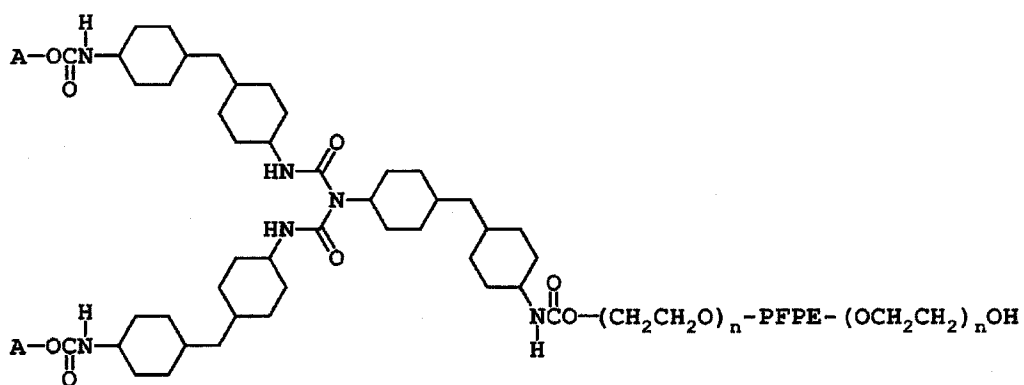
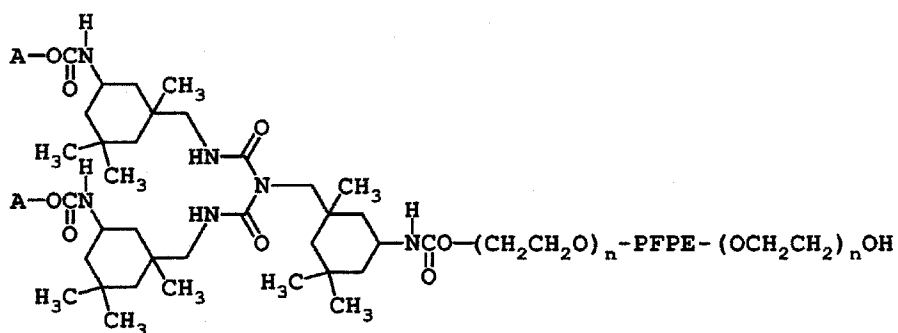
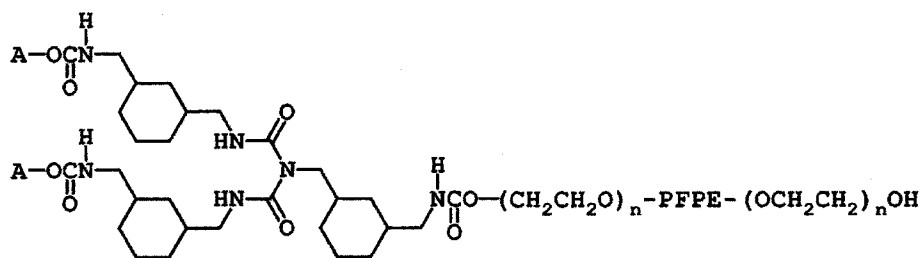
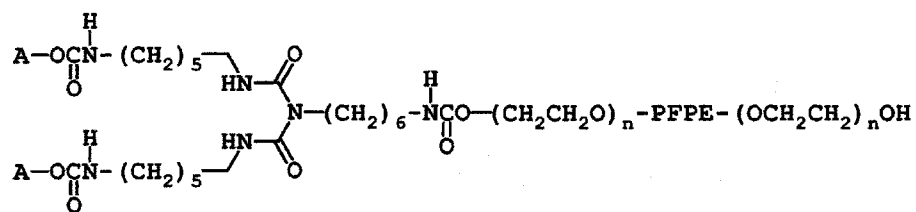
【0059】

