

(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
2017年6月22日(22.06.2017)



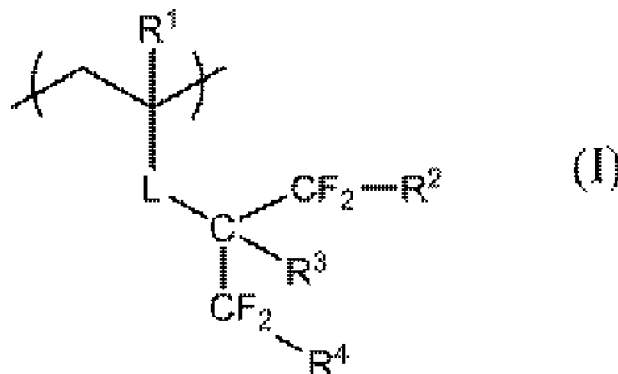
(10) 国際公開番号
WO 2017/104549 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 15/08 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *G02B 1/14* (2015.01)
C08J 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086622
- (22) 国際出願日: 2016年12月8日(08.12.2016)
- (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 2015-247995 2015年12月18日(18.12.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 顕夫(TAMURA Akio); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 大谷 健人(OTANI Taketo); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 深川 玲子(FUKAGAWA Reiko); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 航栄特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FILM FORMATION, HARD COATING FILM, POLARIZING PLATE, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROPHILIZED HARD COATING FILM

(54) 発明の名称: 膜形成用組成物、ハードコートフィルム、偏光板、及び親水化ハードコートフィルムの製造方法



(57) Abstract: The present invention provides: a composition for film formation, which contains a polymer having a repeating unit represented by general formula (I) and a curable compound; an optical film having a film that is formed from this composition; a hard coating film; a polarizing plate; and a method for producing a hydrophilized hard coating film. In general formula (I), R^1 represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-20 carbon atoms; L represents an ester bond, an ether bond, a phenylene group or an amide bond; each of R^2 and R^4 independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group having 1-20 carbon atoms or a halogenated alkyl group having 1-20 carbon atoms; and R^3 represents a hydrogen atom or a substituent.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/104549 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明によれば、一般式（I）で表される繰り返し単位を有する重合体と、硬化性化合物とを含有する膜形成用組成物、上記組成物から形成された膜を有する光学フィルム、ハードコートフィルム、及び偏光板、並びに、親水化ハードコートフィルムの製造方法。一般式（I）中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数 1～20 のアルキル基を表し、 L はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、 R^2 及び R^4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基、又は炭素原子数 1～20 のハロゲン化アルキル基を表し、 R^3 は水素原子又は置換基を表す。

明 細 書

発明の名称：

膜形成用組成物、ハードコートフィルム、偏光板、及び親水化ハードコートフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜形成用組成物、光学フィルム、ハードコートフィルム、偏光板、及び親水化ハードコートフィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 陰極線管（ＣＲＴ）を利用した表示装置、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）、蛍光表示ディスプレイ（ＶＦＤ）、フィールドエミッションディスプレイ（ＦＥＤ）、及び液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）のような画像表示装置では、表示面の傷付きを防止するために、支持体上にハードコート層を有するハードコートフィルムを表示面に配置することが好適である。

[0003] ハードコート層には、塗膜の面状均一性を高めるためにレベリング剤が添加されるのが一般的である。

また、セルロースアシレートフィルムを支持体とし、その上にハードコート層を有するハードコートフィルムは、偏光板保護フィルムとして用いられる場合には、水酸化ナトリウム水溶液などで鹼化処理されてから、偏光子と貼り合わされるのが一般的である（たとえば特許文献１参照）。

[0004] 特許文献２には、特定の構造を有するフッ素系重合体が記載されており、これにより外部環境によって被膜表面を疎水性から親水性の表面に可逆的に変化させることができる含フッ素密着性向上剤が記載されている。

また、特許文献３には、透明性、低吸湿性に優れ、かつ耐熱性、機械強度が良好な含フッ素ポリマーが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2004-331812号公報

特許文献2：日本国特開2005-248116号公報

特許文献3：日本国特開2007-16083号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、タッチパネル用途など画像表示装置の多様化に伴い、ハードコート層上に種々の機能を有する他の層（たとえば、帯電防止層、高屈折率層、低屈折率層、位相差層など）を積層することが求められており、他の層と積層しやすい、すなわち他の層との積層性に優れるハードコート層が求められている。

ハードコート層表面に、他の層を形成するための樹脂組成物を塗布することで他の層を積層する場合、ハードコート層表面の親水性が低いと、他の層を形成するための樹脂組成物が濡れ広がらずにはじいてしまったり、他の層に厚みムラが発生したりするという問題がある。

通常、面状均一性の観点からハードコート層に添加されるレベリング剤は、含フッ素ポリマーなどの疎水性を有する界面活性剤であるため、ハードコート層表面は親水性が低くなっている。

したがって、ハードコート層の面状均一性と他の層との積層性のトレードオフが問題となる。

[0007] 本発明者らの検討により、特許文献2に記載の含フッ素重合体を用いた膜では、他の層との積層性が十分ではないことが分かった。

また、特許文献3には、透明性、低吸湿性に優れ、かつ耐熱性、機械強度が良好なポリマーを得ることができることが記載されているが、他の層との積層性に関してはなんら記載されていない。

[0008] 上記問題に鑑み、本発明の目的、すなわち本発明が解決しようとする課題は、面状均一性に優れ、かつ簡便な処理により他の層との積層性も向上できる膜を形成することができる膜形成用組成物、上記組成物から形成された膜を有するハードコートフィルム、及び偏光板、並びに、面状均一性に優れ、

かつ他の層との積層性に優れる親水化ハードコートフィルムの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の膜形成用組成物は、一般式（１）で表される繰り返し単位を有する含フッ素重合体を含むことで、膜の面状均一性に優れるとともに、アルカリ水溶液で処理（アルカリ処理）することにより膜の表面を親水化できるものである。親水化のメカニズムとしては、一般式（１）で表される重合体が、側鎖に分岐構造を有する含フッ素基を有するため、電子求引性が特異的に強く、アルカリ処理によって加水分解され易く、含フッ素基が脱離したためであると考えられる。また、加水分解後、カルボキシル基などの親水性基に変換される場合があるためと考えられる。

したがって、本発明の膜形成用組成物から形成された膜（下層）の上に他の膜（上層）を積層する場合に、上層膜形成用組成物を塗布してもはじかれずに、下層との密着性に優れた、均一な上層を形成することができると考えられる。

また、タッチパネル用途で表面パネルとディスプレイモジュールを、光学樹脂（OCR）を間に充填して貼り合わせる場合においても、ディスプレイモジュール表面のハードコート層に本発明の膜形成用組成物を用いることで、OCRの濡れ性、接着性を向上できることが分かった。

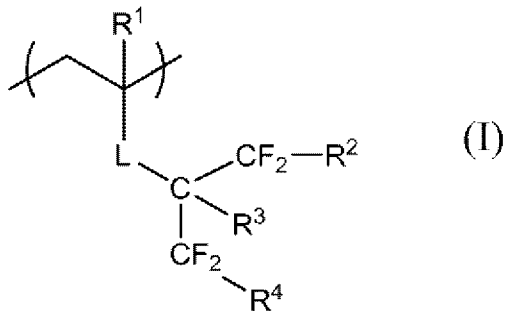
[0010] すなわち、本発明者らは下記手段により上記課題を解決できることを見出した。

[0011] < 1 >

下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体と、硬化性化合物とを含む膜形成用組成物。

[0012]

[化1]

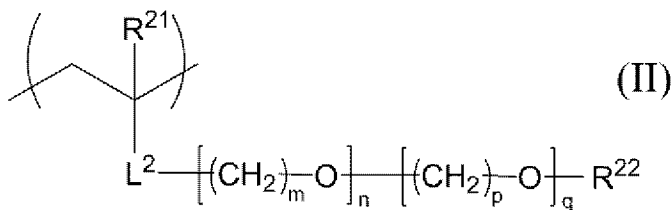


[0013] 一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、 L はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、 R^2 及び R^4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基を表し、 R^3 は水素原子又は置換基を表す。

< 2 >

上記重合体が、更に下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を有する、< 1 > に記載の膜形成用組成物。

[0014] [化2]



[0015] 一般式 (II) 中、 R^{21} は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、 R^{22} は水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ～ 12 のアリール基を表し、 L^2 はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、 m 及び p は各々独立に 1 ～ 4 の整数を表し、 n は 1 ～ 30 の数を表し、 q は 0 ～ 30 の数を表す。

< 3 >

上記重合体中のフッ素原子の含有率が、上記重合体の全質量に対して、5 質量%以上 80 質量%以下である、< 1 > 又は < 2 > に記載の膜形成用組成物。

<4>

上記重合体中の上記一般式（I）で表される繰り返し単位の含有率が、上記重合体の全質量に対して、3～100質量%である、<1>～<3>のいずれか一項に記載の膜形成用組成物。

<5>

<1>～<4>のいずれか一項に記載の膜形成用組成物から形成された膜を有するハードコートフィルム。

<6>

<5>に記載のハードコートフィルムを有する偏光板。

<7>

支持体上に<1>～<4>のいずれか一項に記載の膜形成用組成物を塗工してハードコートフィルムを形成する工程と、

上記ハードコートフィルムをアルカリ処理する工程と、

を有する親水化ハードコートフィルムの製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明により、面状均一性に優れ、かつ簡便な処理により他の層との積層性も向上できる膜を形成することができる膜形成用組成物、上記組成物から形成された膜を有するハードコートフィルム、及び偏光板、並びに、面状均一性に優れ、かつ他の層との積層性に優れる親水化ハードコートフィルムの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方」の意味で使用される。（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイル基なども同様である。

