



(21) 申请号 201980045049.X

(22) 申请日 2019.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112368305 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(30) 优先权数据  
2018-128244 2018.07.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/024994 2019.06.24

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/008937 JA 2020.01.09

(73) 专利权人 日产化学株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 原口将幸 辻本晴希

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.

C08F 2/46 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2015160902 A, 2015.09.07

JP 2013163765 A, 2013.08.22

JP 2005126453 A, 2005.05.19

JP 2017008128 A, 2017.01.12

JP 2009256597 A, 2009.11.05

JP 2013076029 A, 2013.04.25

W0 2016163479 A1, 2016.10.13

W0 2013187528 A1, 2013.12.19

W0 2015060458 A1, 2015.04.30

JP 2009235151 A, 2009.10.15

审查员 周国营

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

柔性涂层用固化性组合物

(57) 摘要

本发明的课题是提供一种能够形成具有非常高的耐擦伤性和拉伸性、并且具有耐磨耗性的硬涂层的固化性组合物。解决手段是一种固化性组合物、以及通过该组合物形成的具有硬涂层的硬涂膜,所述固化性组合物包含:(a) 氧亚乙基改性多官能单体100质量份、(b) 全氟聚醚0.1质量份~10质量份和(c) 通过活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份~20质量份,所述(a) 氧亚乙基改性多官能单体具有至少3个活性能量射线聚合性基团,且相对于1mol该聚合性基团,平均氧亚乙基改性量小于3mol,所述(b) 全氟聚醚为在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性

基团的全氟聚醚,但是所述全氟聚醚不包括在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧亚烷基)基团的全氟聚醚。

1. 一种固化性组合物,其包含:100质量份的a氧亚乙基改性多官能单体、0.1~10质量份的b全氟聚醚和1~20质量份的c通过活性能量射线产生自由基的聚合引发剂,

所述a氧亚乙基改性多官能单体具有至少3个活性能量射线聚合性基团,且相对于1mol该聚合性基团,平均氧亚乙基改性量小于3mol,

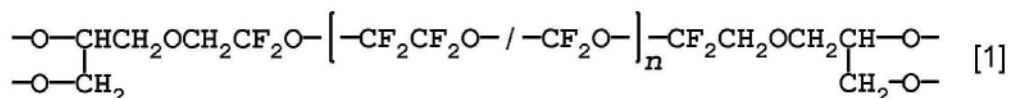
所述b全氟聚醚在含有聚(氧全氟亚烷基)基团的分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团,但是所述b全氟聚醚不包括在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧亚烷基)基团的全氟聚醚,

所述b全氟聚醚为:

具有下述式[1]所表示的结构部分,并且经由所述氨基甲酸酯键而在所述两末端分别具有4个丙烯酰基的全氟聚醚,

具有下述式[1]所表示的结构部分,并且经由所述氨基甲酸酯键而在所述两末端中的一端具有2个丙烯酰基且在该两末端的另一端具有4个丙烯酰基的全氟聚醚,或者

具有下述式[1]所表示的结构部分,并且经由所述氨基甲酸酯键而在所述两末端中的一端具有3个丙烯酰基且在该两末端的另一端具有4个丙烯酰基的全氟聚醚,



式[1]中,n表示重复单元-[OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]-的数量与重复单元-[OCF<sub>2</sub>]-的数量的总和,且n为5~30,

所述a氧亚乙基改性多官能单体含有选自氧亚乙基改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物和氧亚乙基改性多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物构成的组中的至少1种单体。

2. 根据权利要求1所述的固化性组合物,所述a氧亚乙基改性多官能单体的平均氧亚乙基改性量相对于1mol所述聚合性基团为2mol以下。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其还含有d溶剂。

4. 一种固化膜,其是通过权利要求1~3中任一项所述的固化性组合物得到的。

5. 一种硬涂膜,在膜基材的至少一面具有硬涂层,该硬涂层由权利要求4所述的固化膜构成。

6. 一种硬涂膜,在膜基材的至少一面具有硬涂层,该硬涂层是通过以下方法形成的,所述方法包含:在膜基材上涂布权利要求1~3中任一项所述的固化性组合物而形成涂膜的工序、以及对该涂膜照射活性能量射线进行固化的工序。

7. 根据权利要求5或6所述的硬涂膜,所述硬涂层的膜厚为1~10μm。

8. 一种叠层体的制造方法,包含:在膜基材上涂布权利要求1~3中任一项所述的固化性组合物而形成涂膜的工序、以及对该涂膜照射活性能量射线进行固化的工序。

9. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,所述a氧亚乙基改性多官能单体为环氧乙烷改性双甘油四丙烯酸酯。

## 柔性涂层用固化性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为适用于柔性显示器等的表面的硬涂层形成材料有用的固化性组合物。具体而言,涉及能够形成具有非常高的耐擦伤性、耐弯曲性和拉伸性、而且还具有耐磨耗性的硬涂层的固化性组合物。

### 背景技术

[0002] 手机作为我们生活中不可或缺的产品而被广泛普及。近年来,作为手机等的显示器,正在开发能够弯曲的显示器、所谓的柔性显示器。柔性显示器例如能够进行弯曲和卷取等变形,作为便携式显示器,期待广泛的用途。

[0003] 通常,为了防止对显示器的损伤而在手机的表面使用覆盖玻璃。然而,通常玻璃硬不能进行弯曲并返回,所以不能应用于柔性显示器。因此,尝试使用具备有耐擦伤性的硬涂层的塑料膜。这些具备硬涂层的塑料膜,在将其硬涂层设置于外侧而弯曲的情况下,该硬涂层中产生拉伸方向的应力。因此,该硬涂层要求具有一定的拉伸性。

[0004] 通常,为了赋予硬涂层耐擦伤性,例如,采用通过形成高度的交联结构,即形成分子运动性低的交联结构来提高表面硬度,赋予对外力的抵抗性的方法。作为这些硬涂层形成材料,目前使用最多的是通过自由基三维交联的多官能丙烯酸酯系材料。然而,多官能丙烯酸酯系材料由于交联密度高,所以通常不具有拉伸性。由此,硬涂层的拉伸性与耐擦伤性之间是此消彼长的关系,兼顾这两个特性称为课题。

[0005] 作为兼顾硬涂层的拉伸性与耐擦伤性的方法,公开了并用多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物和分子运动性高的氧亚乙基改性的多官能丙烯酸酯的技术(专利文献1)。