【化9】



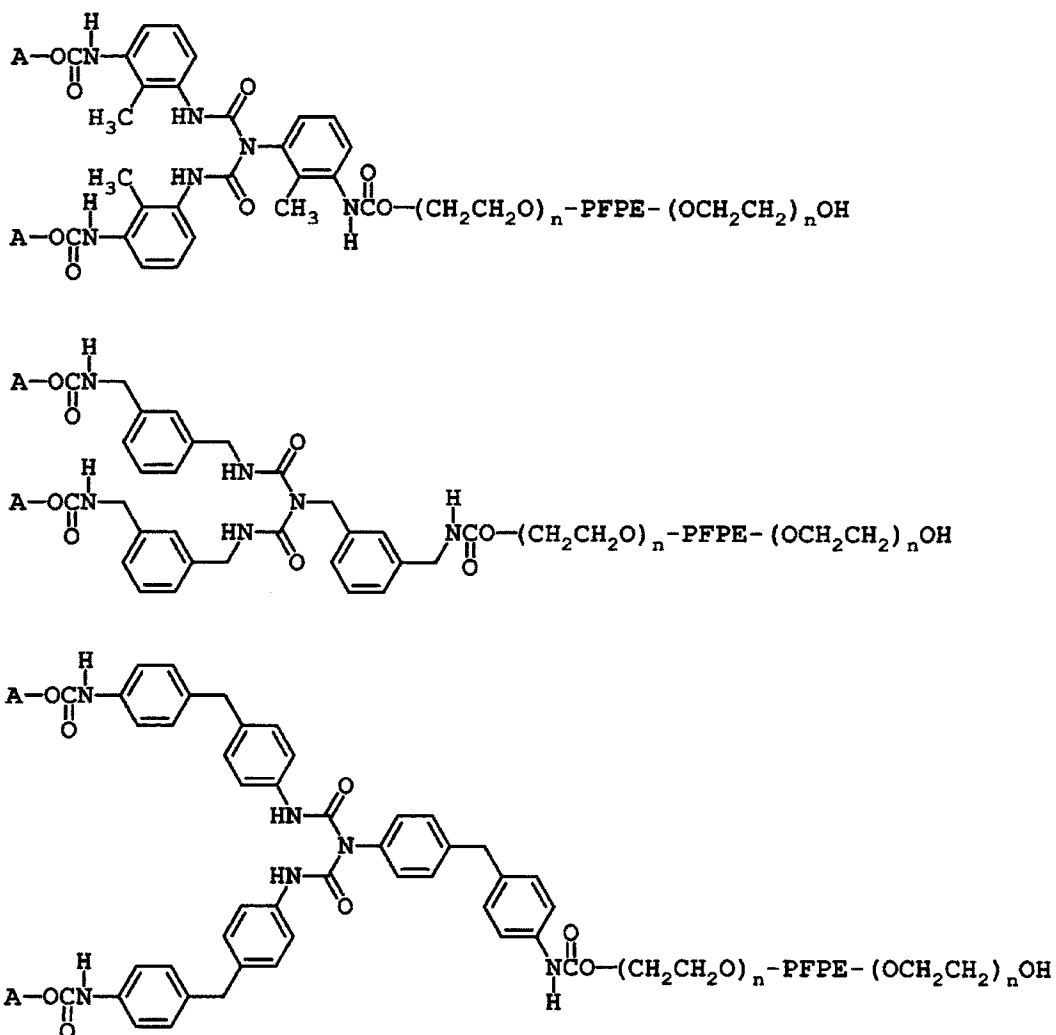
【0060】

【化10】



【0061】

【化 1 1】



【0062】上述全氟聚醚(b4)，例如，係藉由於聚(氧全氟伸烷)基之兩末端隔著聚(氧伸烷)基具有羥基之化合物中，對該兩末端之一端的羥基，使2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯進行胺基甲酸酯化反應的方法、使(甲基)丙烯酸氯化物或氯甲基苯乙烯進行脫鹽酸反應之方法、使(甲基)丙烯酸進行脫水反應之方法、使依康酸酐進行酯化反應之方法等而得到。

此等方法之中，尤以於聚(氧全氟伸烷)基之兩末端隔著聚(氧伸烷)基具有羥基之化合物中，對該兩末端之一端的羥基，使2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯進行胺基甲酸酯化反應之方法，或對該羥基使(甲基)丙烯酸氯化物或氯甲基苯乙烯進行脫鹽酸反應之方法，就反應容易的觀點而言特佳。

【0063】

[(b5)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著聚(氧伸烷)基或依序隔著聚(氧伸烷)基及1個胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚]

上述活性能量線聚合性基，不限於具有1個之(甲基)丙烯酸醯基部分等之活性能量線聚合性部分者，亦可為具有2個以上之活性能量線聚合性部分者，例如可列舉前述式[A1]至式[A5]之構造，及此等構造中之丙烯酸醯基取代為甲基丙烯酸醯基之構造。

【0064】如此的全氟聚醚(b5)，就工業上製造容易的觀點，可列舉以下所示構造式表示之化合物及此等化合物中之丙烯酸醯基取代為甲基丙烯酸醯基之化合物作為較佳例子。再者，該構造式中，A表示前述式[A1]至式[A5]表示之構造的1者，PFPE表示以聚(氧全氟伸烷基)構造為核心，其兩側具有與氧伸烷基連結的末端構造之基，n係分別獨立地表示氧伸乙基之重複單位數，較佳表示1至15之數、更佳表示5至12之數、又更佳表示7至12之數。

