(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
2016 年 8 月 11 日(11.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/125865 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/20 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053391

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)

(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 2015-020735 2015 年 2 月 4 日(04.02.2015) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松山 元信(MATSUYAMA, Motonobu); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 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, 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, KN, KP, KR, 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), ヨーロッパ (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**: HYDROPHILIC FLUORINE-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYMER AND POLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称 : 親水性含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む重合性組成物

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a hydrophilic hyperbranched polymer useful as a surface modifier for improving the hydrophilicity of a surface and making it possible to form a hard coating layer capable of actualizing high hardness by multifunctional hard coating. [Solution] A hydrophilic hyperbranched polymer having at least one hydrophilic site and a fluoroalkyl group in the molecule, said hydrophilic hyperbranched polymer being obtained by polymerizing a polymerizable compound in the presence of a polymerization initiator; the polymerizable compound including at least a hydrophilic monomer and a monomer D that has a fluoroalkyl group and at least one radical polymerizable double bond in the molecule; the hydrophilic monomer comprising at least two monomers selected from the group consisting of a monomer A that has two or more radical polymerizable double bonds in the molecule, a monomer B that has at least one hydrophilic site and two or more radical polymerizable double bonds in the molecule, and a monomer C that has at least one hydrophilic site and one radical polymerizable double bond in the molecule, or the hydrophilic monomer alternatively comprising the monomer B; the polymerization initiator E being present in a specific amount relative to the total number of moles of monomer A and monomer B.

(57) 要約: 【課題】表面の親水性を向上させ、且つ多官能ハードコートによる高い硬度を発現できるハードコート層を形成可能とするための表面改質剤として有用な親水性高分岐ポリマーを提供すること。 【解決手段】分子内に２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＡ、分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＢ及び分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＣからなる群より少なくとも２種選ばれるか、又は前記モノマーＢからなる親水性モノマーと、分子内に前記フルオロアルキル基及び少なくとも１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＤとを少なくとも含む重合性化合物を、該モノマーＡ及び該モノマーＢの合計モル数に対して特定量の重合開始剤Ｅの存在下で重合させることにより得られる、分子内に少なくとも１種の親水性部位とフルオロアルキル基とを有する親水性高分岐ポリマー。

WO 2016/125865 A1

明　細　書

発明の名称 ：

親水性含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む重合性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、親水性含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む重合性組成物に関し、詳細には、表面に親水性が付与された硬化膜を形成できる重合性組成物に関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ＡＢＳ樹脂等のプラスチック材料は、バランスの取れた力学特性を有するとともに、成形性、軽量性、透明性に優れており、その特徴を生かして電子機器や化粧品の筐体等として広く利用されている。こうしたプラスチック材料の表面硬度、バリア性、耐薬品性、難燃性、耐熱性等の諸特性を向上させるために、光重合開始剤を含む多官能アクリレートを用いたＵＶ硬化によるハードコート処理による手法が広く用いられている。

[0003] 近年、プラスチックで形成されている自動車のヘッドランプ、バックモニターカメラ等の有機樹脂レンズやオートバイ用ヘルメットのシールドなどに対して、雨などに濡れた場合の水滴が付着しにくい表面性能の要求が高まっている。しかし、透明な機能を有する製品や部材において、水滴の付着により光の乱反射が起こり、光透過性が阻害される問題があった。

こうした表面性能の課題解決として、接触角の測定により従来評価されている水滴を弾く性質“撥水性”のみならず、水滴が付着しても濡れ広がる性質“親水性”が注目されている。

[0004] 親水性表面を作製する方法の一つとして、例えば、エッチング処理、プラズマ処理等が知られているが、これらの方法では、高度に親水化されるものの、一時的な効果しか得られない。また、従来から光触媒として酸化チタンの利用（特許文献１）が知られているが、親水性の発現には長時間太陽光の

下に曝す必要がある課題があった。さらにコーティング組成物においては、加水分解性シリル基を含有したビニル系単量体、アルコール性水酸基含有ビニル系単量体、及び三級アミノ基含有ビニル系単量体からなる共重合成分を含有する硬化性組成物（特許文献２）、またオルガノシランの加水分解物又は部分縮合物及びビニル系共重合体を含有するコーティング組成物（特許文献３）が提案されているが、親水性には不十分であった。さらにベタイン構造を有する重合性不飽和モノマーを用いた親水化処理剤組成物（特許文献４）、活性エネルギー線硬化性４級アンモニウム塩を用いた耐指紋性の改善を図った硬化性組成物（特許文献５）など、表面改質の効果を図った種々の提案もなされているが、これら技術においても十分といえる親水性化を獲得できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－３６１８００号公報

特許文献2：特開平７－８２５２９号公報

特許文献3：特開平１０－２７３６２３号公報

特許文献4：特開２０１２－２５８２０号公報

特許文献5：特開２０１０－１３２８１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述の通り、酸化チタンによるによる光触媒やコーティング組成物による親水性表面の作製方法等が種々提案されているが、使用環境が制限されたり親水性が十分でないことが課題であった。また、プラスチック表面の耐久性を付与するためには膜硬度が不足することが課題であった。

このように、これまでの親水性表面は親水性や耐久性の点で満足できるものではなく、優れた親水性及び十分な硬度を付与できるコーティング組成物が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、親水性部位及びフッ素官能基を導入して得られる親水性高分岐ポリマーを、樹脂の表面改質剤として採用することにより、表面の親水性を向上させ、且つ多官能ハードコートによる高い硬度を発現できるハードコート層を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、第１観点として、分子内にアミノ基、アミド構造、アンモニウム基及びリン酸構造からなる群から選ばれる少なくとも１種の親水性部位とフルオロアルキル基とを有する親水性高分岐ポリマーであって、前記ポリマーは、分子内に２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＡ、分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＢ及び分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＣからなる群より少なくとも２種選ばれるか、又は前記モノマーＢからなる親水性モノマーと、分子内に前記フルオロアルキル基及び少なくとも１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＤとを少なくとも含む重合性化合物と、該モノマーＡ及び該モノマーＢの合計モル数に対して５～２００ｍｏｌ％量の重合開始剤Ｅとの重合物である親水性高分岐ポリマーに関する。

第２観点として、前記重合性化合物が、分子内に、エーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基、及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＦをさらに含む、第１観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第３観点として、前記ラジカル重合性二重結合が、それぞれ独立してビニル基又は（メタ）アクリロイル基である、第１観点又は第２観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第４観点として、前記モノマーＢが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、第３観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第５観点として、前記モノマーＢがリン酸構造を有する化合物である、第

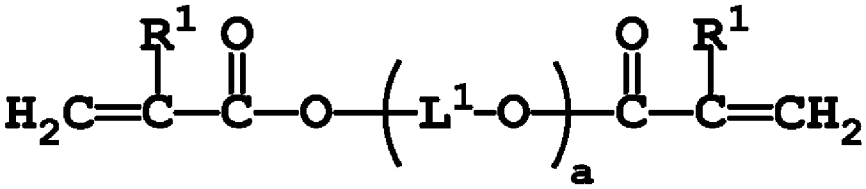
１観点乃至第４観点のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第６観点として、前記モノマーＢが、ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）＝ヒドロゲン＝ホスフェート、又は１，３－ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）プロピル－２－イル＝ジヒドロゲン＝ホスフェートである、第５観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第７観点として、前記モノマーＡが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、第３観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第８観点として、前記モノマーＡが式［１］で表される化合物である、第７観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

[化1]



[1]

（式中、R^1はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、L^1はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、ａは１乃至３０の整数を表す。）

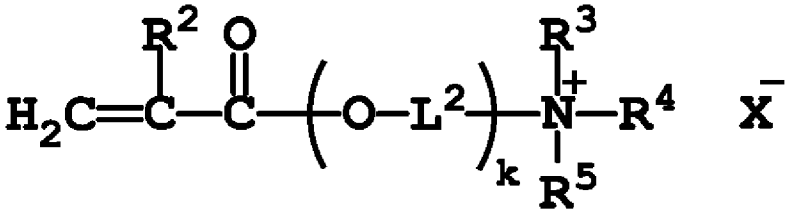
第９観点として、前記L^1がエチレン基である、第８観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第１０観点として、前記ａが１乃至１０の整数である、第８観点又は第９観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第１１観点として、前記モノマーＡと前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～１，２００モル％量の前記モノマーＣを用いて得られる、第１観点乃至第１０観点のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第１２観点として、前記モノマーＣが、式［２］乃至式［４］で表される化合物群から選ばれる少なくとも１種の化合物である、第３観点乃至第１１観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

