

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-108559

(P2016-108559A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/44 (2006.01)</b>	CO8F 2/44	C 4F100
<b>CO8F 293/00 (2006.01)</b>	CO8F 293/00	4J011
<b>B32B 27/30 (2006.01)</b>	B32B 27/30	A 4J026

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2015-234890 (P2015-234890)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成27年12月1日 (2015.12.1)	(71) 出願人	899000068 学校法人早稲田大学 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(31) 優先権主張番号	特願2014-243918 (P2014-243918)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(32) 優先日	平成26年12月2日 (2014.12.2)	(74) 代理人	100144967 弁理士 重野 隆之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岩崎 知一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
申請有り			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及び膜

(57) 【要約】

【課題】 反射防止フィルム等の光学フィルムへの使用が期待される硬化膜を形成できる、R A F T 剤を導入したポリマーのリビングラジカル重合を利用した新規な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 成分(A)及び成分(B)を含み、かつこれらの合計量に対し、成分(A)を1~99重量%含む硬化性組成物。

成分(A)：ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマー

成分(B)：分子内に少なくとも1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記成分 (A) 及び成分 (B) を含み、かつ成分 (A) 及び成分 (B) の合計含有量に対し、成分 (A) を 1 ~ 99 重量 % 含む硬化性組成物。

成分 (A) : ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマー

成分 (B) : 分子内に少なくとも 1 つ以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物

## 【請求項 2】

成分 (A) が、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーを重合してなるポリマーである、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

10

## 【請求項 3】

成分 (A) が活性エネルギー線照射することでラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーである、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 4】

成分 (A) の末端重合活性基を保護する基が、ヨウ素原子、アルキルジチオエステル基、フェニルジチオエステル基、アルキルトリチオカルボネート基、フェニルトリチオカルボネート基、アルキルジチオカルバメート基、フェニルジチオカルバメート基、アルキルザンテート基、フェニルザンテート基、及びテルル原子からなる群のうちの少なくとも 1 つである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

20

## 【請求項 5】

成分 (A) の末端重合活性基を保護する基がヨウ素原子である、請求項 4 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 6】

成分 (A) がリビングラジカル重合により得られるポリマーである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 7】

成分 (A) の分子量分布 (Mw / Mn) が 2.0 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 8】

成分 (A) が少なくとも一つの末端にヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

30

## 【請求項 9】

成分 (A) が (メタ) アクリル酸エステル系ポリマーの少なくとも一つの末端にヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーである、請求項 8 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 10】

成分 (A) が (メタ) アクリル酸エステル系ポリマーの少なくとも一つの末端に、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーである、請求項 9 に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 11】

前記 (メタ) アクリル酸エステル系ポリマーが、下記式 (1) で表される化合物に由来する構造単位をポリマー中に 1 ~ 99 重量 % 含む、請求項 9 又は 10 に記載の硬化性組成物。

40



(上記式 (1) 中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、又はアルキレン鎖の炭素数が 2 ~ 18 であるポリアルキレングリコール鎖を有する置換基を表し、該アルキル基又はポリアルキレングリコール鎖を有する置換基は、置換基としてフェニル基、ベンジル基、エポキシ基、水酸基、ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 18 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルキルスルファニル基、トリアルコシキシリル基、又はポリシロキサン構造を有する基を

50

有していてもよい。)

【請求項 1 2】

成分 (A) の数平均分子量が 800 ~ 150,000 である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 3】

成分 (B) が、分子内に (メタ) アクリロイル基を 1 つ有する化合物を少なくとも含み、かつその含有量が成分 (B) の合計重量に対して 1 ~ 99 重量%である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

10

【請求項 1 5】

基材と硬化膜とを有する積層体であり、該硬化膜が請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を該基材上で硬化してなるものである積層体。

【請求項 1 6】

前記硬化膜が、基材上にある前記硬化性組成物に対して活性エネルギー線を前記基材とは反対側から照射して形成されたものである、請求項 15 に記載の積層体。

【請求項 1 7】

前記硬化膜の内部において、スピノーダル分解により形成されるドメインの大きさが、前記基材側より前記活性エネルギー線を照射した側に向けて徐々に小さくなっている、請求項 15 又は 16 に記載の積層体。