【化 1 2】



聚(氧全氟伸烷基)構造，可列舉與前述聚(氧全氟伸烷)基中所具體列舉之基，作為適合的構造。

又，其兩側所存在的與氧伸烷基連結之末端構造，例如，與聚(氧全氟伸烷)基之-O-末端鍵結時可列舉**-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-CF₂C(=O)-，與聚(氧全氟伸烷)基之氟伸烷基末端(例如-CF₂-、-C(CF₃)F-)鍵結時，可列舉**-O-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-O-CF₂C(=O)-(**均表示與聚(氧全氟伸烷)基之鍵結端)。

上述經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基，例如可列舉-CHFCH₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CHF-、-CHFCH₂CH₂-、-CF₂CH₂CH₂-、-CF₂CHFCH₂-，較佳為-CF₂CH₂-。

【0065】本發明所使用之全氟聚醚(b5)，較佳為於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，依序隔著聚(氧伸烷)基及1個胺基甲酸酯鍵基，亦即於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端分別鍵結聚(氧伸烷)基，於該兩末端之各聚(氧伸烷)基分別鍵結1個胺基甲酸酯鍵基，且於該兩末端之各胺基甲酸酯鍵分別鍵結有活性能量線聚合性基

之全氟聚醚。進一步地，較佳為前述全氟聚醚中，活性能量線聚合性基為具有至少2個以上之活性能量線聚合性部分之基的全氟聚醚。

【0066】上述全氟聚醚(b5)，例如係藉由於聚(氧全氟伸烷)基之兩末端隔著聚(氧伸烷)基具有羥基之化合物中，對該兩末端之羥基，使2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯或1,1-雙((甲基)丙烯酸醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等之具有聚合性基之異氰酸酯化合物進行胺基甲酸酯化反應之方法、使(甲基)丙烯酸氯化物或氯甲基苯乙烯進行脫鹽酸反應之方法、使(甲基)丙烯酸進行脫水反應之方法、使依康酸酐進行酯化反應之方法而得到。

此等方法之中，尤以於聚(氧全氟伸烷)基之兩末端隔著聚(氧伸烷)基具有羥基之化合物中，對該兩末端之羥基，使2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯或1,1-雙((甲基)丙烯酸醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等之具有聚合性基之異氰酸酯化合物進行胺基甲酸酯化反應之方法，或對該羥基使(甲基)丙烯酸氯化物或氯甲基苯乙烯進行脫鹽酸反應之方法，就反應容易的觀點而言特佳。

【0067】

[(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)]

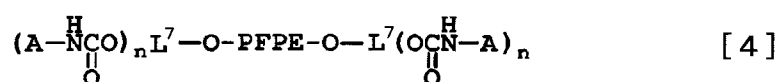
上述全氟聚醚(b6)，不限於兩末端具有1個之(甲基)丙

烯醯基等之活性能量線聚合性基者，亦可為兩末端具有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之末端構造，可列舉前述式[A1]至式[A5]之構造，及此等構造中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之構造。

【0068】全氟聚醚(b6)，較佳為例如兩末端各自具有至少2個之活性能量線聚合性基的全氟聚醚、兩末端各自具有至少3個之活性能量線聚合性基的全氟聚醚。

如此的全氟聚醚(b6)，例如可列舉以下之式[4]表示之化合物。

【化13】



(式[4]中，A表示前述式[A1]至式[A5]表示之構造及此等構造中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之構造中的1者，PFPE表示以聚(氧全氟伸烷基)構造為核心，其兩側具有與氧伸烷基連結的末端構造之基，n係分別獨立地表示1至5之整數，L⁷表示由n+1元之醇去除OH的n+1價殘基)。

【0069】聚(氧全氟伸烷基)構造，可列舉前述聚(氧全氟伸烷基)基中所具體列舉之基，作為適合的構造。

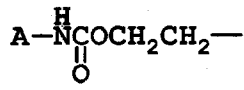
又，其兩側所存在之與氧伸烷基連結之末端構造，例如，與聚(氧全氟伸烷基)基之-O-末端鍵結時，可列舉**-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-CF₂C(=O)-，與聚(氧全氟伸烷基)基之氟伸烷基末端(例如

-CF₂-、-C(CF₃)F-)鍵結時，可列舉**-O-(經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基)-或**-O-CF₂C(=O)-(**均表示與聚(氧全氟伸烷)基之鍵結端)。

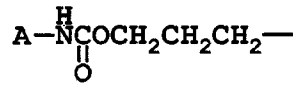
上述經氟原子1個至3個取代之碳原子數2或3之伸烷基，例如可列舉-CHFCH₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CHF-、-CHFCH₂CH₂-、-CF₂CH₂CH₂-、-CF₂CHFCH₂-，較佳為-CF₂CH₂-。