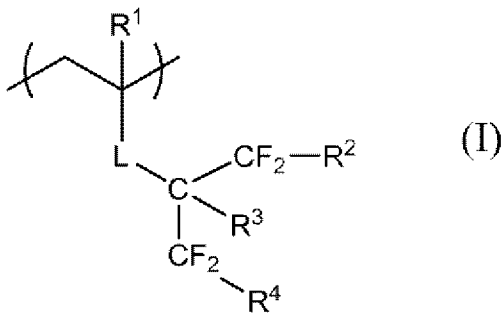
[0018] <膜形成用組成物>

本発明の膜形成用組成物は、一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位を有する重合体と、硬化性化合物とを含む。

[0019] [一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位を有する重合体]

一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位を有する重合体（以下、「含フッ素重合体」ともいう）について説明する。

[0020] [化3]



[0021] 一般式（Ⅰ）中、R¹は水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、Lはエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、R²及びR⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基又は炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基を表し、R³は水素原子又は置換基を表す。

[0022] 一般式（Ⅰ）のR¹は水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子又はメチル基を表すことがより好ましく、水素原子を表すことが特に好ましい。

[0023] 一般式（Ⅰ）のR²及びR⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基又は炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基を表す。ここで、「ハロゲン化アルキル基」には、アルキル基の一部の水素原子がハロゲン原子に置換されたハロゲン化アルキル基、及びアルキル基のすべての水素原子がハロゲン原子に置換されたパーハロアルキル基が含まれる。

一般式（Ⅰ）のR²及びR⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基を表すことが好ましく、水素原子

、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のパーハロアルキル基を表すことがより好ましく、水素原子、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表すことが更に好ましく、水素原子又はフッ素原子を表すことが特に好ましく、フッ素原子を表すことが最も好ましい。

R^2 及び R^4 は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、及びアミノ基が挙げられ、ヒドロキシル基、又はハロゲン原子が好ましい。

[0024] 一般式 (I) の R^3 は水素原子又は置換基を表す。

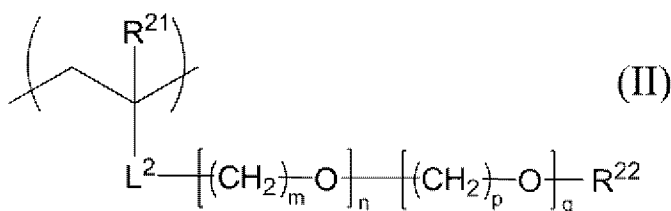
R^3 が置換基を表す場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 6 のアルケニル基）、アリール基（好ましくはフェニル基）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、及びこれらの基を組み合わせ得られる基が挙げられる。

R^3 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子、フッ素原子又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を表すことがより好ましく、水素原子又はフッ素原子を表すことが特に好ましく、水素原子を表すことが最も好ましい。

[0025] 一般式 (I) の L はエステル結合 ($-COO-$)、エーテル結合 ($-O-$)、フェニレン基又はアミド結合 ($-CONH-$) を表し、エステル結合、フェニレン基又はアミド結合を表すことが好ましく、エステル結合を表すことがアルカリ処理による親水性変化の観点からより好ましい。

[0026] 本発明の膜形成用組成物に含まれる含フッ素重合体は、溶解性やアルカリ処理時の環境応答性を調節する目的で、更に下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0027] [化4]



[0028] 一般式 (I) 中、 R^{21} は水素原子又は炭素原子数 1～20 のアルキル基を表し、 R^{22} は水素原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を表し、 L^2 はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、 m 及び p は各々独立に 1～4 の整数を表し、 n は 1～30 の数を表し、 q は 0～30 の数を表す。

[0029] 一般式 (I) の R^{21} は水素原子又は炭素原子数 1～20 のアルキル基を表し、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子又はメチル基を表すことがより好ましい。

[0030] 一般式 (I) の R^{22} は水素原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基又は炭素数 6～12 のアリール基を表し、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又はフェニル基を表すことが好ましく、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表すことがより好ましく、水素原子又はメチル基を表すことが特に好ましい。

R^{22} は更に置換基を有してもよく、置換基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、及びカルボキシル基が挙げられ、ヒドロキシル基が好ましい。

[0031] 一般式 (I) の L^2 はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、エステル結合又はまたはアミド結合を表すことが好ましく、エステル結合を表すことがアルカリ処理による親水性変化の観点からより好ましい。

[0032] 一般式 (I) の m 及び p は各々独立に 1～4 の整数を表し、1～3 の整数を表すことが好ましく、2 又は 3 を表すことがより好ましく、2 を表すことが特に好ましい。

[0033] 一般式 (I) の n は 1～30 の数を表し、1～28 の数を表すことが好ましく、1～25 の数を表すことがより好ましく、2～23 の数を表すことが特に好ましい。

[0034] 一般式 (I) の q は 0～30 の数を表し、0～25 の数を表すことが好ましく、0～20 の数を表すことがより好ましく、0～15 の数を表すこと

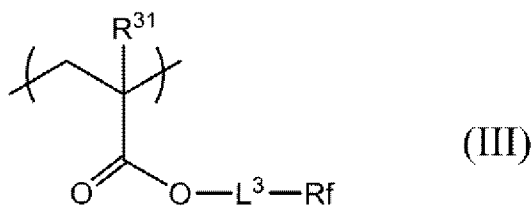
が特に好ましい。

n と q の和は 1 ～ 30 であることが好ましく、1 ～ 25 であることがより好ましい。

[0035] 本発明の膜形成用組成物に含まれる含フッ素重合体は、上記した繰返し単位のほかに、別の繰返し単位を有してもよい。別の繰返し単位としては特に限定されないが、たとえば含フッ素モノマーに由来する繰返し単位、(メタ)アクリレート系モノマーに由来する繰返し単位、(メタ)アクリルアミド系モノマーに由来する繰返し単位、及びスチレン系モノマーに由来する繰返し単位が挙げられる。

[0036] 本発明においては、一般式 (I) で表される繰返し単位を有する重合体に、更に別の含フッ素モノマーに由来する繰返し単位を導入することで、表面張力を調節することができる。上記含フッ素モノマーに由来する繰返し単位としては、下記一般式 (III) で表される繰返し単位が好ましい。

[0037] [化5]



[0038] 一般式 (III) 中、 R^{31} は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、 L^3 はアルキレン基を表し、 R_f はフルオロアルキル基を表す。

[0039] 一般式 (III) の R^{31} は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子又はメチル基を表すことがより好ましく、水素原子を表すことが特に好ましい。

[0040] 一般式 (III) の L^3 はアルキレン基を表し、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基を表すことが好ましく、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基を表すことがより好ましく、炭素原子数 1 ～ 3 のアルキレン基を表すことが特に好ましい。

- [0041] 一般式 (I I I) の R f はフルオロアルキル基を表し、炭素原子数 1 ~ 15 のフルオロアルキル基を表すことが好ましく、炭素原子数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基を表すことがより好ましい。
- [0042] また、含フッ素重合体は、任意の (メタ) アクリレート系モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。(メタ) アクリレート系モノマーとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2, 3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸ブチル、及びアクリルアミドなどが挙げられる。
- [0043] 含フッ素重合体中の上記一般式 (I) で表される繰り返し単位の含有率は、特に限定されるものではないが、含フッ素重合体の全質量に対して 3 ~ 100 質量% が好ましく、合成時の溶媒への溶解性と、アルカリ処理後の親水性の観点から、20 ~ 98 質量% がより好ましく、30 ~ 97 質量% が更に好ましく、40 ~ 96 質量% がより更に好ましい。
- [0044] 含フッ素重合体が上記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を有する場合、含フッ素重合体中の一般式 (I I) で表される繰り返し単位の含有率は、アルカリ処理における親水性変化と重合体の粘度の観点から、含フッ素重合体の全質量に対して、1 ~ 85 質量% が好ましく、3 ~ 60 質量% がより好ましく、5 ~ 40 質量% が更に好ましい。
- [0045] 含フッ素重合体が上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を有する場合、含フッ素重合体中の一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の含有率は、合成時の溶媒への溶解性と、アルカリ処理後の水の接触角の観点から、含フッ素重合体の全質量に対して、1 ~ 95 質量% が好ましく、5 ~ 80 質量% がより好ましく、5 ~ 60 質量% が更に好ましい。
- [0046] 含フッ素重合体の重量平均分子量 (Mw) は、合成時の溶媒への溶解性と、面状均一性の観点から、800 ~ 50000 が好ましく、1000 ~ 50000 がより好ましく、1500 ~ 40000 が更に好ましく、2000 ~ 30000 が特に好ましい。分子量が 800 未満である場合、重合体が表面に偏析する作用が十分に起こらず、塗布膜の面状均一性が悪化する。また、

分子量が50000以上である場合、重合体を合成する際に溶媒に溶解せず、析出するなどの問題が起きる恐れがある。

なお、含フッ素重合体の重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により下記の条件で測定された値である。

