

(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 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163479 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 171/02* (2006.01)
C08G 65/332 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
C08G 65/333 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *G02B 1/111* (2015.01)
C09D 4/00 (2006.01) *G02B 1/18* (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061443
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (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 2015-078815 2015 年 4 月 7 日(07.04.2015) 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: 原口 将幸(HARAGUCHI, Masayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 松山 元信(MATSUYAMA, Motonobu); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 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: CURABLE COMPOSITION FOR USE IN SCRATCH-RESISTANT COATING

(54) 発明の名称: 耐擦傷性コーティング用硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a material for forming a hard coat layer which has an outer appearance without unevenness and exhibits high scratch resistance. [Solution] This curable composition contains (a) 100 parts by mass of an active energy beam-curable multifunctional monomer, (b) 0.1-10 parts by mass of a perfluoropolyether which has an active energy beam-polymerizable group on both terminals of a poly(oxyperfluoroalkylene) group-containing molecular chain, with a poly(oxyalkylene) group, or a poly(oxyalkylene) group and one urethane bond, in that order, interposed therebetween, and (c) 1-20 parts by mass of a polymerization initiator that generates radicals by means of active energy rays. A hard coat film has a hard coat layer formed from said composition.

(57) 要約: 【課題】ムラのない外観を呈し、高い耐擦傷性を発現するハードコート層の形成材料を提供すること。【解決手段】(a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー 100 質量部、(b) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の両末端に、ポリ(オキシアルキレン)基を介して又はポリ(オキシアルキレン)基及び 1 つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル 0.1 ~ 10 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 質量部を含む硬化性組成物、及び該組成物より形成されるハードコート層を備えるハードコートフィルム。



WO 2016/163479 A1

明 細 書

発明の名称：耐擦傷性コーティング用硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、タッチパネルディスプレイ、液晶ディスプレイ等の各種表示素子等の表面に適用されるハードコート層の形成材料として有用な硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] パーソナルコンピューター、携帯電話、携帯ゲーム機器、ＡＴＭ等のフラットパネルディスプレイにタッチパネルが搭載された製品が非常に数多く商品化されている。特に、スマートフォンやタブレットＰＣの登場により、マルチタッチ機能を有する静電容量式タッチパネルが一気にその搭載数を伸ばしている。

[0003] これらタッチパネルディスプレイ表面には薄い強化ガラスが用いられており、このガラスが飛散するのを防止するためにディスプレイ表面に保護フィルムが貼り付けられる。保護フィルムは、プラスチックフィルムを用いるためガラスより傷が付き易く、その表面に耐擦傷性に優れるハードコート層を設けることが必要となる。プラスチックフィルム表面に耐擦傷性を付与するには、例えば高度の架橋構造を形成する、すなわち分子運動性の低い架橋構造を形成することで表面硬度を高め、外力への抵抗性を与える手法が採られる。

これらのハードコート層形成材料として現在最も用いられている多官能アクリレート系材料は、その多くが常温で液状のモノマーであり、光重合開始剤から発生したラジカルにより３次元架橋する。アクリレート系は紫外線（ＵＶ）で硬化し、ＵＶを照射する時間は非常に短時間で省エネルギーであることから、生産性が高いことが特徴である。プラスチックフィルム表面にハードコート層を形成する手段としては、例えば多官能アクリレート、光重合開始剤及び有機溶媒を含む溶液をプラスチックフィルムにグラビアコートな

どでコーティングを行い、有機溶媒を乾燥後、紫外線により硬化し、ハードコート層を形成する手段が採用される。形成したハードコート層において硬度、耐擦傷性などの機能を実用上問題のないレベルで発現させるために、通常、ハードコート層の厚さは5～10 μm で形成されている。

[0004] ところで、静電容量式タッチパネルでは人間の指で触れることにより操作を行う。このため、操作を行う度にタッチパネルの表面に指紋が付着し、ディスプレイの画像の視認性が著しく損なわれたり、ディスプレイの外観が損なわれたりするという問題が発生している。指紋には汗由来の水分及び皮脂由来の油分が含まれており、それらの何れも付着しにくくするために、ディスプレイ表面のハードコート層には撥水性及び撥油性を付与することが強く望まれている。

このような観点から、タッチパネルディスプレイ表面には、指紋などに対する防汚性を有していることが望まれている。しかし、静電容量式タッチパネルでは、人が毎日指で触れるため、初期の防汚性はかなりのレベルに達しているとしても、使用中にその機能が低下する場合が多い。そのため、使用過程での防汚性の耐久性が課題であった。

[0005] 従来、ハードコート層表面に防汚性を付与する手法として、ハードコート層を形成する塗布液にフッ素系表面改質剤を少量添加する手法が用いられている。添加されたフッ素系化合物は、その低表面エネルギーによりハードコート層の表面に偏析され、撥水性及び撥油性が付与される。フッ素系化合物としては、撥水性、撥油性の観点から、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）鎖を有したパーフルオロポリエーテルと呼ばれる1,000～5,000程度の数平均分子量を有するオリゴマーが用いられる。しかし、パーフルオロポリエーテルは高いフッ素濃度を有しているため、通常、ハードコート層を形成する塗布液に使用される有機溶媒には溶解し難い。また、形成されたハードコート層においては凝集を起こす。

このようなパーフルオロポリエーテルに、有機溶媒に対する溶解性及びハードコート層における分散性を付与するために、パーフルオロポリエーテル

に有機部位を付加する手法が用いられている。更に、耐擦傷性を付与するために、（メタ）アクリレート基に代表される活性エネルギー線硬化性部位を結合させる手法が用いられている。