【0070】上述式[4]表示之化合物中的部分構造(A-NHC(=O)O)_nL⁷-，例如可列舉以下所示之式[B1]至式[B12]表示之構造。

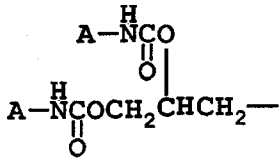
【化 1 4】



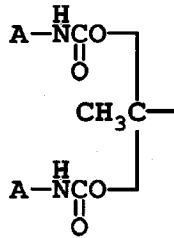
[B1]



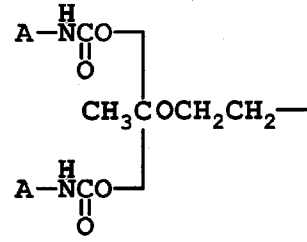
[B2]



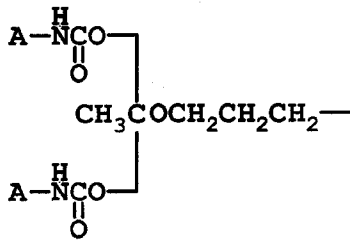
[B3]



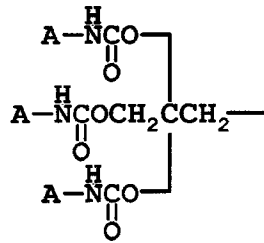
[B4]



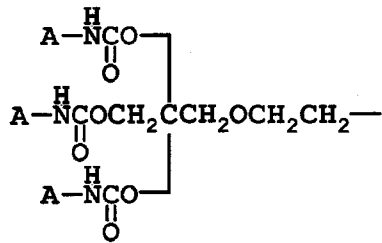
[B5]



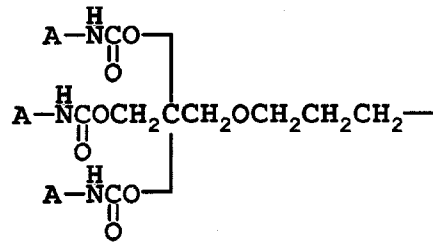
[B6]



[B7]

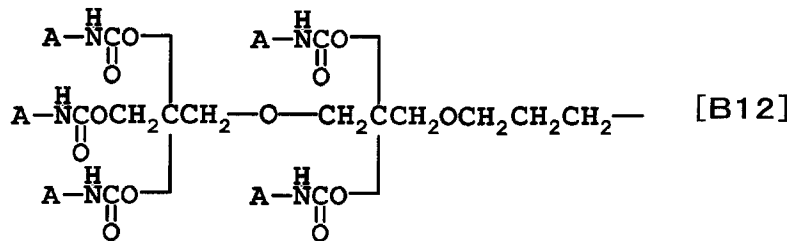
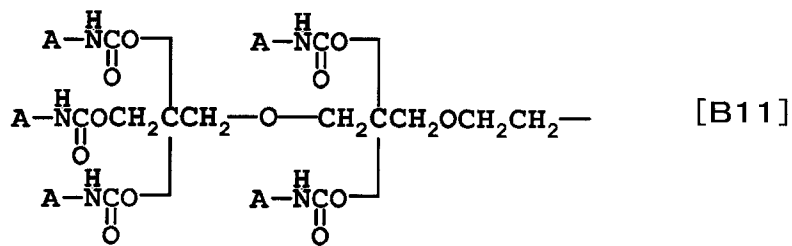
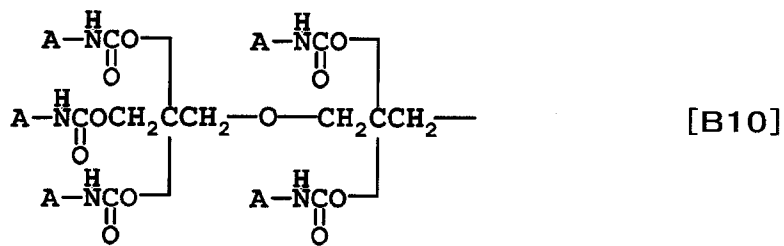


[B8]



[B9]

【化15】



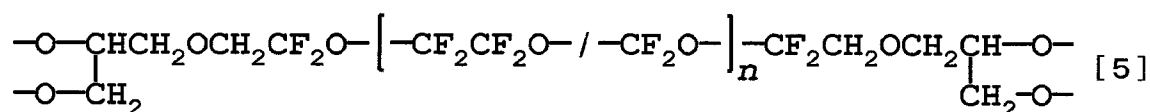
(式[B1]至式[B12]中，A表示前述式[A1]至式[A5]表示之構造及此等構造中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之構造中的1者)。