〔溶離液〕 テトラヒドロフラン（THF）

〔装置名〕 EcoSEC HLC-8320GPC（東ソー社製）

〔カラム〕 TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200（東ソー社製）

〔カラム温度〕 40℃

〔流速〕 0.35ml/min

[0047] 合成時の溶媒への溶解性の観点から、含フッ素重合体中のフッ素原子の含有率（フッ素含率）は5～80質量%であることが好ましく、10～65質量%であることがより好ましく、20～55質量%であることが更に好ましい。

フッ素含率は、含フッ素重合体の全質量に対する含フッ素重合体に含まれるフッ素原子の質量の比率である。

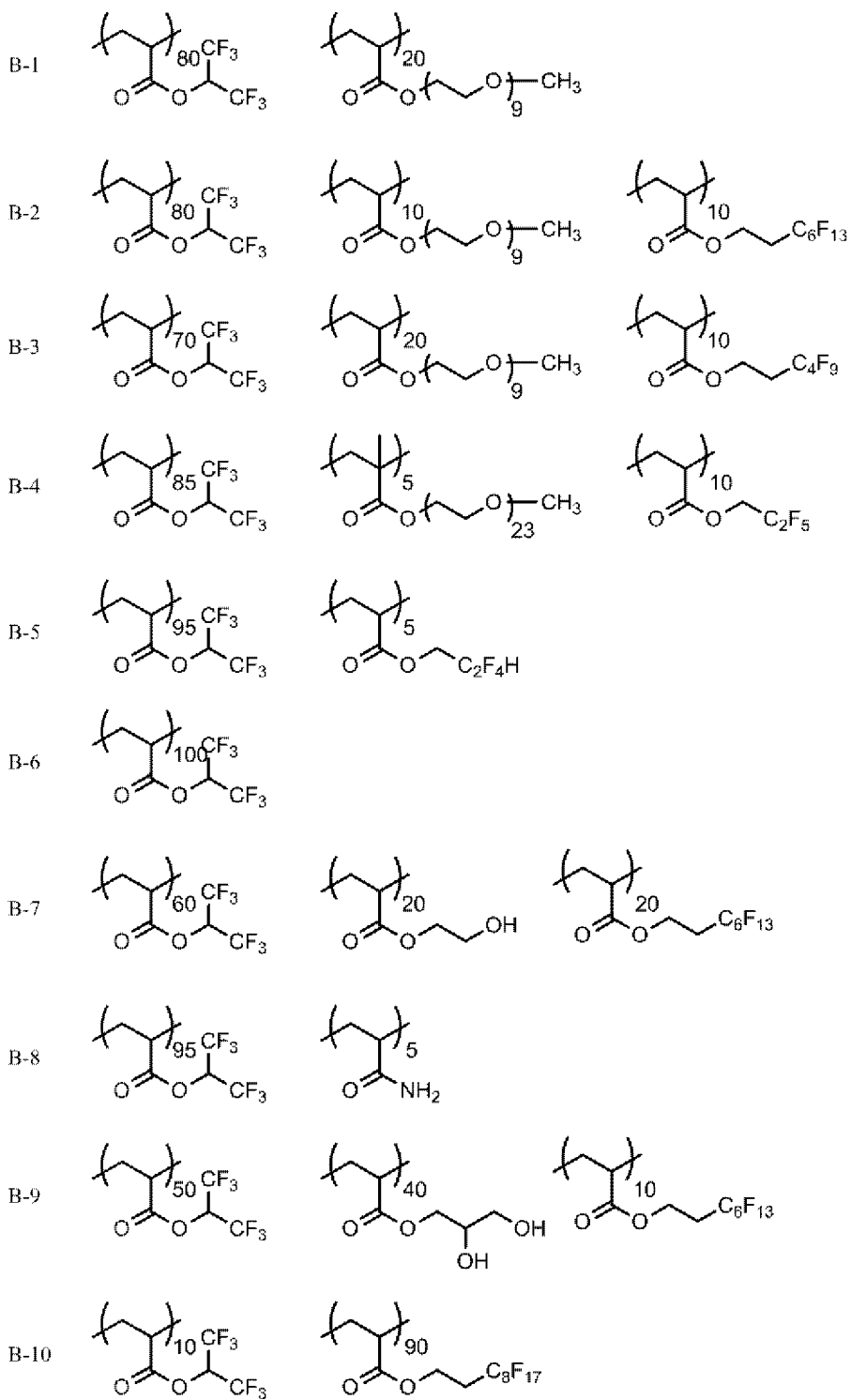
[0048] 含フッ素重合体は、公知の方法で合成することができる。

含フッ素重合体は2種以上の繰り返し単位を含む場合、ランダム共重合体でもよいし、ブロック共重合体でもよい。

[0049] 含フッ素重合体の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。下記具体例において、各繰り返し単位の含有量は、含フッ素重合体の全質量に対する各繰り返し単位の質量比率（質量%）である。

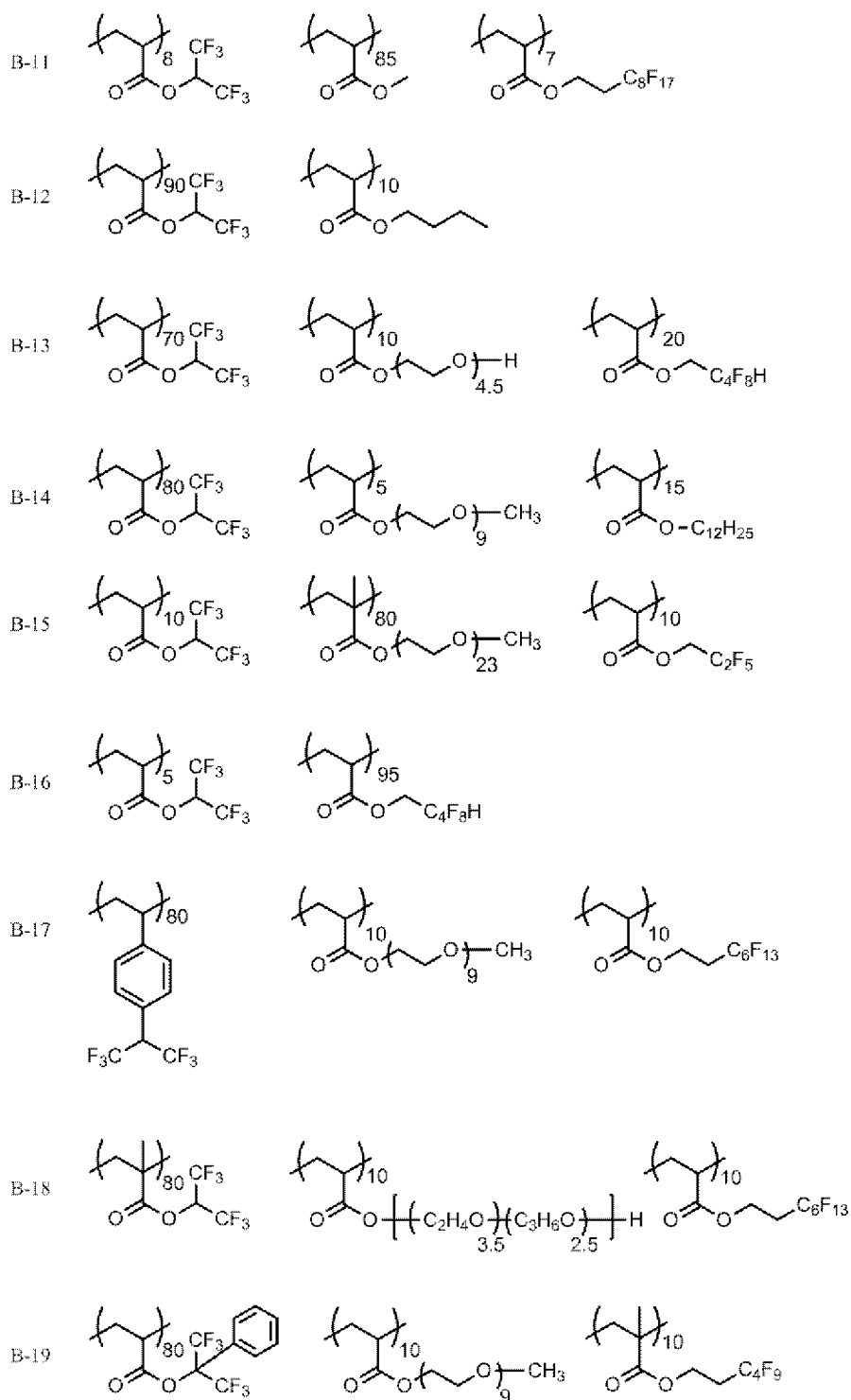
[0050]

[化6]