これまで、耐擦傷性を有した防汚性ハードコート層として、防汚性をハードコート層表面に付与する成分として、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）鎖の両末端に、イソホロン骨格を有する複数のウレタン結合を介して（メタ）アクリロイル基を有する化合物を表面改質剤として用いた技術が開示されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-76029号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に具体的に記載された方法では、1段階目の反応である両末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテル及びジイソシアネートの反応において、ポリウレタンの形成による分子量の制御が困難であった。更に、2段階目の反応である水酸基を有する多官能アクリレートを段階的に加える必要があり、合成法が煩雑であった。また、高極性なウレタン結合が増加するため、耐擦傷性が低下するという問題があった。

課題を解決するための手段

[0008] 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、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルが、ハードコート層を形成する塗布液に対する溶解性、及びハードコート層における分散性に優れ、また該パーフルオロポリエーテルを、フッ素系表面改質剤として用いた硬化性組成物が、優れた耐擦傷性を有し、ムラのない

外観を呈するハードコート層を形成可能なことを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明は、第1観点として、

- (a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部、
- (b) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の両末端に、ポリ(オキシアルキレン)基を介して又はポリ(オキシアルキレン)基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルO、1～10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

を含む硬化性組成物に関する。

第2観点として、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基が、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 及び $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ を繰り返し単位として有する基である、第1観点に記載の硬化性組成物に関する。

第3観点として、前記ポリ(オキシアルキレン)基が、5～12の繰り返し単位数を有するポリ(オキシアルキレン)基である、第1観点又は第2観点に記載の硬化性組成物に関する。

第4観点として、前記ポリ(オキシアルキレン)基がポリ(オキシエチレン)基である、第1観点乃至第3観点のうち何れか一項に記載の硬化性組成物に関する。

第5観点として、前記活性エネルギー線重合性基が活性エネルギー線重合性部分を少なくとも2つ以上有する基である、第1観点乃至第4観点のうち何れか一項に記載の硬化性組成物に関する。

第6観点として、前記成分(a)の多官能モノマーが、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少なくとも1つである、第1観点乃至第5観点のうち何れか一項に記載の硬化性組成物に関する。

第7観点として、さらに(d)溶媒を含む、第1観点乃至第6観点のうち

何れか一項に記載の硬化性組成物に関する。

第8観点として、第1観点乃至第7観点のうち何れか一項に記載の硬化性組成物より得られる硬化膜に関する。

第9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8観点に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルムに関する。

第10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1観点乃至第7観点のうち何れか一項に記載の硬化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と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程を含む方法により形成されてなる、ハードコートフィルムに関する。

第11観点として、前記ハードコート層が1～10 μm の膜厚を有する、第9観点又は第10観点に記載のハードコートフィルムに関する。

第12観点として、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル化合物に関する。

第13観点として、前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基が、 $-\text{OCF}_2-$ 及び $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ を繰り返す単位として有する基である、第12観点に記載のパーフルオロポリエーテル化合物に関する。

第14観点として、前記ポリ（オキシアルキレン）基が、5～12の繰り返す単位数を有するポリ（オキシアルキレン）基である、第12観点又は第13観点に記載のパーフルオロポリエーテル化合物に関する。

第15観点として、前記ポリ（オキシアルキレン）基がポリ（オキシエチレン）基である、第12観点乃至第14観点のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリエーテル化合物に関する。

第16観点として、前記活性エネルギー線重合性基が活性エネルギー線重合性部分を少なくとも2つ以上有する基である、第12観点乃至第15観点

のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリエーテル化合物に関する。

第17観点として、第12観点乃至第16観点のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリエーテル化合物からなる表面改質剤に関する。

第18観点として、第12観点乃至第16観点のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリエーテル化合物の表面改質のための使用に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、厚さ1～10 μ m程度の薄膜においても優れた耐擦傷性を有し外観にも優れる硬化膜及びハードコート層の形成に有用な硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、前記硬化性組成物より得られる硬化膜又はそれより形成されるハードコート層が表面に付与されたハードコートフィルムを提供することができ、耐擦傷性及び外観に優れるハードコートフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、詳細には、

- (a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部、
 - (b) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の両末端に、ポリ(オキシアルキレン)基を介して又はポリ(オキシアルキレン)基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル0.1～10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
- を含む硬化性組成物に関する。

以下、まず上記(a)～(c)の各成分について説明する。

[0012] [(a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー]

活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとは、紫外線等の活性エネルギー線を照射することで重合反応が進行し、硬化するモノマーを指す。

本発明の硬化性組成物において好ましい（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとしては、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択されるモノマーである。

なお、本発明において（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。

[0013] 上記多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、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トトラ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（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、グリセリントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、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、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、ビス（2-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（２－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、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、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

中でも好ましいものとして、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0014] 上記多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、１分子内にアクリロイル基又はメタクリロイル基を複数有し、ウレタン結合（－NHCOO－）を一つ以上有する化合物である。

例えば上記多官能ウレタン（メタ）アクリレートとしては、多官能イソシアネートとヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとの反応により得られるもの、多官能イソシアネートとヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとポリオールとの反応により得られるものなどが挙げられるが、本発明で使用可能な多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物はかかる例示のみに限定されるものではない。

[0015] なお上記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

また上記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、

(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、ペンタエリスリトールトリ (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、トリペンタエリスリトールヘプタ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

そして上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のジオール類；これらジオール類とコハク酸、マレイン酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類又はジカルボン酸無水物類との反応生成物であるポリエステルポリオール；ポリエーテルポリオール；ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

[0016] 本発明では、上記 (a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマーとして、上記多官能 (メタ) アクリレート化合物及び上記多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物からなる群から一種を単独で、或いは二種以上を組合せて使用することができる。得られる硬化物の耐擦傷性の観点から、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を併用することが好ましい。また、上記多官能 (メタ) アクリレート化合物として、5 官能以上の多官能 (メタ) アクリレート化合物及び 4 官能以下の多官能 (メタ) アクリレート化合物を併用することが好ましい。