20

【請求項 1 8】

請求項 14 に記載の硬化物よりなる層を有する光学フィルム。

【請求項 1 9】

下記式 (2) 及び式 (3) を満足する相分離構造を有する膜。

$$40 \mu\text{m}^{-1} \quad [\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (2)$$

$$[\text{比表面積}]_T - [\text{比表面積}]_B \quad 10 \mu\text{m}^{-1} \quad \dots (3)$$

(上記式 (2) 及び (3) 中、[比表面積]<sub>T</sub> 及び [比表面積]<sub>B</sub> は原子間力顕微鏡 (AFM) により測定され、[比表面積]<sub>T</sub> は膜の表面から深さ 0 μm 以上 2 μm 以下の少なくとも一つの領域の比表面積であり、[比表面積]<sub>B</sub> は膜の表面から深さ 5 μm 以上 50 μm 以下の少なくとも一つの領域の比表面積である (比表面積 [μm<sup>-1</sup>] = 境界線の長さ [μm] / 面積 [μm<sup>2</sup>])。)

30

【請求項 20】

更に下記式 (4) を満たす、請求項 19 に記載の膜。

$$[\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_M < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (4)$$

(上記式 (4) において、[比表面積]<sub>M</sub> は原子間力顕微鏡 (AFM) により測定される表面から深さ 2 μm 超過 5 μm 未満の任意の領域の比表面積である。)

【請求項 21】

少なくともエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を含有する硬化性組成物の硬化物から形成されている、請求項 19 又は 20 に記載の膜。

【請求項 22】

前記エチレン性不飽和二重結合を有する化合物として、(メタ) アクリロイル基を有する化合物を含有する、請求項 21 に記載の膜。

40

【請求項 23】

膜の厚みが 5 ~ 1,000 μm である、請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性に優れ、反射防止フィルム等の光学フィルムへの使用が期待される硬化膜を形成することができる硬化性組成物、該硬化性組成物から形成される硬化物を使用する光学フィルム、積層体、及び相分離構造を有する膜に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

リビングラジカル重合は、得られるポリマーの分子量や構造を精密に制御することが可能であることから、近年盛んに研究がなされている。

## 【0003】

リビングラジカル重合により得られたポリマーを使用した一例として、次のようなものが報告されている。

ナノポーラス構造を形成させるため、ポリ乳酸（PLA）の末端に特定の連鎖移動剤（RAFT剤）を導入した高分子ドーマント種の存在下にスチレン/ジビニルベンゼンを加熱共重合させることにより熱硬化させ、共連続なミクロ相分離構造を形成させた後、PLAを加水分解除去してナノポーラス構造を持つモノリス型ポリマーを得ることが報告されている（非特許文献1）。また、非特許文献1には、PLA末端にRAFT部位を持たない場合はポリマーブレンドとなり、マクロ相分離構造となることが報告されている。

更に、上記非特許文献1の技術は、加熱によりリビングラジカル重合を行うものであるが、光照射によりリビングラジカル重合を行うものも提案されている（非特許文献2）。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献1】M. Seo, M. A. Hillmyer, Science 2012, 336, 1422.

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5508-5519

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記非特許文献1、2では、種々のリビングラジカル重合法によるポリマーの製造方法が開示されているが、これらのポリマー及びその重合法そのものを光学フィルム向けの硬化性組成物に適用することについては具体的に検討されていない。

## 【0006】

本発明は、ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーのリビングラジカル重合を利用した硬化性組成物であって、透明性に優れ、反射防止フィルム等の光学フィルムへの使用が期待される硬化膜を形成することができる硬化性組成物を提供することを課題とする。

本発明はまた、この硬化性組成物からなる硬化物及び光学フィルムと、この硬化性組成物を用いた積層体を提供することを課題とする。

更に、本発明は特定の相分離構造を有する膜を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、成分(A)：ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーと、成分(B)：分子内に少なくとも1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物とを所定の割合で含む硬化性組成物が上記課題を解決することができ、この硬化性組成物により、透明性に優れ、スピノーダル分解によるミクロ相分離構造を有し、反射防止フィルム等の光学フィルムへの使用が期待される硬化膜を、活性エネルギー線の照射といった簡易な操作で形成することができることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の態様は、以下の[1]～[23]の通りである。

## 【0008】

[1] 下記成分(A)及び成分(B)を含み、かつこれらの合計量に対し、成分(A)を1～99重量%含む硬化性組成物。

成分(A)：ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマー

成分(B)：分子内に少なくとも1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

## 【 0 0 0 9 】

[ 2 ] 成分 ( A ) がラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーを重合してなるポリマーである、[ 1 ] に記載の硬化性組成物。

