



(21) 申请号 202080013197.6

(22) 申请日 2020.01.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113423749 A

(43) 申请公布日 2021.09.21

(30) 优先权数据

2019-020175 2019.02.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/003502 2020.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/162328 JA 2020.08.13

(73) 专利权人 日产化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 鹿内康史 原口将幸 松山元信

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

C08J 7/046 (2020.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

G02B 1/14 (2015.01)

G02B 5/30 (2006.01)

G09F 9/00 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

(56) 对比文件

CN 107960080 A, 2018.04.24

W0 2018123463 A1, 2018.07.05

审查员 赵然然

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

防眩性硬涂用固化性组合物

(57) 摘要

本发明提供一种防眩性和耐擦伤性优异、且体现高的初期的疏水性的硬涂层的形成材料。一种固化性组合物以及具备由该组合物形成的硬涂层的硬涂膜,所述固化性组合物包含:(a) 活性能量射线固化性多官能单体100质量份;(b) 包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,在其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0.05质量份至10质量份(其中,在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧化亚烷基)基的全氟聚醚除外。);(c) 具有0.2 μm 至15 μm 的平均粒径的微粒5质量份至40质量份;以及(d) 利用活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份至20质量份。

1. 一种固化性组合物, 其中, 包含:

(a) 活性能量射线固化性多官能单体100质量份;

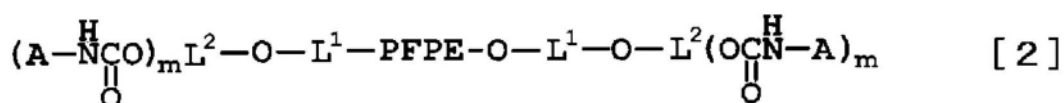
(b) 包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚, 在其分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚0.05质量份至10质量份, 其中, 在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧化亚烷基)基的全氟聚醚除外;

(c) 具有0.2 μm 至15 μm 的平均粒径的微粒5质量份至30质量份; 以及

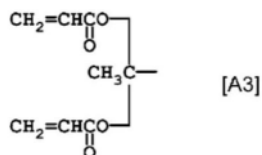
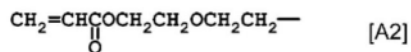
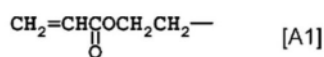
(d) 利用活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份至20质量份,

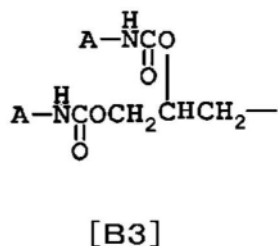
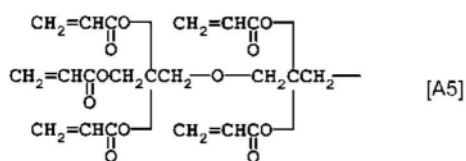
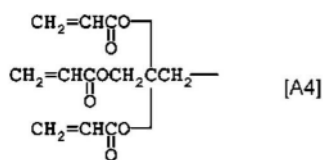
所述聚(氧化全氟亚烷基)基是具有重复单元—[OCF₂—和重复单元—[OCF₂CF₂—的双方, 将这些重复单元以嵌段键合、无规键合、或、嵌段键合和无规键合的方式键合而成的基团,

所述(b)全氟聚醚是下述式[2]所示的化合物,



上述式[2]中, A表示下述式[A1]至式[A5]所示的结构以及将它们的结构中的丙烯酰基取代成甲基丙烯酰基的结构中的一个, PFPE表示所述聚(氧化全氟亚烷基)基, 其中, 与L¹直接键合一侧为氧基末端, 与氧原子键合一侧为全氟亚烷基末端, L¹表示由1至3个氟原子取代的碳原子数2或3的亚烷基, 部分结构(A—NHC(=O)O)_mL²—表示下述式[B3]所示的结构,





2. 根据权利要求1所述的固化性组合物, 其中,
所述 (b) 全氟聚醚在其分子链的两末端分别经由氨基甲酸酯键而具有至少三个活性能
量射线聚合性基团。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其中, 所述成分(c)的微粒为有机微粒。

4. 根据权利要求3所述的固化性组合物, 其中, 所述成分 (c) 的有机微粒为聚甲基丙烯酸甲酯微粒。

5. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其中, 进一步包含 (e) 溶剂。

6. 一种固化膜,其由权利要求1至5中任一项所述的固化性组合物得到。

7.一种硬涂膜,其是在膜基材的至少一方的面具备硬涂层的硬涂膜,所述硬涂层由权利要求6所述的固化膜形成。

8. 根据权利要求7所述的硬涂膜, 其中, 所述硬涂层具有 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的层厚。

9. 根据权利要求8所述的硬涂膜, 其中, 所述硬涂层具有 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的层厚。

10.一种硬涂膜的制造方法,其是在膜基材的至少一方的面具备硬涂层的硬涂膜的制造方法,所述硬涂层包括:

将权利要求1至5中任一项所述的固化性组合物涂布于膜基材上,形成涂膜的工序;以及

向所述涂膜照射活性能量射线而进行固化的工序。

11. 一种显示器,其具备权利要求7至9中任一项所述的硬涂膜。

12. 一种偏振片, 其具备权利要求7至9中任一项所述的硬涂膜。

防眩性硬涂用固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为应用于触控面板显示器、液晶显示器等各种显示元件等的表面的硬涂层的形成材料而有用的固化性组合物,尤其涉及能够形成耐擦伤性和防眩性(防眩光功能)优异、初期的疏水性也优异的硬涂层的固化性组合物。

背景技术

[0002] 个人计算机、移动电话、便携式游戏设备、ATM等的搭载有触控面板显示器的制品非常多地被商品化。特别是,随着智能手机、平板PC的出现,具有多点触控(multi touch)功能的静电电容式触控面板一下就增多了其搭载数。

[0003] 为了防止由外部光向其画面的映入引起的视觉辨认性的降低,使用了在这些触控面板显示器表面贴合具备表面形成有凹凸的几 μm 左右的硬涂层的防眩性硬涂膜的方法。作为在表面形成凹凸的方法,通常使用使硬涂层中含有具有几 μm 左右的粒径的微粒的方法。

[0004] 但是,在静电电容式触控面板上通过用人的手指触碰来进行操作。因此,恐怕产生如下问题:每次进行操作都会在触控面板的表面附着指纹,显著损害了显示器的图像的视觉辨认性,或损害了显示器的外观。指纹中包含源自汗的水分和源自皮脂的油分,为了使它们均难以附着,强烈期望对显示器表面的硬涂层赋予疏水性和疏油性。

[0005] 但是,对于静电电容式触控面板,由于人每日用手指触碰,因此即使初期的防污性达到很高水平,大多也会因在使用中带入伤痕而使显示器的图像的视觉辨认性和防污性的功能降低。特别是,对于防眩性硬涂层,由于在其表面具有凹凸,因此容易发生钩挂,容易产生伤痕。因此,在使用过程中的防污性的耐久性成为问题。