また、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) アクリレート化合物とを組み合わせる場合、多官能 (メタ) アクリレート化合物 100 質量部に対し、多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物 20～100 質量部を使用することが好ましく、30～70 質量部を使用することがより好ましい。

さらに、上記多官能 (メタ) アクリレート化合物において、上記 5 官能以上の多官能 (メタ) アクリレート化合物と上記 4 官能以下の多官能 (メタ) アクリレート化合物とを組み合わせる場合、5 官能以上の多官能 (メタ) アクリレート化合物 100 質量部に対し、4 官能以下の多官能 (メタ)

）アクリレート化合物 10～100 質量部を使用することが好ましく、20～60 質量部を使用することがより好ましい。

また、多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 20～100 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 10～100 質量部にて使用すること、

多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 20～100 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 20～60 質量部にて使用すること、

多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 30～70 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 10～100 質量部にて使用すること、

多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物 30～70 質量部かつ 5 官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対し 4 官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物 20～60 質量部にて使用することが好ましい。

[0017] [（b）ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び 1 つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル]

本発明では、（b）成分として、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び 1 つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル（以降、単に「（b）両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテル」とも称する）を使用する。（b）成分は、本発明の硬化性組成物を適用するハードコート層に

おける表面改質剤としての役割を果たす。

- [0018] 上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基におけるアルキレン基の炭素原子数は特に限定されないが、好ましくは炭素原子数 1～4 であることが好ましい。すなわち、上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基は、炭素原子数 1～4 の 2 価のフッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有する基を指し、オキシパーフルオロアルキレン基は炭素原子数 1～4 の 2 価のフッ化炭素基と酸素原子が連結した構造を有する基を指す。具体的には、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロメチレン基）、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロエチレン基）、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロプロパン-1, 3-ジイル基）、 $-\text{[OCF}_2\text{C(CF}_3\text{)F]}-$ （オキシパーフルオロプロパン-1, 2-ジイル基）等の基が挙げられる。

上記オキシパーフルオロアルキレン基は、一種を単独で使用してもよく、或いは二種以上を組み合わせ使用してもよく、その場合、複数種のオキシパーフルオロアルキレン基の結合はブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

- [0019] これらの中でも、耐擦傷性が良好となる硬化膜が得られる観点から、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基として、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロメチレン基）と $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロエチレン基）の双方を繰り返し単位として有する基を用いることが好ましい。

中でも上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基として、繰り返し単位： $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ と $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ とが、モル比率で〔繰り返し単位： $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 〕：〔繰り返し単位： $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 〕＝2：1～1：2となる割合で含む基であることが好ましく、およそ1：1となる割合で含む基であることがより好ましい。これら繰り返し単位の結合は、ブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

上記オキシパーフルオロアルキレン基の繰り返し単位数は、その繰り返し単位数の総計として5～30の範囲であることが好ましく、7～21の範囲であることがより好ましい。

また、上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基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（M_w）は、1,000～5,000、好ましくは1,500～2,000である。

[0020] 上記ポリ（オキシアルキレン）基におけるアルキレン基の炭素原子数は特に限定されないが、好ましくは炭素原子数1～4であることが好ましい。すなわち、上記ポリ（オキシアルキレン）基は、炭素原子数1～4のアルキレン基と酸素原子が交互に連結した構造を有する基を指し、オキシアルキレン基は炭素原子数1～4の2価のアルキレン基と酸素原子が連結した構造を有する基を指す。上記アルキレン基としては、エチレン基、1-メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

上記オキシアルキレン基は、一種を単独で使用してもよく、或いは二種以上を組み合わせて使用してもよく、その場合、複数種のオキシアルキレン基の結合はブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

中でも、上記ポリ（オキシアルキレン）基は、ポリ（オキシエチレン）基であることが好ましい。

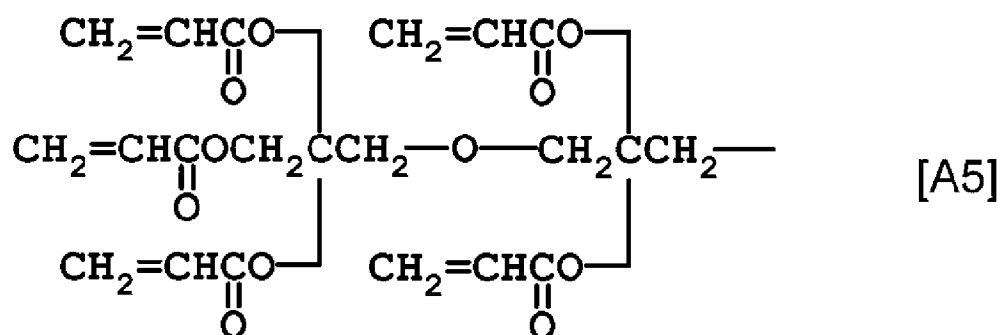
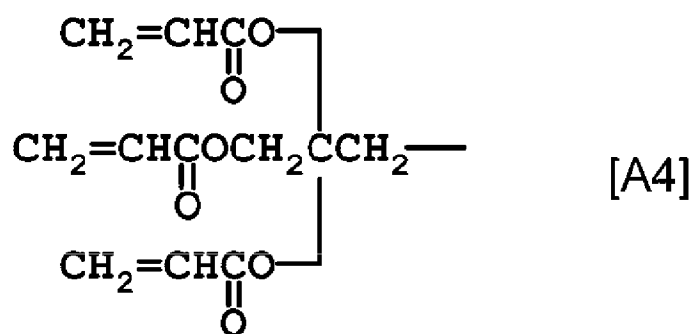
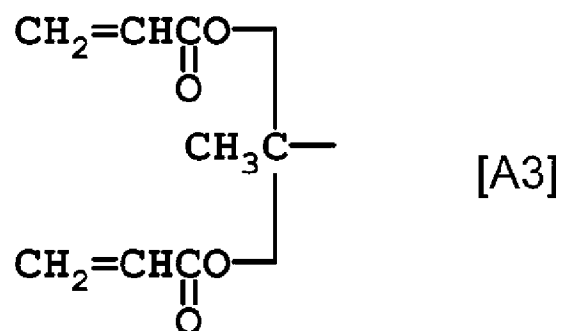
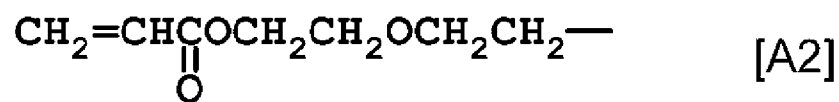
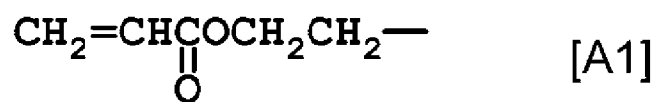
上記ポリ（オキシアルキレン）基におけるオキシアルキレン基の繰り返し単位数は、例えば1～15の範囲であり、例えば5～12の範囲、例えば7～12の範囲であることがより好ましい。