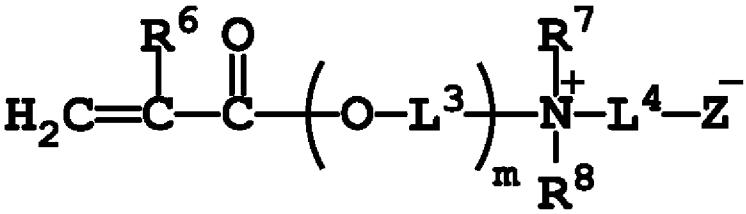
[化2]



[2]

（式中、R^2は水素原子又はメチル基を表し、R^3乃至R^5はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^2は炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、X^-は対アニオンを表し、ｋは１乃至３０の整数を表す。）

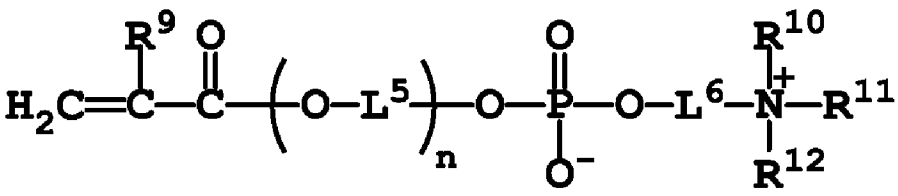
[化3]



[3]

（式中、R^6は水素原子又はメチル基を表し、R^7及びR^8はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^3は炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、L^4はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１２のアルキレン基を表し、Z^-はＣＯＯ$^-$基又はSO_3^-基を表し、ｍは１乃至３０の整数を表す。）

[化4]



[4]

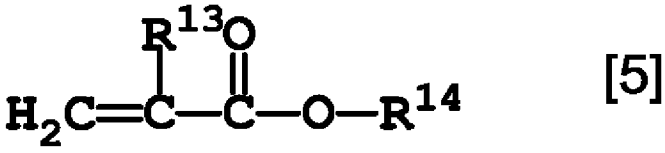
（式中、R^9は水素原子又はメチル基を表し、R^{10}乃至R^{12}はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^5及びL^6はそれぞれ独立して炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表

し、ｎは１乃至３０の整数を表す。）

第１３観点として、前記モノマーＡと前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～３００モル％量の前記モノマーＤを用いて得られる、第１観点乃至第１２観点のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第１４観点として、前記モノマーＤが式［５］で表される化合物である、第３観点乃至第１３観点に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

[化5]



[5]

（式中、R^{13}は水素原子又はメチル基を表し、R^{14}は炭素原子数１乃至１２のフルオロアルキル基を表す。）

第１５観点として、前記重合開始剤Ｅがアゾ系重合開始剤である、第１観点乃至第１４観点のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマーに関する。

第１６観点として、（ａ）活性エネルギー線重合性多官能モノマー１００質量部、（ｂ）第１観点乃至第１５観点のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマー０．００１～２０質量部、及び（ｃ）活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤１～２０質量部を含む重合性組成物に関する。

第１７観点として、前記（ａ）多官能モノマーが多官能（メタ）アクリレート化合物である、第１６観点に記載の重合性組成物に関する。

第１８観点として、前記（ｃ）重合開始剤がアルキルフェノン化合物である、第１６観点又は第１７観点に記載の重合性組成物に関する。

第１９観点として、第１６観点乃至第１８観点のうち何れか一項に記載の重合性組成物より得られる硬化膜に関する。

第２０観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層

を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が、第１６観点乃至第１８観点のうち何れか一項に記載の重合性組成物の紫外線硬化膜である、ハードコートフィルムに関する。

第２１観点として、前記ハードコート層が１～３０μｍの膜厚を有する、第２０観点に記載のハードコートフィルムに関する。

第２２観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムの製造方法であって、第１６観点乃至第１８観点のうち何れか一項に記載の重合性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程、塗膜に紫外線を照射し硬化する工程、を含む、ハードコートフィルムの製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の親水性高分岐ポリマーは、樹脂に配合した場合に、樹脂（硬化物）表面上に優れた親水性を付与することができる。また分子内にエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーをさらに共重合させたポリマーとすることにより、樹脂（硬化物）の表面均一性を一層向上させたものとすることができる。

そして本発明の親水性高分岐ポリマーを含有する樹脂組成物は、親水性に優れる硬化膜（ハードコート）を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0010] ＜親水性高分岐ポリマー＞

本発明は、分子内にアミノ基（－NH_2など）、アミド構造（－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－など）、アンモニウム基（－Ｎ（CH_3）$_3^+$など）及びリン酸構造（－Ｏ－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＨ）－Ｏ－など）からなる群から選ばれる少なくとも１種の親水性部位とフルオロアルキル基とを有する親水性高分岐ポリマーを対象とするものである。

詳細には、本発明は、分子内に２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＡ、分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び２個以上のラ

ジカル重合性二重結合を有するモノマーＢ及び分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＣからなる群より少なくとも２種選ばれるか、又は前記モノマーＢからなる親水性モノマーと、分子内に前記フルオロアルキル基及び少なくとも１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＤ、そして所望により分子内に、エーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基、及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＦとを含む重合性化合物を、該モノマーＡ及び該モノマーＢの合計モル数に対して５～２００ｍｏｌ％量の重合開始剤Ｅの存在下で重合させることにより得られる親水性高分岐ポリマーに関するものである。

また、前記親水性高分岐ポリマーは、本発明の効果を損わない限り、前記モノマーＡ、前記モノマーＢ、前記モノマーＣ、前記モノマーＤ、及び前記モノマーＦに属さないその他のモノマーを、必要に応じて共重合させてもよい。

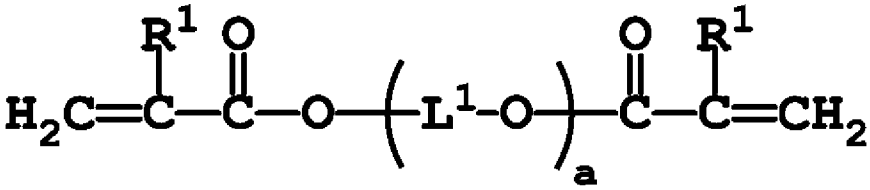
なお、前記親水性高分岐ポリマーは、いわゆる開始剤断片組込み（ＩＦＩＲＰ）型高分岐ポリマーであり、その末端に重合に使用した重合開始剤Ｅの断片を有している。

[0011] ［分子内に２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＡ］

本発明において、分子内に２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＡは、ビニル基又は（メタ）アクリロイル基の何れか一方又は双方を有する化合物であることが好ましく、特にジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。なお、本発明では（メタ）アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば（メタ）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0012] 上記モノマーＡの中でも、特に下記式［１］で表される化合物であることが好ましい。

[化6]



[1]

（式中、R^1はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、L^1はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、ａは１乃至３０の整数を表す。）

[0013] 上記式［１］中、L^1であるヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数２乃至１２のアルキレン基としては、例えばエチレン基、トリメチレン基、２－ヒドロキシトリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ノナメチレン基、２－メチルオクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられ、それらの中でも、表面改質効果の観点から、エチレン基又はヘキサメチレン基であることが好ましい。

また式［１］中のａは１乃至１０の整数であることが好ましい。

[0014] 前記モノマーＡとしては、例えば、以下の（Ａ１）乃至（Ａ７）に示した有機化合物が挙げられる。

（Ａ１）ビニル系炭化水素類：

（Ａ１－１）脂肪族ビニル系炭化水素類；イソプレン、ブタジエン、３－メチル－１，２－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，２－ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

（Ａ１－２）脂環式ビニル系炭化水素類；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

（Ａ１－３）芳香族ビニル系炭化水素類；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピ

リジン等

（Ａ２）ビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン：

（Ａ２－１）ビニルエステル；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル（メタ）アクリレート等

（Ａ２－２）アリルエステル；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル（メタ）アクリレート等

（Ａ２－３）ビニルエーテル；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

（Ａ２－４）アリルエーテル；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

（Ａ２－５）ビニルケトン；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

（Ａ３）（メタ）アクリル酸エステル：

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、ノナ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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリン＝トリ（メタ）アクリレート、グリセリン＝１，３－ジ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１－アクリロイルオキシ－３－メタクリロイルオキシプロパン、テトラメチレングリコールジ（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、２－メチル－１，８－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、アルコキシチタントリ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、１，３－アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、９，９－ビス［４－（２－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル］フルオレン、ビス［４－（メタ）アクリロイルチオフェニル］スルフィド、ビス［２－（メタ）アクリロイルチオエチル］スルフィド、芳香族ウレタンジ（メタ）アクリレート、イソホロンウレタンジ（メタ）アクリレート、脂肪族ウレタンジ（メタ）アクリレート等