上述式[B1]至式[B12]表示之構造中，式[B1]及式[B2]相當於n=1的情況，式[B3]至式[B6]相當於n=2的情況，式[B7]至式[B9]相當於n=3的情況，式[B10]至式[B12]相當於n=5的情況。

此等之中，尤以式[B3]表示之構造為佳、特佳為式[B3]與式[A3]之組合。

【0071】較佳的全氟聚醚(b6)，可列舉具有下述式[5]表示之部分構造的化合物。

【化16】



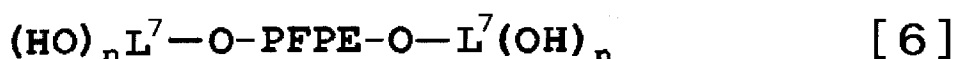
式[5]表示之部分構造，相當於由前述式[4]表示之化合物中去除A-NHC(=O)的部分。

式[5]中之n，表示重複單位-[OCF₂CF₂]-之數與重複單位-[OCF₂]-之數的總數，較佳為5至30之範圍、更佳為7至21之範圍。又，重複單位-[OCF₂CF₂]-之數與重複單位-[OCF₂]-之數的比率，較佳為2：1至1：2之範圍、更佳為約1：1之範圍。此等重複單位之鍵結，可為嵌段鍵結及隨機鍵結的任意者。

【0072】

上述全氟聚醚(b6)，例如可藉由對下述式[6]

【化17】



(式中，PFPE、L⁷及n，表示與前述式[4]相同意義)表示之化合物的兩末端所存在之羥基，使具有聚合性基之異氰酸酯化合物，亦即於前述式[A1]至式[A5]表示之構造及此等構造中之丙烯醯基取代為甲基丙烯醯基之構造中的鍵結部位上鍵結有異氰酸基的化合物(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)進行反應，形成胺基甲酸酯鍵而得到。

【0073】較佳的全氟聚醚(b6)，例如可列舉分別於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵而具有至少3個活性能量線聚合性基之全氟聚醚化合物(惟，於前述聚(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)。

上述之於兩末端具有聚合性基之全氟聚醚化合物，較佳為具有上述式[5]表示之部分構造的化合物。

【0074】較佳的(b)成分(全氟聚醚)，可列舉全氟聚醚(b6)，亦即(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)。

【0075】

[(c)藉由活性能量線而產生自由基之聚合起始劑]

可形成硬質塗層之硬化性組成物中較佳的藉由活性能量線而產生自由基之聚合起始劑(以下，亦僅稱為「(c)聚合起始劑」)，例如為藉由電子束、紫外線、X射線等之活性能量線，特別是藉由紫外線照射而產生自由基之聚合起始劑。

上述(c)聚合起始劑，例如可列舉苯偶姻類、烷基苯酮類、噻噸酮類、偶氮類、疊氮類、重氮類、o-醌二疊氮類、醯基氧化磷類、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、鏷鹽、銻鹽等之鎊鹽類。此等可一

種單獨或混合二種以上使用。

上述(c)聚合起始劑之具體例子中，本發明中就透明性、表面硬化性、薄膜硬化性之觀點，尤以使用烷基苯酮類為佳。藉由使用烷基苯酮類，可得到耐擦傷性更提高之硬化膜。

【0076】上述烷基苯酮類，例如可列舉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-酮等之 α -羥基烷基苯酮類；2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮等之 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。

【0077】本發明中(c)聚合起始劑，相對於前述(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體100質量份而言，較期望以1質量份至20質量份、較佳為2質量份至10質量份之比例使用。

【0078】

[(d)溶劑]

可形成硬質塗層之硬化性組成物，為進一步含有(d)溶劑者，亦即為塗料(膜形成材料)之形態。

前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為於其標準沸點之前述薄膜基材的溶劑膨潤度為70%以下之溶劑。又，較佳為溶劑膨潤度為50%以下之溶劑、更佳為30%以下之溶

劑。

此處，溶劑膨潤度，意指以分析天秤測定對沸點附近之溶劑剛浸漬後及乾燥後之質量，遵照下式所計算之值。

$$\text{溶劑膨潤度} [\%] = (m_1 - m_0) \div m_0 \times 100$$

(m_0 ：對溶劑浸漬後乾燥之試驗片質量、 m_1 ：對溶劑浸漬後之試驗片質量)