[0006] 其中,上述柔性显示器中,搭载有触摸面板,通过用手指触碰该触摸面板进行操作。因此,每当用手指触碰时会在触摸面板附着指纹,会发生损害其外观的问题。指纹中含有来自汗液的水分和来自皮脂的油分,为了使该水分和油分不易附着,强烈期望对硬涂层赋予疏水性和疏油性。从这样的观点出发,期望硬涂层的表面具有对指纹等的防污性。然而,硬涂层即使在使用初期的防污性达到高水平,由于人每天用手触碰,所以在使用中大多数情况下防污性的功能会降低。因此,使用过程中在防污性的耐久性方面存在问题。

[0007] 通常,作为赋予硬涂层的表面防污性的方法,采用在形成硬涂层的涂布液中添加少量氟系表面改性剂的方法。添加的氟系表面改性剂由于其低表面能而在硬涂层的表面偏析,从而赋予疏水性和疏油性。作为该氟系表面改性剂,从疏水性、疏油性的观点出发,使用具有聚(氧全氟亚烷基)链的、被称为全氟聚醚的数均分子量为1,000~5,000左右的低聚物。然而,该全氟聚醚由于具有高的氟浓度,所以通常难以在用于形成硬涂层的涂布液中使用的有机溶剂中溶解。另外,会引起在形成的硬涂层中凝集。

[0008] 对于这样的全氟聚醚,为了赋予对有机溶剂的溶解性和在硬涂层中的分散性,采用在该全氟聚醚中导入有机部位的方法。另外,为了赋予耐擦伤性,采用键合以(甲基)丙烯酸酯基为代表的活性能量射线固化性部位的方法。

[0009] 目前为止,作为具有耐擦伤性的防污性硬涂层,公开了使用在聚(氧全氟亚烷基)

链的两个末端经由聚(氧亚烷基)基团和一个氨基甲酸酯键而具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物作为表面改性剂的技术(专利文献2)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2013/191254号

[0013] 专利文献2:国际公开第2016/163479号

## 发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 然而,专利文献1中记载的方法中,为了赋予耐擦伤性而配合多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯,所以在其拉伸性方面存在问题。另外,专利文献2中记载的表面改性剂在其防污性方面存在问题。

[0016] 即,本发明的目的在于提供能够形成具有极高的耐擦伤性和耐弯曲性和拉伸性且还具有耐磨耗性的硬涂层的固化性组合物。

[0017] 解决课题的手段

[0018] 本发明人们为了实现上述目的进行了反复研究,结果发现,包含含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端不经由聚(氧亚烷基)基团而经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚和、具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体,且相对于1mol该聚合性基团,氧亚乙基改性多官能单体的平均氧亚乙基改性量小于3mol的固化性组合物能够形成具有极高的耐擦伤性、耐弯曲性和拉伸性并且还具有耐磨耗性的硬涂层,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明的第1观点涉及固化性组合物,其包含:(a)氧亚乙基改性多官能单体100质量份、(b)全氟聚醚0.1质量份~10质量份和(c)通过活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份~20质量份,

[0020] 所述(a)氧亚乙基改性多官能单体具有至少3个活性能量射线聚合性基团,且相对于1mol该聚合性基团,平均氧亚乙基改性量小于3mol,

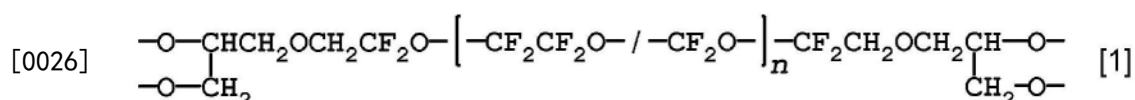
[0021] 所述(b)全氟聚醚为在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚,但是所述全氟聚醚不包括在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧亚烷基)基团的全氟聚醚。

[0022] 第2观点涉及第1观点所述的固化性组合物,所述(b)全氟聚醚在两末端分别具有至少2个活性能量射线聚合性基团。

[0023] 第3观点涉及第2观点所述的固化性组合物,所述(b)全氟聚醚在两末端分别具有至少3个活性能量射线聚合性基团。

[0024] 第4观点涉及第1观点~第3观点中任一项所述的固化性组合物,所述聚(氧全氟亚烷基)基团为具有 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 和 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 作为重复单元的基。

[0025] 第5观点涉及第4观点所述的固化性组合物,所述(b)全氟聚醚具有下述式[1]所表示的结构部分。



[0027] (式[1]中、n表示重复单元-[OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]-的数量与重复单元-[OCF<sub>2</sub>]-的数量的总数。)

[0028] 第6观点涉及第1观点～第5观点中任一项所述的固化性组合物,所述(a)氧亚乙基改性多官能单体含有选自由氧亚乙基改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物和氧亚乙基改性多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物构成的组中的至少1种化合物。

[0029] 第7观点涉及第1观点～第6观点中任一项所述的固化性组合物,所述(a)氧亚乙基改性多官能单体的平均氧亚乙基改性量相对于1mol所述聚合性基团为2mol以下。

[0030] 第8观点涉及第1观点～第7观点中任一项所述的固化性组合物,其还含有(d)溶剂。

[0031] 第9观点涉及固化膜,其是通过第1观点～第8观点中任一项所述的固化性组合物得到的。

[0032] 第10观点涉及硬涂膜,在膜基材的至少一面具有硬涂层,该硬涂层由第9观点所述的固化膜构成。

[0033] 第11观点涉及硬涂膜,在膜基材的至少一面具有硬涂层,该硬涂层是通过以下方法形成的,所述方法包含:在膜基材上涂布第1观点～第8观点中任一项所述的固化性组合物而形成涂膜的工序和、对该涂膜照射活性能量射线进行固化的工序。

[0034] 第12观点涉及第10观点或第11观点所述的硬涂膜,所述硬涂层的膜厚为1μm～10μm。

[0035] 第13观点涉及叠层体的制造方法,包含:在膜基材上涂覆第1观点～第8观点中任一项所述的固化性组合物而形成涂膜的工序和、对该涂膜照射活性能量射线进行固化的工序。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明,可以提供能够形成具有极高的耐擦伤性、耐弯曲性和拉伸性且还具有耐磨耗性的硬涂层的固化性组合物。

[0038] 发明的具体实施方式

[0039] <固化性组合物>

[0040] 本发明的固化性组合物详细而言为以下的固化性组合物,其包含:(a)氧亚乙基改性多官能单体100质量份、(b)全氟聚醚0.1质量份～10质量份和(c)通过活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份～20质量份,

[0041] 所述(a)氧亚乙基改性多官能单体具有至少3个活性能量射线聚合性基团,且相对于1mol该聚合性基团,平均氧亚乙基改性量小于3mol,

[0042] 所述(b)全氟聚醚为在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚,但是所述全氟聚醚不包括在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧亚烷基)基团的全氟聚醚。

[0043] 以下首先对上述(a)～(c)的各成分进行说明。

[0044] [(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团、且平均氧亚乙基改性量相对于1mol该聚合性基团小于3mol的氧亚乙基改性多官能单体(也简称为(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体。)]