（Ａ４）ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物：

ポリエチレングリコール（分子量：２００，３００，４００，６００，１０００など）ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量：４００，５００，７００など）ジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール（分子量：６５０など）ジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコール（分子量：７００など）ジ（メタ）アクリレート等

（Ａ５）含窒素ビニル系化合物：

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスマレイミド等

（Ａ６）含ケイ素ビニル系化合物：

ジメチルジビニルシラン、ジビニル（メチル）（フェニル）シラン、ジフェニルジビニルシラン、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラフェニルジシラザン、ジエトキシジビニルシラン等

（Ａ７）含フッ素ビニル系化合物：

１，４－ジビニルパーフルオロブタン、１，４－ジビニルオクタフルオロブ

タン、１，６－ジビニルパーフルオロヘキサン、１，６－ジビニルドデカフルオロヘキサン、１，８－ジビニルパーフルオロオクタン、１，８－ジビニルヘキサデカフルオロオクタン等。

[0015] これらのうち好ましいものは、上記（Ａ１－３）群の芳香族ビニル系炭化水素類、（Ａ２）群のビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン、（Ａ３）群の（メタ）アクリル酸エステル、（Ａ４）群のポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物、並びに（Ａ５）群の含窒素ビニル系化合物である。特に好ましいものとして、溶媒溶解性及び樹脂分散性の観点からエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0016] ［分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＢ］

本発明において、分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＢは、前記親水性部位の少なくとも１種と、ビニル基又は（メタ）アクリロイル基の何れか一方又は双方を有する化合物であることが好ましく、特に前記親水性部位の少なくとも１種を有するジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。

[0017] なかでも、前記モノマーＢは、前記親水性部位としてリン酸構造を有する化合物であることが好ましく、特にビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）＝ヒドロゲン＝ホスフェート、又は１，３－ビス（（メタ）アクリロイルオキシ）プロピル－２－イル＝ジヒドロゲン＝ホスフェートであることが好ましい。

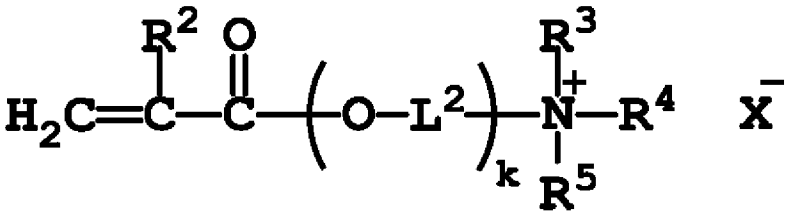
[0018] 前記モノマーＢがモノマーＡと併用される場合、モノマーＢ１００質量部に対してモノマーＡを５０～３００質量部の割合にて使用することが好ましい。

[0019] ［分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び１個のラジカル重合性二重

結合を有するモノマーＣ］

本発明において、前記少なくとも１種の親水性部位及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＣは、好ましくは前記親水性部位の少なくとも１種と、ビニル基又は（メタ）アクリロイル基の何れか一方とを有する化合物であることが好ましく、特に下記式［２］乃至式［４］で表される化合物群から選択される少なくとも１種の化合物であることが好ましい。

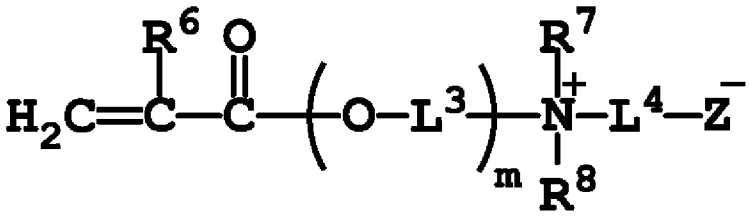
[化7]



[2]

（式中、R^2は水素原子又はメチル基を表し、R^3乃至R^5はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^2は炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、X^-は対アニオンを表し、ｋは１乃至３０の整数を表す。）

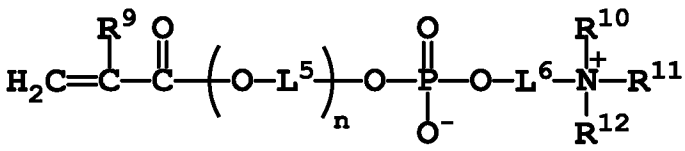
[化8]



[3]

（式中、R^6は水素原子又はメチル基を表し、R^7及びR^8はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^3は炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、L^4はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１２のアルキレン基を表し、Z^-はＣＯＯ$^-$基又はSO_3^-基を表し、ｍは１乃至３０の整数を表す。）

[化9]



[4]

（式中、Ｒ[9]は水素原子又はメチル基を表し、Ｒ[10]乃至Ｒ[12]はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、Ｌ[5]及びＬ[6]はそれぞれ独立して炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、ｎは１乃至３０の整数を表す。）

[0020] 上記式［２］中のＲ[3]乃至Ｒ[5]、式［３］中のＲ[7]及びＲ[8]、及び式［４］中のＲ[10]乃至Ｒ[12]における、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、２－ヒドロキシエチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、３－ヒドロキシプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、４－ヒドロキシブチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0021] 式［２］中のＬ[2]、式［３］中のＬ[3]、及び式［４］中のＬ[5]及びＬ[6]における炭素原子数２乃至１２のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ノナメチレン基、２－メチルオクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

これらの中でも、表面改質効果の観点から、Ｌ[2]、Ｌ[3]、Ｌ[5]、Ｌ[6]はエチレン基であることが好ましい。

[0022] 式［３］中のＬ[4]におけるヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１２のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、２－ヒドロキシトリメチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、１－メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ノナメチレン基、２－メチルオクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

これらの中でも、表面改質効果の観点から、L^4はメチレン基であることが好ましい。

[0023] また式［２］中のX^-が表す対アニオンとしては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン；ベンゼンスルホネートアニオン、ｐ－トルエンスルホネートアニオン、メタンスルホネートアニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン等のスルホネートアニオン；パークロレートアニオン；テトラフルオロボレートアニオン、テトラフェニルボレートアニオン等のボレートアニオン；ヘキサフルオロホスフェートアニオン；アセテートアニオンなどが挙げられる。

[0024] 前記モノマーＣとしては、例えば、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、２－（Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン等のアクリルアミド類；Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝クロリド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝ブロミド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝ヨージド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝メタンスルホネート、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチルアンモニウム＝メタンスルホ

ネート、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ－ブチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝ヨージド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）－Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチルアンモニウム＝クロリド等の（メタ）アクリロイル基含有４級アンモニウム塩類；２－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）アセテート（Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシンともいう）、３－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）プロパノエート、４－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）ブタノエート、５－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）ペンタノエート等のカルボキシベタイン類；（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）メタンスルホネート、２－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）エタンスルホネート、３－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）プロパン－１－スルホネート、４－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）ブタン－１－スルホネート等のスルホベタイン類；２－（メタ）アクリロイルオキシエチル＝ジヒドロゲン＝ホスフェート、４－（メタ）アクリロイルオキシブチル＝ジヒドロゲン＝ホスフェート等の（メタ）アクリロイル基含有リン酸エステル類；（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスホリルコリン、（４－（メタ）アクリロイルオキシブチル）ホスホリルコリン等のホスホリルコリン類などが挙げられる。

[0025] 上記モノマーＣの中でも、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝クロリド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシン、３－（（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ジメチルアンモニオ）プロパン－１－スルホネート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル＝ジヒドロゲン＝ホスフェート、（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスホリルコリンが好ましく、特にＮ－（２－

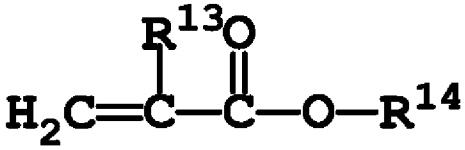
ヒドロキシエチル）アクリルアミド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝クロリド、Ｎ－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル＝ジヒドロゲン＝ホスフェートが好ましい。

[0026] 本発明において、モノマーＣの使用量は、溶媒溶解性、樹脂分散性及び表面改質効果の観点から、前記モノマーＡ及び前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～１，２００モル％の量で、より好ましくは、１００～１，０００モル％の量で使用することが好ましい。

[0027] ［分子内に前記フルオロアルキル基及び少なくとも１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＤ］

本発明において、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＤは、好ましくは分子内にフルオロアルキル基と、ビニル基又は（メタ）アクリロイル基の何れか一方を少なくとも１つ有する化合物であることが好ましく、特に下記式［５］で表される化合物が好ましい。

[化10]