[0021] 上記ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して結合する活性エネルギー線重合性基としては、（メタ）アクリロイル基、ウレタン（メタ）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

[0022] 上記活性エネルギー線重合性基は、（メタ）アクリロイル部分等の活性エネルギー線重合性部分を1つ有するものに限られず、2つ以上の活性エネルギー線重合性部分を有するものであってもよく、例えば、以下に示すA1～A5の構造、及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造が挙げられる。

[0023]

[化1]



[0024] このような（b）両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルとして、工業的製造が容易であるという点から、以下に示す化合物及びこれら

の化合物中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した化合物を好ましい例として挙げることができる。なお、構造式中、Aは前記式〔A 1〕～式〔A 5〕で表される構造のうちの1つを表し、PFPEは前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を表し、nはそれぞれ独立してオキシエチレン基の繰り返し単位数を表し、好ましくは1～15の数を表し、より好ましくは5～12の数を表し、さらに好ましくは7～12の数を表す。

〔化2〕



〔0025〕 中でも、本発明の（b）両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、すなわち、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端にポリ（オキシアルキレン）基がそれぞれ結合し、該両端の各ポリ（オキシアルキレン）基にそれぞれウレタン結合が1つ結合し、そして該両端の各ウレタン結合に活性エネルギー線重合性基がそれぞれ結合したパーフルオロポリエーテルであることが好ましい。さらに、前記パーフルオロポリエーテルにおいて、活性エネルギー線重合性基が少なくとも2つ以上の活性エネルギー線重合性部分を有する基であるパーフルオロポリエーテルであることが好ましい。

〔0026〕 本発明において（b）両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、前述の（a）活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部に対して、0.1～10質量部、好ましくは0.2～5質量部の割合で使用することが望ましい。

〔0027〕 上記（b）両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、例え

ば、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基の両末端にポリ（オキシアルキレン）基を介してヒドロキシ基を有する化合物において、その両端のヒドロキシ基に対して2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートや1, 1-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物をウレタン化反応させる方法、（メタ）アクリル酸クロリド又はクロロメチルスチレンを脱塩酸反応させる方法、（メタ）アクリル酸を脱水反応させる方法、無水イタコン酸をエステル化反応させる方法などにより得られる。

中でも、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基の両末端にポリ（オキシアルキレン）基を介してヒドロキシ基を有する化合物において、その両端のヒドロキシ基に対して、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートや1, 1-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物をウレタン化反応させる方法、或いは、該ヒドロキシ基に対して（メタ）アクリル酸クロリド又はクロロメチルスチレンを脱塩酸反応させる方法が、反応が容易である点で特に好ましい。

[0028] なお本発明の硬化性組成物には、（b）ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルに加えて、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の一端にポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有し、且つその他端にポリ（オキシアルキレン）基を介してヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテルや、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両端にポリ（オキシアルキレン）基を介してヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル〔活性エネルギー線重合性基を有していない化合物〕が含まれていてもよい。

[0029] なお、上記（b）ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル化合物もまた、本発明の対象であり、該両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテル化合物からなる表面改質剤、並びに該パーフルオロポリエーテル化合物の表面改質のための使用についても本発明の対象である。

[0030] [（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]

本発明の硬化性組成物において好ましい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、電子線、紫外線、X線等の活性エネルギー線により、特に紫外線照射によりラジカルを発生する重合開始剤である。

上記（c）重合開始剤としては、例えばベンゾイン類、アルキルフェノン類、チオキサントン類、アゾ類、アジド類、ジアゾ類、 α -キノンジアジド類、アシルホスフィンオキシド類、オキシムエステル類、有機過酸化物、ベンゾフェノン類、ビスクマリン類、ビスイミダゾール類、チタノセン類、チオール類、ハロゲン化炭化水素類、トリクロロメチルトリアジン類、あるいはヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩類等が挙げられる。これらは一種単独で或いは二種以上を混合して用いてもよい。

中でも本発明では、透明性、表面硬化性、薄膜硬化性の観点から（c）重合開始剤として、アルキルフェノン類を使用することが好ましい。アルキルフェノン類を使用することにより、耐擦傷性がより向上した硬化膜を得ることができる。

[0031] 上記アルキルフェノン類としては、例えば、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、2-ヒドロキシ-1-（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）-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-オン等の α -ヒドロキシアルキルフェノン類；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-オン等の α -アミノアルキルフェノン類；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン；フェニルグリオキシル酸メチルなどが挙げられる。

[0032] 本発明において(c)重合開始剤は、前述の(a)活性エネルギー線硬化性多官能モノマー100質量部に対して、1~20質量部、好ましくは2~10質量部の割合で使用する事が望ましい。