[0045] 具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体具有至少3个

活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性的多官能单体,且平均氧亚乙基改性量相对于1mol该聚合性基团小于3mol。

[0046] 作为本发明的固化性组合中优选的(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体为,具有至少3个活性能量射线聚合性基团、且平均氧亚乙基改性量相对于1mol该聚合性基团小于3mol的、选自氧亚乙基改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物和氧亚乙基改性多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物的单体。

[0047] 另外,在本发明中,(甲基)丙烯酸酯化合物是指,丙烯酸酯化合物和甲基丙烯酸酯化合物这两者。例如(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0048] (a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体中的平均氧亚乙基改性量,相对于1mol该单体所具有的活性能量射线聚合性基团小于3mol,优选相对于1mol该单体所具有的活性能量射线聚合性基团为2mol以下。

[0049] 另外,(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体中的平均氧亚乙基改性量,相对于1mol该单体所具有的活性能量射线聚合性基团大于0mol,优选相对于1mol该单体所具有的活性能量射线聚合性基团为0.1mol以上更优选为0.5mol以上。

[0050] 作为上述氧亚乙基改性多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可以举出,氧亚乙基改性的多元醇的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0051] 作为该多元醇,例如可以举出,甘油、二甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油、十甘油、聚甘油、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇。

[0052] 作为(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体中的活性能量射线聚合性基团,例如可以举出,(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基。

[0053] 相对于1分子(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体的氧亚乙基的加成数为1~30,优选为1~12。

[0054] 本发明中,可以单独使用上述(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体,或者可以组合两种以上使用。

[0055] [(b)在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚(但是不包括在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧亚烷基)基团的全氟聚醚。)]

[0056] 本发明中,作为(b)成分使用,在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端不经由聚(氧亚烷基)基团而是经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚(以下也简称为「(b)在两末端具有聚合性基团的全氟聚醚」)。(b)成分在应用本发明的固化性组合物的硬涂层中发挥表面改性剂的作用。

[0057] 另外,(b)成分与(a)成分的相溶性优异,由此抑制硬涂层发生白浊,能够形成呈现透明外观的硬涂层。

[0058] 另外,上述聚(氧亚烷基)基团是指氧亚烷基重复单元数为2以上且氧亚烷基中的亚烷基为无取代的亚烷基的基团。

[0059] 上述聚(氧全氟亚烷基)基团中的亚烷基的碳原子数没有特别限制,预选碳原子数为1~4。即,上述聚(氧全氟亚烷基)基团是指具有碳原子数1~4的2价氟化碳基与氧原子交替连接而成的结构的基团,氧全氟亚烷基是指具有碳原子数1~4的2价氟化碳基与氧原子

连接而成的结构的基团。具体而言,可以举出 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ (氧全氟亚甲基)、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧全氟亚乙基)、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧全氟丙烷-1,3-二基)、 $-\text{[OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F]}-$ (氧全氟丙烷-1,2-二基)等基团。

[0060] 上述氧全氟亚烷基可以单独使用一种,或者可以组合使用两种以上,这种情况下,多种氧全氟亚烷基的键合可以是嵌段键合也可以是无规键合。

[0061] 其中,从能够得到耐擦伤性良好的固化膜的观点出发,作为聚(氧全氟亚烷基)基团,优选使用具有 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ (氧全氟亚甲基)和 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧全氟亚乙基)这两者作为重复单元的基团。

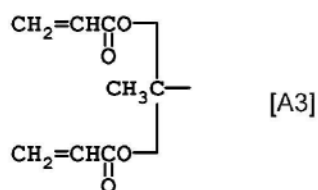
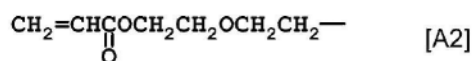
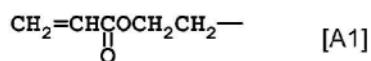
[0062] 其中,作为上述聚(氧全氟亚烷基)基团,优选为,以摩尔比率计[重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ ]:[重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ ]=2:1~1:2的比例含有重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 和 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 的基团,更优选以大约1:1的比例含有重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 和 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 的基团。这些重复单元的键合可以是嵌段键合也可以是无规键合。

[0063] 上述氧全氟亚烷基的重复单元数,以其重复单元数的合计计,优选为5~30的范围,更优选为7~21的范围。

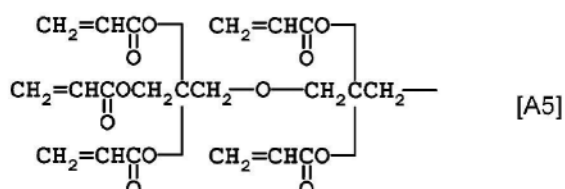
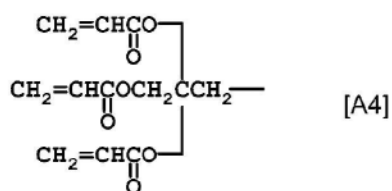
[0064] 另外,上述聚(氧全氟亚烷基)基团的通过凝胶渗透色谱法(GPC)用聚苯乙烯换算测定的重均分子量( $M_w$ )为1,000~5,000,优选为1,500~3,000或1,500~2,000。

[0065] 作为上述经由氨基甲酸酯键键合的活性能量射线聚合性基团,例如可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基。

[0066] (b) 两末端具有聚合性基团的全氟聚醚不限于在量末端各具有1个(甲基)丙烯酰基等活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚,也可以是在两末端具有2个以上活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚,例如,作为含有活性能量射线聚合性基团的末端结构,可以举出以下所示的[A1]~[A5]的结构、和这些结构中的丙烯酰基替换成甲基丙烯酰基的结构。

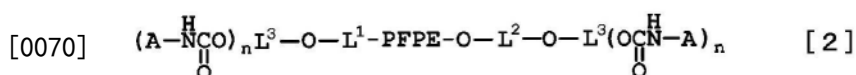


[0067]



[0068] 作为(b)两末端具有聚合性基团的全氟聚醚,例如优选为,两末端分别具有至少2个以上活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚、两末端分别具有至少3个活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚。

[0069] 作为这样的(b)两末端具有聚合性基团的全氟聚醚,例如可以举出,以下式[2]所表示的化合物。

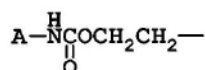


[0071] (式中,A表示所述式[A1]~式[A5]所示的结构和这些结构中的丙烯酰基替换成甲基丙烯酰基的结构中的1种,PFPE表示所述聚(氧全氟亚烷基)基团(其中与 $\text{L}^1$ 键合的一侧为氧末端,与 $\text{L}^2$ 键合的一侧为全氟亚烷基末端。), $\text{L}^1$ 和 $\text{L}^2$ 表示被1~3个氟原子取代了的碳原子数2或3的亚烷基或亚烷基羰基,n分别独立地表示1~5的整数, $\text{L}^3$ 表示n+1元醇去掉OH后的n+1价残基。)