[ 3 ] 成分 ( A ) が活性エネルギー線照射することでラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーである、[ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の硬化性組成物。

[ 4 ] 成分 ( A ) の末端重合活性基を保護する基が、ヨウ素、アルキルジチオエステル基、フェニルジチオエステル基、アルキルトリチオカルボネート基、フェニルトリチオカルボネート基、アルキルジチオカルバメート基、フェニルジチオカルバメート基、アルキルザンテート基、フェニルザンテート基、及びテルル原子からなる群のうちの少なくとも1つである、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

10

## 【 0 0 1 0 】

[ 5 ] 成分 ( A ) の末端重合活性基を保護する基がヨウ素原子である、[ 4 ] に記載の硬化性組成物。

[ 6 ] 成分 ( A ) がリビングラジカル重合により得られるポリマーである、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[ 7 ] 成分 ( A ) の分子量分布 (  $M_w / M_n$  ) が 2 . 0 以下である、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

## 【 0 0 1 1 】

[ 8 ] 成分 ( A ) が少なくとも一つの末端にヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーである、[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

20

[ 9 ] 成分 ( A ) が ( メタ ) アクリル酸エステル系ポリマーの少なくとも一つの末端にヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーである、[ 8 ] に記載の硬化性組成物。

[ 1 0 ] 成分 ( A ) が ( メタ ) アクリル酸エステル系ポリマーの少なくとも一つの末端に、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーである、[ 9 ] に記載の硬化性組成物。

## 【 0 0 1 2 】

[ 1 1 ] 前記 ( メタ ) アクリル酸エステル系ポリマーが、下記式 ( 1 ) で表される化合物に由来する構造単位をポリマー中に 1 ~ 9 9 重量 % 含む、[ 9 ] 又は [ 1 0 ] に記載の硬化性組成物。

30



( 上記式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 ~ 2 2 のアルキル基、又はアルキレン鎖の炭素数が 2 ~ 1 8 であるポリアルキレングリコール鎖を有する置換基を表し、該アルキル基又はポリアルキレングリコール鎖を有する置換基は、置換基としてフェニル基、ベンジル基、エポキシ基、水酸基、ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 1 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 1 8 のパーフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 1 8 のアルキルスルファニル基、トリアルコシキシリル基、又はポリシロキサン構造を有する基を有していてもよい。 )

## 【 0 0 1 3 】

40

[ 1 2 ] 成分 ( A ) の数平均分子量が 8 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 である、[ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[ 1 3 ] 成分 ( B ) が、分子内に ( メタ ) アクリロイル基を 1 つ有する化合物を少なくとも含み、かつその含有量が成分 ( B ) の合計重量に対して 1 ~ 9 9 重量 % である、[ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[ 1 4 ] [ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

## 【 0 0 1 4 】

[ 1 5 ] 基材と硬化膜とを有する積層体であり、該硬化膜が [ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載の硬化性組成物を該基材上に硬化してなるものである積層体。

[ 1 6 ] 前記硬化膜が、基材上にある前記硬化性組成物に対して活性エネルギー線を前

50

記基材と反対側から照射して形成されたものである、[15]に記載の積層体。

[17] 前記硬化膜の内部において、スピノーダル分解により形成されるドメインの大きさが、前記基材側より前記活性エネルギー線を照射した側に向けて徐々に小さくなっている、[15]又は[16]に記載の積層体。

[18] [14]に記載の硬化物よりなる層を有する光学フィルム。

【0015】

[19] 下記式(2)及び式(3)を満足する相分離構造を有する膜。

$$40 \mu\text{m}^{-1} \quad [\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (2)$$

$$[\text{比表面積}]_T - [\text{比表面積}]_B \quad 10 \mu\text{m}^{-1} \quad \dots (3)$$

(上記式(2)及び(3)において、[比表面積]<sub>T</sub>及び[比表面積]<sub>B</sub>は原子間力顕微鏡(AFM)により測定され、[比表面積]<sub>T</sub>は膜の表面から深さ0μm以上2μm以下の少なくとも一つの領域の比表面積であり、[比表面積]<sub>B</sub>は膜の表面から深さ5μm以上50μm以下の少なくとも一つの領域の比表面積である(比表面積[μm<sup>-1</sup>] = 境界線の長さ[μm] / 面積[μm<sup>2</sup>])。)