[0006] 至今为止,公开了如下技术:在具有防眩性和耐擦伤性的硬涂层中,作为对硬涂层的表面赋予防污性和耐擦伤性的成分,使用了在分子内具有聚(氧化全氟亚烷基)结构和(甲基)丙烯酰基的表面改性剂,而且作为对硬涂层赋予防眩性的成分,使用了甲基丙烯酸甲酯—苯乙烯共聚物(MS)树脂微粒(专利文献1)。另一方面,公开了如下技术:将在包含聚(氧化全氟亚烷基)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作为表面改性剂,作为对硬涂层赋予防眩性的成分,使用了聚甲基丙烯酸甲酯粒子(专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2013—257359号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2016/163478号

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 在专利文献1中具体记载的方法中存在如下问题:在分子内具有聚(氧化全氟亚烷基)结构和(甲基)丙烯酰基的表面改性剂的氟含量低,得不到充分的防污性和耐擦伤性。此

外,存在如下问题:若想要得到耐擦伤性则要减少MS树脂粒子的添加量,则得不到充分的防眩性,在添加MS树脂粒子达到可得到充分的防眩性的程度的情况下,耐擦伤性显著降低。而且,硬涂层中的树脂粒子的分散性差,该树脂粒子成为凝集物而损害涂膜的外观也是问题。此外,在专利文献2中具体记载的方法中存在如下问题:虽然可得到耐擦伤性和充分的防眩性,但初期的水接触角不充分而疏水性低。即,追求一种防眩性和耐擦伤性优异、且体现高的初期的疏水性的硬涂层。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等为了达成上述目的而反复进行了深入研究,结果发现,通过采用将全氟聚醚用作氟系表面改性剂且添加有微粒的固化性组合物,能够形成具有优异的防眩性和高耐擦伤性、且体现高的初期的疏水性的硬涂层,从而完成了本发明,所述全氟聚醚包含聚(氧化全氟亚烷基)基,所述全氟聚醚在其分子链的两末端不经由聚(氧化亚烷基)基而经由氨基甲酸酯键具有活性能量射线聚合性基团。

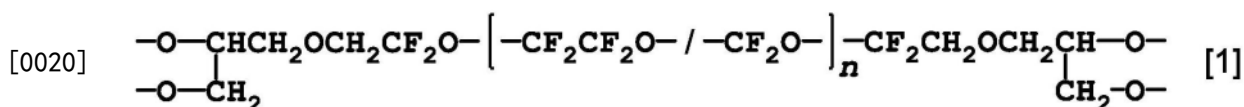
[0015] 即本发明中,作为第一观点,涉及一种固化性组合物,其包含:(a)活性能量射线固化性多官能单体100质量份;(b)包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,在其分子链的两末端经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团的全氟聚醚0.05质量份至10质量份(其中,在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧化亚烷基)基的全氟聚醚除外。);(c)具有0.2 μ m至15 μ m的平均粒径的微粒5质量份至40质量份;以及(d)利用活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份至20质量份。

[0016] 作为第二观点,涉及第一观点所述的固化性组合物,其中,所述(b)全氟聚醚在其分子链的两末端分别经由氨基甲酸酯键而具有至少两个活性能量射线聚合性基团。

[0017] 作为第三观点,涉及第二观点所述的固化性组合物,其中,所述(b)全氟聚醚在其分子链的两末端分别经由氨基甲酸酯键而具有至少三个活性能量射线聚合性基团。

[0018] 作为第四观点,涉及第一观点至第三观点中任一项所述的固化性组合物,其中,所述聚(氧化全氟亚烷基)基是具有重复单元—[OCF₂]_n—和重复单元—[OCF₂CF₂]_m—的双方,将这些重复单元以嵌段键合、无规键合、或、嵌段键合和无规键合的方式键合而成的基团。

[0019] 作为第五观点,涉及第四观点所述的固化性组合物,其中,所述(b)全氟聚醚具有下述式[1]所示的部分结构。



[0021] (上述式[1]中,n表示重复单元—[OCF₂CF₂]_m—的数量和重复单元—[OCF₂]_n—的数量的总数,是5至30的整数,所述重复单元—[OCF₂CF₂]_m—以及所述重复单元—[OCF₂]_n—,以嵌段键合、无规键合、或、嵌段键合和无规键合中的任一种方式键合。)

[0022] 作为第六观点,涉及第一观点至第五观点中任一项所述的固化性组合物,其中,所述成分(c)的微粒为有机微粒。

[0023] 作为第七观点,涉及第六观点所述的固化性组合物,其中,所述成分(c)的有机微粒为聚甲基丙烯酸甲酯微粒。

[0024] 作为第八观点,涉及第一观点至第七观点中任一项所述的固化性组合物,其中,进一步包含(e)溶剂。

[0025] 作为第九观点,涉及一种固化膜,其由第一观点至第八观点中任一项所述的固化性组合物得到。

[0026] 作为第十观点,涉及一种硬涂膜,其是在膜基材的至少一方的面具备硬涂层的硬涂膜,所述硬涂层由第九观点所述的固化膜形成。

[0027] 作为第十一观点,涉及第十观点所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层具有 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的层厚。

[0028] 作为第十二观点,涉及第十一观点所述的硬涂膜,其中,所述硬涂层具有 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的层厚。

[0029] 作为第十三观点,涉及一种硬涂膜的制造方法,其是在膜基材的至少一方的面具备硬涂层的硬涂膜的制造方法,所述硬涂层包括:将第一观点至第八观点中任一项所述的固化性组合物涂布于膜基材上,形成涂膜的工序;以及向所述涂膜照射活性能量射线而进行固化的工序。

[0030] 作为第十四观点,涉及一种显示器,其具备第十观点至第十二观点中任一项所述的硬涂膜。

[0031] 作为第十五观点,涉及一种偏振片,其具备第十观点至第十二观点中任一项所述的硬涂膜。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,能提供一种固化性组合物,其对于形成即使在厚度 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 左右的薄膜中也具有优异的耐擦伤性和高防眩性且外观优异、不仅如此还体现初期的高疏水性的固化膜和硬涂层是有用的。

[0034] 此外,根据本发明,能提供在表面具备由所述固化性组合物得到的固化膜或由此形成的硬涂层的硬涂膜,能提供防眩性、耐擦伤性以及外观优异、初期的疏水性优异的硬涂膜。

具体实施方式

[0035] <固化性组合物>

[0036] 详细而言,本发明的固化性组合物涉及一种固化性组合物,其包含:(a)活性能量射线固化性多官能单体100质量份;(b)包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,在其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0.05质量份至10质量份(其中,在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧化亚烷基)基的全氟聚醚除外。);(c)具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径的微粒5质量份至40质量份;以及(d)利用活性能量射线产生自由基的聚合引发剂1质量份至20质量份。

[0037] 以下,首先对上述(a)至(e)的各成分进行说明。

[0038] [(a)活性能量射线固化性多官能单体]