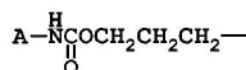
[0072] 上述被1~3个氟原子取代了的碳原子数2或3的亚烷基或亚烷基羰基,例如可以举出, $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{CF}_2-$ ,优选 $\text{CH}_2\text{CF}_2$ 。

[0073] 作为上述式[2]所表示的化合物中的结构部分 $(\text{A-NHC(=O)O})_n \text{L}^3-$ ,例如可以举出,以下所示的式[B1]~式[B12]所表示的结构。

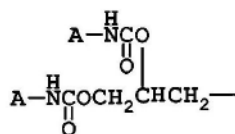




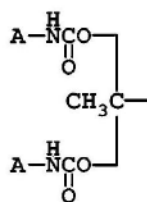
[B1]



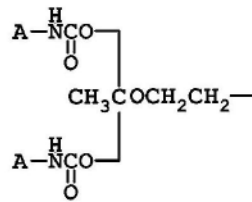
[B2]



[B3]

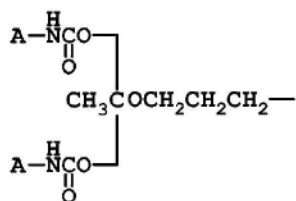


[B4]

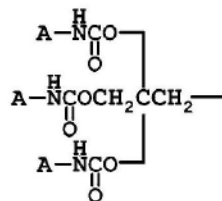


[B5]

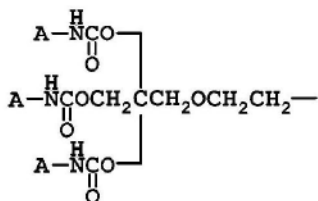
[0074]



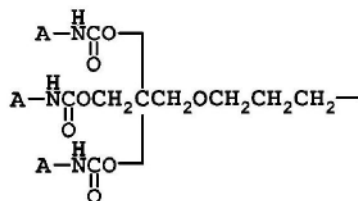
[B6]



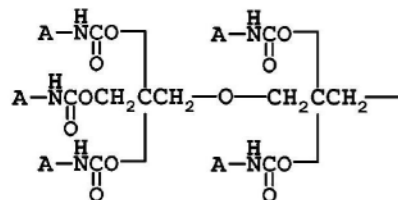
[B7]



[B8]

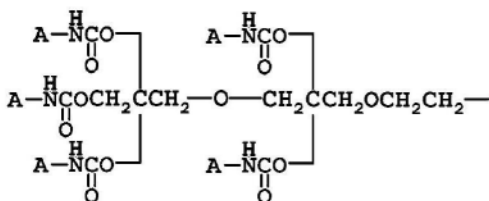


[B9]

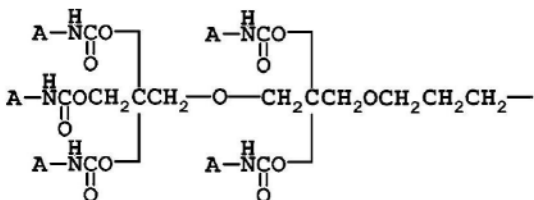


[B10]

[0075]



[B11]



[B12]

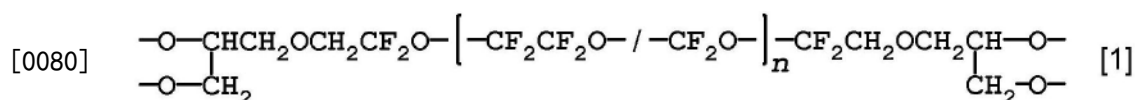
[0076] (式中,A表示所述式[A1]~式[A5]所表示的结构和这些结构中的丙烯酰基替换成甲基丙烯酰基的结构中的1种。)

[0077] 上述式[B1]~式[B12]所表示的结构中,式[B1]和式[B2]相当于n=1的情况,式[B3]~式[B6]相当于n=2的情况,式[B7]~式[B9]相当于n=3的情况,式[B10]~式[B12]

相当于n=5的情况。

[0078] 其中,优选式[B3]所表示的结构,特别优选式[B3]和式[A3]的组合。

[0079] 作为优选的(b)两末端具有聚合性基团的全氟聚醚,可以举出具有以下式[1]所表示的结构部分的化合物。



[0081] 上述式[1]所表示的结构部分相当于所述式[2]表示的化合物去掉A-NHC(=O)-后的部分。

[0082] 所述式[1]中的n表示重复单元-[OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]-的数量与重复单元-[OCF<sub>2</sub>]-的数量的总数,优选为5~30的范围,更优选为7~21的范围。另外,重复单元-[OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]-的数量与重复单元-[OCF<sub>2</sub>]-的数量的比率优选为2:1~1:2的范围,更优选为大约1:1的范围。这些重复单元的键合可以是嵌段键合也可以是无规键合。

[0083] 本发明中,相对于100质量份前述(a)具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体,(b)两末端具有聚合性基团的全氟聚醚以0.1质量份~10质量份的比例使用,优选以0.2质量份~5质量份的比例使用。

[0084] 上述(b)两末端具有聚合性基团的全氟聚醚,例如可以通过使以下的式[3]



[0086] (式中,PFPE、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>和n表示与前述相同的意思。)所表示的化合物的两末端存在的羟基与、具有聚合性基团的异氰酸酯化合物进行反应、即、与在所述式[A1]~式[A5]所表示的结构和这些结构中的丙烯酰基替换为甲基丙烯酰基的结构中的结合位点键合异氰酸酯基而得的化合物(例如,2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基异氰酸酯、1,1-双((甲基)丙烯酰基氧基甲基)乙基异氰酸酯)进行反应而形成氨基甲酸酯键来得到。

[0087] 另外,本发明的固化性组合物中,除了(b)在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚(但是,在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间不具有聚(氧亚烷基)基团。)之外,也可以含有,在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的一端经由氨基甲酸酯键具有活性能量射线聚合性基团且在该分子链的另一端具有羟基的全氟聚醚(但是,在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间、乙基在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述羟基之间不具有聚(氧亚烷基)基团。)、上述式[3]表示的那些、在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端具有羟基的全氟聚醚(但是,在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述羟基之间不具有聚(氧亚烷基)基团。)[不具有活性能量射线聚合性基团的化合物]。

[0088] 本发明还涉及,在含有聚(氧全氟亚烷基)的分子链的两末端分别经由氨基甲酸酯键而具有至少3个活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚化合物(但是不包括在所述聚(氧全氟亚烷基)基团与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧亚烷基)基团的全氟聚醚。)