【0016】

[20] 更に下記式(4)を満たす、[19]に記載の膜。

$$[\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_M < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (4)$$

(上記式(4)において、[比表面積]<sub>M</sub>は原子間力顕微鏡(AFM)により測定される表面から深さ2μm超過5μm未満の任意の領域の比表面積である(比表面積[μm<sup>-1</sup>] = 境界線の長さ[μm] / 面積[μm<sup>2</sup>])。)

[21] 少なくともエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を含有する硬化性組成物の硬化物から形成されている、[19]又は[20]に記載の膜。

[22] 前記エチレン性不飽和二重結合を有する化合物として、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を含む、[21]に記載の膜。

[23] 膜の厚みが5~1,000μmである、[19]~[23]のいずれかに記載の膜。

【発明の効果】

【0017】

本発明の硬化性組成物によれば、透明性に優れ、反射防止フィルム等の光学フィルムへの使用が期待される硬化膜を簡易な操作で形成することができる。また、この硬化性組成物を用いた積層体及び光学フィルム、更に、特殊な相分離構造を有する膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例2-1で得られた硬化膜の断面のAFM像である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。

なお、本明細書において「~」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物性値を含む表現として用いるものとする。また、本明細書において、「.....に由来する構造単位」とは、ポリマーの製造原料として用いられたモノマーが、その単独重合又は共重合により得られたポリマー中で、ポリマーを構成する繰り返し単位として存在する一単位を表す。また、本明細書において、各種の官能基の炭素数は、当該官能基が置換基を有する場合、その置換基も含めた全体の炭素数を示す。また、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは「アクリル」と「メタクリル」の一方又は双方を意味するものとする。「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」についても同様の意味をもつこととする。

【0020】

〔硬化性組成物〕

本発明の硬化性組成物は、下記成分(A)及び成分(B)を含み、かつこれらの合計量に対し、成分(A)を1～99重量%含むものである。

成分(A)：ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマー

成分(B)：分子内に少なくとも1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

【0021】

[成分(A)]

成分(A)は、ラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーであり、好ましくは、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーを重合してなり、活性エネルギー線照射及び/又は加熱することでラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーである。成分(A)は、特に好ましくは、活性エネルギー線を照射することでラジカル開裂可能な共有結合により末端重合活性基が保護されてなるポリマーである。即ち、本発明に用いる成分(A)のポリマーは、末端重合活性基(通常は炭素ラジカル)に、この末端重合活性基を保護する基が共有結合したものであり、このポリマーに活性エネルギー線照射及び/又は加熱することでラジカル開裂することが可能である。

10

【0022】

成分(A)の末端重合活性基を保護する基としては、成分(A)の末端重合活性基がラジカル開裂可能な共有結合で結合し得るものであればよい。例えば、ヨウ素原子、アルキルジチオエステル基、フェニルジチオエステル基、アルキルトリチオカルボネート基、フェニルトリチオカルボネート基、アルキルジチオカルバメート基、フェニルジチオカルバメート基、アルキルザンテート基、フェニルザンテート基、テルル原子などが挙げられる。

20

成分(A)は、これらの末端重合活性基を保護する基の1種のみを有していてもよく、2種以上を有していてもよい。

【0023】

上記した以上に挙げたような末端重合活性基を保護する基を有するポリマーの製造方法は特に制限されない。例えば、前記非特許文献1、2や以下の文献1～7に記載の方法により製造することができる。

文献1：Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, Fo; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.;

30

Load, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Nacromolecules* 1998, 31, 5559.

文献2：Moad, G.; rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379.

文献3：McCormick, C. L.; Lowe, A. B. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 312.

文献4：Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G. Thang, S. H.; *Macromolecules* 1999, 32, 6977.

文献5：Destarac. M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. *Macromol. Rapid.*

文献6：Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E; Chiefari, J.; Kristina, J.;

40

Moad, G.; Pastma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* 2000, 33, 243.

文献7：Francis, R.; Ajayaghosh, A. *Macromolecules* 2000, 33, 4699.