[0039] 活性能量射线固化性多官能单体是指,通过照射紫外线等活性能量射线来进行聚合反应而固化的单体。

[0040] 在本发明的固化性组合物中,作为优选的(a)活性能量射线固化性多官能单体,可列举选自自由多官能(甲基)丙烯酸酯化合物构成的组中的单体。

[0041] 需要说明的是,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

丙烯酸酯化合物的双方。例如(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0042] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可列举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双(2-羟基乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-1-丙烯酰氧基-3-甲基丙烯酰氧基丙烷、2-羟基-1,3-二(甲基)丙烯酰氧基丙烷、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、双[4-(甲基)丙烯酰基硫代苯基]硫醚、双[2-(甲基)丙烯酰基硫代乙基]硫醚、1,3-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0043] 其中,作为优选的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举出季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0044] 此外,作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举出多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物是在1分子内具有多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基、且具有一个以上氨基甲酸酯键(—NHC(=O)—)的化合物。

[0045] 作为上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可列举出:通过多官能异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应而得到的化合物、通过多官能异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯和多元醇的反应得到的化合物,但在本发明中能够使用的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物不仅限于这些示例。

[0046] 需要说明的是,作为上述多官能异氰酸酯,例如可列举出甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯。

[0047] 此外,作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯等。

[0048] 而且,作为上述多元醇,例如可列举出:乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇等二醇类;作为这些二醇类与琥珀酸、马来酸、己二酸等脂肪族二羧酸类或二羧酸酐类的反应生成物的聚酯多元醇;聚醚多元醇;聚碳酸酯二醇。

[0049] 在本发明中,作为上述(a)活性能量射线固化性多官能单体,可以从由上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)和上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物构成的组中单独使用一种,或组合两种以上使用。从所得到的固化物的耐擦

伤性的观点考虑,优选并用多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)和多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0050] 此外,作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,优选并用5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物和4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(该情况下,与是否含有氨基甲酸酯键无关,以下同样)。

[0051] 此外,在组合使用上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)和上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物的情况下,相对于多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)100质量份,优选使用多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物20质量份至100质量份,更优选使用30质量份至70质量份。

[0052] 而且,在上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中,在组合使用上述5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物和上述4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的情况下,相对于5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物100质量份,优选使用4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物10质量份至100质量份,更优选使用20质量份至60质量份。

[0053] 此外,优选的是:相对于多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)100质量份而使用多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物20质量份至100质量份,且相对于5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物100质量份而使用4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物10质量份至100质量份;相对于多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)100质量份而使用多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物20质量份至100质量份,且相对于5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物100质量份而使用4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物20质量份至60质量份;相对于多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)100质量份而使用多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物30质量份至70质量份,且相对于5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物100质量份而使用4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物10质量份至100质量份;相对于多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(不含氨基甲酸酯键的化合物)100质量份而使用多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物30质量份至70质量份,且相对于5官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物100质量份而使用4官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物20质量份至60质量份。

[0054] [(b)包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,所述全氟聚醚在其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(其中,在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间具有聚(氧化亚烷基)基的全氟聚醚除外。)]

[0055] 在本发明中,作为(b)成分,使用包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,所述全氟聚醚在其分子链的两末端不经由聚(氧化亚烷基)基而经由氨基甲酸酯键具有活性能量射线聚合性基团(以下,简称为“(b)在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚”)。(b)成分发挥作为应用本发明的固化性组合物的硬涂层中的表面改性剂的作用。

[0056] 此外,(b)成分与(a)成分的相容性优异,由此抑制硬涂层产生白浊,能形成呈透明的外观的硬涂层。

[0057] 需要说明的是,上述的聚(氧化亚烷基)基是指,氧化亚烷基的重复单元数为2以上且氧化亚烷基中的亚烷基为无取代的亚烷基的基团。

[0058] 上述聚(氧化全氟亚烷基)基中的亚烷基的碳原子数没有特别限定,但优选碳原子

数1至4。即,上述聚(氧化全氟亚烷基)基是指,具有碳原子数1至4的二价氟代烃基与氧原子交替连结而成的结构的基团,氧化全氟亚烷基是指,具有碳原子数1至4的二价氟代烃基与氧原子连结而成的结构的基团。具体而言,可列举出 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ (氧化全氟亚甲基)、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧化全氟亚乙基)、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧化全氟丙烷-1,3-二基)、 $-\text{[OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F]}-$ (氧化全氟丙烷-1,2-二基)等基团。

[0059] 上述氧化全氟亚烷基可以单独使用一种,或组合两种以上使用,该情况下,多种氧化全氟亚烷基的键合可以是嵌段键合和无规键合中的任一种。

[0060] 其中,从得到耐擦伤性为良好的固化膜的观点考虑,作为聚(氧化全氟亚烷基)基,优选使用具有 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ (氧化全氟亚甲基)和 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (氧化全氟亚乙基)的双方作为重复单元的基团。

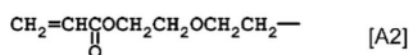
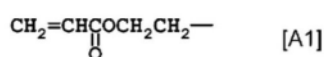
[0061] 其中,作为上述聚(氧化全氟亚烷基)基,优选的是,按照重复单元: $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 与 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 以摩尔比率计为[重复单元: $-\text{[OCF}_2\text{]}-$]:[重复单元: $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$]=2:1至1:2的比例包含上述重复单元的基团,更优选的是,按照大约为1:1的比例包含上述重复单元的基团。这些重复单元的键合可以是嵌段键合和无规键合中的任一种。

[0062] 上述氧化全氟亚烷基的重复单元数以其重复单元数的总数计优选为5至30的范围,更优选为7至21的范围。

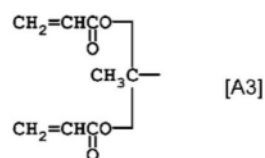
[0063] 此外,上述聚(氧化全氟亚烷基)基的基于凝胶渗透色谱法的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量(Mw)为1000至5000,优选为1500至3000。

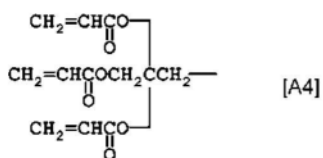
[0064] 作为上述活性能量射线聚合性基团,例如可列举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基。

[0065] (b) 在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚不限于在该分子链的两末端具有一个(甲基)丙烯酰基等活性能量射线聚合性基团,也可以在该分子链的两末端具有两个以上的活性能量射线聚合性基团,例如,作为包含活性能量射线聚合性基团的末端结构,可列举出以下所示的式[A1]至式[A5]的结构、以及将它们的结构中的丙烯酰基取代成甲基丙烯酰基的结构。

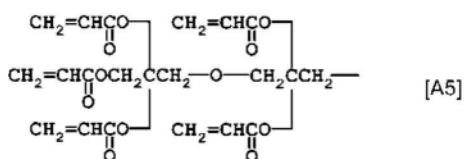


[0066]

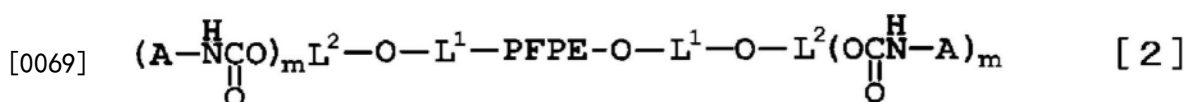




[0067]



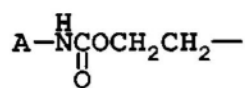
[0068] 作为这样的 (b) 在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚, 例如, 可列举出以下的式[2]所示的化合物。