[0089] 作为上述的在两末端具有聚合性基团的全氟聚醚化合物,优选具有上述式[1]所表示的结构部分的化合物。

[0090] 本发明的全氟聚醚化合物,如上所述,与(a)成分的相溶性优异,由此抑制硬涂层发生白浊,从而实现能够形成呈现透明外观的硬涂层的优异效果。

[0091] 本发明还涉及含有上述全氟聚醚化合物的表面改性剂、以及该全氟聚醚化合物在

用于表面改性方面的用途。

[0092] [(c) 通过活性能量射线产生自由基的聚合引发剂]

[0093] 本发明的固化性组合物中优选的通过活性能量射线产生自由基的聚合引发剂(以下也简称为「(c) 聚合引发剂」), 例如为, 通过电子束、紫外线、X射线等活性能量射线, 特别是通过照射紫外线产生自由基的聚合引发剂。

[0094] 作为上述(c) 聚合引发剂, 例如可以举出, 苯偶姻类、烷基苯酮类、噻吨酮类、偶氮类、叠氮类、重氮类、o- 醌重氮类、酰基氧化膦类、脲酯类、有机过氧化物、二苯甲酮类、双香豆素类、双咪唑类、茂钛类、硫醇类、卤代烃类、三氯甲基三嗪类和碘鎓盐、铈盐等鎓盐类。它们可以单独使用一种, 或者可以混合使用两种以上。

[0095] 所述(c) 聚合引发剂中, 本发明中, 从透明性、表面固化性、薄膜固化性的观点出发, 作为(c) 聚合引发剂, 优选使用烷基苯酮类。通过使用烷基苯酮类, 可以得到耐擦伤性进一步提高的固化膜。

[0096] 作为上述烷基苯酮类, 例如可以举出, 1- 羟基环己基苯基酮、2- 羟基-2- 甲基-1- 苯基丙-1- 酮、2- 羟基-1- (4- (2- 羟基乙氧基) 苯基) -2- 甲基丙-1- 酮、2- 羟基-1- (4- (4- (2- 羟基-2- 甲基丙酰基) 苄基) 苯基) -2- 甲基丙-1- 酮等 $\alpha$ - 羟基烷基苯酮类; 2- 甲基-1- (4- (甲基硫基) 苯基) -2- 吗啉丙-1- 酮、2- 苄基-2- 二甲基氨基-1- (4- 吗啉苯基) 丁-1- 酮等 $\alpha$ - 氨基烷基苯酮类; 2,2- 二甲氧基-1,2- 二苯基乙烷-1- 酮; 苯基乙醛酸甲酯。

[0097] 本发明中, 相对于100质量份前述(a) 具有至少3个活性能量射线聚合性基团的氧亚乙基改性多官能单体, (c) 聚合引发剂以1质量份~20质量份的比例, 优选以2质量份~10质量份的比例使用。

[0098] [(d) 溶剂]

[0099] 本发明的固化性组合物可以还含有(d) 溶剂, 即可以制成漆(膜形成材料) 的形态。

[0100] 作为上述溶剂, 考虑溶解所述(a) ~ (c) 成分、或后述的固化膜(硬涂层) 形成所涉及的涂布时的操作性、固化前后的干燥性等适当选择即可。作为该溶剂, 例如可以举出, 苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、四氢萘等芳香族烃类; n- 己烷、n- 庚烷、矿物油、环己烷等脂肪族或脂环式烃类; 一氯甲烷、一溴甲烷、一碘甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、三氯乙烷、四氯乙烯、o- 二氯苯等卤化物类; 乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲氧基丁基乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类或酯醚类; 二乙醚、四氢呋喃、1,4- 二恶烷、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单-n- 丙基醚、丙二醇单异丙基醚、丙二醇单-n- 丁基醚等醚类; 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二-n- 丁基酮、环己酮等酮类; 甲醇、乙醇、n- 丙醇、异丙醇、n- 丁醇、异丁醇、叔丁醇、2- 乙基己醇、苄基醇、乙二醇等醇类; N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基-2- 吡咯烷酮等酰胺类; 二甲基亚砩等亚砩类、以及混合了这些溶剂中的2种以上的溶剂。

[0101] (d) 溶剂的使用量没有特别限制, 例如, 本发明的固化性组合物中的固体成分浓度为1质量%~70质量%、优选为5质量%~50质量%。这里, 固体成分浓度(也称为不挥发成分浓度) 表示, 相对于本发明的固化性组合物的所述(a) ~ (d) 成分(和根据期望的其他添加剂) 的总质量(合计质量) 的固体成分(从全部成分中去除溶剂成分后的成分) 的含量。

[0102] [其他添加物]

[0103] 另外, 本发明的固化性组合物中, 只要不损害本发明的效果, 可以根据需要适当配

合通常添加的添加剂,例如,阻聚剂、光敏化剂、流平剂、表面活性剂、密合性赋予剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、储存稳定剂、防静电剂、无机填料、颜料、染料。

#### [0104] <固化膜>

[0105] 本发明的固化性组合物可以通过在基材上涂布(涂覆)形成涂膜,对该涂膜照射活性能量射线使其聚合(固化),从而形成固化膜。该固化膜也是本发明的对象。另外,后述的硬涂膜中的硬涂层可以由该固化膜制成。

[0106] 作为这种情况下的所述基材,例如可以举出,各种树脂(聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂、密胺树脂、三乙酰纤维素、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、降冰片烯系树脂、热塑性聚氨酯(TPU)等)、金属、木材、纸、玻璃、石板。这些基材的形状可以为板状、膜状或立体成型体。

[0107] 在所述基材上的涂布方法,例如可以适当选择,流延涂布法、旋涂法、刀涂法、浸涂法、辊涂法、喷涂法、棒涂法、模涂法、喷墨法、印刷法(例如,凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法、网版印刷法),这些方法中,可以使用辊对辊(roll-to-roll)法,另外,从薄膜涂布性的观点出发,优选使用凸版印刷法、特别是凹版涂布法。另外,优选预先使用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 左右的过滤器等将固化性组合物过滤之后再进行涂布。另外,在涂布时,可以根据需要在该固化性组合物中添加溶剂形成漆的形态。作为这种情况下的溶剂,可以举出前述的[(d)溶剂]中举出的各种溶剂。

[0108] 在基材上涂布固化性组合物形成涂膜之后,根据需要通过加热板、烘箱等加热手段对涂膜进行预干燥而除去溶剂(溶剂除去工序)。此时的加热干燥条件,例如,优选在 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下干燥30秒 $\sim$ 10分钟左右。