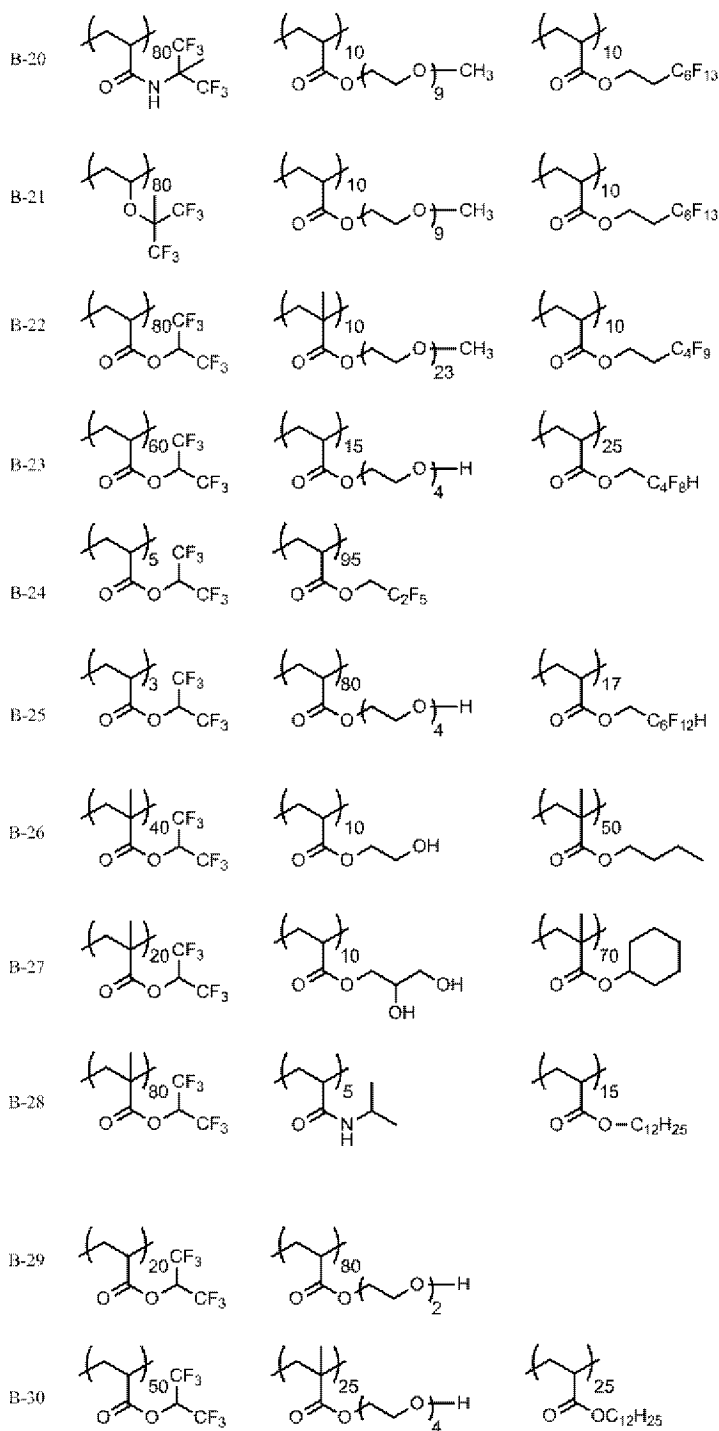
[0051]

[化7]



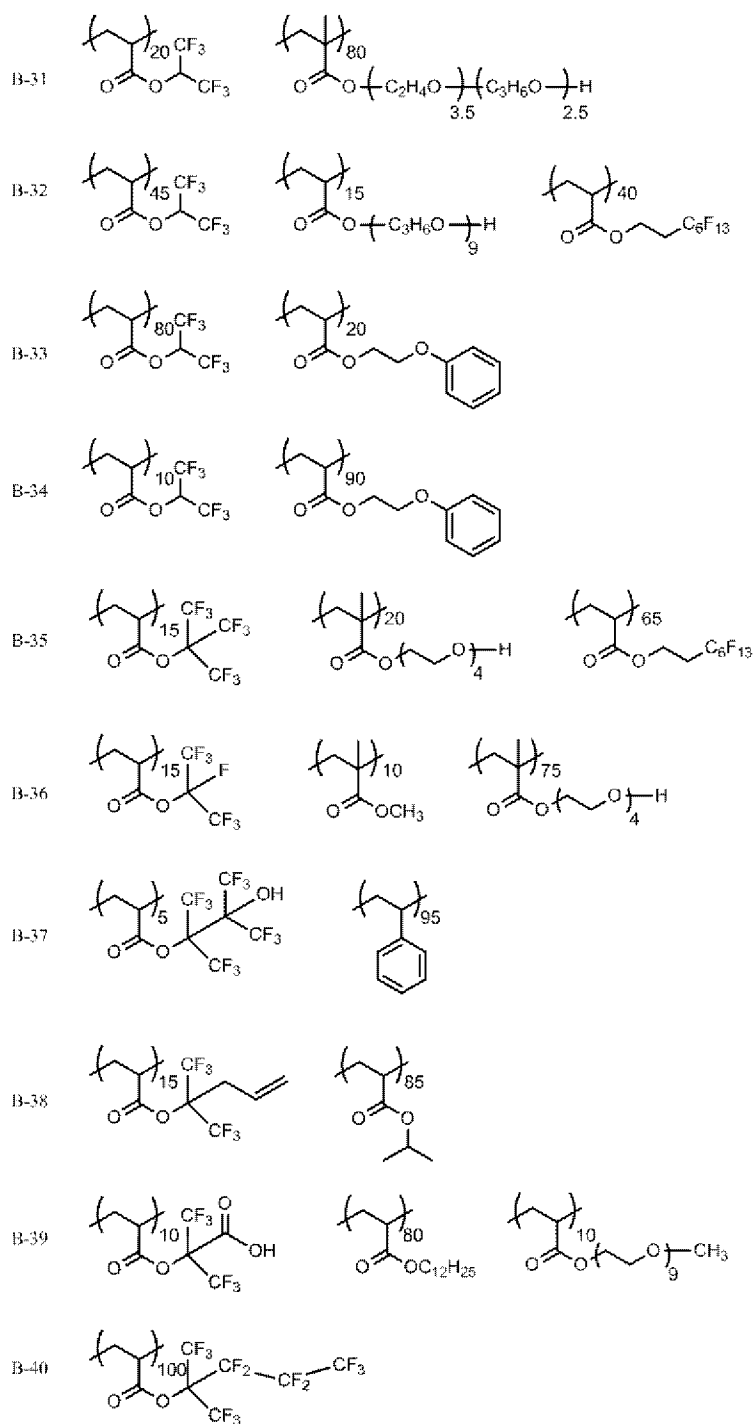
[0052]

[化8]



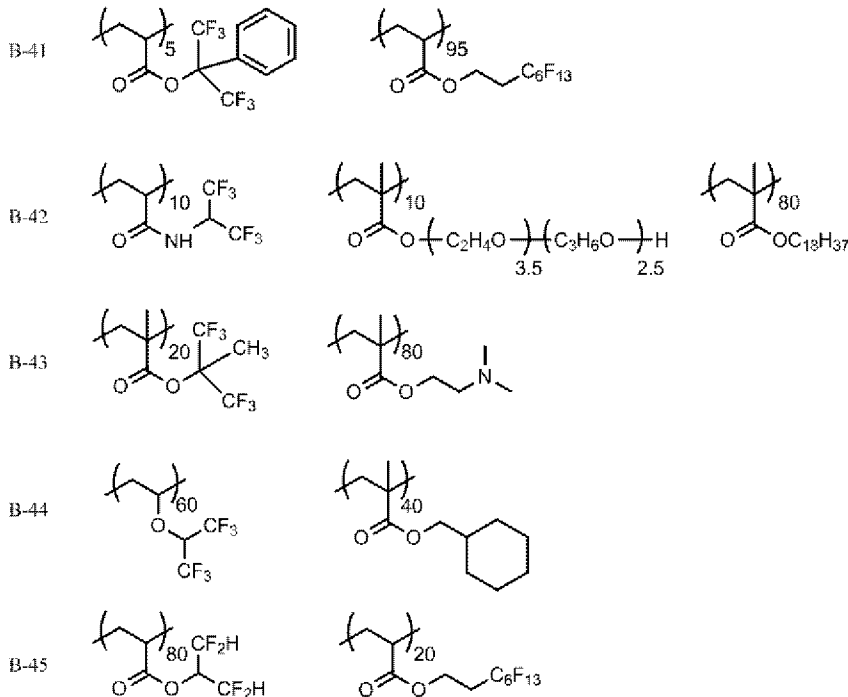
[0053]

[化9]



[0054]

[化10]



[0055] 本発明の膜形成用組成物における上記一般式（I）で表される繰り返し単位を有する重合体の含有量は、膜の面状均一性と、他の層との積層性とを両立させる観点から、膜形成用組成物の全固形分（溶剤を除いた全成分）を100質量%とした場合に、0.01～1質量%含有されることが好ましく、0.03～0.5質量%がより好ましく、0.05～0.3質量%が更に好ましい。

[0056] [硬化性化合物]

本発明の膜形成用組成物は硬化性化合物を含む。

硬化性化合物とは、何らかのエネルギー付与により反応を生起し、硬化する化合物であれば特に制限はないが、特に、熱、紫外線（UV）又は放射線によって硬化する化合物であることが好ましい。このような硬化性化合物を含有することで、本発明の膜形成用組成物をハードコート層形成用組成物として好適に用いることができる。

[0057] 本発明の膜形成用組成物は、1種類の硬化性化合物のみを含有してもよいし、2種類以上の硬化性化合物を含有してもよい。

本発明の膜形成用組成物における硬化性化合物の含有量は、膜形成用組成

物の全固形分（溶剤を除いた全成分）を100質量%とした場合に、40～90質量%であることが好ましく、45～85質量%であることがより好ましく、50～80質量%がであることが更に好ましい。