[0033] [(d) 溶媒]

本発明の硬化性組成物は、更に(d)溶媒を含んでいてもよく、すなわちワニス(膜形成材料)の形態としてもよい。

上記溶媒としては、前記(a)~(c)成分を溶解し、また後述する硬化膜(ハードコート層)形成にかかる塗工時の作業性や硬化前後の乾燥性等を考慮して適宜選択すればよく、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、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、プロピ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-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブ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、イソプロピルアルコール、*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；*N*-メチル-2-ピロリドン等の複素環式化合物類、並びにこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

これら（d）溶媒の使用量は特に限定されないが、例えば本発明の硬化性組成物における固形分濃度が1～70質量%、好ましくは5～50質量%となる濃度で使用する。ここで固形分濃度（不揮発分濃度とも称する）とは、本発明の硬化性組成物の前記（a）～（d）成分（及び所望によりその他添加剤）の総質量（合計質量）に対する固形分（全成分から溶媒成分を除いたもの）の含有量を表す。

[0034] [その他添加物]

また、本発明の硬化性組成物には、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、重合禁止剤、光増感剤、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。

[0035] <硬化膜>

本発明の硬化性組成物は、基材上に塗布（コーティング）して塗膜を形成し、該塗膜に活性エネルギー線を照射して重合（硬化）させることにより、硬化膜を形成できる。該硬化膜も本発明の対象である。また後述するハードコートフィルムにおけるハードコート層を該硬化膜からなるものとすることができる。

この場合の前記基材としては、例えば、各種樹脂（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）

やポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、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体（ABS）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS）、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。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。

[0036] 前記基材上への塗布方法は、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、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、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）等を適宜選択し得、中でもロール・ツー・ロール（roll-to-roll）法に利用でき、また薄膜塗布性の観点から、凸版印刷法、特にグラビアコート法を用いることが望ましい。なお事前に孔径が0.2 μm 程度のフィルタなどを用いて硬化性組成物を濾過した後、塗布に供することが好ましい。なお塗布する際、必要に応じて該硬化性組成物に溶剤を添加してワニスの形態としてもよい。この場合の溶剤としては前述の〔（d）溶媒〕で挙げた種々の溶媒を挙げることができる。

基材上に硬化性組成物を塗布し塗膜を形成した後、必要に応じてホットプレート又はオーブン等で塗膜を予備乾燥して溶媒を除去する（溶媒除去工程）。この際の加熱乾燥の条件としては、例えば、40～120℃で、30秒～10分程度とすることが好ましい。

乾燥後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して、塗膜を硬化させる。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、特に紫外線が好ましい。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。

さらにその後、ポストバークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより重合を完結させてもよい。

なお、形成される硬化膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常0.01

～50 μm 、好ましくは0.05～20 μm である。

[0037] ＜ハードコートフィルム＞

本発明の硬化性組成物を用いて、フィルム基材の少なくとも一方の面（表面）にハードコート層を備えるハードコートフィルムを製造することができる。該ハードコートフィルムも本発明の対象であり、該ハードコートフィルムは、例えばタッチパネルや液晶ディスプレイ等の各種表示素子等の表面を保護するために好適に用いられる。

[0038] 本発明のハードコートフィルムにおけるハードコート層は、前述の本発明の硬化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と、該塗膜に紫外線等の活性エネルギー線を照射し該塗膜を硬化させる工程を含む方法により形成することができる。

[0039] 前記フィルム基材としては、前述の＜硬化膜＞で挙げた基材のうち、光学用途に使用可能な各種の透明な樹脂製フィルムが用いられる。好ましくは例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、トリアセチルセルロース等から選択される樹脂製フィルムが挙げられる。

また前記フィルム基材上への硬化性組成物の塗布方法（塗膜形成工程）及び塗膜への活性エネルギー線照射方法（硬化工程）は、前述の＜硬化膜＞に挙げた方法を用いることができる。また本発明の重合組成物に溶媒が含まれる（ワニス形態）の場合、塗膜形成工程の後、必要に応じて該塗膜を乾燥し溶媒除去する工程を含むことができる。その場合、前述の＜硬化膜＞に挙げた塗膜の乾燥方法（溶媒除去工程）を用いることができる。

こうして得られたハードコート層の膜厚は、好ましくは1～20 μm 、より好ましくは1～10 μm である。

実施例

[0040] 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。

[0041] (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）GPC K-804 L、GPC K-805 L

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(2) バーコート塗布

装置：（株）エスエムテーク製 PM-9050MC

バー：オーエスジーシステムプロダクツ（株）製 A-Bar OSP-30、最大ウェット膜厚30μm（ワイヤーバー#12相当）

塗布速度：4m/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硬化

装置：ヘレウス（株）製 CV-110QC-G

ランプ：ヘレウス（株）製 高圧水銀ランプH-bulb

(5) 擦傷試験

装置：新東科学（株）製 往復摩耗試験機 TRIBOGEAR TYPE : 30S

走査速度：3,000mm/分

走査距離：50mm

(6) 全光線透過率、ヘーズ

装置：日本電色工業（株）製 ヘーズメーター NDH5000

(7) 接触角

装置：協和界面科学（株）製 DropMaster DM-501

測定温度：20℃

[0042] また、略記号は以下の意味を表す。

P F P E 1 : 両末端にポリ（オキシアルキレン）基（繰返し単位数8～9）を介してヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル〔ソルベイスpecialティポリマーズ社製 Fluorolink 5147X〕

P F P E 2 : 両末端にポリ（オキシアルキレン）基（繰返し単位数5～6）を介してヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル〔ソルベイスpecialティポリマーズ社製 Fluorolink 5158X〕