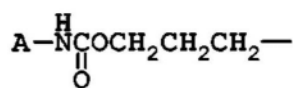
[0070] (式[2]中,A表示所述式[A1]至式[A5]所示的结构以及将它们的结构中的丙烯酰基取代成甲基丙烯酰基的结构中的一个,PFPE表示所述聚(氧化全氟亚烷基)基(其中,与 L^1 直接键合一侧为氧基末端,与氧原子键合一侧为全氟亚烷基末端。), L^1 表示由1至3个氟原子取代的碳原子数2或3的亚烷基, m 分别独立地表示1至5的整数, L^2 表示从 $m+1$ 元醇中除去OH的 $m+1$ 价的残基。)

[0071] 作为上述由1至3个氟原子取代的碳原子数2或3的亚烷基,例如,可列举出 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$,优选为 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 。

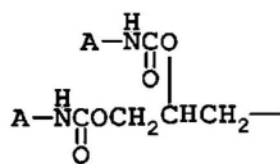
[0072] 作为上述式[2]所示的化合物中的部分结构 $(\text{A}-\text{NHC}(=\text{O})\text{O})_m \text{L}^2-$,例如,可列举出以下所示的式[B1]至式[B12]所示的结构。



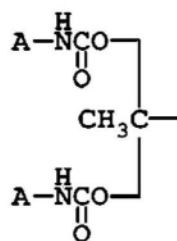
[B1]



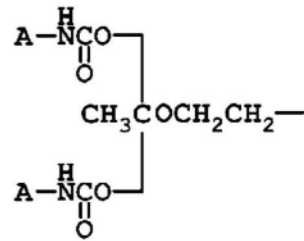
[B2]



[B3]

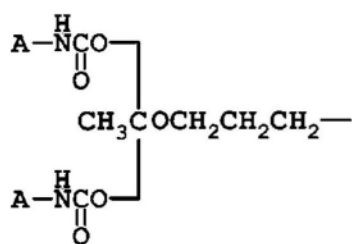


[B4]

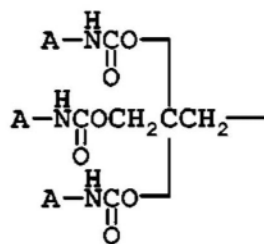


[B5]

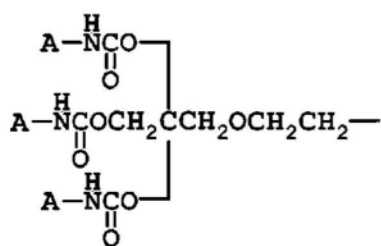
[0073]



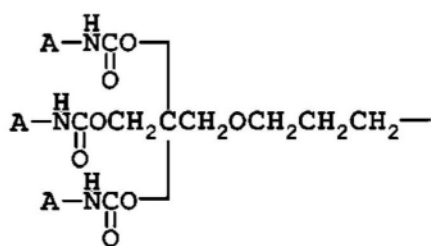
[B6]



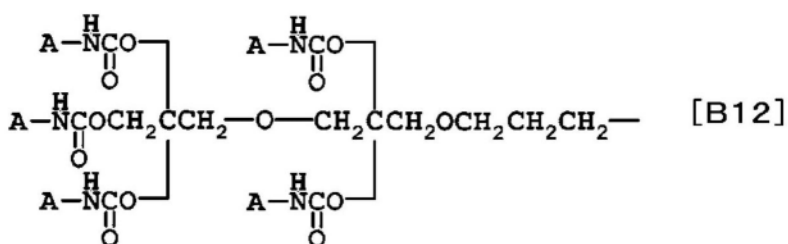
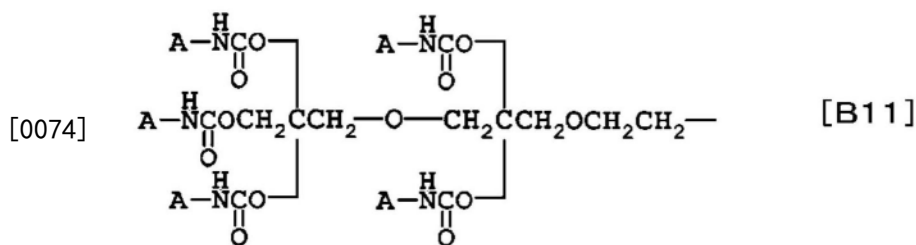
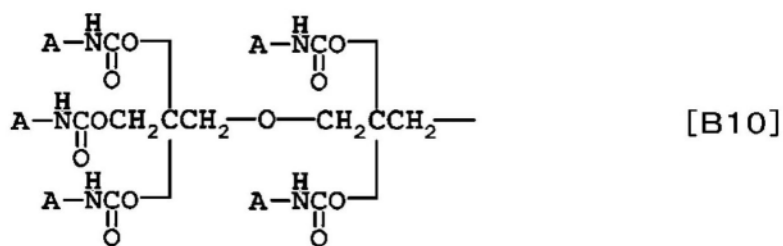
[B7]



[B8]



[B9]

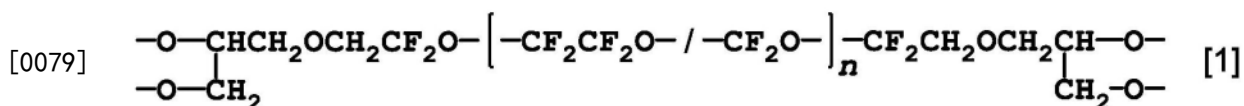


[0075] (式[B1]至式[B12]中,A表示所述式[A1]至式[A5]所示的结构和将它们的结构中的丙烯酰基取代为甲基丙烯酰基的结构中的一个。)

[0076] 在上述式[B1]至式[B12]所示的结构中,式[B1]和式[B2]相当于 $m=1$ 的情况,式[B3]至式[B6]相当于 $m=2$ 的情况,式[B7]至式[B9]相当于 $m=3$ 的情况,式[B10]至式[B12]相当于 $m=5$ 的情况。

[0077] 其中,优选为式[B3]所示的结构,特别优选为式[B3]和式[A3]的组合。

[0078] 作为 (b) 在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚中的特别优选的结构,可列举出具有下述式[1]所示的部分结构的化合物。



[0080] 式[1]所示的部分结构相当于从所述式[2]所示的化合物中去除A—NHC(=O)的部分。

[0081] 式[1]中的n表示重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 的数量和重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 的数量的总数,优选为5至30的范围的整数,更优选为7至21的范围的整数。此外,重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ 的数量与重复单元 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ 的数量的比率优选为2:1至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和无规键合中的任一种。

[0082] 在本发明中,以相对于上述的(a)活性能量射线固化性多官能单体100质量份为0.05质量份至10质量份的比例、例如以0.1质量份至10质量份的比例、优选以0.1质量份至5质量份的比例,使用(b)在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚。

[0083] 通过以0.05质量份以上的比例使用(b)在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚,能对硬涂层赋予充分的耐擦伤性。此外,通过以10质量份以下的比例使用(b)在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚,能与(a)活性能量射线固化性多官能单体充分地