硬化性化合物としては、分子内に、エチレン性不飽和二重結合基及びエポキシ基の少なくとも一方を有する化合物が好ましく、以下に説明する（b）分子内に3個以上のエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物、及び（c）分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましい例として挙げられる。

[0058] ≪（b）分子内に3個以上のエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物≫

本発明の膜形成用組成物は、硬化性化合物として、（b）分子内に3個以上のエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物（「化合物（b）」ともいう）を含むことが好ましい。

エチレン性不飽和二重結合基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性官能基が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基及び $-C(O)OCH=CH_2$ が好ましく、特に好ましくは（メタ）アクリロイル基である。硬化性化合物がエチレン性不飽和二重結合基を3個以上有することによって、高い硬度を維持することができ、耐湿熱性も付与する事ができる。

[0059] 化合物（b）としては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル、ビニルベンゼン及びその誘導体、ビニルスルホン、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。中でも硬度の観点から、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましく、本業界で広範に用いられる高硬度の硬化物を形成する（メタ）アクリレート系化合物が挙げられる。化合物（b）としては、たとえば、ペンタエリスリトールテトラ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド（EO）変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド（PO）変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性リン酸トリ（メ

タ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (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、ジ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、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1, 2, 3-クロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート等が挙げられる。

[0060] また、本発明の膜形成用組成物は、化合物 (b) として 1 種類の化合物のみを含有してもよいし、2 種類以上を含有してもよい。

化合物 (b) は、本発明の膜形成用組成物の全固形分 (溶剤を除いた全成分) を 100 質量%とした場合に、40～80 質量%含有されることが好ましいが、45～75 質量%がより好ましく、50～70 質量%が更に好ましい。含有量が 40 質量%以上であると十分な硬度を得る事ができる。

[0061] 化合物 (b) はエチレン性不飽和結合基当量が 80～130 であることが好ましい。エチレン性不飽和結合基当量とは、化合物 (b) の分子量をエチレン性不飽和結合性基の数で除した数値をいう。

化合物 (b) のエチレン性不飽和結合性基当量は、80～110 がより好ましく、80～100 が更に好ましい。

[0062] ≪ (c) 分子内に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物 ≫

本発明の膜形成用組成物は、硬化性化合物として、(c) 分子内に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物 (「化合物 (c)」ともいう) を含むことも好ましい。

化合物 (c) が有するエポキシ基の数は 1 個以上であれば、特に限定されない。

化合物 (c) の分子量は、300 以下であることが好ましく、250 以下がより好ましく、200 以下が更に好ましい。また、膜形成時の揮発を抑制する観点から、化合物 (c) の分子量は 100 以上であることが好ましく、

150以上であることがより好ましい。

化合物(c)は、分子内に1個の脂環式エポキシ基と1個のエチレン性不飽和二重結合基とを有し、分子量が300以下である化合物であることがより好ましい。エポキシ基が脂環式であって、分子量を300以下であると、硬度悪化を防止する効果を向上させることができる。

化合物(c)が有し得るエチレン性不飽和二重結合基は特に限定されないが、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基及び $-C(O)OCH=CH_2$ が好ましく、特に好ましくは(メタ)アクリロイル基である。

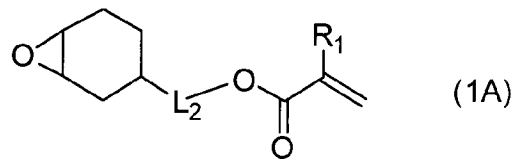
化合物(c)が、エチレン性不飽和二重結合基を有することにより、化合物(b)と併用した場合に化合物(b)との結合力が付与されるため、硬度悪化が防止でき、また、湿熱耐久時の泣き出しを抑制できる。

[0063] 化合物(c)は、本発明の膜形成用組成物の全固形分を100質量%とした場合に、10～40質量%含有されることが好ましく、12～35質量%含有されることがより好ましく、15～25質量%含有されることが更に好ましい。化合物(c)の含有量が10質量%以上であると平滑性の向上効果に優れ、形成される膜の面状が良好となる。一方、含有量が40質量%以下であると、硬度が向上する。

[0064] 化合物(c)の具体例としては、分子内に1個以上の脂環式エポキシ基を有するものであることが好ましく、ビスクロヘキシルジエポキサイド；3,4,3',4'-ジエポキシビスクロヘキシル、ブタンテトラカルボン酸テトラ(3,4-エポキシクロヘキシルメチル) 修飾ε-カプロラクトン、特開平10-17614号公報の段落[0015]や、下記一般式(1A)又は(1B)で表される化合物、または、1,2-エポキシ-4-ビニルクロヘキサン等を用いることができる。中でも、下記一般式(1A)又は(1B)で表される化合物がより好ましく、分子量が低い下記一般式(1A)で表される化合物が更に好ましい。なお、下記一般式(1A)又は(1B)で表される化合物はその異性体も好ましい。これらの化合物を用いるこ

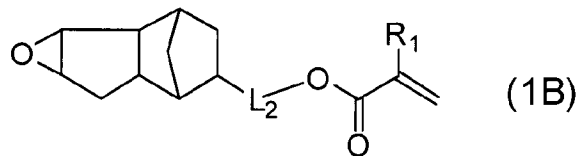
とによって、膜の平滑性が向上され、また、高い硬度を維持できる。

[0065] [化11]



[0066] 一般式 (1 A) 中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 L_2 は炭素原子数 1 ～ 6 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

[0067] [化12]



[0068] 一般式 (1 B) 中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 L_2 は炭素原子数 1 ～ 6 の 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。

[0069] 一般式 (1 A) 及び (1 B) 中の L_2 の 2 価の脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数 1 ～ 6 であり、炭素原子数 1 ～ 3 がより好ましく、炭素原子数 1 が更に好ましい。2 価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基が好ましく、直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、直鎖状のアルキレン基が更に好ましい。

[0070] 本発明の膜形成用組成物は、上記含フッ素重合体及び硬化性化合物以外の他の成分を含んでもよく、これらの成分としては、たとえば、無機微粒子、紫外線吸収剤、溶剤、重合開始剤、及び風ムラ防止剤などが挙げられる。

[0071] 《無機微粒子》

無機微粒子としてはシリカ粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子などが挙げられる。中でもシリカ粒子が好ましい。なお、無機微粒子は表面処理されていてもよい。

[0072] ((d) エポキシ基又はエチレン性不飽和二重結合基との反応性を有する無

機微粒子)

無機微粒子としては、(d) エポキシ基又はエチレン性不飽和二重結合基との反応性を有する無機微粒子(「無機微粒子(d)」ともいう)が好ましい。

本発明の膜形成用組成物が無機微粒子(d)を含有することで、得られる膜の親水性を向上させることができる。また、得られる膜の硬化収縮量を低減できるため、カールを低減できる。更に、無機微粒子(d)はエポキシ基又はエチレン性不飽和二重結合基との反応性を有するため、膜の鉛筆硬度を向上させることが可能である。

無機微粒子(d)の平均1次粒径は、10nm～100nmが好ましく、更に好ましくは10～60nmである。微粒子の平均粒径は電子顕微鏡写真から求めることができる。

無機微粒子(d)の形状は、球形、非球形を問わないが、2～10個の無機微粒子が連結した非球形が硬度付与の観点で好ましい。数個が鎖状に連結した無機微粒子を用いる事によって、強固な粒子ネットワーク構造を形成して、硬度が向上すると推定している。

[0073] 膜形成用組成物の全固形分を100質量%とした場合に無機微粒子(d)は10～40質量%含有されることが好ましく、15～30質量%がより好ましく、15～25質量%が更に好ましい。

[0074] <<紫外線吸収剤>>

本発明の膜形成用組成物は、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

本発明の膜形成用組成物により形成される膜は、たとえば偏光板又は液晶表示用部材等に使用することができるが、偏光板又は液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。紫外線吸収剤は1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。例えば、特開2001-72782号公報や特表2002-543265号公報

に記載の紫外線吸収剤が挙げられる。紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。

[0075] 《溶剤》

本発明の膜形成用組成物は、溶剤を含むことが好ましい。溶剤としては、硬化性化合物の溶解性、無機微粒子の分散性、塗工時の乾燥性等を考慮し、適宜種類を選択して用いることができる。溶剤としては有機溶剤が好ましく、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、カーボネート系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。

本発明の膜形成用組成物の固形分濃度は20～80質量%であることが好ましく、30～75質量%であることがより好ましく、40～70質量%であることが特に好ましい。

[0076] 《重合開始剤》

本発明の膜形成用組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、特に限定されないが、ラジカル重合開始剤及びカチオン重合開始剤などが挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤などが挙げられる。

カチオン重合開始剤としては、特に限定されないが、オニウム化合物、有機ハロゲン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

重合開始剤の含有量は、本発明の膜形成用組成物の全固形分を100質量%とした場合に、0.1～10質量%の範囲であることが好ましく、1～5質量%がより好ましく、2～4質量%が更に好ましい。

[0077] 《風ムラ防止剤》

本発明の膜形成用組成物は、本発明の効果を発揮できる範囲内で、上記含フッ素重合体以外の風ムラ防止剤を含有してもよい。

上記風ムラ防止剤としては、公知のフッ素系界面活性剤、及びシリコーン系界面活性剤が挙げられる。

[0078] [光学フィルム]

本発明の膜形成用組成物から形成された膜を有する光学フィルムについて説明する。

上記光学フィルムは、支持体上に、本発明の膜形成用組成物から形成された膜を有するものであることが好ましい。

[0079] (支持体)