上述溶劑，係考慮會溶解前述(a)至(c)成分，且形成後述硬化膜(硬質塗層)相關之塗覆時的作業性或硬化前後的乾燥性等來適當選擇。

上述溶劑例如可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、四氫萘等之芳香族烴類；n-己烷、n-庚烷、礦油精、環己烷等之脂肪族或脂環式烴類；氯甲烷、溴甲烷、碘甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、o-二氯苯等之鹵化物類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁酯、甲基賽珞蘇乙酸酯、乙基賽珞蘇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之酯類或酯醚類；二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、甲基賽珞蘇、乙基賽珞蘇、丁基賽珞蘇、丙二醇單甲基醚、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-丁基醚等之醚類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二-n-丁基酮、環己酮等之酮類；甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、tert-丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇、乙二醇等之醇類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之醯胺類；二甲基亞砷等之亞砷類，以及混合此等

溶劑中2種以上之溶劑。

使用熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)薄膜作為薄膜基材時之溶劑，例如可列舉甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、tert-丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇、乙二醇等之醇類，以及混合此等溶劑中2種以上之溶劑，較佳為甲醇。

(d)溶劑之使用量並無特殊限定，例如以可形成硬質塗層之硬化性組成物中的固體成分濃度為1質量%至70質量%、較佳為5質量%至50質量%之濃度使用。此處固體成分濃度(亦稱為不揮發成分濃度)，係表示該硬化性組成物之相對於前述(a)至(d)成分(及依期望之其他添加劑)之總質量(合計質量)而言，固體成分(自全部成分去除溶劑成分者)之含量。

【0079】

[其他添加物]

又，可形成硬質塗層之硬化性組成物中，只要不損及本發明之效果，可依需要適當摻合一般所添加的添加劑，例如聚合抑制劑、光增感劑、調平劑、界面活性劑、密合性賦予劑、可塑劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、儲存安定劑、抗靜電劑、無機填充劑、顏料、染料。

【0080】本發明之耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，至少包含將前述可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟。

【0081】前述薄膜基材，例如可列舉由熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)、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)等之聚酯、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、三乙醯基纖維素中選擇之樹脂製薄膜，就所得硬質塗膜之耐擦傷性與延伸性的觀點，較佳可列舉熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)薄膜。

熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)薄膜，若使用於其標準沸點之熱可塑性聚胺基甲酸酯(TPU)薄膜的溶劑膨潤度為70%以下之溶劑，作為硬化性組成物中所含有的溶劑，則可製造除了優良耐擦傷性以外亦賦予了延伸性之硬質塗膜。

【0082】對前述薄膜基材上之塗佈方法，例如可適當選擇流延塗佈法、旋轉塗佈法、刮刀塗佈法、浸漬塗佈法、輥塗佈法、噴霧塗佈法、棒塗佈法、模塗佈法、噴墨法、印刷法(例如凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法、網版印刷法)，此等方法中尤可利用於輥對輥(roll-to-roll)法，又，就薄膜塗佈性之觀點，較期望使用凸版印刷法，特別是凹版塗佈法。再者較佳於事前使用孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 左右之濾器等過濾硬化性組成物後，進行塗佈。

【0083】於薄膜基材上塗佈硬化性組成物形成塗膜後，依需要以加熱板、烘箱等之加熱手段將塗膜預備乾燥而去除溶劑(溶劑去除步驟)。此時之加熱乾燥條件，較佳為例如 40°C 至 120°C 、30秒至10分鐘左右。

【0084】乾燥後，照射紫外線等之活性能量線，使塗膜硬化。活性能量線例如可列舉紫外線、電子束、X射線，特佳為紫外線。紫外線照射所用之光源，例如可使用太陽光線、化學燈、低壓水銀燈、高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙燈、UV-LED。

進而可藉由於其後進行後烘烤，具體而言係使用加熱板、烘箱等之加熱手段加熱，以使聚合完成。

如此方式所得之硬質塗層之膜厚，較佳為 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 、更佳為 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

【0085】藉由本發明之耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，可製造於薄膜基材之至少一面(表面)具備硬質塗層之硬質塗膜。該硬質塗膜，例如適合使用於保護可撓顯示器等之各種顯示元件之表面。

[實施例]

【0086】以下列舉實施例，以更具體說明本發明，但本發明不受下述實施例限定。

再者，實施例中，試樣之調製及物性之分析所用的裝置及條件係如以下所述。

【0087】

(1)加熱板攪拌子

裝置：IKA Japan(股)製 IKA Plate

(2)以棒塗佈所進行的塗佈

裝置：(股)SMT製 PM-9050MC

棒：OSG System Products(股)製 A-Bar OSP-22、最大
濕膜厚 $22\mu\text{m}$ (相當線棒#9)