[0109] 干燥后,照射紫外线等活性能量射线,使涂膜固化。作为活性能量射线,例如可以举出,紫外线、电子束、X射线,特别优选紫外线。作为紫外线照射所使用的光源,例如可以使用,日光、化学灯、低压汞灯、高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、UV-LED。

[0110] 然后,也可以通过进行后烘烤,具体而言,通过使用加热板、烘箱等加热手段进行加热,来完成聚合。

[0111] 另外,所形成的固化膜的厚度,在干燥、固化后通常为 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ,优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

#### [0112] <硬涂膜>

[0113] 使用本发明的固化性组合物可以制造在膜基材的至少一面(表面)具有硬涂层的硬涂膜。该硬涂膜也是本发明的对象,该硬涂膜例如可以很好地用于保护柔性显示器等各种显示元件的表面。

[0114] 本发明的硬涂膜中的硬涂层可以通过包括在膜基材上涂布前述本发明的固化性组合物形成涂膜的工序和、对该涂膜照射紫外线等活性能量射线使该涂膜固化的工序的方法来形成。

[0115] 作为所述膜基材,前述<固化膜>中举出的基材中,可以使用能够在光学用途中使用的各种透明的树脂膜。作为优选的树脂膜,例如可以举出,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、三乙酰纤维素、热塑性聚氨酯(TPU)。

[0116] 另外,在所述膜基材上涂布固化性组合物的方法(涂膜形成工序)和对涂膜照射活性能量射线方法(固化工序可以使用前述<固化膜>中举出的方法。另外,本发明的固化性组合合物中含有溶剂(漆形态)的情况下,涂膜形成工序之后,根据需要,可以包括干燥该涂膜除去溶剂的工序。这种情况下,可以使用前述<固化膜>中举出的涂膜的干燥方法(溶剂除去工序)。

[0117] 由此得到的硬涂层的膜厚优选为 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0118] 本发明,还涉及包含在膜基材上涂布前述的固化性组合物形成涂膜的工序和、对该涂膜照射活性能量射线使其固化的工序的叠层体的制造方法。

[0119] 在膜基材上涂布形成涂膜的工序和对该涂膜照射活性能量射线使其固化的工序可以在于前述同样的操作和条件下进行。

## 实施例

[0120] 以下,列举实施例更具体地对本发明进行说明,但是本发明并不限于下述的实施例。

[0121] 另外,在实施例中,式样的调制和物性的分析所使用的装置和条件如下。

[0122] (1) 利用棒涂器进行的涂布

[0123] 装置:(株)エスエムテー制PM-9050MC

[0124] 棒:オーエスジーシステムプロダクツ(株)制A-Bar OSP-22、最大湿膜厚 $22\mu\text{m}$ (相当于线棒#9)

[0125] 涂布速度:4m/分钟

[0126] (2) 烘箱

[0127] 装置:アドバンテック東洋(株)制无尘干燥器DRC433FA

[0128] (3) UV固化

[0129] 装置:ヘレウス(株)制CV-110QC-G

[0130] ランプ:ヘレウス(株)制高压汞灯H-bulb

[0131] (4) 凝胶渗透色谱法(GPC)

[0132] 装置:東ソー(株)制HLC-8220GPC

[0133] 柱:昭和电工(株)制Shodex(注册商标)GPC K-804L、GPC K-805L

[0134] 柱温度: $40^{\circ}\text{C}$

[0135] 洗脱液:四氢呋喃

[0136] 检测器:RI

[0137] (5) 耐擦伤性试验

[0138] 装置:新东科学(株)制往复磨损试验机TRIBOGear TYPE:30S

[0139] 扫描速度:3,000mm/分钟

[0140] 扫描距离:50mm

[0141] (6) 接触角

[0142] 装置:协和界面科学(株)制DropMaster DM-501

[0143] 测定温度: $20^{\circ}\text{C}$

[0144] (7) 弯曲试验

- [0145] 装置:オールグッド(株)制圆筒形曼德莱尔弯曲试验器
- [0146] (8) 拉伸试验
- [0147] 装置:(株)岛津制作所制台式精密万能试验机自动绘图AGS-10kNX
- [0148] 夹具:1kN手动螺纹式平面形夹具
- [0149] 夹具齿:高强度橡胶包覆夹具齿
- [0150] 拉伸速度:50mm/分
- [0151] 测定温度:23℃
- [0152] (9) 耐磨耗性试验
- [0153] 装置:新东科学(株)制往复磨损试验机TRIBOGear TYPE:30S
- [0154] 扫描速度:4,500mm/分
- [0155] 扫描距离:50mm
- [0156] 另外,缩写表示以下的意思。
- [0157] a-1:氧亚乙基改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯[东亚合成(株)制アロニックス(注册商标)M-350、氧亚乙基3mol]
- [0158] a-2:氧亚乙基改性季戊四醇四丙烯酸酯[日本化药(株)制KAYALAD RP-1040、氧亚乙基4mol]
- [0159] a-3:氧亚乙基改性二甘油四丙烯酸酯[东亚合成(株)制アロニックス(注册商标)M-460、氧亚乙基4mol]
- [0160] a-4:氧亚乙基改性四甘油多丙烯酸酯[阪本药品工业(株)制SA-TE6、官能基数6、氧亚乙基6mol]
- [0161] a-5:氧亚乙基改性十甘油多丙烯酸酯[阪本药品工业(株)制SA-ZE12、官能基数12、氧亚乙基12mol]
- [0162] a-6:氧亚乙基改性二季戊四醇六丙烯酸酯[日本化药(株)制KAYALAD DPEA-12、氧亚乙基12mol]
- [0163] a-51:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯[新中村化学工业(株)制NKエステルA-TMPT]
- [0164] a-52:甘油三丙烯酸酯[东亚合成(株)制アロニックス(注册商标)MT-3547]
- [0165] a-53:季戊四醇三丙烯酸酯/季戊四醇四丙烯酸酯混合物[日本化药(株)制KAYALAD PET-30]
- [0166] a-54:二季戊四醇五丙烯酸酯/二季戊四醇六丙烯酸酯混合物[日本化药(株)制KAYALAD DPHA]
- [0167] a-55:氧化亚丙基改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯[东亚合成(株)制アロニックス(注册商标)M-310、氧基(甲基亚乙基)基3mol]
- [0168] a-56:氧化亚丙基改性甘油三丙烯酸酯[ダイセル・オルネクス(株)制OTA480、氧基(甲基亚乙基)基3mol]
- [0169] a-57:氧亚乙基改性甘油三丙烯酸酯[新中村化学工业(株)制NKエステルA-GLY-9E、氧亚乙基9mol]
- [0170] PFPE1:两末端分别不经由聚(氧亚烷基)基团而具有2个羟基的全氟聚醚[ソルベイスペシャルティポリマーズ社制Fomblin(注册商标)T4]
- [0171] BEI:1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯[昭和电工(株)制カレンズ(注册商