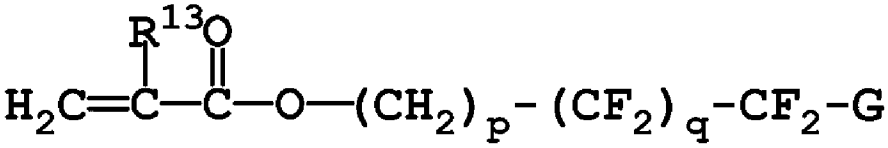


[5]

（式中、R^{13}は水素原子又はメチル基を表し、R^{14}は炭素原子数１乃至１２のフルオロアルキル基を表す。）

中でも、前記モノマーＤは下記式［６］で表される化合物であることが好ましい。

[化11]



[6]

（式中、R^{13}は前記式［５］における定義と同じ意味を表し、Ｇは水素原子又はフッ素原子を表し、ｐは１又は２を表し、ｑは０乃至５の整数を表す。）

[0028] このようなモノマーＤとしては、例えば、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロデシル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロ－３－メチルブチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロ－５－メチルヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロ－７－メチルオクチル）エチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，９Ｈ－ヘキサデカフルオロノニル（メタ）アクリレート、１Ｈ－１－（トリフルオロメチル）トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、３－パーフルオロブチル－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－パーフルオロヘキシル－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－パーフルオロオクチル－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－（パーフルオロ－３－メチルブチル）－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－（パーフルオロ－５－メチルヘキシル）－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－（パーフルオロ－７－メチルオクチル）－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、親水性及び表面改質効果の観点から２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレートが最も好ましい。

[0029] 本発明において、モノマーＤの使用量は、親水性及び表面改質効果の観点から、前記モノマーＡ及び前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～３０

０モル％の量で、より好ましくは、５０～１５０モル％の量で使用することが好ましい。

[0030] ［重合開始剤Ｅ］

上記重合開始剤Ｅとしては、好ましくはアゾ系重合開始剤が用いられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば以下の（１）乃至（５）に示す化合物を挙げることができる。

（１）アゾニトリル化合物：

２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル等；

（２）アゾアミド化合物：

２，２’－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－［１，１－ビス（ヒドロキシメチル）－２－ヒドロキシエチル］プロピオンアミド｝、２，２’－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－［２－（１－ヒドロキシブチル）］プロピオンアミド｝、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］、２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－プロペニル）－２－メチルプロピオンアミド］、２，２’－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（Ｎ－シクロヘキシル－２－メチルプロピオンアミド）等；

（３）環状アゾアミジン化合物：

２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジスルフェートジヒドレート、２，２’－アゾビス［２－［１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリン－２－イル］プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］、２，２’－アゾビス（１－イミノ－１－ピロリジノ－２－メチルプ

ロパン）ジヒドロクロリド等；

（４）アゾアミジン化合物：

２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン］テトラヒドレート等；

（５）その他：

２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリン酸）、２，２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）、ジメチル１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボキシレート）、ビス（２－（パーフルオロメチル）エチル）４，４’－アゾビス（４－シアノバレレート）、ビス（２－（パーフルオロブチル）エチル）４，４’－アゾビス（４－シアノバレレート）、ビス（２－（パーフルオロヘキシル）エチル）４，４’－アゾビス（４－シアノバレレート）等。

[0031] 上記アゾ系重合開始剤の中でも、後述する重合性組成物における活性エネルギー線重合性多官能モノマーへの、当該親水性高分岐ポリマーの分散性の観点から、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）が好ましい。

[0032] 前記重合開始剤Ｅは、前記モノマーＡ及び前記モノマーＢの合計モル数に対して、５～２００モル％の量で使用され、好ましくは２０～２００モル％の量で、より好ましくは２０～１００モル％の量で使用される。

[0033] ［分子内に、エーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基、及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＦ］

本発明において、前記モノマーＡ乃至モノマーＤに加えて、エーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基、及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＦをさらに含んでいてもよい。該モノマーＦを加えることにより、後述する硬化膜（ハードコート層）の形成時において、表面均一性を損なう微小粒状物の生成を抑制し、硬化膜の表面均一性をより向上させることができる。

上記モノマーＦとしては、好ましくはエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基と、ビニル基又は（メタ）アクリロイル基の何れか一方とを有する化合物であることが好ましい。

[0034] 上記エーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数１乃至３０の直鎖状アルキル基、炭素原子数１乃至３０の分枝鎖状アルキル基、炭素原子数３乃至３０の環状アルキル基又はこれら鎖又は環の組み合わせからなる炭素原子数３０以下のアルキル基、さらにこれらアルキル基の少なくとも一部がエーテル結合（－Ｏ－）によって中断されている基が挙げられ、好ましくは炭素原子数１乃至３０の直鎖状アルキル基が挙げられる。

具体的には、以下に示す直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、トリデシル基、テトラデシル基（ミリスチル基）、ペンタデシル基、ヘキサデシル基（パルミチル基）、ヘプタデシル基（マルガリル基）、オクタデシル基（ステアリル基）、ノナデシル基、イコシル基等並びにこれらの少なくとも一部がエーテル結合によって中断されている基が挙げられる。

[0035] 中でも本発明における好ましいモノマーＦとして、ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0036] 本発明において、モノマーＦの使用量は、反応性や表面均一性を向上させる観点から、前記モノマーＡ及び前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～５００モル％の量で、より好ましくは、５０～２００モル％の量で使用することが好ましい。

[0037] ［その他モノマー］

本発明において、前記モノマーＡ、モノマーＢ、モノマーＣ、モノマーＤ及びモノマーＦに属さないその他のモノマーを共重合してもよく、その場合、その他のモノマーとしては分子内に１個のラジカル重合性二重結合を有す

るモノマーであれば特に制限はないが、ビニル化合物又は（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。

本発明において、その他モノマーの使用量は、前記モノマーＡ及びモノマーＢの合計モル数に対して５～３００モル％の量で使用することが好ましい。

[0038] ［親水性高分岐ポリマーの製造方法］

本発明の親水性高分岐ポリマーは、前述のモノマーＡ乃至モノマーＣのうち少なくとも２種選ばれるか又はモノマーＢからなる親水性モノマーと、モノマーＤと、所望によりモノマーＦとを含む重合性化合物を、該モノマーＡ及びモノマーＢの合計モル数に対して所定量の重合開始剤Ｅの存在下で重合させることにより得られる。該重合方法としては公知の方法、例えば溶液重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合等が挙げられ、中でも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

[0039] このとき用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ｏ－ジクロロベンゼン等のハロゲン化物類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類又はエステルエーテル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ－ｎ－ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアル

コール、２－エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、並びにこれらの２種以上の混合溶媒が挙げられる。

[0040] これらのうち好ましいのは、芳香族炭化水素類、ハロゲン化物類、エステル類、エステルエーテル類、エーテル類、ケトン類、アルコール類、アミド類等であり、特に好ましいものはベンゼン、トルエン、キシレン、ｏ－ジクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等である。

[0041] 上記重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、前記モノマーＡ及びモノマーＢの合計１質量部に対する前記有機溶媒の質量は、通常５～１２０質量部であり、好ましくは１０～１１０質量部である。

重合反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、N_2等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合温度は、反応混合物の沸点以下であれば任意であるが、重合効率と分子量調節の点から、好ましくは５０～２００℃であり、さらに好ましくは８０～１５０℃であり、８０～１３０℃がより好ましい。

反応時間は、反応温度や、モノマーＡ、モノマーＢ、モノマーＣ、モノマーＤ、重合開始剤Ｅ並びに所望によりモノマーＦの種類及び割合、重合溶媒種等によって変動するものであるため一概には規定できないが、好ましくは３０～７２０分、より好ましくは４０～５４０分である。

重合反応の終了後、得られた親水性高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行う。反応溶液から高分子を回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

[0042] 上記親水性高分岐ポリマーのゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００～４００，０００、好ましくは１，０００～２００，０００、より好ましくは１，０００～５０，０００である。

[0043] ＜重合性組成物＞

本発明は、前記親水性高分岐ポリマーを含む重合性組成物、詳細には、（ａ）活性エネルギー線重合性多官能モノマー１００質量部、（ｂ）前記親水性高分岐ポリマー０．００１～２０質量部、及び（ｃ）活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤１～２０質量部を含有する重合性組成物も対象とする。

[0044] ［（ａ）活性エネルギー線重合性多官能モノマー］

上記（ａ）活性エネルギー線重合性多官能モノマー（以下、単に（ａ）多官能モノマーとも称する）としては、後述する成分（ｃ）重合開始剤の作用によって重合する重合性の部位を、分子内に２個以上有する化合物であれば特に制限はなく、例えばウレタンアクリル系、エポキシアクリル系、各種（メタ）アクリレート系等の（メタ）アクリロイル基を２個以上含有する多官能モノマー等が挙げられる。