塗佈速度：4m/分鐘

(3)烘箱

裝置：Advantec Toyo(股)製 無塵乾燥器 DRC433FA

(4)UV硬化

裝置：Heraeus(股)製 CV-110QC-G

燈：Heraeus(股)製 高壓水銀燈H-bulb

(5)儲存模數測定

裝置：(股)A&D製 動態黏彈性自動測定器
RHEOVIBRON (註冊商標)DDV-01GP

樣品尺寸：長度4mm×寬度1mm

測定模式：拉伸

測定溫度： 25°C

測定振幅： $4\mu\text{m}$

測定頻率：10Hz

(6)分析天秤

裝置：Mettler Toledo(股)製 XSE205

(7)凝膠滲透層析(GPC)

裝置：東曹(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°C

溶離液：四氫呋喃

檢測器：RI

(8)擦傷試驗

裝置：新東科學(股)製 來回磨耗試驗機
TRIBOGEAR TYPE：30S

掃描速度：3,000mm/分鐘

掃描距離：50mm

【0088】又，縮寫表示以下意義。

EOMA：環氧乙烷改質多官能丙烯酸酯[東亞合成(股)製 Aronix(註冊商標)MT-3553、官能基數4以上]

PFPE：兩末端分別不隔著聚(氧伸烷)基地具有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(丙烯酸醯氧基甲基)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]

I2959：2-羥基-1-(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-2-甲基丙烷-1-酮[BASF Japan(股)製 IRGACURE(註冊商標)2959]

TPU1：聚胺基甲酸酯彈性體薄膜[Sheedom(股)製 Higress DUS270-CER、厚度100 μ m、儲存模數92MPa(實測值)]

TPU2：聚胺基甲酸酯彈性體薄膜[Sheedom(股)製 Higress DUS605-CER、厚度100 μ m、儲存模數159MPa(實測值)]

PMMA：聚(甲基丙烯酸甲酯)薄膜 [Sumika Acryl販賣(股)製 Technolloy S000、厚度125 μ m]

MeOH：甲醇

EtOH：乙醇

IPA：2-丙醇

PGME：丙二醇單甲基醚

MEK：甲基乙基酮

MIBK：甲基異丁基酮

AcOEt：乙酸乙酯

AcOBu：乙酸丁酯

【0089】

[參考例]薄膜基材之溶劑膨潤度

將表1記載之溶劑50mL給入100mL燒杯，以加熱板攪拌子加熱使液溫成為該溶劑的沸點附近。對其浸漬切出為25mm \times 25mm之試驗片3分鐘。浸漬結束後，將該試驗片表面所附著的多餘溶劑，以不織布擦拭布[小津產業(股)製BEMCOT(註冊商標)M-1]輕輕擦去，立即使用分析天秤測量該試驗片之質量 m_1 。接著，將該試驗片於室溫(約23 $^{\circ}$ C)乾燥24小時，測量乾燥後之該試驗片的質量 m_0 。藉由下式算出溶劑膨潤度。結果一併示於表1。

$$\text{溶劑膨潤度} [\%] = (m_1 - m_0) \div m_0 \times 100$$

【0090】

表 1

溶劑	標準沸點 [°C]	溶劑膨潤度 [%]		
		TPU1	TPU2	PMMA
MeOH	65	23	17	57
EtOH	78	30	24	(溶解)
IPA	82	33	23	(溶解)
PGME	120	(溶解)	(溶解)	(溶解)
MEK	80	79	86	(溶解)
MIBK	117	93	43	(溶解)
AcOEt	77	43	36	(溶解)
AcOBu	126	178	40	(溶解)

【 0091】

[製造例 1]兩末端分別隔著胺基甲酸酯鍵具有 4 個丙烯醯基之全氟聚醚 (SM) 之製造

於螺旋管中，給入 PFPE1.19g(0.5mmol)、BEI0.52g(2.0mmol)、DOTDD0.017g(PFPE 及 BEI 之合計質量之 0.01 倍量)，及 MEK1.67g。將該混合物，使用攪拌片 (stirrer chip) 於室溫 (約 23°C) 攪拌 24 小時，得到目標化合物之 SM 的 50 質量 % MEK 溶液。

所得之 SM 以 GPC 之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量：M_w 為 3,000、分散度：M_w(重量平均分子量)/M_n(數平均分子量) 為 1.2。

【 0092】

[實施例 1 至實施例 4、比較例 1 至比較例 6]

混合以下 (1) 至 (4) 之各成分，調製固體成分濃度 40 質量 % 之硬化性組成物。再者，此處固體成分係指溶劑以外之成分。

(1)多官能單體：EOMA 100質量份

(2)表面改質劑：製造例1所製造之SM 0.2質量份(固體成分換算)