相容,从而得到白浊更少的硬涂层。

[0084] 就上述 (b) 在分子链的两末端具有聚合性基团的全氟聚醚而言,例如,使在下述式 [3] 所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,即,与在所述式 [A1] 至式 [A5] 所示的结构和将它们的结构中的丙烯酰基取代为甲基丙烯酰基的结构中的键合键处键合有异氰酸根的化合物 (例如,2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、1,1-双((甲基)丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯) 发生反应而形成氨基甲酸酯键,由此能得到。

[0085] $(\text{HO})_m \text{L}^2\text{-O-L}^1\text{-PFPE-O-L}^1\text{-O-L}^2(\text{OH})_m$ [31]

[0086] (式 [3] 中,PFPE、 L^1 、 L^2 以及 m 表示与所述式 [2] 相同的意思。)

[0087] 需要说明的是,本发明的固化性组合物中,可以包含:(b) 包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,所述全氟聚醚在其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(其中,所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间没有聚(氧化亚烷基)基。),除此之外,也可以包含:包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,所述全氟聚醚在其分子链的一端(一端末端)经由氨基甲酸酯键而具有活性能量射线聚合性基团、且在其分子链的另一端(另一端末端)具有羟基(其中,在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述氨基甲酸酯键之间以及在所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述羟基之间没有聚(氧化亚烷基)基。);如上述式 [3] 所示那样的包含聚(氧化全氟亚烷基)基的全氟聚醚,所述全氟聚醚在其分子链的两末端具有羟基(其中,所述聚(氧化全氟亚烷基)基与所述羟基之间没有聚(氧化亚烷基)基。)[没有活性能量射线聚合性基团的化合物]。

[0088] [(c) 具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径的微粒]

[0089] 在本发明的固化性组合物中,具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径的微粒(以下,也简称为“(c) 微粒”)使由该固化性组合物形成的硬涂层的表面成为凹凸形状而赋予防眩性。

[0090] 在本发明中,作为上述 (c) 微粒,可使用有机微粒、无机微粒、有机无机复合微粒。在这些微粒中,从透明性的观点考虑,优选使用有机微粒。对于有机微粒,通过控制其折射率与作为硬涂层形成材料的固化性组合物的折射率之差,也能承担控制硬涂层的雾度值的作用。

[0091] 所述 (c) 微粒的形状没有特别限定,例如,可以为珠状的大致球形,也可以为粉末等不定形的粒子,但优选为大致球形的粒子,更优选纵横比为 1.5 以下的大致球形的粒子,最优选为正球状粒子。

[0092] 作为所述有机微粒,例如可列举出:聚甲基丙烯酸甲酯微粒(PMMA微粒)、有机硅微粒、聚苯乙烯微粒、聚碳酸酯微粒、丙烯酸苯乙烯微粒、苯并胍胺微粒、三聚氰胺微粒、聚烯烃微粒、聚酯微粒、聚酰胺微粒、聚酰亚胺微粒、聚氟乙烯微粒。这些有机微粒可以单独使用一种也可以并用两种以上。

[0093] 在这些有机微粒中,可优选使用聚甲基丙烯酸甲酯微粒。

[0094] 本发明中使用的所述 (c) 微粒的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的范围,例如优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的范围。在此,平均粒径(μm)是指,由基于 Mie 理论的激光衍射/散射法测定而得的 50% 体积直径(中值粒径)。若所述 (c) 微粒的平均粒径大于上述数值范围,则显示器的图像鲜明性降低,此外,若所述 (c) 微粒的平均粒径小于上述数值范围,则容易产生得不到充分的防眩性、炫光也变大这样的问题。需要说明的是,就所述 (c) 微粒而言,对于其粒度分布没有特别限定,但优选粒径一致的单分散的微粒。

[0095] 所述(c)微粒优选具有与所述(a)活性能量射线固化性多官能单体的固化物的折射率差为0至0.20的折射率的微粒,所述折射率差进一步优选为0至0.10。

[0096] 此外,所述(c)微粒优选以其平均粒径相对于后述的由本发明的固化性组合物所得到的固化膜的膜厚满足微粒的平均粒径b/膜厚 $a=0.1$ 至1.0的范围的方式来选择。

[0097] 所述有机微粒可以优选使用市售品,例如可以使用:TECHPOLYMER(注册商标)MBX系列、TECHPOLYMER SBX系列、TECHPOLYMER MSX系列、TECHPOLYMER SMX系列、TECHPOLYMER SSX系列、TECHPOLYMER BMX系列、TECHPOLYMER ABX系列、TECHPOLYMER ARX系列、TECHPOLYMER AFX系列、TECHPOLYMER MB系列、TECHPOLYMER MBP系列、TECHPOLYMER MB—C系列、TECHPOLYMER ACX系列、TECHPOLYMER ACP系列[以上为积水化成工业(株)制];TOSPEARL(注册商标)系列[Momentive Performance Materials Japan(积水化成工业(株))制];EPOSTER(注册商标)系列、EPOSTER MA系列、EPOSTER ST系列、EPOSTER MX系列[以上为(株)日本触媒制];OPTBEADS(注册商标)系列[日产化学工业(株)制];Flow beads系列[住友精化(株)制];Toraypearl(注册商标)PPS、Toraypearl PAI、Toraypearl PES、Toraypearl EP[以上均为东丽(株)制];3M(注册商标)Dyneon TF Micropowders系列[3M公司制];Chemisnow(注册商标)MX系列、Chemisnow MZ系列、Chemisnow MR系列、Chemisnow KMR系列、Chemisnow KSR系列、Chemisnow MP系列、Chemisnow SX系列、Chemisnow SGP系列[以上为综研化学(株)制];TAFTIC(注册商标)AR650系列、TAFTIC AR—750系列、TAFTIC FH—S系列、TAFTIC A—20、TAFTIC YK系列、TAFTIC ASF系列、TAFTIC HU系列、TAFTIC F系列、TAFTIC C系列、TAFTIC WS系列[以上为东洋纺(株)制];ART PEARL(注册商标)GR系列、ART PEARL SE系列、ART PEARL G系列、ART PEARL GS系列、ART PEARL J系列、ART PEARL MF系列、ART PEARL BE系列[以上均为根上工业(株)制];信越silicone(注册商标)KMP系列[信越化学工业(株)制]。

[0098] 在本发明中,以相对于上述的(a)活性能量射线固化性多官能单体100质量份为5质量份至40质量份、例如以5质量份至30质量份、优选以8质量份至25质量份的比例来使用(c)微粒。

[0099] [(d)利用活性能量射线产生自由基的聚合引发剂]

[0100] 在本发明的固化性组合物中,利用优选的活性能量射线产生自由基的聚合引发剂(以下,也简称为“(d)聚合引发剂”)是例如利用电子射线、紫外线、X射线等活性能量射线、特别是利用紫外线照射产生自由基的聚合引发剂。