好ましくは、（ａ）多官能モノマーは、多官能（メタ）アクリレート化合物及び多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物からなる群から選ばれるモノマーであることが望ましい。

[0045] このような活性エネルギー線硬化性多官能モノマーのうち、多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、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、ポリプロ

ピレングリコールジ（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、プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（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、２－メチル－１，８－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジ（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、エチレンオキシド変性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ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（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、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールＦジ（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ε－カプロラクトン変性トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、プロピレンオキシド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１－アクリロイルオキシ－３－メタクリロイルオキシプロパン、２－ヒドロキシ－１，３－ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、９，９－ビス［４－（２－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル］フルオレン、ビス［４－（メタ）アクリロイルチオフェニル

］スルフィド、ビス［２－（メタ）アクリロイルチオエチル］スルフィド、１，３－アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，３－アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

これら化合物は一種を単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上を混合して用いてもよい。

これらの例示の中でも、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を３個以上含有する化合物が好ましく、さらに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ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を４個以上含有する化合物がより好ましい。

[0046] また、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物としては、エチレン性不飽和結合の部位を有する（メタ）アクリロイル基を２個以上有するウレタン化合物が挙げられる。なお、本発明で好適に用いられる多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、脂肪族ウレタン（メタ）アクリレート或いは芳香族ウレタン（メタ）アクリレートの何れであってもよい。これら化合物は一種を単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上を混合して用いてもよい。

[0047] 本発明で好適に用いられる多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、例えば、ポリイソシアネート化合物と、活性水素を有する（メタ）アクリル系モノマーとの反応により得られる。

上記ポリイソシアネート化合物としては、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、１，３－キシレンジイソシアネート、１，４－キシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジベンジルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソ

シアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロメタンジイソシアネート或いはこれらジイソシアネート化合物のうち芳香族のイソシアネート類を水添して得られるジイソシアネート化合物（例えば水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物）、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジメチレントリフェニルトリイソシアネートなどのような２価あるいは３価のジイソシアネート化合物あるいはポリイソシアネート化合物や、これらを多量化させて得られる多量化ポリイソシアネート化合物等のイソシアネート基含有化合物が挙げられる。

また活性水素を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－メトキシプロピル（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、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、これらのラクトン付加物（例えば、（株）ダイセル製のプラクセル（登録商標）ＦＡシリーズ、同ＦＭシリーズ等）も使用することができる。また、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、ダイセル・サイテック（株）製「ＤＰＨＡ」等）も使用可能である。

[0048] これら多官能ウレタン（メタ）アクリレートの市販品の具体例としては、共栄社化学（株）製：ＡＨ－６００、ＡＴ－６００、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＵＡ－５１０Ｈ、ＵＦ－８００１Ｇ、ＤＡＵＡ－１６７等；ダイセル・サイテック（株）製：ＥＢＥＣＲＹＬ（登録商標）２０４、同２０５、同２１０、同２１５、同２２０、同６２０２、同２３０、同２４４、同２４５、同２６４、同２６５、同２７０、同２８０／１５ＩＢ、同１２５９、同５１２９、同８２１０、同８３０１、同８３０７、同

８４１１、同８８０４、同８８０７、同９２２７ＥＡ、同９２６０、同２８４、同２８５、同２９４／２５ＨＤ、同４８２０、同４８５８、同８４０２、同８４０５、同９２７０、同８３１１、同８７０１、ＫＲＭ８２００、ＫＲＭ８２００ＡＥ、ＫＲＭ７７３５、ＫＲＭ８２９６、ＫＲＭ８４５２等；日本合成化学（株）製：紫光（登録商標）ＵＶ－１７００Ｂ、同ＵＶ－６３００Ｂ、同ＵＶ－７５５０Ｂ、同ＵＶ－７６００Ｂ、同ＵＶ－７６０５Ｂ、同ＵＶ－７６１０Ｂ、同ＵＶ－７６２０Ｅ、同ＵＶ－７６２０ＥＡ、同ＵＶ－７６３０Ｂ、同ＵＶ－７６４０Ｂ、同ＵＶ－７６５０Ｂ等を挙げることができる。

[0049] また（ａ）多官能モノマーは、上記多官能（メタ）アクリレート化合物と上記多官能ウレタン（メタ）アクリレートを混合して使用してもよい。

[0050] ［（ｂ）親水性高分岐ポリマー］

本発明の重合性組成物において、成分（ｂ）として親水性高分岐ポリマーを用いる。当該重合性組成物において、前記親水性高分岐ポリマーは、親水性を付与する表面改質剤としての役割を備える。

成分（ｂ）の親水性高分岐ポリマーは、前記成分（ａ）活性エネルギー線重合性多官能モノマー１００質量部に対し、０．００１～２０質量部の量にて、好ましくは０．０１～１０質量部の量にて使用することが好ましい。

[0051] ［（ｃ）活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤］

上記（ｃ）活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤（以下、単に（ｃ）重合開始剤とも称する）は、例えば紫外線（光）等の活性エネルギー線照射時に活性ラジカルを生成する化合物（光ラジカル重合開始剤）であれば特に限定されることなく使用できる。

このような光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン系化合物、アルキルフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、アジド系化合物、ジアゾ系化合物、ｏ－キノンジアジド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾフェノン類、ビスクマリン、ビスイミダゾール化合物、有機過酸化物、チタノセン化合物、チオール化合

物、ハロゲン化炭化水素化合物、トリクロロメチルトリアジン化合物、あるいはヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物などのオニウム塩化合物等が用いられる。

これら重合開始剤は単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上を混合して用いてもよい。

[0052] 上記ベンゾイン系化合物としては、例えば、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、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等を挙げることができる。

[0053] 上記アルキルフェノン系化合物としては、例えば、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシル＝フェニル＝ケトン、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、フェニルグリオキシル酸メチル、２－メチル－１－（４－（メチルチオ）フェニル）－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）ブタン－１－オン、２－（ジメチルアミノ）－２－（（４－メチルフェニル）メチル）－１－（４－モルホリノフェニル）ブタン－１－オン等を挙げることができる。

[0054] 上記チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、１－クロロチオキサントン、２－クロロチオキサントン、１－クロロ－４－プロポキシチオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン等を挙げることができる。

[0055] 上記アジド系化合物としては、例えば、ｐ－アジドベンズアルデヒド、ｐ－アジドアセトフェノン、ｐ－アジド安息香酸、ｐ－アジドベンザルアセトフェノン、４，４’－ジアジドカルコン、４，４’－ジアジドジフェニルスルフィド、２，６－ビス（４’－アジドベンザル）－４－メチルシクロヘキ

サノン、４，４’－ジアジドスチルベン等を挙げることができる。

[0056] 上記ジアゾ系化合物としては、例えば、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリン酸）、２，２’－アゾビス（Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン）、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－（２－（１－ヒドロキシブチル））プロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス（２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス（２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）二塩酸塩二硫酸塩、２，２’－アゾビス（２－（３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン－２－イル）プロパン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス（２－（１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）二塩酸塩、２，２’－アゾビス（２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）、１－ジアゾ－２，５－ジエトキシ－４－ｐ－トリルメルカプトベンゼンボロフルオリド、１－ジアゾ－４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンゼンクロリド、１－ジアゾ－４－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノベンゼンボロフルオリド等を挙げることができる。

[0057] 上記ｏ－キノンジアジド系化合物としては、例えば、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホン酸ナトリウム塩、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルクロリド等を挙げることができる。

[0058] 上記アシルホスフィンオキシド系化合物としては、例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等を挙げることができ

る。

[0059] 上記オキシムエステル系化合物としては、例えば、２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）－１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－１，２－オクタンジオン、１－（Ｏ－アセチルオキシム）－１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］エタノン等を挙げることが出来る。

[0060] 上記ベンゾフェノン類としては、例えば、ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、１，４－ジベンゾイルベンゼン、１０－ブチル－２－クロロアクリドン、２－ベンゾイルナフタレン、４－ベンゾイルビフェニル、４－ベンゾイルジフェニルエーテル、ベンジル等を挙げることができる。

[0061] 上記ビスクマリンとしては、例えば、３，３’－カルボニルビス（７－（ジエチルアミノ）－２Ｈ－クロメン－２－オン）（みどり化学（株）でＢＣ（ＣＡＳ［６３２２６－１３－１］）として市販されている）等を挙げることができる。