支持体としては、可視光（波長400～800nm）の平均の透過率が80%以上の透明支持体が好ましく、ガラスやポリマーフィルムを用いることができる。支持体として用いられるポリマーフィルムの材料の例には、セルロースアシレート（例えば、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート）、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、（メタ）アクリルニトリル、脂環式構造を有するポリマー（ノルボルネン系樹脂（たとえば、アトーン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（たとえば、ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製））、などが挙げられる。

本発明の光学フィルムの支持体としては、セルロースアシレートフィルムが好ましい。

支持体は膜形成用組成物から膜を形成した後剥離される仮支持体であってもよい。

支持体の膜厚は、1 μ m～1000 μ m程度あればよく、モバイル用途に合わせて薄層化することもできるため、1 μ m～100 μ mが更に好ましく、1 μ m～25 μ mがより好ましい。

[0080] [ハードコートフィルム]

本発明のハードコートフィルムは、光学フィルムの好ましい形態のひとつであり、本発明の膜形成用組成物から形成される膜がハードコート層である場合である。本発明の膜形成用組成物に含まれる硬化性化合物として、前述の（b）分子内に3個以上のエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物を用いることなどにより、ハードコート層とすることができる。

本発明のハードコートフィルムは、一般に、最も単純な構成では、支持体上に、本発明の膜形成用組成物を塗工することによりハードコート層を形成した構成である。

本発明のハードコートフィルムはハードコート層以外の他の層を有してもよい。他の層としては、たとえば、低屈折率層、防眩層、帯電防止層、高屈折率層、中屈折率層、などが挙げられる。

[0081] 本発明のハードコートフィルムは、アルカリ水溶液で処理（アルカリ処理）することで、ハードコート層の表面の親水性を高くすることができるため、ハードコート層上に他の層を積層しやすくなる。

本発明の膜形成用組成物から形成された膜を下層として、その表面に塗布成膜で他の層（上層）を形成する際の、上層形成用の塗布液の溶剤としては、幅広い溶剤を使用できる。

[0082] 本発明のハードコートフィルムは、偏光板用保護フィルムとして用いることができる。偏光板用保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。ハードコートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。

[0083] 本発明の膜形成用組成物から形成される膜の膜厚は、目標とする硬度に合わせて選択することができるが、1～50 μm が好ましい。

また、本発明のハードコートフィルムを偏光板保護フィルムとして用いる場合には、ハードコート層の厚みは3～10 μm であることが好ましい。

[0084] (塗布方式)

支持体上に本発明の膜形成用組成物を塗布する方法としては、特に限定されないが、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スライドコート法やエクストルージョンコート法（ダイコート法）（特開2003-164788号明細書参照）、マイクログラビアコート法等の公知の方法が用いられ、その中でもマイクログラビアコート法、ダイコート法が好ましい。

[0085] (乾燥、硬化条件)

支持体上に本発明の膜形成用組成物を塗布した後に、乾燥、硬化することにより、膜を形成することができる。

本発明では、電離放射線による照射と、照射の前、照射と同時又は照射後の熱処理とを組み合わせることにより、硬化することが有効である。

その他、電離放射線硬化時に同時に熱処理を行う工程も好ましい。

本発明においては、上記のとおり、電離放射線による照射と組み合わせて熱処理を行うことが好ましい。熱処理は、ハードコートフィルムの支持体、ハードコート層を含めた構成層を損なうものでなければ特に制限はないが、好ましくは40～150℃、更に好ましくは40～80℃である。

熱処理に要する時間は、使用成分の分子量、その他成分との相互作用、粘度などにより異なるが、15秒～1時間、好ましくは20秒～30分、最も好ましくは30秒～5分である。

電離放射線の種類については、特に制限はなく、X線、電子線、紫外線、可視光、赤外線などが挙げられるが、紫外線が好ましく用いられる。例えば塗膜が紫外線硬化性であれば、紫外線ランプにより10mJ/cm²～1000mJ/cm²の照射量の紫外線を照射して各層を硬化するのが好ましい。照射の際には、上記エネルギーを一度に当ててもよいし、分割して照射することもできる。

[0086] [偏光板]

本発明の偏光板は、本発明のハードコートフィルムを有するものであり、

少なくとも 1 枚の本発明のハードコートフィルムを偏光板保護フィルムとして有するものであることが好ましい。また、アルカリ処理を施した親水化ハードコートフィルムと、偏光子とが貼りあわされたものであることが好ましい。

アルカリ処理を施した親水化ハードコートフィルムと偏光子を貼り合わせるために使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

[0087] [親水化ハードコートフィルムの製造方法]

本発明は、支持体上に本発明の膜形成用組成物を塗工してハードコートフィルムを形成する工程と、

上記ハードコートフィルムをアルカリ処理する工程と、

を有する親水化ハードコートフィルムの製造方法にも関する。

ハードコートフィルムをアルカリ処理する方法としては、ハードコートフィルムをアルカリ水溶液に浸漬する方法などが挙げられる。

なお、本発明における「親水化」とは、アルカリ処理後のハードコートフィルムの表面の水に対する親和性がアルカリ処理前と比較してより高くなることを意味しており、水に溶解するレベルの親和性を示すものではない。具体的には、親水化ハードコートフィルムの表面の水の接触角は、 75° 以下であることが好ましく、 60° 以下であることがより好ましく、 50° 以下であることが特に好ましい。

[0088] (アルカリ処理)

アルカリ処理において用いられるアルカリ水溶液としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液などが挙げられる。

アルカリ処理は、セルロースアシレートフィルムを偏光子と貼り合わせる場合に一般的に行われている鹼化処理と同様である。

実施例

[0089] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に

示す材料、試薬、物質の量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] <合成例 1>

(重合体 B-1 の合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた 200 ミリリットル三口フラスコに、メチルエチルケトン 10.0 g を仕込んで、78℃ まで昇温した。次いで、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート (HFIP) 16.00 g (72 ミリモル)、AME-400 (日油株式会社製) 4.00 g (8.3 ミリモル)、メチルエチルケトン 10.0 g 及び「V-601」(和光純薬(株)製) 5.34 g からなる混合溶液を、180 分で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、さらに 5 時間攪拌を続け、重合体 B-1 のメチルエチルケトン溶液 43.0 g を得た。重合体 B-1 の重量平均分子量 (Mw) は 3,900 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (EcoSEC HLC-8320GPC (東ソー社製)) により溶離液 THF、流速 0.35 ml/min、温度 40℃ の測定条件にてポリスチレン換算で算出、使用カラムは TSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ2000 (東ソー社製)) であった。また、得られた重合体の ¹H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) スペクトルにて構造を同定し、重合体に含まれる繰り返し単位の組成比を決定した。

[0091] <合成例 2~19>

(含フッ素共重合体 B-1~B-16 の合成)

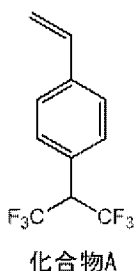
モノマーの種類及び各モノマーの全モノマーに対する質量比率 (モノマー組成比) をそれぞれ表 1 に示したように変更したこと以外は合成例 1 と同様にして、重合体 B-2~B-16 を合成した。

[0092] <合成例 17>

(化合物 A の合成)

特表 2008-503469 号公報の [0093] の記載にしたがって、
以下に示す化合物 A を合成した。

[0093] [化13]



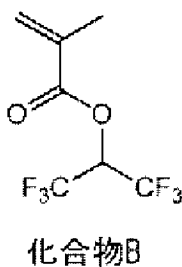
[0094] (重合体 B-17 の合成)

合成例 2 で用いた HFIP を上記化合物 A に変更したこと以外は合成例 2 と同様にして、重合体 B-17 を合成した。

[0095] <合成例 18>

(化合物 B の合成)

[0096] [化14]



[0097] 攪拌羽根、温度計、冷却管、氷浴を備えた 200 mL フラスコに、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール 11.6 g (68.9 mmol、TCI 製)、テトラヒドロフラン 50 mL を仕込んで、5℃になるまで氷浴にて冷却した。ここにメタクリル酸クロライド 8.0 g (TCI 社製、76.5 mmol) を 10 分かけて滴下した後、内温を 25℃に昇温して 4 時間攪拌した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 B を合成した。収量は 4.5 g (収率 28%) であった。

[0098] (重合体 B-18 の合成)

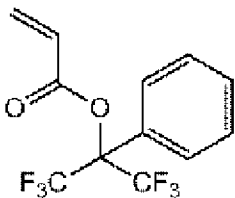
合成例 2 で用いた HFIP を上記化合物 B に、AME-400 を 50 PEP-300 に変更したこと以外は合成例 2 と同様にして、重合体 B-18 を

合成した。

[0099] <合成例 19>

(化合物Cの合成)

[0100] [化15]



化合物C

[0101] 攪拌羽根、温度計、冷却管、氷浴を備えた200 mL フラスコに、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-フェニル-2-プロパノール19.4 g (79.5 mmol、TCI製)、テトラヒドロフラン50 mLを仕込んで、5℃になるまで氷浴にて冷却した。ここにアクリル酸クロライド8.0 g (TCI社製、88.4 mmol)を10分かけて滴下した後、内温を25℃に昇温して4時間攪拌した。得られた化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物Cを合成した。収量は7.2 g (収率30%)であった。

[0102] (重合体B-19の合成)