(3)聚合起始劑：I2959 3質量份

(4)溶劑：表2記載之溶劑 154.6質量份

將該硬化性組成物，藉由棒塗佈而塗佈於表2記載之薄膜基材(B5尺寸)上，得到塗膜。將該塗膜以表2記載之溫度的烘箱乾燥3分鐘而去除溶劑。將所得到之膜，於氮環境下，照射曝光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之UV光進行曝光，藉以製作具備具有約 $5\mu\text{m}$ 之膜厚的硬質塗層(硬化膜)之硬質塗膜。

【0093】 將所得之硬質塗層表面，以安裝於來回磨耗試驗機之鋼絲絨[Bonstar販賣(股)製 Bonstar(註冊商標)#0000(超極細)]施加 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 之荷重擦過10個來回，目視確認損傷程度，遵照以下基準評估。結果一併示於表2。再者假定實際作為硬質塗層使用時，至少要求為B、較期望為A。

A：無損傷

B：有長度未達5mm之損傷

C：有長度5mm以上之損傷

【0094】

表 2

	溶劑	薄膜基材	乾燥溫度 [°C]	耐擦傷性	溶劑膨潤度 [%] (再揭示)
實施例1	MeOH	TPU1	65	B	23
實施例2	MeOH	TPU2	65	A	17
實施例3	MeOH	PMMA	65	B	57
實施例4	AcOEt	TPU2	80	B	36
比較例1	PGME	TPU1	120	C	(溶解)
比較例2	PGME	TPU2	120	C	(溶解)
比較例3	PGME	PMMA	120	C	(溶解)
比較例4	MEK	TPU1	80	C	79
比較例5	MEK	TPU2	80	C	86
比較例6	MEK	PMMA	80	C	(溶解)

【0095】如表2所示明顯可知，使用所使用之薄膜基材的溶劑膨潤度低亦即70%以下之溶劑的MeOH所製作之硬質塗膜(實施例1至實施例3)及使用AcOEt所製作之硬質塗膜(實施例4)，顯示優良的耐擦傷性。另一方面明顯可知，使用溶劑膨潤度高亦即超過70%之溶劑或薄膜基材完全溶解之溶劑的PGME(比較例1至實施例3)及MEK(比較例4至比較例6)之硬質塗膜，耐擦傷性大幅降低。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其係至少包含將可形成硬質塗層之硬化性組成物塗佈於薄膜基材上而形成塗膜之步驟，與對該塗膜照射活性能量線進行硬化之步驟的耐擦傷性硬質塗膜之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為於其標準沸點之前述薄膜基材的溶劑膨潤度為70%以下之溶劑，該溶劑為芳香族烴類、脂肪族烴類、脂環式烴類、鹵化物類、酯類、酯醚類、醚類、酮類、醇類、醯胺類、亞砷類，或混合此等溶劑中2種以上之溶劑，

前述薄膜基材為選自由熱可塑性聚胺基甲酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺及三乙醯基纖維素所成之群的樹脂製薄膜，

前述硬化性組成物含有

(a)具有至少3個之活性能量線聚合性基的氧伸烷基改質多官能單體100質量份、

(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚0.1質量份至10質量份，

及

(c)藉由活性能量線而產生自由基之聚合起始劑1質量

份至20質量份，

前述(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚，為由下述(b1)至(b4)及(b6)中選擇的全氟聚醚；

(b1)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經醇改質、向日葵基改質、羧酸改質或酯改質的全氟聚醚、

(b2)烷氧基矽烷基係分別隔著聚(氧伸烷)基，且進一步隔著二價連結基，而鏈結於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚、

(b3)烷氧基矽烷基隔著不具備聚(氧伸烷基)構造之連結構造鏈結於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端之全氟聚醚、

(b4)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的一端隔著聚(氧伸烷)基而具有活性能量線聚合性基，且於該分子鏈之另一端隔著聚(氧伸烷)基而具有羥基的全氟聚醚、

(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)。

【第2項】

如請求項1之製造方法，其中前述薄膜基材，為熱可塑性聚胺基甲酸酯薄膜或聚(甲基丙烯酸甲酯)薄膜。

【第3項】

如請求項1之製造方法，其中前述(b)包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，係隔著或不隔著聚(氧伸烷)基地，經有機基改質的全氟聚醚，為前述(b6)於包含聚(氧全氟伸烷)基之分子鏈的兩末端，隔著胺基甲酸酯鍵，而具有活性能量線聚合性基之全氟聚醚(惟，於前述聚(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)。

【第4項】

如請求項1至請求項3中任一項之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑，為選自由甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、tert-丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇及乙二醇所成之群的1種或2種以上之醇。

【第5項】

如請求項4之製造方法，其中前述硬化性組成物中所含有的溶劑為甲醇。