[0062] 上記ビスイミダゾール化合物としては、例えば、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（３，４，５－トリメトキシフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール等を挙げることができる。

[0063] 上記有機過酸化物としては、例えば、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジ－ｔｅｒｔ－ブチル等を挙げることが出来る。

[0064] 上記チタノセン化合物としては、例えば、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビス（２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル

）ビス（２，４，６－トリフルオロフェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビス（２，６－ジフルオロフェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビス（２，４－ジフルオロフェニル）チタニウム、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ビス（２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル）チタニウム、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ビス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）チタニウム、ビス（２，６－ジフルオロフェニル）ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ビス（２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）フェニル）チタニウム等を挙げることができる。

[0065] 上記（ｃ）重合開始剤の中でも、特にアルキルフェノン化合物が好ましい。アルキルフェノン系光重合開始剤として市販の光重合開始剤を使用することができ、例えば、ＢＡＳＦジャパン（株）製：ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）６５１、同１８４、同２９５９、同１２７、同９０７、同３６９、同３７９ＥＧ、ＤＡＲＯＣＵＲ（登録商標）１１７３、同ＭＢＦ等を挙げることができる。

[0066] 成分（ｃ）重合開始剤は、前記成分（ａ）多官能モノマー１００質量部に対し、１～２０質量部の量にて、好ましくは１～１０質量部の量にて使用することが好ましい。

[0067] 本発明の重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、光増感剤、重合禁止剤、重合開始剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等を適宜配合してよい。

[0068] ＜硬化膜＞

本発明の重合性組成物は、基材上にコーティングして光重合（硬化）させることにより、硬化膜や積層体などの成形品を成すことができる。こうして得られる硬化膜もまた本発明の対象である。

前記基材としては、例えば、プラスチック材料［ポリカーボネート、ポリ

（メタ）アクリレート、ポリスチレン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等）、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合物（ＡＢＳ）樹脂、アクリロニトリル－スチレン共重合物（ＡＳ）樹脂、ノルボルネン系樹脂等］、金属、木材、紙、ガラス、二酸化ケイ素、スレート等を挙げることができ、中でも好ましくはプラスチック材料である。これら基材の形状は板状、フィルム状又は３次元成形体でもよい。

[0069] 本発明の重合性組成物は、好ましくは溶媒に溶解又は分散してワニスの形態（膜形成材料）とし、該ワニスを基板上にキャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等）等を適宜選択して塗布し、その後、ホットプレート又はオーブン等で乾燥して成膜することができる。

これらの塗布方法の中でも短時間で塗布できることから揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、容易に均一な塗布を行うことができるという利点より、スピンコート法を用いることが望ましい。また、簡単に塗布することができ、かつ、大面積に塗装ムラがなく平滑な塗膜を形成することができるという利点より、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法を用いることが望ましい。

[0070] 上記ワニスの形態において使用する溶媒としては、前記（ａ）乃至（ｃ）成分並びにその他成分を溶解又は分散するものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ｏ－ジクロロベンゼン等のハロゲン化物類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸３－メトキシブチル、γ－ブチロラクト

ン、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等のエステル類又はエステルエーテル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、１，４－ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、ジ－ｎ－ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブチルアルコール、２－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、２－エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等のアミド類；ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等のスルホキシド類などの有機溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒は一種を単独で使用してもよく、また二種以上の有機溶媒を混合して使用してもよい。

また上記（ａ）乃至（ｃ）成分並びにその他成分を溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、前記（ａ）乃至（ｃ）成分及びその他成分（固形分）と溶媒の総質量（合計質量）に対して、固形分濃度が０．５～８０質量％であり、好ましくは１～７０質量％であり、より好ましくは１～６０質量％とすることが好ましい。

こうして得られたワニスは、事前に孔径が０．２μｍ程度のフィルタなど

を用いて濾過した後、コーティングに供してもよい。

[0071] 上記コーティング後、好ましくは続いてホットプレート又はオーブン等で予備乾燥した後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して光硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、Ｘ線等が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ＵＶ－ＬＥＤ等が使用できる。

その後、必要に応じてポストベーク、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱してもよい。

なお、コーティングにより形成された膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常０．０１～５０μｍ、好ましくは０．０５～５０μｍである。

[0072] ＜ハードコート層を備えるハードコートフィルム＞

また本発明は、上記重合性組成物、好ましくはワニスの形態の上記重合性組成物を、フィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程、塗膜に紫外線を照射し硬化する工程により形成されている、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムも対象とする。

ここで使用する基材や塗膜方法、紫外線等のエネルギー線照射については、前述の＜硬化膜＞における基材、コーティング方法、活性エネルギー線照射の通りである。

本発明のハードコートフィルムにおいては、前記ハードコート層の膜厚は１～３０μｍであることが好ましく、より好ましくは１～１０μｍである。

実施例

[0073] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0074] （１）ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）

装置：東ソー（株）製　ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ

カラム：昭和電工（株）製　Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０３ＨＱ、ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０４ＨＱ

カラム温度：４０℃

溶離液：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（リン酸２９．６ｍＭ及びリチウムブロミド２９．６ｍＭ添加）

検出器：ＲＩ

（２）バーコート塗布

装置：（株）エスエムテー製　ＰＭ－９０５０ＭＣ

バー：オーエスジーシステムプロダクツ（株）製　Ａ－Ｂａｒ　ＯＳＰ－２２、最大膜厚２２μｍ（ワイヤーバー＃９相当）

塗布速度：６．７ｍ／分

（３）オーブン

装置：アドバンテック東洋（株）製　無塵乾燥器　ＤＲＣ４３３ＦＡ

（４）ＵＶ照射装置

装置：アイグラフィックス（株）製　Ｈ０２－Ｌ４１

（５）接触角測定

装置：協和界面科学（株）製　ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ　ＤＭ－５０１

測定温度：２０℃

（６）ＨＡＺＥ

装置：日本電色工業（株）製　ヘーズメーター　ＮＤＨ５０００

[0075] また、略記号は以下の意味を表す。

９ＤＭＡ：ノナエチレングリコールジメタクリレート［日油（株）製　ブレンマー（登録商標）ＰＤＥ－４００］

ＤＭＡ：エチレングリコールジメタクリレート［新中村化学工業（株）製　１Ｇ］

ＨＤＮ：１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート［新中村化学工業（株）製　ＨＤ－Ｎ］

ＰＤＭＡ：ビス（２－メタクリロイルオキシエチル）＝ヒドロゲン＝ホスフ

ェート［共栄社化学（株）製　ライトエステルＰ－２Ｍ］

ＡＣＡ：Ｎ－（２－アクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウム＝クロリド［大阪有機化学工業（株）製　ＤＭＡＭＣ］

ＢＴＭ：Ｎ－（２－メタクリロイルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシン［大阪有機化学工業（株）製　ＧＬＢＴ］

ＨＡＡ：Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド［ＫＪケミカルズ（株）製　ＨＥＡＡ（登録商標）］

ＰＭＡ：２－メタクリロイルオキシエチル＝ジヒドロゲン＝ホスフェート［共栄社化学（株）製　ライトエステルＰ－１Ｍ］

Ｃ１ＦＡ：２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート［大阪有機化学工業（株）製　ビスコート３Ｆ］

Ｃ１ＦＭ：２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート［共栄社化学（株）製　ライトエステルＭ－３Ｆ］

ＡＭＢＮ：２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）［和光純薬工業（株）製　Ｖ－５９］

ＢＡ：ブチルアクリレート［東京化成工業（株）製］

ＬＡ：ラウリルアクリレート［日油（株）製　ブレンマー（登録商標）ＬＡ］

ＵＶ７６００：６官能ウレタンアクリレート［日本合成化学工業（株）製　紫光（登録商標）ＵＶ－７６００Ｂ］

Ｉ１８４：１－ヒドロキシシクロヘキシル＝フェニル＝ケトン［ＢＡＳＦジャパン（株）製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）１８４］

ＭＩＢＫ：メチルイソブチルケトン

ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0076] ［実施例１］フルオロアルキル基を有する親水性高分岐ポリマー（ＨＢＰ１）の製造

１００ｍＬ反応フラスコに、ＰＧＭＥ１３ｇ（モノマーＢの使用量に対して４質量部）を仕込み、撹拌しながら５分間窒素を流し込み、内液が還流す

るまで（およそ１２０℃）加熱した。

別の５０ｍＬ反応フラスコに、モノマーＢとしてＰＤＭＡ３．２ｇ（１０ｍｍｏｌ）、モノマーＤとしてＣ１ＦＭ１．７ｇ（１０ｍｍｏｌ、モノマーＢに対して１モル当量）、重合開始剤ＥとしてＡＭＢＮ１．０ｇ（５ｍｍｏｌ、モノマーＢに対して０．５モル当量）、及びＰＧＭＥ１３ｇ（モノマーＢの使用量に対して４質量部）を仕込み、撹拌しながら５分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて０℃まで冷却した。