【0024】

成分(A)の末端重合活性基を保護する基としては、これらの成分(A)の末端重合活性基への結合安定性に優れ、しかも、活性エネルギー線照射及び/又は加熱、特に活性エネルギー線照射により容易にラジカル開裂可能であることから、ヨウ素原子が特に好ましい。

また、成分(A)は、分子量やポリマー構造を容易に目的のものに制御可能であることから、リビングラジカル重合により得られるポリマーであることが好ましく、リビングラジカル重合によれば、分子量分布(Mw/Mn)の狭い成分(A)を容易に製造すること

50

ができる。

【0025】

成分(A)は前述の通り、好ましくはラジカル重合性二重結合を有するモノマーを重合して得られる物であり、その原料として用いるラジカル重合性二重結合を有するモノマーとしてはラジカル重合性の炭素間二重結合を有するモノマーであれば特に制限されない。より具体的には後述するような(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、特に下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0026】

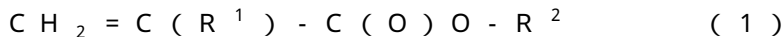
成分(A)としては、少なくとも一つの末端にヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーであることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーの少なくとも一つの末端にヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーであることがより好ましく、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマーであることが更に好ましい。

10

【0027】

このヨウ素末端ポリマーを構成する(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーは、下記式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」と称す場合がある。)に由来する構造単位をポリマー中に1~99重量%含むものが好ましい。化合物(1)に由来する構造単位のポリマー中の含有量はより好ましくは2~98重量%、特に好ましくは3~97重量%である。なお、ここでいう化合物(1)に由来する構造単位の含有量とは原料の仕込重量から求められるものである。

20



(R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1~22のアルキル基、又はアルキレン鎖の炭素数が2~18であるポリアルキレングリコール鎖を有する置換基を表し、該アルキル基又はポリアルキレングリコール鎖を有する置換基は、置換基としてフェニル基、ベンジル基、エポキシ基、水酸基、ジアルキルアミノ基、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数1~18のパーフルオロアルキル基、炭素数1~18のアルキルスルファニル基、トリアルコシキシリル基、又はポリシロキサン構造を有する基を有していてもよい。)

【0028】

なお、「(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー」は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーに由来する構成単位からなるポリマーであり、「メタクリル酸エステル系モノマー」とは、メタクリロイル基を有するモノマーの総称である。また、「アクリル酸エステル系モノマー」とは、アクリロイル基を有するモノマー(メタクリロイル基を有するモノマー等、アクリロイル基のC=Cの炭素原子に炭素原子が結合したものを除く。)の総称である。

30

【0029】

上記式(1)式におけるR<sup>2</sup>としては、特に炭素数1~18の、置換基としてエポキシ基、水酸基、ジアルキルアミノ基、炭素数1~4のアルコキシ基を有していてもよいアルキル基が好ましい。とりわけ炭素数1~6の、置換基としてエポキシ基、水酸基、炭素数1~2のアルコキシ基を有していてもよいアルキル基が好ましく、炭素数1~6の、置換基としてエポキシ基を有していてもよいアルキル基が更に好ましい。

40

【0030】

化合物(1)の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシテトラエ

50

チレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)ブチル(メタ)アクリレート、2-イソシアノエチル(メタ)アクリレート、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート、炭素数1~18のパーフルオロアルキルを有するパーフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-(リン酸)エチル(メタ)アクリレート(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルフォスフェート)、トリアルコキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、ジアルコキシメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

#### 【0031】

これらのうち、工業的に入手が容易である点と重合後に他の化合物との反応性を有する点において、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等が好ましく、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等がより好ましく、メチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートが更に好ましい。

20

#### 【0032】

ヨウ素末端ポリマーを構成する(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーには、1種類の化合物(1)に由来する構造単位が含まれていてもよく、2種以上の化合物(1)に由来する構造単位が含まれていてもよい。2種以上の化合物(1)に由来する構造単位が含まれている場合、通常、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーはランダムコポリマーとなる。

#### 【0033】

成分(A)の分子量は特に制限はないが、形成される硬化膜内で後述の良好なミクロ相分離構造を形成し得る観点から、数平均分子量(Mn)が800以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上がさらに好ましく、4,000以上が最も好ましい。また、150,000以下が好ましく、100,000以下がより好ましく、50,000以下がさらに好ましく、10,000以下が最も好ましい。

30

#### 【0034】

成分(A)の分子量は、例えば、後述のリビングラジカル重合の条件により制御することができる。具体的には、モノマー、重合開始剤、触媒の濃度、反応温度、反応時間等により制御することができ、モノマー濃度を高く、開始剤濃度を低く、触媒濃度を高く、反応温度を高く、反応時間を長くすると高分子量となる傾向にある。