标) BEI]

[0172] AOI:2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯[昭和电工(株)制カレンズ(注册商标)AOI]

[0173] DOTDD:二新癸酸二辛基锡[日东化成(株)制ネオスタン(注册商标)U-830]

[0174] I2959:2-羟基-1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-甲基丙-1-酮[BASFジャパン(株)制IRGACURE(注册商标)2959]

[0175] MEK:甲基乙基酮

[0176] PGME:丙二醇单甲基醚

[0177] MeOH:甲醇

[0178] [制造例1]两末端分别经由氨基甲酸酯键而具有4个丙烯酰基的全氟聚醚(SM1)的制造

[0179] 在螺纹管中加入PFPE1 1.19g(0.5mmol)、BEI0.52g(2.0mmol)、DOTDD 0.017g(PFPE1和BEI的合计质量的0.01倍量)、和MEK1.67g。使用搅拌子将该混合物在室温(约23℃)下搅拌24小时,得到目标化合物SM1的50质量%MEK溶液。

[0180] 得到的SM1的通过GPC以聚苯乙烯换算测定的重均分子量:Mw为3,000、分散度:Mw(重均分子量)/Mn(数平均分子量)为1.2。

[0181] [制造例2]经由氨基甲酸酯键在两末端中的一端具有2个丙烯酰基、且在该两末端的另一端具有4个丙烯酰基的全氟聚醚(SM2)的制造

[0182] 在螺纹管中加入PFPE1 1.19g(0.5mmol)、BEI0.36g(1.5mmol)、DOTDD 0.015g(PFPE1和BEI的合计质量的0.01倍量)、和MEK1.56g。使用搅拌子将该混合物在室温(约23℃)下搅拌72小时,得到目标化合物SM2的50质量%MEK溶液。

[0183] 得到的SM2的通过GPC以聚苯乙烯换算测定的重均分子量:Mw为2,750、分散度:Mw(重均分子量)/Mn(数平均分子量)为1.2。

[0184] [制造例3]经由氨基甲酸酯键而在两末端的一端具有3个丙烯酰基、且在该两末端的另一端具有4个丙烯酰基的全氟聚醚(SM3)的制造

[0185] 在螺纹管中加入PFPE1 1.19g(0.5mmol)、BEI0.36g(1.5mmol)、AOI0.07g(0.5mmol)、DOTDD 0.016g(PFPE1、BEI、AOI的合计质量的0.01倍量)、和MEK1.64g。使用搅拌子将该混合物在室温(约23℃)下搅拌72小时,得到目标化合物SM3的50质量%MEK溶液。

[0186] 得到的SM3的通过GPC以聚苯乙烯换算测定的重均分子量:Mw为2,900、分散度:Mw(重均分子量)/Mn(数平均分子量)为1.2。

[0187] [实施例1~实施例9、比较例1~比较例8]

[0188] 将以下(1)~(4)的各成分混合,调制成表1所记载的固体成分浓度的固化性组合物。另外,这里,固体成分是指溶剂以外的成分。另外,表1中,[份]表示[质量份],E0表示氧亚乙基,P0表示氧基(甲基亚乙基)。

[0189] (1)多官能单体:表1中记载的多官能单体100质量份

[0190] (2)表面改性剂:表1中记载的表面改性剂表1中记载的量(换算为固体成分)

[0191] (3)聚合引发剂:I2959 3质量份

[0192] (4)溶剂:PGME表1中记载的量

[0193] 在A4大小的两面易粘接处理PET膜[东丽(株)制ルミラー(注册商标)U403、厚度100μm]上通过棒涂机涂布该固化性组合物得到涂膜。将该涂膜在120℃的烘箱中干燥3分钟除

去溶剂。对得到的膜在氮气气氛下照射曝光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UV光进行曝光,从而制作具有膜厚约 $5\mu\text{m}$ 的硬涂层(固化膜)的硬涂膜。

[0194] 评价得到的硬涂膜的耐擦伤性(外观、防污性)、耐弯曲性和拉伸性。各评价的顺序如下所示。将结果一同示于表2。

[0195] [耐擦伤性:外观]

[0196] 用安装与往复磨损试验机的不锈钢丝绒[ボンスター販売(株)制ボンスター(注册商标)#0000(超级细)]施加 $250\text{g}/\text{cm}^2$ 的载荷,将硬涂层表面往复擦拭2,000回,目视确认损伤程度,按照以下的基准A、B和C进行评价。另外,在假定作为硬涂层实际使用的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0197] A:没有损伤

[0198] B:一部分带有损伤

[0199] C:整个面带有损伤

[0200] [耐擦伤性:防污性]

[0201] 在上述耐擦伤试验前后,测定硬涂层表面的水接触角,将试验前的接触角值和试验前后的接触角值的差(试验前的接触角-试验后的接触角)根据以下的基准A和C进行评价。另外,接触角通过在硬涂层表面附着 $1\mu\text{L}$ 水,其后5秒之后测定5处的接触角 $\theta$ ,将其平均值作为接触角值。另外,在假定作为硬涂层实际使用的情况下优选为A。

[0202] A:试验前的接触角值为90度以上且试验前后的接触角值的差小于10度

[0203] C:试验前的接触角值为90度以上且试验前后的接触角值的差为10度以上、或试验前的接触角值小于90度

[0204] [耐弯曲性]

[0205] 将硬涂膜裁成长80mm、宽20mm的矩形,制作成试验片。在安装了顶杆的试验器中,固定试验片的短边,以1秒~2秒的时间以硬涂层为外侧的方式将试验片弯曲180度。目视观察弯曲后的硬涂层,确认是否有裂痕。用曲率半径为1mmR、2mmR、3mmR、5mmR、10mmR的顶杆进行试验,将不产生裂痕的最小曲率半径作为耐弯曲性,根据以下的基准A、B和C进行评价。另外,在假定作为硬涂层实际使用的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0206] A:小于3mmR

[0207] B:3mmR以上且小于10mmR

[0208] C:10mmR以上

[0209] [拉伸性]

[0210] 将硬涂膜裁成长60mm、宽10mm的矩形,制成试验片。试验片的长度方向的两端分别夹持20mm的方式安装到万能试验机的夹具,以伸长率( $= (\text{夹具间距离的增加量}) \div (\text{夹具间距离}) \times 100$ )成为2.5%、7.5%、10%的方式进行拉伸试验。目视观察试验片的硬涂层,将未产生裂痕的最大伸长率作为拉伸性,根据以下的基准A、B和C进行评价。另外,在假定作为硬涂层实际使用的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0211] A:10%以上