P F P E 3 : 両末端にポリ（オキシアルキレン）基（繰返し単位数3～4）を介してヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル〔ソルベイスpecialティポリマーズ社製 Fluorolink E10H〕

P F P E 4 : 両末端にポリ（オキシアルキレン）基を介さずヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル〔ソルベイスpecialティポリマーズ社製 Fluorolink D10H〕

B E I : 1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート〔昭和電工（株）製 カレンズ（登録商標）BEI〕

H D I : ヘキサメチレンジイソシアネート〔旭化成ケミカルズ（株）製 デュラネート（登録商標）50M-HDI〕

D B T D L : ジラウリン酸ジブチル錫〔東京化成工業（株）製〕

D O T D D : ジネオデカン酸ジオクチル錫〔日本化学産業（株）製 MSC AT-05〕

D P H A : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート／ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート混合物〔日本化薬（株）製 KAYALAD DPHA〕

P E T A : ペンタエリスリトールトリアクリレート／ペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物〔新中村化学工業（株）製 NKエステル A-TMM-3LM-N〕

U A : 6 官 能 脂 肪 族 ウ レ タ ン ア ク リ レ ー ト オ リ ゴ マ ー [ダ イ セ ル ・ オ ル ネ
ク ス (株) 製 E B E C R Y L (登 録 商 標) 5 1 2 9]

I 2 9 5 9 : 2 - ヒ ド ロ キ シ - 1 - (4 - (2 - ヒ ド ロ キ シ エ ト キ シ) フ ェ
ニ ル) - 2 - メ チ ル プ ロ パ ン - 1 - オ ン [B A S F ジ ャ パ ン (株) 製 I R G
A C U R E 2 9 5 9]

M E K : メ チ ル エ チ ル ケ ト ン

M I B K : メ チ ル イ ソ ブ チ ル ケ ト ン

P G M E : プ ロ ピ レ ン グ リ コ ー ル モ ノ メ チ ル エ ー テ ル

[0043] [実施例1] 両末端にポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合を介してアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM1の製造
スクリュウ管に、PFPE1 1.05g (0.5mmol)、BEI 0.26g (1.0mmol)、DBTDL 0.01g (0.02mmol)、及びMEK 1.30gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温（およそ23℃）で24時間攪拌した。この反応混合物をMEK 3.93gで希釈して、目的化合物であるSM1の20質量%MEK溶液を得た。

得られたSM1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3,400、分散度：Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）は1.1であった。

[0044] [実施例2] 両末端にポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合を介してアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM2の製造
スクリュウ管に、PFPE2 1.89g (1.0mmol)、BEI 0.52g (2.0mmol)、DBTDL 0.01g (0.02mmol)、及びMEK 2.41gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温（およそ23℃）で24時間攪拌して、目的化合物であるSM2の50質量%MEK溶液を得た。

得られたSM2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2,800、分散度：Mw/Mnは1.2であった。

[0045] [合成例1] 両末端にポリ（オキシアルキレン）基及び2つのウレタン結合を介してアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM3の製造
スクリー管に、HDI 0.3g（2mmol）、PETA 1.1g（2mmol）、DOTDD 0.03g（0.05mmol）、及びMEK 3.0gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温（およそ23℃）で4時間攪拌した。そこへPFPE3 1.6g（0.8mmol）を加え、さらに24時間攪拌して、目的化合物であるSM3の50質量%MEK溶液を得た。

得られたSM3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4,800、分散度：Mw/Mnは1.1であった。

[0046] [合成例2] 両末端にアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM4の製造

スクリー管に、PFPE4 2.0g（1.0mmol）、BEI 0.52g（2.0mmol）、DBTDL 0.01g（0.02mmol）、及びMEK 2.52gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温（およそ23℃）で24時間攪拌して、目的化合物であるSM4の50質量%MEK溶液を得た。

得られたSM4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2,200、分散度：Mw/Mnは1.1であった。

[0047] [実施例3, 4、比較例1, 2]

表1の記載に従って以下の各成分を混合し、表1に記載の固形分濃度の硬化性組成物を調製した。なお、ここで固形分とは溶媒以外の成分を指す。また、表中、[部]とは[質量部]を表す。

(1) 多官能モノマー：DPHA 50質量部、UA 30質量部、及びPETA 20質量部

(2) 表面改質剤：表1に記載の表面改質剤を表1に記載の量（固形分換算）

(3) 重合開始剤：I2959 5質量部

(4) 溶媒：PGME 155質量部

この硬化性組成物を、A4サイズの両面易接着処理PETフィルム〔東レ（株）製 ルミラー（商標登録）U403、厚み100 μ m〕上にバーコート塗布し、塗膜を得た。この塗膜を120℃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、窒素雰囲気下、露光量200mJ/cm²のUV光を照射し露光することで、およそ6 μ mの膜厚を有するハードコート層（硬化膜）を有するハードコートフィルムを作製した。

[0048] 各硬化性組成物の均質性、並びに得られたハードコートフィルムの、外観、耐擦傷性、全光線透過率、ヘーズ、並びに水及びオレイン酸の接触角を評価した。組成物均質性、外観、耐擦傷性、及び接触角の評価の手順を以下に示す。結果を表2に併せて示す。

[組成物均質性]

調製2時間後の硬化性組成物の外観を目視で確認し、以下の基準に従い評価した。

A：透明な溶液になっている

C：白濁している

[外観]

ハードコートフィルムの外観を目視で確認し、以下の基準に従い評価した。

A：ハードコート層全面に亘ってムラがない

C：ハードコート層全面に凝集物が析出し斑状のムラが目立つ

[耐擦傷性]