#### 【0035】

特に、後述のリビングラジカル重合によれば、このような分子量の制御が容易であり、また、成分(A)の分子量分布(Mw/Mn)の狭いポリマーを製造することができる。成分(A)の分子量分布(Mw/Mn)は2.0以下が好ましく、特に1.6以下が好ましい。一方、成分(A)の分子量分布は通常、1.0より大である。

40

なお、ポリマーの重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、後述の実施例に記載される方法で測定される。

#### 【0036】

以下に、かかる成分(A)として好適な上記のヨウ素末端ポリマーのうち、少なくとも一つの末端に、ヨウ素原子が結合した構造を有するヨウ素末端ポリマー(以下、「ヨウ素

50

末端ポリマー（Ａ）」と称す場合がある。）について説明するが、成分（Ａ）は、何ら以下のヨウ素末端ポリマー（Ａ）に限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

[ ヨウ素末端ポリマー（Ａ） ]

本発明に用いるヨウ素末端ポリマー（Ａ）は、通常、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー（以下、「ヨウ素末端ポリマー（Ａ）における主幹ポリマー」と称す場合がある。）の少なくとも一方の末端に、ヨウ素原子が結合した構造を有する。ヨウ素末端ポリマー（Ａ）は本成分（Ａ）の好ましい態様の一例である。

【 0 0 3 8 】

ヨウ素末端ポリマー（Ａ）の製造方法は特に制限されないが、通常、ヨウ素末端ポリマー（Ａ）は、好ましくは後述の製造方法に従って、リビングラジカル重合により製造され、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを重合時に一括で仕込んでから重合することにより製造される。重合に用いる（メタ）アクリル酸エステル系モノマーはメタクリル酸エステル系モノマー単独でもアクリル酸エステル系モノマー単独でも、これらの両方を併用してもよい。

【 0 0 3 9 】

アクリル酸エステル系モノマー又はメタクリル酸エステル系モノマーを単独で使用した場合、末端は当該モノマーに由来する構造単位にヨウ素原子が結合した構造をとる。

【 0 0 4 0 】

アクリル酸エステル系モノマーとメタクリル酸エステル系モノマーを併用した場合、重合温度により末端構造は異なるものとなり、通常、重合温度を 50 以上 90 未満で制御すればメタクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子の間の結合は開裂するが、アクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子の間の結合は開裂しないため、アクリル酸エステルモノマーを重合時に一括で仕込んで、重合中もしくは重合停止時に仕込んで、ポリマーの末端構造は、アクリル酸エステルモノマー由来の構造単位を介してヨウ素原子が結合している構造をとる。一方、通常、重合温度が 90 以上であるとメタクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子の間の結合も、アクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子の間の結合も両方開裂するため、ポリマーの末端構造はメタクリル酸エステル系モノマー由来の構造単位を介してヨウ素原子が結合しているものと、アクリル酸エステル系モノマー由来の構造単位を介してヨウ素原子が結合しているものとがランダムに混合した状態のものとなる。ヨウ素末端ポリマー（Ａ）としては、前者の末端構造がアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位 - ヨウ素原子である方が、光や熱に対する安定性により優れる点で好ましい。なお、ここでいう「開裂」とはラジカル開裂を意味する。

【 0 0 4 1 】

ヨウ素末端ポリマー（Ａ）は通常のラジカル重合反応と同様、加熱により製造することができるが、所定のエネルギーに対応する波長の光を照射して重合反応を生起させることも可能である。光を照射して重合を進める場合には、後述の反応温度よりも低い温度で重合することが可能である。

【 0 0 4 2 】

本発明に用いるヨウ素末端ポリマー（Ａ）における主幹ポリマーとなる（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーは、前記式（１）で表される化合物（１）（以下「（メタ）アクリル酸エステル（１）」と称す場合がある。）に由来する構造単位を含むことが好ましい。

【 0 0 4 3 】

（メタ）アクリル酸エステル（１）の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリ

10

20

30

40

50

レート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)ブチル(メタ)アクリレート、2-イソシアノエチル(メタ)アクリレート、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート、炭素数1~18のパーフルオロアルキルを有するパーフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-(リン酸)エチル(メタ)アクリレート(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルフォスフェート)、トリアルコキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、ジアルコキシメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### 【0044】