前述の１００ｍＬ反応フラスコ中の還流してあるＰＧＭＥ中に、ＰＤＭＡ、Ｃ１ＦＭ、ＡＭＢＮが仕込まれた前述の５０ｍＬの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を１時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに１時間撹拌した。

この反応混合物を室温（およそ２５℃）に冷却し、目的とする高分岐ポリマー（ＨＢＰ１）を、ポリマー濃度１８質量％のＰＧＭＥ溶液として３１．５ｇ得た。

得られた高分岐ポリマーのＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは４，９００、分散度：Ｍｗ（重量平均分子量）／Ｍｎ（数平均分子量）は５．９であった。

[0077] ［実施例２乃至７］フルオロアルキル基を有する親水性高分岐ポリマー（ＨＢＰ２乃至ＨＢＰ７）の製造

表１の記載に従って実施例１と同様に各高分岐ポリマーを製造した。なお、モノマーＡ、モノマーＣ及びモノマーＦは、モノマーＢ、モノマーＤ及び開始剤Ｅと一緒に混合し仕込んだ。

また表１中、モノマーＣ、モノマーＤ、モノマーＦ及び重合開始剤Ｅにおける［モル当量］とは、それぞれモノマーＡ及びモノマーＢの合計モル数に対するモル当量を示し、ＰＧＭＥにおける［質量部］とは、モノマーＡ及びモノマーＢの合計１質量部に対する質量部を示す。なお、ＰＧＭＥにおける、Ｘ＋Ｙ（例えば１０＋１０）との記載は、予め還流させるＰＧＭＥ量としてＸ質量部、各モノマー等と混合するＰＧＭＥ量としてＹ質量部、をそれぞ

れ使用することを意味する。

得られた高分岐ポリマーＰＧＭＥ溶液のポリマー濃度、ＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗ及び分散度：Ｍｗ／Ｍｎを表１に併せて示す。

[0078] ［製造例１］フルオロアルキル基を有さない親水性高分岐ポリマー（ＨＢＰ８）の製造

表１の記載に従って実施例１と同様に高分岐ポリマーを製造した。得られた高分岐ポリマーＰＧＭＥ溶液のポリマー濃度、ＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗ及び分散度：Ｍｗ／Ｍｎを表１に併せて示す。

[0079] [表1]

［表１］

	高分岐ポリマー	モノマーA	モノマーB	モノマーC [モル当量]	モノマーD [モル当量]	モノマーF [モル当量]	重合開始剤E [モル当量]	PGME [質量部]	ポリマー濃度 [質量%]	Mw [10^3]	Mw /Mn
実施例1	HBP1	-	PDMA	-	C1FM 1	-	AMBN 0.5	4+4	18	4.9	5.9
実施例2	HBP2	-	PDMA	-	C1FA 1	LA 2	AMBN 0.6	10+10	14	1.9	2.9
実施例3	HBP3	DMA	-	PMA 3	C1FA 1	BA 2	AMBN 0.6	12+12	21	32	35.8
実施例4	HBP4	9DMA	-	PMA 3	C1FA 1	LA 1	AMBN 0.5	10+10	13	7.9	12.5
実施例5	HBP5	9DMA		BTM 2	C1FM 1	LA 2	AMBN 0.6	8+8	16	1.5	2.6
実施例6	HBP6	9DMA	-	HAA 10	C1FM 1	LA 2	AMBN 0.6	7+7	22	10	7.2
実施例7	HBP7	HDN	-	ACA 1	C1FM 1	LA 1	AMBN 0.6	8+8	19	*	*
製造例1	HBP8	-	PDMA	-	-	-	AMBN 0.5	6+6	9.5	3.0	4.6

（＊：同一条件では測定できなかった）

[0080] ［実施例８乃至１５及び比較例１、２］

以下の各成分を混合し、不揮発分濃度４０質量％の硬化性組成物を調製した。

（１）多官能モノマー：ＵＶ７６００　１００質量部

（２）表面改質剤：表２に記載の表面改質剤　表２に記載の量（高分岐ポリマーとして）

（３）重合開始剤：Ｉ１８４　６質量部

（４）溶媒：ＭＩＢＫ　表２に記載の量

この硬化性組成物を、Ａ４サイズのＰＥＴフィルム［東洋紡（株）製　コスモシャイン（商標登録）Ａ４１００、厚み１２５μｍ］上（易接着処理面側）に、バーコート塗布し塗膜を得た。この塗膜を１００℃のオーブンで３分間乾燥させ溶媒を除去した。得られた膜を、空気雰囲気下、露光量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}のＵＶ光を照射し露光することで、厚さおよそ５～６μｍのハードコート層を有するハードコートフィルムを作製した。

[0081] 得られたハードコート層の、水及びオレイン酸の接触角、ＨＡＺＥ、並びに表面均一性を評価した。なお、接触角は、プローブ液体（水又はオレイン酸）１μＬをハードコート層表面に付着させて１０秒後の接触角を５回測定し、その平均値を接触角値とした。また、表面均一性は、ハードコート層表面の状態を目視で確認し以下の基準に従い評価した。結果を表２に併せて示す。

［表面均一性評価基準］

Ａ：表面全体に亘って微小粒状物が観察されず平滑

Ｂ：表面の一部分に微小粒状物が観察される

Ｃ：微小粒状物が散見される

[0082]

[表2]

[表２]

	多官能モノマー [質量部]	表面改質剤 [質量部]	重合開始剤 [質量部]	溶媒 [質量部]	接触角[度]		HAZE	表面均一性
					水	オレイン酸		
実施例8	UV7600 100	HBP1 5	I184 6	MIBK 144	30	36	0.4	B
実施例9	UV7600 100	HBP2 1	I184 6	MIBK 154	7	22	0.4	A
実施例10	UV7600 100	HBP2 5	I184 6	MIBK 136	8	27	0.7	A
実施例11	UV7600 100	HBP3 5	I184 6	MIBK 148	67	32	0.6	A
実施例12	UV7600 100	HBP4 5	I184 6	MIBK 133	13	19	1.0	A
実施例13	UV7600 100	HBP5 5	I184 6	MIBK 140	20	21	0.4	A
実施例14	UV7600 100	HBP6 5	I184 6	MIBK 149	19	31	0.8	A
実施例15	UV7600 100	HBP7 5	I184 6	MIBK 145	11	29	1.0	A
比較例1	UV7600 100	-	I184 6	MIBK 159	78	14	0.4	A
比較例2	UV7600 100	HBP8 5	I184 6	MIBK 135	70	11	0.3	B

[0083] 表２に示すように、表面改質剤を使用していないハードコート層（比較例１）と比べ、本発明のフルオロアルキル基を有する親水性高分岐ポリマー（ＨＢＰ１乃至ＨＢＰ７）を表面改質剤として添加したハードコート層（実施例８乃至１５）では、水の接触角が小さいとする結果を得た。すなわち本発明のフルオロアルキル基を有する親水性高分岐ポリマーは、僅かな添加量でハードコート表面の親水性を付与できるという結果を得た。

また、モノマーＦを加えることにより、得られるハードコート層の表面均一性をより向上できるという結果を得た。

一方、フルオロアルキル基を含まない親水性の高分岐ポリマー（ＨＰＢ８）を用いたハードコート層（比較例２）では、前記実施例と比べて水の接触角が極めて大きい結果となり、該高分岐ポリマーではハードコート層表面に親水性を殆ど付与できないとする結果となった。

請求の範囲

[請求項1] 分子内にアミノ基、アミド構造、アンモニウム基及びリン酸構造からなる群から選ばれる少なくとも１種の親水性部位とフルオロアルキル基とを有する親水性高分岐ポリマーであって、

前記ポリマーは、

分子内に２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＡ、分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び２個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＢ及び分子内に前記少なくとも１種の親水性部位及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＣからなる群より少なくとも２種選ばれるか、又は前記モノマーＢからなる親水性モノマーと、

分子内に前記フルオロアルキル基及び少なくとも１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＤとを少なくとも含む重合性化合物と、

該モノマーＡ及び該モノマーＢの合計モル数に対して５～２００ｍｏｌ％量の重合開始剤Ｅとの重合物である親水性高分岐ポリマー。

[請求項2] 前記重合性化合物が、分子内に、エーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数１乃至３０の脂肪族炭化水素基、及び１個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーＦをさらに含む、請求項１に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項3] 前記ラジカル重合性二重結合が、それぞれ独立してビニル基又は（メタ）アクリロイル基である、請求項１又は請求項２に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項4] 前記モノマーＢが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項３に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項5] 前記モノマーＢがリン酸構造を有する化合物である、請求項１乃至請求項４のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマー。