合成例2で用いたHFIPを上記化合物Cに、FAAC-6をFAMAC-4に変更したこと以外は合成例2と同様にして、重合体B-19を合成した。

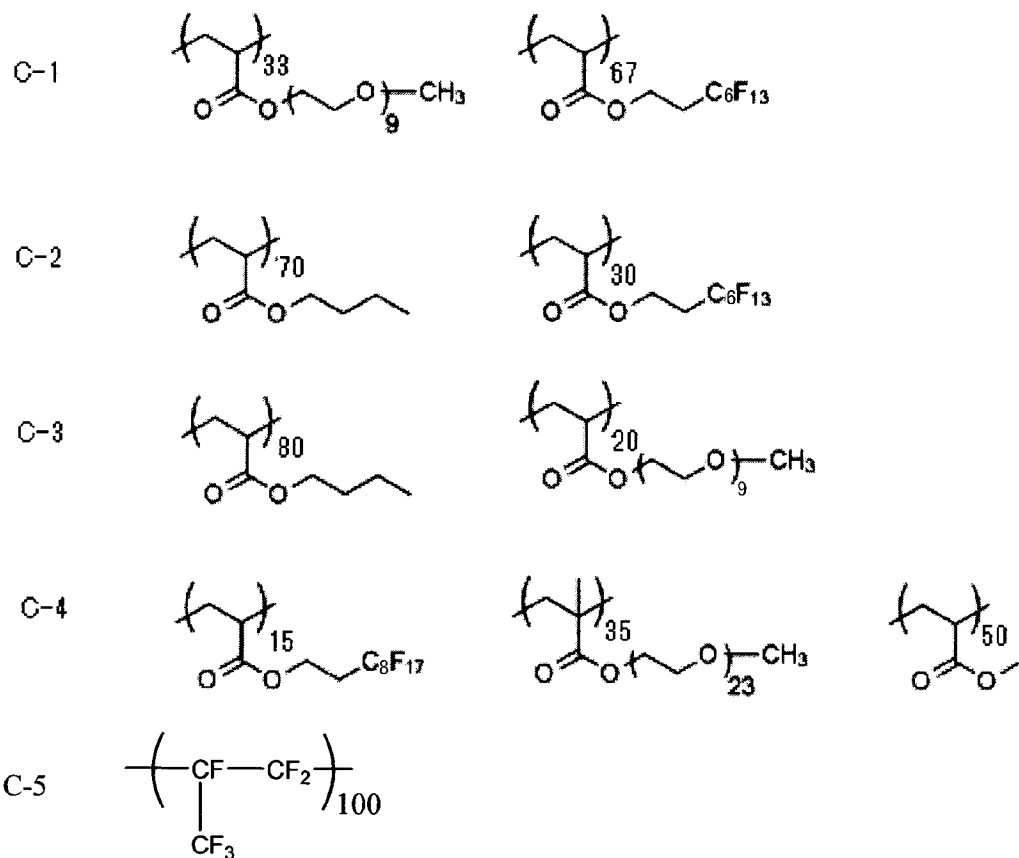
[0103] <合成例20～22>

(重合体C-1～C-5の合成)

モノマーの種類及びモノマー組成比をそれぞれ下記表1に示したように変更したこと以外は、合成例1と同様にして、重合体C-1～C-5を合成した。

[0104]

[化16]



[0105] それぞれの重合体のフッ素含率及び重量平均分子量（Mw）を下記表 1 に示す。

[0106]

[表1]

重合体	モノマー種			モノマー組成比(質量%)			フッ素含有率 %	Mw
	1	2	3	1	2	3		
B-1	HFP	AME-400	-	80	20	-	41.1	3900
B-2	HFP	AME-400	FAAC-6	80	10	10	47.0	4200
B-3	HFP	AME-400	C4F9	70	20	10	41.3	1900
B-4	HFP	PME-1000	C2F5	85	5	10	48.0	2200
B-5	HFP	-	C2F4H	95	-	5	50.8	1200
B-6	HFP	-	-	100	-	-	51.3	3900
B-7	HFP	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	FAAC-6	60	20	20	42.6	12200
B-8	HFP	アクリルアミド	-	95	5	-	48.8	1800
B-9	HFP	ブレンマーGLM	FAAC-6	50	40	10	31.6	5100
B-10	HFP	C8F17	-	10	90	-	61.2	3300
B-11	HFP	アクリル酸メチル	C8F17	8	85	7	8.5	4300
B-12	HFP	アクリル酸ブチル	-	90	10	-	45.2	2500
B-13	HFP	AE-200	C4F8H	70	10	20	45.6	38000
B-14	HFP	AME-400	アクリル酸デシル	80	5	15	41.1	900
B-15	HFP	PME-1000	C2F5	10	80	10	9.5	3600
B-16	HFP	-	C2F4H	5	-	95	41.4	4800
B-17	化合物A	AME-400	FAAC-6	80	10	10	41.8	3200
B-18	化合物B	50PEP-300	FAAC-6	80	10	10	39.2	4100
B-19	化合物C	AME-400	FAMAC-4	80	10	10	31.1	4800
C-1	-	AME-400	FAAC-6	-	33	67	39.6	3500
C-2	アクリル酸n-ブチル	-	FAAC-6	70	-	30	17.7	2900
C-3	アクリル酸n-ブチル	AME-400	-	80	20	-	0.0	5600
C-4	C8H17	PME-1000	MMA	15	35	50	9.3	15000
C-5	ヘキサフルオロプロピレン	-	-	100	-	-	76.0	125000

[0107] 表1中の略記号は以下の意味を表す。

C4F9: 2- (パーフルオロブチル) エチルアクリレート

C2F5: 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート

C2F4H: 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート

C8F17: 2- (パーフルオロオクチル) エチルアクリレート

C4F8H: 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート

AME-400: ブレンマーAME-400 (日油株式会社製)

PME-1000: ブレンマーPME-1000 (日油株式会社製)

AE-200: ブレンマーAE-200 (日油株式会社製)

ブレンマーGLM: ブレンマーGLM (日油株式会社製)

FAAC-6: 2- (パーフルオロヘキシル) エチルアクリレート (ユニマテック株式会社製)

MMA: メタクリル酸メチル

50PEP-300: ポリエチレングリコール-プロピレングリコール-モノメタクリレート (日油株式会社製)

FAMAC-4: (2-パーフルオロブチル) エチルメタクリレート (ユニマテック株式会社製)

[0108] (ハードコート層塗布液A-1の調製)

下記の組成となるように、各成分を混合し、固形分濃度が約 55 質量%となるハードコート層塗布液（膜形成用組成物）A-1 を作製した。

ハードコート層塗布液 A-1 の組成

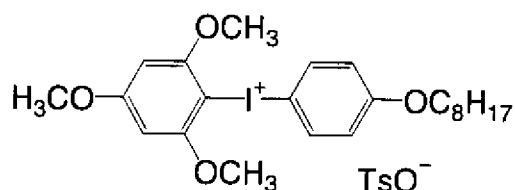
DPHA (dipenthaerythritol hexa acrylate) : KAYARD DPHA (日本化薬 (株) 製) (6 官能)	29.6 質量部
イルガキュア 184 : アルキルフェノン系光重合開始剤 (BASF 製)	2.20 質量部
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート : サイクロマー M100 ((株) ダイセル製、分子量 196)	13.8 質量部
化合物 1	0.55 質量部
重合体 B-1	0.06 質量部
MEK-AC-2140Z (平均粒径 10~20 nm、球形シリカ微粒子 (日産化学工業 (株) 製))	8.25 質量部
Tinuvin 928 : ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (BASF 製)	0.55 質量部
メチルエチルケトン	16.7 質量部
メチルイソブチルケトン	19.8 質量部
酢酸メチル :	8.5 質量部

[0109] 化合物 1 は特許第 4841935 号公報の実施例 1 に記載の方法で合成した。

化合物 1 :

[0110]

[化17]



[0111] <ハードコート層塗布液A-2～A-24の調製>

重合体B-1を、下記表2に記載の重合体に替えた以外は上記ハードコート層塗布液A-1と同様にして、ハードコート層塗布液A-2～A-24を調製した。

[0112] <ハードコート層の塗工>

ロール形態から巻き出したTJ25（富士フイルム株式会社製、ロール形態、80 μ m厚さのトリアセチルセルロースフィルム）を支持体とし、支持体上にハードコート層塗布液A-1～A-24を塗工し、ハードコートフィルムS-1～S-24を作製した。

具体的には、支持体上に、特開2006-122889号公報実施例1記載のスロットダイを用いたダイコート法で、搬送速度30m/分の条件で各塗布液を塗布して塗布層を得、これを60℃で150秒乾燥の後、更に窒素パージ下酸素濃度約0.1体積%で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量500mJ/cm²の紫外線を照射して、乾燥後の塗布層を硬化させてハードコート層を形成した後、巻き取った。

[0113] 作製したハードコートフィルムS-1～S-24を下記評価方法で評価した。

[0114] {ハードコート層の膜厚}

ハードコート層の膜厚は、接触式の膜厚計を用いてハードコートフィルムの膜厚を測定し、そこから同様に測定した支持体厚みを引いて算出した。ハードコートフィルムS-1～S-24の全てにおいて、ハードコート層の膜厚は、6.0 μ mであった。