[0101] 作为上述(d)聚合引发剂,例如可列举出:苯偶姻类、烷基苯酮类、噻吨酮类、偶氮类、叠氮类、重氮类、邻醌二叠氮类、酰基氧化膦类、肟酯类、有机过氧化物、二苯甲酮类、双香豆素类、双咪唑类、二茂钛类、硫醇类、卤代烃类、三氯甲基三嗪类、以及碘鎓盐、铈盐等鎓盐类。它们可以单独使用一种或混合两种以上使用。

[0102] 其中,在本发明中,从透明性、表面固化性、薄膜固化性的观点考虑,作为(d)聚合引发剂,优选使用烷基苯酮类。通过使用烷基苯酮类,能得到耐擦伤性进一步提高的固化膜。

[0103] 作为上述烷基苯酮类,例如可列举出:1—羟基环己基苯基酮、2—羟基—2—甲基—1—苯基丙烷—1—酮、2—羟基—1—(4—(2—羟基乙氧基)苯基)—2—甲基丙烷—1—酮、2—羟基—1—(4—(4—(2—羟基—2—甲基丙酰基)苄基)苯基)—2—甲基丙烷—1—酮

等 α -羟基烷基苯酮类;2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮等 α -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。

[0104] 在本发明中,以相对于上述的(a)活性能量射线固化性多官能单体100质量份为1质量份至20质量份,优选为2质量份至10质量份的比例使用(d)聚合引发剂。

[0105] [(e)溶剂]

[0106] 本发明的固化性组合物可以进一步包含(e)溶剂,即可以制成清漆(膜形成材料)的形态。

[0107] 作为上述溶剂,只要使所述(a)成分至(d)成分溶解/分散,此外,考虑后述的固化膜(硬涂层)形成的涂敷时的作业性、固化前后的干燥性等适当选择即可。例如可列举出:苯、甲苯、二甲苯、乙苯、四氢萘等芳香族烃类;正己烷、正庚烷、矿物油精、环己烷等脂肪族或脂环式烃类;氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、邻二氯苯等卤代物类;乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁酯、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(PGMEA)等酯类或酯醚类;二乙基醚、四氢呋喃(THF)、1,4-二噁烷、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丙基醚、丙二醇单异丙基醚、丙二醇单正丁基醚等醚类;丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、二正丁基酮、环己酮等酮类;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、2-乙基己醇、苄醇、乙二醇等醇类;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等酰胺类;二甲基亚砜(DMSO)等亚砜类;以及混合这些溶剂中的两种以上的溶剂。

[0108] 此外,出于控制在涂敷后的干燥时的所述微粒的分散性的目的,也可以使用高沸点的溶剂。

[0109] 作为这样的溶剂,例如可列举出:乙酸环己酯、丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚醋酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丁基醚、3-甲氧基丁醇、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇-甲基-丙基-醚。

[0110] (e)溶剂的使用量没有特别限定,但例如以本发明的固化性组合物中的固体成分浓度为1质量%至70质量%、优选为5质量%至50质量%的浓度使用。在此,固体成分浓度(也称为不挥发成分浓度)表示固体成分(从全部成分中除去溶剂成分的部分)相对于本发明的固化性组合物的所述(a)成分至(d)成分(以及根据需要的其他添加剂)的总质量(合计质量)的含量。

[0111] [其他添加物]

[0112] 此外,本发明的固化性组合物中,只要不损害本发明效果,可以根据需要适当配合通常添加的添加剂,例如,聚合促进剂、阻聚剂、光敏剂、流平剂、表面活性剂、密合性赋予剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、储存稳定剂、抗静电剂、无机填充剂、颜料、染料。

[0113] 此外,出于控制固化膜的雾度值的目的,也可以配合氧化钛等无机微粒。

[0114] 而且,出于提高固化膜的硬度、耐擦伤性的目的,例如,也可以配合二氧化硅(silica)、具有活性能量射线固化性基团等反应性基团的二氧化硅(silica)等无机微粒。需要说明的是,作为上述其他添加物的无机微粒,可以使用平均粒径小于 $0.2\mu\text{m}$ 的纳米粒子。

[0115] <固化膜>

[0116] 将本发明的固化性组合物涂布(coating)在基材上来形成涂膜,向该涂膜照射活性能量射线而使其聚合(固化),由此能形成固化膜。该固化膜也是本发明的对象。此外,可以使后述的硬涂膜中的硬涂层成为由该固化膜形成的层。

[0117] 作为该情况的所述基材,例如可列举出: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、聚氨酯、热塑性聚氨酯(TPU)、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂、三聚氰胺树脂、三乙酰基纤维素(TAC)、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈—苯乙烯共聚物(AS)、降冰片烯系树脂等)、金属、木材、纸、玻璃、板岩。这些基材的形状可以为板状、膜状或三维成型体。

[0118] 作为对所述基材上的涂布方法,例如可以适当选择铸涂法、旋转涂布法、刮板涂布法、浸渍涂布法、辊涂法、喷涂法、棒涂法、模涂法、喷墨法、印刷法(凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法、丝网印刷法等),在这些方法中,从可以利用于辊对辊(roll-to-roll)法、还从薄膜涂布性的观点考虑,理想的是使用凸版印刷法,特别理想的是使用凹版涂布法。需要说明的是,优选在事前使用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 左右的过滤器等来过滤固化性组合物后供于涂布。需要说明的是,在涂布时,也可以根据需要进行进一步向该固化性组合物添加溶剂。作为该情况的溶剂,可以使用上述的[(e)溶剂]中列举的各种溶剂。

[0119] 在基材上涂布固化性组合物而形成涂膜后,根据需要利用热板、烘箱等加热单元对涂膜进行预干燥来去除溶剂(溶剂去除工序)。作为此时的加热干燥的条件,例如,优选为在 40°C 至 120°C 下进行30秒至10分钟左右。

[0120] 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,例如可列举出紫外线、电子射线、X射线,特别优选紫外线。作为用于紫外线照射的光源,例如可使用太阳光线、化学灯、低压水银灯、高压水银灯、金属卤化物灯、氙灯、UV-LED。

[0121] 然后,通过进行烘烤,具体而言,通过使用热板、烘箱等加热单元来加热,可以使聚合完成。

[0122] 需要说明的是,在干燥、固化后,所形成的固化膜的厚度通常为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,例如为 $0.05\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。

[0123] <硬涂膜>

[0124] 可以使用本发明的固化性组合物来制造在膜基材的至少一方的面(表面)具备硬涂层的硬涂膜。该硬涂膜也是本发明的对象,例如为了保护触控面板、液晶显示器等各种显示元件的表面,可优选使用该硬涂膜。

[0125] 本发明的硬涂膜中的硬涂层可以通过包括如下工序的方法来形成:将上述的本发明的固化性组合物涂布于膜基材上,形成涂膜的工序;以及,向该涂膜照射紫外线等活性能量射线来使该涂膜固化的工序。包括这些工序的、在膜基材的至少一方的面具备硬涂层的硬涂膜的制造方法也是本发明的对象。

[0126] 作为所述膜基材,可以使用上述的<固化膜>中列举出的基材中的、能够用于光

学用途的各种透明的树脂制膜。作为优选的树脂膜,例如可列举出: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、聚氨酯、热塑性聚氨酯(TPU)、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、三乙酰基纤维素(TAC)等的膜。