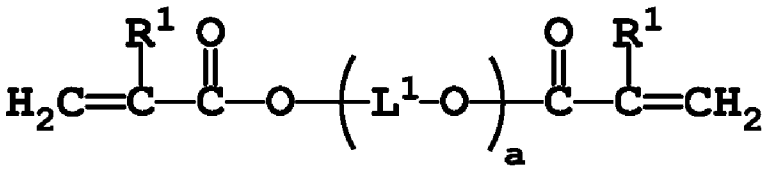
[請求項6] 前記モノマーＢが、ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）＝ヒドロゲン＝ホスフェート、又は１，３－ビス（（メタ）アクリロ

イルオキシ）プロピル－２－イル＝ジヒドロゲン＝ホスフェートである、請求項５に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項7] 前記モノマーＡが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項３に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項8] 前記モノマーＡが式［１］で表される化合物である、請求項７に記載の親水性高分岐ポリマー。

[化1]



[1]

（式中、R^1はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、L^1はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、ａは１乃至３０の整数を表す。）

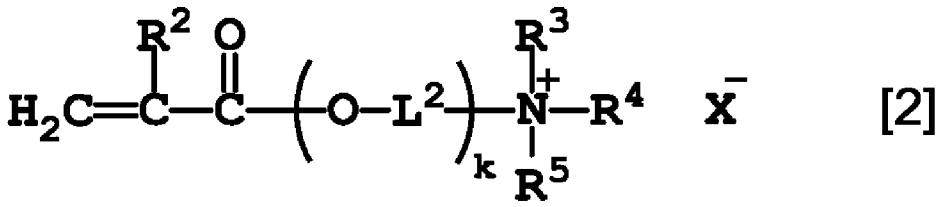
[請求項9] 前記L^1がエチレン基である、請求項８に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項10] 前記ａが１乃至１０の整数である、請求項８又は請求項９に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項11] 前記モノマーＡと前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～１，２００モル％量の前記モノマーＣを用いて得られる、請求項１乃至請求項１０のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項12] 前記モノマーＣが、式［２］乃至式［４］で表される化合物群から選ばれる少なくとも１種の化合物である、請求項３乃至請求項１１に記載の親水性高分岐ポリマー。

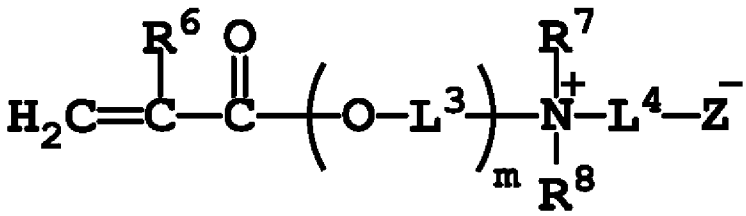
[化2]



[2]

（式中、R^2は水素原子又はメチル基を表し、R^3乃至R^5はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^2は炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、X^-は対アニオンを表し、ｋは１乃至３０の整数を表す。）

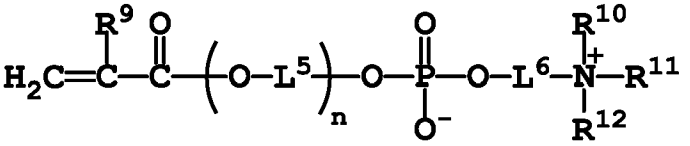
[化3]



[3]

（式中、R^6は水素原子又はメチル基を表し、R^7乃びR^8はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^3は炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、L^4はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至１２のアルキレン基を表し、Z^-はCOO^-基又はSO_3^-基を表し、ｍは１乃至３０の整数を表す。）

[化4]



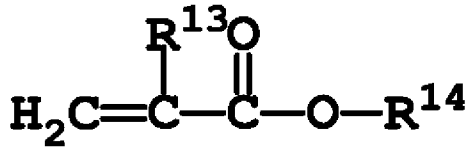
[4]

（式中、R^9は水素原子又はメチル基を表し、R^{10}乃至R^{12}はそれぞれ独立してヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１乃至６のアルキル基を表し、L^5及びL^6はそれぞれ独立して炭素原子数２乃至１２のアルキレン基を表し、ｎは１乃至３０の整数を表す。）

[請求項13] 前記モノマーＡと前記モノマーＢの合計モル数に対して５０～３００モル％量の前記モノマーＤを用いて得られる、請求項１乃至請求項１２のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項14] 前記モノマーＤが式［５］で表される化合物である、請求項３乃至請求項１３に記載の親水性高分岐ポリマー。

[化5]



[5]

（式中、R^{13}は水素原子又はメチル基を表し、R^{14}は炭素原子数１乃至１２のフルオロアルキル基を表す。）

[請求項15] 前記重合開始剤Ｅがアゾ系重合開始剤である、請求項１乃至請求項１４のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマー。

[請求項16] （ａ）活性エネルギー線重合性多官能モノマー１００質量部、

（ｂ）請求項１乃至請求項１５のうち何れか一項に記載の親水性高分岐ポリマー０．００１～２０質量部、及び

（ｃ）活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤１～２０質量部

を含む重合性組成物。

[請求項17] 前記（ａ）多官能モノマーが多官能（メタ）アクリレート化合物である、請求項１６に記載の重合性組成物。

[請求項18] 前記（ｃ）重合開始剤がアルキルフェノン化合物である、請求項１６又は請求項１７に記載の重合性組成物。

[請求項19] 請求項１６乃至請求項１８のうち何れか一項に記載の重合性組成物より得られる硬化膜。

[請求項20] フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が、請求項１６乃至請求項１８のうち何れか一項に記載の重合性組成物の紫外線硬化膜である、ハードコートフィルム。

[請求項21] 前記ハードコート層が１～３０μｍの膜厚を有する、請求項２０に記載のハードコートフィルム。

[請求項22] フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハード

コートフィルムの製造方法であって、請求項１６乃至請求項１８のうち何れか一項に記載の重合性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程、塗膜に紫外線を照射し硬化する工程、を含む、ハードコートフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F220/20(2006.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i, *C09D4/00*(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)
C08F6/00-246/00, C08J3/00-99/00, C09D1/00-201/10, B32B1/00-35/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
X A	JP 6-55545 A (NOK Klueber Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	1-8,10,11, 13-15 9,12,16-22
X A	WO 2014/208338 A1 (Unimatec Co., Ltd.), 31 December 2014 (31.12.2014), claims; paragraphs [0020], [0035]; examples & CN 105339398 A	1-3,7-15 4-6,16-22
X A	JP 2014-231056 A (Kyoto University), 11 December 2014 (11.12.2014), claims; paragraphs [0019] to [0020]; examples 2, 3 (Family: none)	1,3,7-14 2,4-6,15-22

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)	19 April 2016 (19.04.16)
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/JP2016/053391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Yuta Koda, Takaya Terashima, and Mitsuo Sawamoto, Fluorous Microgel Star Polymers: Selective Recognition and Separation of Polyfluorinated Surfactants and Compounds in Water, Journal of the American Chemical Society, vol.136, no.44, American Chemical Society, 2014.10.10, pages 15742 to 15748	1,3,7-14 2,4-6,15-22

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５３３９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F220/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(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.　C08F6/00-246/00, C08J3/00－99/00, C09D1/00－201/10, B32B1/00－35/00

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
X	JP 6-55545 A (エヌ・オー・ケー・クリューバー株式会社) 1994.03.01, [特許請求の範囲],[0006],[実施例] (ファミリーなし)	1-8,10,11,13-15
A		9,12,16-22
X	WO 2014/208338 A1 (ユニマテック株式会社) 2014.12.31, 請求の範囲,[0020],[0035],実施例 & CN 105339398 A	1-3,7-15
A		4-6,16-22
X	JP 2014-231056 A (国立大学法人京都大学) 2014.12.11, [特許請求の範囲],[0019]-[0020],実施例2,3 (ファミリーなし)	1,3,7-14
A		2,4-6,15-22

☑　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	国際調査報告の発送日
０５．０４．２０１６	１９．０４．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　５８１２
藤本　保
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
X A	Yuta Koda, Takaya Terashima, and Mitsuo Sawamoto, Fluorous Microgel Star Polymers: Selective Recognition and Separation of Polyfluorinated Surfactants and Compounds in Water, Journal of the American Chemical Society, 136巻44号, American Chemical Society, 2014.10.10, 第15742-15748頁	1,3,7-14 2,4-6,15-22