[0115] {ハードコート層の面状均一性}

ハードコートフィルムの支持体表面のうち、ハードコート層側とは反対側の面（裏面）の反射を防止するため、裏面を黒色マーカーで塗りつぶした後、拡散板が前面に取りつけられた3波長蛍光灯下でハードコートフィルムのおもて面（ハードコート層側の表面）を観察した。おもて面からハードコートフィルムを目視して観察し、下記評価基準にて評価した。

下記評価基準でA～C評価を合格とした。

A：干渉縞はなかった。

B：干渉縞はごく僅かにみられるが、気にならない

C：干渉縞がところどころにみられるが、製品として許容されるものであった。

D：干渉縞が強く発生し、問題になる。

[0116] (ハードコートフィルムのアルカリ処理)

作製したハードコートフィルムを、45℃に保った1.5mol/LのNaOH水溶液に2分間浸漬した後、フィルムを水洗し、その後、30℃の0.1mol/Lの硫酸水溶液に15秒浸漬した後、更に100秒間、流水下に通して、フィルムを中性の状態にした。そして、エアナイフによる水切りを3回繰り返し、水を落とした後に90℃の乾燥ゾーンに60秒間滞留させて乾燥し、ハードコートフィルムをアルカリ処理（鹼化処理）した。

[0117] {水の接触角}

接触角計[“CA-X”型接触角計、協和界面科学（株）製]を用い、乾燥状態（20℃、相対湿度65%）で、液体として純水を使用して3μLの液滴を針先に作り、これをアルカリ処理したハードコートフィルムのハードコート層表面に接触させてハードコート層上に液滴を作った。滴下後10秒間経過した時点でのハードコート層と液体とが接する点における、液体表面に対する接線とフィルム表面がなす角で、液体が存在する側の角度を測定し、接触角とした。その結果を以下の基準で評価し、A～Cを合格、Dを不合格とした。

A : 接触角が 50° 以下

B : 接触角が 50° を超え 60° 以下

C : 接触角が 60° を超え 75° 以下

D : 接触角が 75° を超える

[0118] 結果を下記表 2 に示した。

[0119] [表2]

	ハードコート フィルム	ハードコート層 塗布液	重 合 体	支持体	ハードコート層 膜厚 (μm)	評価結果	
						面状 均一性	アルカリ処理後 接触角
実施例1	S-1	A-1	B-1	TJ25	6.0	A	A
実施例2	S-2	A-2	B-2	TJ25	6.0	A	A
実施例3	S-3	A-3	B-3	TJ25	6.0	A	A
実施例4	S-4	A-4	B-4	TJ25	6.0	A	A
実施例5	S-5	A-5	B-5	TJ25	6.0	A	C
実施例6	S-6	A-6	B-6	TJ25	6.0	A	C
実施例7	S-7	A-7	B-7	TJ25	6.0	A	A
実施例8	S-8	A-8	B-8	TJ25	6.0	A	B
実施例9	S-9	A-9	B-9	TJ25	6.0	A	B
実施例10	S-10	A-10	B-10	TJ25	6.0	A	C
実施例11	S-11	A-11	B-11	TJ25	6.0	C	C
実施例12	S-12	A-12	B-12	TJ25	6.0	A	C
実施例13	S-13	A-13	B-13	TJ25	6.0	A	B
実施例14	S-14	A-14	B-14	TJ25	6.0	B	A
実施例15	S-15	A-15	B-15	TJ25	6.0	C	A
実施例16	S-16	A-16	B-16	TJ25	6.0	A	C
実施例17	S-17	A-17	B-17	TJ25	6.0	B	C
実施例18	S-18	A-18	B-18	TJ25	6.0	B	A
実施例19	S-19	A-19	B-19	TJ25	6.0	B	A
比較例1	S-20	A-20	C-1	TJ25	6.0	A	D
比較例2	S-21	A-21	C-2	TJ25	6.0	B	D
比較例3	S-22	A-22	C-3	TJ25	6.0	D	D
比較例4	S-23	A-23	C-4	TJ25	6.0	D	C
比較例5	S-24	A-24	C-5	TJ25	6.0	C	D

[0120] 上記表 2 に示すように、本発明の実施例である、一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する重合体 B-1 ~ B-19 を含む膜形成用組成物（ハードコート層塗布液 A-1 ~ A-19）を用いて形成したハードコートフィルムは、面状均一性に優れ、かつアルカリ処理後の接触角が小さく、親水性が高く、すなわち他の層との積層性にも優れることが分かった。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の膜形成用組成物は、面状均一性に優れ、かつ簡便な処理により他の層との積層性も向上できる膜を形成することができる。また、本発明によると、上記組成物から形成された膜を有するハードコートフィルム、及び偏光板を得ることができる。更に、本発明の親水化ハードコートフィルムの製造方法は、面状均一性に優れ、かつ他の層との積層性に優れる親水化ハード

コートフィルムを製造することができる。

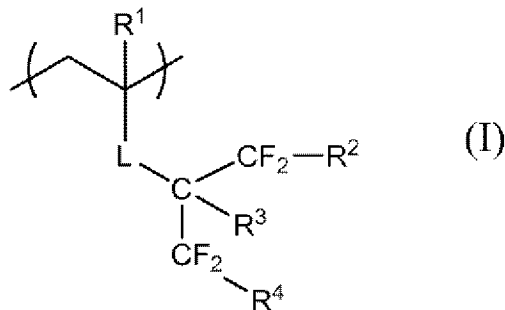
[0122] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2015年12月18日出願の日本特許出願（特願2015-247995）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表される繰り返し単位を有する重合体と、硬化性化合物とを含む膜形成用組成物。

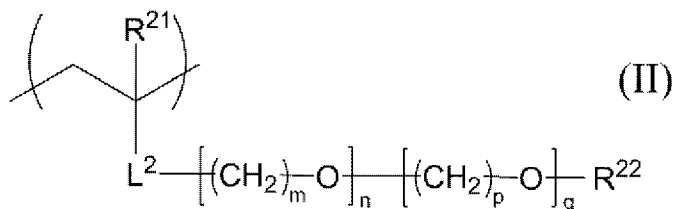
[化1]



一般式（I）中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、 L はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、 R^2 及び R^4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基を表し、 R^3 は水素原子又は置換基を表す。

[請求項2] 前記重合体が、更に下記一般式（II）で表される繰り返し単位を有する、請求項1に記載の膜形成用組成物。

[化2]



一般式（II）中、 R^{21} は水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、 R^{22} は水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、又は炭素原子数6～12のアリール基を表し、 L^2 はエステル結合、エーテル結合、フェニレン基又はアミド結合を表し、 m 及び p は各々独立に1～4の整数を表し、 n は1～30の数を表し、 q は0～30の数を表す。

[請求項3] 前記重合体中のフッ素原子の含有率が、前記重合体の全質量に対し

て、5質量%以上80質量%以下である、請求項1又は2に記載の膜形成用組成物。

[請求項4] 前記重合体中の前記一般式(1)で表される繰り返し単位の含有率が、前記重合体の全質量に対して、3～100質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の膜形成用組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の膜形成用組成物から形成された膜を有するハードコートフィルム。

[請求項6] 請求項5に記載のハードコートフィルムを有する偏光板。

[請求項7] 支持体上に請求項1～4のいずれか一項に記載の膜形成用組成物を塗工してハードコートフィルムを形成する工程と、
前記ハードコートフィルムをアルカリ処理する工程と、
を有する親水化ハードコートフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D157/08(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)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)
C09D157/08, B32B27/30, C08J7/04, C09D4/00, G02B1/14

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2004-155847 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 03 June 2004 (03.06.2004), claims 1, 6, 8; paragraphs [0001], [0006], [0056], [0060], [0064], [0065], [0067] to [0069]; examples 1 to 2, 6, 9 to 10, 13 to 14, 16 to 17 (Family: none)	1-7
X A	JP 1-106001 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 April 1989 (24.04.1989), claims; page 4, upper left column, lines 9 to 16; page 4, upper right column, line 6 to page 5, upper right column; example 4 (Family: none)	1, 3-4 2, 5-7

☒ 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
24 January 2017 (24.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

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/JP2016/086622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-245289 A (DIC Corp.), 09 December 2013 (09.12.2013), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2007-246715 A (Fujifilm Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2014-137454 A (JSR Corp.), 28 July 2014 (28.07.2014), claims; examples & CN 103923426 A & KR 10-2014-0145963 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D157/08(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)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. C09D157/08, B32B27/30, C08J7/04, C09D4/00, G02B1/14

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CPlus/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 2004-155847 A (関東電化工業株式会社) 2004.06.03, [請求項1]、[請求項6]、[請求項8]、[0001]、[0006]、[0056]、[0060]、[0064]、[0065]、[0067]-[0069]、実施例1-2, 6, 9-10, 13-14, 16-17 (ファミリーなし)	1-7

☑ 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

24.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

西澤 龍彦

4 V

6288

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 1-106001 A (三菱レイヨン株式会社) 1989. 04. 24, [特許請求の範囲]、第 4 頁左上欄第 9 - 16 行、第 4 頁右上欄第 6 行 - 第 5 頁右上欄、実施例 4 (ファミリーなし)	1, 3-4 2, 5-7
A	JP 2013-245289 A (D I C 株式会社) 2013. 12. 09, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-246715 A (富士フイルム株式会社) 2007. 09. 27, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-137454 A (J S R 株式会社) 2014. 07. 28, [特許請求の範囲]、実施例 & CN 103923426 A & KR 10-2014-0145963 A	1-7