[0127] 此外,对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的方法(固化工序)可以使用上述的<固化膜>所列举出的方法。此外,在本发明的固化性组合物中包含溶剂的(清漆形态的)情况下,在涂膜形成工序后,根据需要也可以包括对该涂膜进行干燥来去除溶剂的工序。该情况下,可以使用上述的<固化膜>所列举出的涂膜的干燥方法(溶剂去除工序)。

[0128] 如此得到的硬涂层的层厚(膜厚)优选设定为与所述(c)微粒的平均粒径相比成为1倍至10倍的厚度。例如,所述硬涂层的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。

[0129] 上述的本发明的硬涂膜可以用作显示器、偏振片的硬涂膜,具备上述硬涂膜的显示器和偏振片也是本发明的对象。

[0130] [实施例]

[0131] 以下,列举实施例对本发明更具体地进行说明,但本发明不限于下述的实施例。

[0132] 需要说明的是,在实施例中,用于试样的制备和物性的分析的装置和条件如下所述。

[0133] (1) 利用棒涂布机的涂布

[0134] 装置:TQC Sheen社制Automatic Filmapplicator AB3125。

[0135] 棒1:OSG SYSTEM PRODUCTS(株)制A—Bar OSP—42,最大湿膜厚 $42\mu\text{m}$ (相当于WIRE BAR#16)。

[0136] 棒2:OSG SYSTEM PRODUCTS(株)制A—Bar OSP—22,最大湿膜厚 $22\mu\text{m}$ (相当于WIRE BAR#9)。

[0137] 棒3:OSG SYSTEM PRODUCTS(株)制A—Bar OSP—52,最大湿膜厚 $52\mu\text{m}$ (相当于WIRE BAR#20)。

[0138] 涂布速度: $4\text{m}/\text{分钟}$ 。

[0139] (2) 烘箱

[0140] 装置:三基计装(株)制2层式洁净烘箱(上下式)P0—250—45—D。

[0141] (3) UV固化

[0142] 装置:Heraeus(株)制CV—110QC—G。

[0143] 灯:Heraeus(株)制高压水银灯H—bulb。

[0144] (4) 膜厚(层厚)

[0145] 装置:(株)Nikon制数字式测长机Digimicro MH—15M+COUNTER TC—101。

[0146] (5) 光泽度测定

[0147] 装置:Konica Minolta(株)制光泽计GM—268Plus。

[0148] 测定角度: 60° 。

[0149] (6) 耐擦伤性试验

[0150] 装置:新东科学(株)制往复式磨损试验机TRIBOGear TYPE:30H。

[0151] 扫描速度: $4500\text{mm}/\text{分钟}$ 。

- [0152] 扫描距离:50mm。
- [0153] (7)全光线透射率、雾度
- [0154] 装置:日本电色工业(株)制雾度计NDH5000。
- [0155] (8)接触角测定
- [0156] 装置:协和界面科学(株)制DropMaster DM—501。
- [0157] 测定温度:20℃。
- [0158] 此外,简写符号表示以下含义。
- [0159] PFPE1:在分子链的两末端分别不经由聚(氧化亚烷基)基而具有两个羟基的全氟聚醚[Solvay Specialty Polymers公司制Fomblin(注册商标)T4]。
- [0160] PFPE2:在分子链的两末端经由聚(氧化亚烷基)基(重复单元数8或9)具有羟基的全氟聚醚[Solvay Specialty Polymers公司制Fluorolink 5147X]。
- [0161] BEI:1,1—双(丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯[昭和电工(株)制Karenz(注册商标)BEI]。
- [0162] DOTDD:二新癸酸二辛基锡[日东化成(株)制NEOSTAN(注册商标)U—830]。
- [0163] DBTDL:二月桂酸二丁基锡[东京化成工业(株)制]。
- [0164] DPHA:季戊四醇五丙烯酸酯/季戊四醇六丙烯酸酯混合物[日本化药(株)制KAYALAD(注册商标)DN—0075]。
- [0165] PETA:季戊四醇三丙烯酸酯/季戊四醇四丙烯酸酯混合物[新中村化学工业(株)制NK ESTER A—TMM—3LM—N]。
- [0166] UA:6官能脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物[Daicel Allnex(株)制EBECRYL(注册商标)5129]。
- [0167] FP1:交联聚甲基丙烯酸甲酯正球状粒子[积水化成品工业(株)制TECHPOLYMER(注册商标)SSX—105,平均粒径5 μ m]。
- [0168] FP2:交联聚甲基丙烯酸甲酯正球状粒子[积水化成品工业(株)制TECHPOLYMER(注册商标)SSX—108,平均粒径8 μ m]。
- [0169] FP3:交联聚甲基丙烯酸甲酯正球状粒子[积水化成品工业(株)制TECHPOLYMER(注册商标)SSX—110,平均粒径10 μ m]。
- [0170] FP4:交联聚甲基丙烯酸甲酯正球状粒子[积水化成品工业(株)制TECHPOLYMER(注册商标)SSX—103,平均粒径3 μ m]。
- [0171] 02959:2—羟基—1—(4—(2—羟基乙氧基)苯基)—2—甲基丙烷—1—酮[IGM Resins公司制OMNIRAD(注册商标)2959]。
- [0172] EPA:对二甲基氨基苯甲酸乙酯[日本化药(株)制KAYACURE(注册商标)EPA]。
- [0173] PET:双面易粘接处理聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜[东丽(株)制Lumirror(注册商标)U403,厚度100 μ m]。
- [0174] TAC:双面易粘接处理纤维素三乙酸酯(TAC)膜[富士胶片(株)制FUJITAC(注册商标)TD80ULP,厚度80 μ m]。
- [0175] MEK:甲乙酮。
- [0176] MIBK:甲基异丁基酮。
- [0177] PGME:丙二醇单甲基醚。

[0178] [制造例1]在分子链的两末端分别经由(不经由聚(氧化亚烷基)基)氨基甲酸酯键而具有四个丙烯酰基的全氟聚醚(SM1)的制造

[0179] 在螺旋管中投入1.19g (0.5mmol)的PFPE1、0.52g (2.0mmol)的BEI、0.017g (PFPE1和BEI的合计质量的0.01倍的量)的DOTDD以及1.67g的MEK。将该混合物使用搅拌器芯片(Starer Chip)在室温(大约23℃)下搅拌24小时,得到作为目标化合物的SM1的50质量% MEK溶液。

[0180] 所得到的SM1的基于GPC的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量: M_w 为3000,分散度: M_w (重均分子量)/ M_n (数均分子量)为1.2。

[0181] [制造例2]在分子链的两末端经由聚(氧化亚烷基)基具有丙烯酰基的全氟聚醚(SM2)的制造

[0182] 在螺旋管中投入1.05g (0.5mmol)的PFPE2、0.26g (1.0mmol)的BEI、0.01g (0.02mmol)的DBTDL以及1.30g的MEK。将该混合物使用搅拌器芯片在室温(大约23℃)下搅拌24小时。用3.93g的MEK稀释该反应混合物,得到作为目标化合物的SM2的20质量% MEK溶液。

[0183] [实施例1至实施例9、比较例1至比较例4]