ハードコート層表面を、往復摩耗試験機に取り付けたスチールウール〔ボンスター販売（株）製 ボンスター（登録商標）#0000（超極細）〕で1kg/cm²の荷重を掛けて5,000往復擦り、その擦った部分に油性マーカー〔ゼブラ（株）製 マッキー極細（青）、細側を使用〕で線を描いた。続けて描いた線を不織布ワイパー〔旭化成せんい（株）製 BEMCOT M-1〕で拭き取り、傷の程度を目視で確認し以下の基準に従い評価した

。なおハードコート層として実際の使用を想定した場合、少なくともBであることが求められ、Aであることが望ましい。

A：傷がつかず油性マーカーで描いた線がきれいに拭き取れる

B：かすかに傷がつくが油性マーカーで描いた線がきれいに拭き取れる

C：油性マーカーのインクが傷に入り込み拭き取れない

[接触角]

水又はオレイン酸 1 μ L をハードコート層表面に付着させ、その 5 秒後の接触角 θ を 5 点で測定し、その平均値を接触角値とした。

[0049] [表1]

表 1

	多官能モノマー[部]			表面改質剤		I2959 [部]	PGME [部]	固形分濃度 [%]
	DPHA	UA	PETA		[部]			
実施例3	50	30	20	SM1	1	5	155	40
実施例4	50	30	20	SM2	1	5	155	40
比較例1	50	30	20	SM3	1	5	155	40
比較例2	50	30	20	SM4	1	5	155	40

[0050] [表2]

表 2

	組成物 均質性	耐擦傷性	外観	全光線 透過率[%]	ヘーズ [%]	接触角[度]	
						水	オレイン酸
実施例3	A	A	A	92	0.9	105	74
実施例4	A	A	A	92	0.9	104	70
比較例1	C	C	C	92	1.9	104	70
比較例2	C	B	C	92	2.7	102	68

[0051] 表 1 に示すように、ハードコート層における表面改質剤として両末端にポリ（オキシアルキレン）基及び 1 つのウレタン結合を介して、アクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテル SM 1 及び SM 2 を用いた実施例 3 及び実施例 4 の硬化性組成物は、透明な溶液を呈し、またこれら硬化性組成物を用いて作製した各ハードコートフィルムは、耐擦傷性に優れ、ムラのない外観を得ることができた。

[0052] 一方、ハードコート層の表面改質剤として、両末端にポリ（オキシアルキ

レン) 基及び1つのウレタン結合を介して、アクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルに替えて、両末端にポリ(オキシアルキレン) 基及び2つのウレタン結合を介して、アクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM3を用いた比較例1は、実施に比べて耐擦傷性が大きく劣る結果となり、またハードコート層全面に凝集物が析出して斑状のムラが目立つ外観を呈した。

さらに、表面改質剤として、両末端にポリ(オキシアルキレン) 基を介さずにアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテルSM4を用いた比較例2は、組成物が白濁して均質性に劣り、また該組成物から得られたハードコート層は実施例に比べて耐擦傷性に劣り、さらに外観にも大きく劣る結果となった。

[0053] 以上、実施例の結果に示すように、表面改質剤として用いるパーフルオロポリエーテルの末端の構造がわずかに異なるだけで、均質性な硬化性組成物を得ることができず、また該組成物より作製したハードコート層において満足する耐擦傷性並びに外観を得ることが困難であり、本発明の硬化性組成物のみがこうした性能をすべて満足するハードコートフィルムを得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 活性エネルギー線硬化性多官能モノマー 100質量部、
(b) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の両末端に、ポリ(オキシアルキレン)基を介して又はポリ(オキシアルキレン)基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルO、1～10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
を含む硬化性組成物。
- [請求項2] 前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基が、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 及び $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ を繰り返し単位として有する基である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記ポリ(オキシアルキレン)基が、5～12の繰り返し単位数を有するポリ(オキシアルキレン)基である、請求項1又は請求項2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記ポリ(オキシアルキレン)基がポリ(オキシエチレン)基である、請求項1乃至請求項3のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 前記活性エネルギー線重合性基が活性エネルギー線重合性部分を少なくとも2つ以上有する基である、請求項1乃至請求項4のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 前記成分(a)の多官能モノマーが、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少なくとも1つである、請求項1乃至請求項5のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] さらに(d) 溶媒を含む、請求項1乃至請求項6のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項8] 請求項1乃至請求項7のうち何れか一項に記載の硬化性組成物より得

られる硬化膜。

- [請求項9] 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8に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルム。
- [請求項10] 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1乃至請求項7のうち何れか一項に記載の硬化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と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程を含む方法により形成されてなる、ハードコートフィルム。
- [請求項11] 前記ハードコート層が1～10 μm の膜厚を有する、請求項9又は請求項10に記載のハードコートフィルム。
- [請求項12] ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含む分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介して又はポリ（オキシアルキレン）基及び1つのウレタン結合をこの順に介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル化合物。
- [請求項13] 前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基が、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 及び $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ を繰り返し単位として有する基である、請求項12に記載のパーフルオロポリエーテル化合物。
- [請求項14] 前記ポリ（オキシアルキレン）基が、5～12の繰り返し単位数を有するポリ（オキシアルキレン）基である、請求項12又は請求項13に記載のパーフルオロポリエーテル化合物。
- [請求項15] 前記ポリ（オキシアルキレン）基がポリ（オキシエチレン）基である、請求項12乃至請求項14のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリエーテル化合物。
- [請求項16] 前記活性エネルギー線重合性基が活性エネルギー線重合性部分を少なくとも2つ以上有する基である、請求項12乃至請求項15のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリエーテル化合物。
- [請求項17] 請求項12乃至請求項16のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリ

リエーテル化合物からなる表面改質剤。

[請求項18] 請求項1 2乃至請求項1 6のうち何れか一項に記載のパーフルオロポリ
リエーテル化合物の表面改質のための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F290/06(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08G65/332(2006.01)i, C08G65/333 (2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i,		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F290/06, B32B27/00, B32B27/28-27/30, C08J7/04, C09D4/00, C09D7/12, C09D171/02 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-76029 A (TDK Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraphs [0032] to [0034], [0054] to [0071], [0095] to [0143] & US 2013/0084458 A1 & CN 103102793 A & TW 201323536 A	1-18
X	JP 2005-126453 A (TDK Corp.), 19 May 2005 (19.05.2005), claims; paragraphs [0038] to [0068], [0115] to [0138] & US 2007/0148596 A1 & US 2010/0040823 A1 & WO 2005/049687 A1 & DE 112004001978 T & CN 1871275 A	1-18
☒ 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 22 June 2016 (22.06.16)		Date of mailing of the international search report 05 July 2016 (05.07.16)
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/JP2016/061443

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	JP 2011-53674 A (Dongwoo Fine-Chem Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraphs [0049] to [0055], [0073], [0075] to [0087], [0117] to [0136] & KR 10-2011-0019979 A & CN 101995771 A & TW 201122723 A	1-4, 6-8, 12-15 5, 9-11, 16-18
X A	JP 2005-519146 A (Luvantix Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims; paragraphs [0020] to [0046], [0056] to [0073] & WO 2003/072625 A1 & KR 10-2003-0071343 A & AU 2002358336 A	12-15, 17, 18 1-11, 16
X A	JP 2014-70165 A (Fujifilm Corp.), 21 April 2014 (21.04.2014), claims; paragraphs [0025], [0054] to [0076], [0091] to [0100], [0150] to [0198] & US 2014/0093737 A1	12, 14, 15, 17, 18 1-11, 13, 16
X A	JP 5-209030 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 20 August 1993 (20.08.1993), claims; paragraphs [0006] to [0081], [0089] to [0108] (Family: none)	12, 14, 15, 17, 18 1-11, 13, 16
X A	JP 2001-272507 A (Omron Corp.), 05 October 2001 (05.10.2001), claims; paragraphs [0024] to [0034], [0038] to [0046] (Family: none)	12, 13-15, 17, 18 1-11, 16
X A	JP 2006-137948 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 01 June 2006 (01.06.2006), entire text & US 2006/0099426 A1 & US 2008/0139773 A1 & KR 10-2006-0052462 A & CN 1962794 A	12, 13, 15 1-11, 14, 16-18
X A	JP 2012-518067 A (Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text & US 2011/0298158 A1 & WO 2010/094661 A1 & EP 2221664 A1	12-15 1-11, 16-18
P, X P, A	JP 2015-199910 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 November 2015 (12.11.2015), claims; paragraphs [0013], [0038] to [0112] & CN 104945615 A & KR 10-2015-0113882 A & TW 201600537 A	1-3, 6-14, 17-18 4, 5, 15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061443

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

G02B1/111(2015.01)n, G02B1/18(2015.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08G65/332(2006.01)i, C08G65/333(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i, G02B1/111(2015.01)n, G02B1/18(2015.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06, B32B27/00, B32B27/28-27/30, C08J7/04, C09D4/00, C09D7/12, C09D171/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

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 2013-76029 A (T D K株式会社) 2013.04.25, 特許請求の範囲, [0032]-[0034], [0054]-[0071], [0095]-[0143] & US 2013/0084458 A1 & CN 103102793 A & TW 201323536 A	1-18
X	JP 2005-126453 A (T D K株式会社) 2005.05.19, 特許請求の範囲, [0038]-[0068], [0115]-[0138] & US 2007/0148596 A1 & US 2010/0040823 A1 & WO 2005/049687 A1 & DE 112004001978 T & CN 1871275 A	1-18

☒ 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

2 2 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

内田 靖恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 5 5 3

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	JP 2011-53674 A (東友ファインケム株式会社) 2011. 03. 17, 特許請求の範囲, [0049]-[0055], [0073], [0075]-[0087], [0117]-[0136] & KR 10-2011-0019979 A & CN 101995771 A & TW 201122723 A	1-4, 6-8, 12-15 5, 9-11, 16-18
X A	JP 2005-519146 A (ルバンティックス・カンパニー・リミテッド) 2005. 06. 30, 特許請求の範囲, [0020]-[0046], [0056]-[0073] & WO 2003/072625 A1 & KR 10-2003-0071343 A & AU 2002358336 A	12-15, 17, 18 1-11, 16
X A	JP 2014-70165 A (富士フイルム株式会社) 2014. 04. 21, 特許請求の範囲, [0025], [0054]-[0076], [0091]-[0100], [0150]-[0198] & US 2014/0093737 A1	12, 14, 15, 17, 18 1-11, 13, 16
X A	JP 5-209030 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993. 08. 20, 特許請求の範囲, [0006]-[0081], [0089]-[0108] (ファミリーなし)	12, 14, 15, 17, 18 1-11, 13, 16
X A	JP 2001-272507 A (オムロン株式会社) 2001. 10. 05, 特許請求の範囲, [0024]-[0034], [0038]-[0046] (ファミリーなし)	12, 13-15, 17, 18 1-11, 16
X A	JP 2006-137948 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2006. 06. 01, 全文 & US 2006/0099426 A1 & US 2008/0139773 A1 & KR 10-2006-0052462 A & CN 1962794 A	12, 13, 15 1-11, 14, 16-18
X A	JP 2012-518067 A (ソルヴェイ・スペシャルティ・ポリマーズ・イタリー・エッセ・ピ・ア) 2012. 08. 09, 全文 & US 2011/0298158 A1 & WO 2010/094661 A1 & EP 2221664 A1	12-15 1-11, 16-18
P, X P, A	JP 2015-199910 A (信越化学工業株式会社) 2015. 11. 12, 特許請求の範囲, [0013], [0038]-[0112] & CN 104945615 A & KR 10-2015-0113882 A & TW 201600537 A	1-3, 6-14, 17-18 4, 5, 15, 16