[0212] B:2.5%以上且小于10%

[0213] C:小于2.5%

[0214] [表1]



[0215] 表1

		多官能单体				表面改性剂		I2959 [份]	PGME [份]	固体成分 浓度[%]
		官能 基数	氧亚烷基	[份]	[份]					
			[mol]							
实施例 1	a-1	3	EO	3	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例 2	a-2	4	EO	4	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例 3	a-3	4	EO	4	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例 4	a-4	6	EO	6	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例 5	a-5	12	EO	12	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例 6	a-6	6	EO	12	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例 7	a-1	3	EO	3	100	SM1	10	3	159.5	40
实施例 8	a-1	3	EO	3	100	SM2	0.2	3	154.6	40
实施例 9	a-1	3	EO	3	100	SM3	0.2	3	154.6	40
比较例 1	a-51	3	无	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 2	a-52	3	无	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 3	a-53	4	无	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 4	a-54	6	无	-	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 5	a-55	3	PO	3	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 6	a-56	3	PO	3	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 7	a-57	3	EO	9	100	SM1	0.2	3	154.6	40
比较例 8	a-1	3	EO	3	100	无	-	3	154.5	40

[0217] [表2]

[0218] 表2

	耐擦伤性		耐弯曲性	拉伸性
	外观	防污性		
实施例 1	A	A	A	A
实施例 2	A	A	B	B
实施例 3	A	A	A	A
实施例 4	A	A	A	A
实施例 5	A	A	A	A
实施例 6	B	A	A	A
实施例 7	B	A	A	A
实施例 8	B	A	A	A
实施例 9	B	A	A	A
比较例 1	A	A	C	C
比较例 2	A	A	C	C
比较例 3	A	A	C	C
比较例 4	A	A	C	C
比较例 5	C	C	A	A
比较例 6	C	C	A	A
比较例 7	B	C	A	A
比较例 8	C	C	A	A

[0219]

[0220] 如表1和表2所示,使用作为多官能单体分配合官能基数为3以上且相对于1mol官能基氧亚乙基为1mol~2mol的氧亚乙基改性丙烯酸酯、作为表面改性剂配合两末端分别经由氨基甲酸酯键而具有4个丙烯酰基的全氟聚醚SM1的固化性组合物制作的硬涂膜(实施例1~实施例7)的耐擦伤性优异且具有耐弯曲性和适度的拉伸性。另外,使用作为表面改性剂配合全氟聚醚SM2或SM3代替上述SM1的固化性组合物制作的硬涂膜(实施例8和实施例9)的耐擦伤性优异并且具有耐弯曲性和适度的拉伸性。

[0221] 另一方面,作为多官能单体使用未用氧亚乙基改性的3官能~6官能丙烯酸酯的硬涂膜(比较例1~比较例4)的耐弯曲性和拉伸性非常差。另外,使用氧基(甲基亚乙基)改性3官能丙烯酸酯的硬涂膜(比较例5和比较例6),即使相对于1mol官能基的氧基亚烷基为1mol其耐擦伤性也差。此外,使用氧亚乙基改性丙烯酸酯且、相对于1mol官能基的氧亚乙基为3mol的丙烯酸酯的硬涂膜(比较例7)的防污性差。另外,不含有作为表面改性剂的全氟聚醚的硬涂膜(比较例8)的耐擦伤性和防污性都差。

[0222] [实施例10~实施例12、比较例9]

[0223] 混合以下的(1)~(4)的各成分,调制表3中记载的固体成分浓度的固化性组合物。另外,这里,固体成分树脂溶剂以外的成分。另外,表3中、[份]表示[质量份],EO表示氧亚乙基。

[0224] (1) 多官能单体:表3中记载的多官能单体100质量份

[0225] (2) 表面改性剂:表3中记载的表面改性剂0.2质量份(换算成固体成分)

[0226] (3) 聚合引发剂:I2959 3质量份

[0227] (4) 溶剂:MeOH表3中记载的量

[0228] 在A4大小的两面易粘接处理的PET膜[东丽(株)制ルミラー(注册商标)U403、厚100 $\mu\text{m}$ ]上通过棒涂机涂布该固化性组合物,得到涂膜。将该涂膜在65℃的烘箱中干燥3分钟去除溶剂。将得到的膜在氮气气氛下、照射曝光量300mJ/cm<sup>2</sup>的UV光进行曝光,制作成具有膜厚约5 $\mu\text{m}$ 的硬涂层(固化膜)的硬涂膜。

[0229] 对得到的硬涂膜评价前述的[耐擦伤性]、[弯曲性]和[拉伸性],并且评价耐磨耗性。耐磨耗性评价的顺序如下所示。结果示于表4。

[0230] [耐磨耗性]

[0231] 用安装在往复磨耗试验机的圆筒形橡皮[Minoan社制RUBBER STICK、 $\phi 6.0\text{mm}$ ]施加1kg的载荷将硬涂层表面反复擦拭3,000次。在该擦拭的部分上附着1 $\mu\text{L}$ 水,其后5秒后测定5点的接触角 $\theta$ ,将其平均值作为接触角值,按照以下的基准A、B和C进行评价。另外,在假定作为硬涂层实际使用的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0232] A: $\theta \geq 80^\circ$

[0233] B: $70^\circ \leq \theta < 80^\circ$

[0234] C: $\theta < 70^\circ$

[0235] [表3]

[0236] 表3

[0237]

	多官能单体				表面改性剂		I2959 [份]	MeOH [份]	固体成分 浓度[%]	
	官能 基数	氧亚烷基		[份]	[份]					
		[mol]								
实施例10	a-3	4	EO	4	100	SM1	0.2	3	154.6	40
实施例11	a-3	4	EO	4	100	SM2	0.2	3	154.6	40
实施例12	a-3	4	EO	4	100	SM3	0.2	3	154.6	40
比较例 9	a-3	4	EO	4	100	none	-	3	154.5	40

[0238] [表4]

[0239] 表4

[0240]

	耐擦伤性		耐弯曲性	拉伸性	耐磨耗性
	外观	防污性			
实施例10	A	A	A	A	B
实施例11	B	A	A	A	A
实施例12	B	A	A	A	A
比较例9	C	C	A	A	C

[0241] 如表3和表4所示,使用作为多官能单体配合官能基数为3以上且相对于1mol官能基的氧亚乙基为1mol的氧亚乙基改性丙烯酸酯、作为表面改性剂配合全氟聚醚SM1、SM2或SM3的固化性组合物制作的硬涂膜(实施例10~实施例12)具有优异的耐擦伤性、耐弯曲性和拉伸性并且具有良好的耐磨耗性。

[0242] 另一方面,不含有作为表面改性剂的全氟聚醚的硬涂膜(比较例9)的耐磨耗性差。