[0184] 按照表1的记载混合以下的各成分,制备出固体成分浓度40质量%的固化性组合物。需要说明的是,在此,固体成分是指除了溶剂以外的成分。此外,表1中,[份]表示[质量份],[%]表示[质量%]。

[0185] (1)多官能单体:50质量份的DPHA、30质量份的UA以及20质量份的PETA。

[0186] (2)表面改性剂:表1所记载的量的表1所记载的表面改性剂(固体成分或有效成分换算)。

[0187] (3)有机微粒:表1所记载的量的表1所记载的有机微粒。

[0188] (4)聚合引发剂:5质量份的02959。

[0189] (5)聚合促进剂:表1所记载的量的EPA。

[0190] (6)溶剂:表1所记载的量的表1所记载的溶剂。

[0191] 使用表2所记载的棒通过棒涂布机将该固化性组合物涂布在A4大小的表2所记载的膜上,得到涂膜。使涂膜在表2所记载的条件下在烘箱中干燥,去除溶剂。在氮气气氛下对所得到的膜照射表2所记载的曝光量的UV光来进行曝光,由此制作出具有表2所示的厚度的硬涂层(固化膜)的硬涂膜。

[0192] 对所得到的硬涂膜的防眩性、耐擦伤性、水接触角、雾度以及全光线透射率进行了评价。防眩性、耐擦伤性以及水接触角的评价方式在以下示出。此外,将结果一并示于表3。

[0193] [防眩性]

[0194] 将所得到的硬涂膜放置在光泽度 $G_s(60^\circ)$ 为11.8的黑色台上,测定该硬涂膜的硬涂层表面的光泽度 $G_s(60^\circ)$,按照以下的基准A、B以及C进行了评价。需要说明的是,在假设实际用作硬涂层的情况下,要求至少为B,理想的是A。

[0195] A: $G_s(60^\circ) \leq 120$ 。

[0196] B: $120 < G_s(60^\circ) \leq 125$ 。

[0197] C: $G_s(60^\circ) > 125$ 。

[0198] [耐擦伤性]

[0199] 对硬涂膜的硬涂层表面利用安装于所述往复式磨损试验机的钢丝绒[Liberon公司制Liberon#0000]施加500g/cm²的载荷而往复擦拭2000次。在三色光源下以目视确认伤痕的程度,按照以下的基准A、B以及C进行了评价。需要说明的是,在假设实际用作硬涂层的情况下,要求至少为B,理想的是A。

[0200] A:无伤痕。

[0201] B:产生几个细小伤痕。

[0202] C:整面产生伤痕。

[0203] [接触角]

[0204] 使1 μ L的水附着于硬涂膜的硬涂层表面,对其5秒后的接触角 θ 以5点进行测定,将其平均值设为水接触角值,按照以下的基准A和C进行了评价。需要说明的是,在假设实际用作硬涂层的情况下,要求水接触角(初期的疏水性)为A(108°以上)。

[0205] A:水接触角值 $\geq 108^\circ$ 。

[0206] C:水接触角值 $< 108^\circ$ 。

[0207] [表1]

	多官能单体 [份]			表面改性剂		有机微粒		O2959	EPA	溶剂 P: PGME M: MIBK		固体成分浓度
	DPHA	UA	PETA	[份]		[份]		[份]	[份]	[份]		[%]
实施例 1	50	30	20	SM1	0.2	FP1	10	5	-	P	173	40
实施例 2	50	30	20	SM1	0.2	FP1	20	5	-	P	188	40
实施例 3	50	30	20	SM1	0.2	FP1	30	5	-	P	203	40
实施例 4	50	30	20	SM1	0.2	FP1	20	5	-	M P	158 30	40
实施例 5	50	30	20	SM1	0.2	FP2	20	5	-	M P	158 30	40
实施例 6	50	30	20	SM1	0.2	FP3	20	5	-	M P	158 30	40
实施例 7	50	30	20	SM1	0.2	FP4	20	5	-	P	188	40
实施例 8	50	30	20	SM1	0.2	FP1	10	5	-	P	173	40
实施例 9	50	30	20	SM1	0.2	FP1	15	5	-	P	181	40
比较例 1	50	30	20	SM2	1	FP1	20	5	0.1	P	188	40
比较例 2	50	30	20	SM1	0.2	无	-	5	-	P	158	40
比较例 3	50	30	20	SM1	0.2	无	-	5	0.1	P	158	40
比较例 4	50	30	20	SM1	0.2	FP1	50	5	-	P	233	40

[0209] [表2]

[0210]

	膜	使用棒	干燥条件		曝光量 [mJ/cm ²]	硬涂层层厚 [μm]
			温度 [°C]	时间[分钟]		
实施例 1	PET	棒1	120	1	500	11
实施例 2	PET	棒1	120	1	500	11
实施例 3	PET	棒1	120	1	500	10
实施例 4	TAC	棒1	100	1	500	10
实施例 5	TAC	棒1	100	1	500	10
实施例 6	TAC	棒1	100	1	500	10
实施例 7	TAC	棒1	120	1	500	10
实施例 8	TAC	棒3	120	1	500	14
实施例 9	TAC	棒1	120	1	500	11
比较例 1	PET	棒1	120	1	500	10
比较例 2	PET	棒2	120	3	300	5
比较例 3	PET	棒2	120	3	300	5
比较例 4	PET	棒1	120	1	500	12

[0211] [表3]

[0212]

	防眩性	耐擦伤性	水接触角	雾度 [%]	全光线 透射率 [%]
实施例 1	A	A	A	16	91
实施例 2	A	A	A	23	91
实施例 3	A	B	A	30	91
实施例 4	A	A	A	26	91
实施例 5	A	A	A	36	92
实施例 6	A	A	A	36	92
实施例 7	A	A	A	24	92
实施例 8	A	A	A	19	92
实施例 9	A	A	A	22	92
比较例 1	A	A	C	22	91
比较例 2	C	A	A	1	91
比较例 3	C	A	A	1	91
比较例 4	A	C	A	40	92

[0213] 如表1至表3所示,在具备使用实施例1至实施例9的固化性组合物制作出的硬涂层的各硬涂膜中,在该层的层厚10μm至14μm下能得到具备耐擦伤性和防眩性优异的硬涂层的硬涂膜,在上述固化性组合物中,将在分子链的两末端分别(不经由聚(氧化亚烷基)基)经由氨基甲酸酯键而具有四个丙烯酰基的全氟聚醚SM1用作硬涂层中的表面改性剂,且配合有有机微粒。此外,关于初期的疏水性,也成为108°以上的结果,与后述的比较例相比,全部满足考虑了实际使用的情况的基准。

[0214] 另一方面,具备将在分子链的两末端经由聚(氧化亚烷基)基而具有丙烯酰基的全

氟聚醚SM2用作表面改性剂来制作出的硬涂层的比较例1的硬涂膜无法得到期望的初期的疏水性。

[0215] 此外,不含有机微粒的比较例2和比较例3无法得到期望的防眩性。而且,包含50质量份的有机微粒的比较例4的结果是,虽然得到了高防眩性,但耐擦伤性差。