これらのうち、工業的に入手が容易である点と重合後に他の化合物との反応性を有する点において、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等が好ましく、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等がより好ましく、メチル(メタ)アクリレート、又はグリシジル(メタ)アクリレートが更に好ましい。

#### 【0045】

ヨウ素末端ポリマー(A)における主幹ポリマーの(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーには、1種類の(メタ)アクリル酸エステル(1)に由来する構造単位が含まれていてもよく、2種以上の(メタ)アクリル酸エステル(1)に由来する構造単位が含まれていてもよい。2種以上の(メタ)アクリル酸エステル(1)に由来する構造単位が含まれている場合、通常、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーはランダムコポリマーとなる。

#### 【0046】

[ヨウ素末端ポリマー(A)の製造方法]

本発明に用いるヨウ素末端ポリマー(A)は、好ましくは、リビングラジカル重合のポリマー末端の成長ラジカルの保護基となるヨウ素の存在下、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを重合することにより製造される。ただし、ヨウ素末端ポリマー(A)は、前述したヨウ素末端ポリマー(A)の特徴的な末端構造が得られる方法であれば、その製造方法は特に限定されない。

#### 【0047】

ヨウ素末端ポリマー(A)は、好ましくは、ヨウ素と、ラジカル重合開始剤(以下、単に「開始剤」と称す場合がある。)と、触媒の存在下に、溶媒中でメタクリル酸エステル系モノマーを重合させた後、反応系にアクリル酸エステル系モノマーを混合して反応させることにより製造される。なお、この場合、ヨウ素末端ポリマー(A)として、後述するヨウ素末端ポリマー(A1)が製造される。

#### 【0048】

<ヨウ素>

ヨウ素は、重合開始剤に対して0.05~5モル当量、特に0.3~1モル当量用いることが好ましい。ヨウ素の使用量が上記下限より多いと、未反応の重合開始剤や重合開始剤が解離して再結合した副反応物が多量に生成せず、またヨウ素の使用量が上記上限より少ないと重合速度が遅くならないため、所望の分子量の重合体を得るために重合時間が過度に長くならず好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

## &lt; 触媒 &gt;

触媒は、ヨウ素又はポリマー末端のヨウ素を引き抜いてリビングラジカル重合を進行させる機能を奏するものであり、通常、テトラブチルアンモニウムヨージド、エチルメチルイミダゾリウムヨージド等の第四級アンモニウムヨージド、トリブチルスルホニウムヨージド等のスルホニウムヨージド、ジフェニルヨードニウムヨージド等のヨードニウムヨージド、トリブチルメチルホスホニウムヨージド等のホスホニウムヨージド、テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルジアミノメタン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、1, 4, 8, 11 - テトラメチル - 1, 4, 8, 11 - テトラアザシクロテトラデカン、N, N' - ジメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン等のアミン類、トリフェニルホスフィン、トリス(2 - メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3 - メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4 - メチルフェニル)ホスフィン等のホスフィン類を用いることができる。これらの触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

## 【 0 0 5 0 】

触媒は、所望の重合度や重合時間に合わせて使用すればその割合は特に限定されないが、通常、重合開始剤に対して0.05モル当量以上で使用され、好ましくは0.3モル当量以上、より好ましくは0.5モル当量以上で使用される。また通常、重合開始剤に対して5モル当量以下で使用され、好ましくは3モル当量以下、より好ましくは2モル当量以下で使用される。触媒の使用量が上記下限より多いと重合速度が低くなりすぎないため、重合時間が長ならず、所定の重合時間で所望の分子量の重合体を得ることが容易となり、また上記上限より少ないと重合速度が速くなりすぎず、分子量分布を狭くでき、さらに末端にヨウ素が結合していない重合体の生成を抑えることができることから好ましい。

20

## 【 0 0 5 1 】

## &lt; 重合開始剤 &gt;

ヨウ素末端ポリマー(A)の重合に用いる重合開始剤としては、公知のものが使用され、特に限定されず、通常用いられている有機過酸化物やアゾ化合物を使用することができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(t - ブチルパーオキシ)ヘキシル - 3, 3 - イソプロピルヒドロパーオキシド、t - ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシド、3, 3, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(t - ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビス(イソブチレート)などが挙げられる。重合開始剤としては、ヨウ素と結合した後の安定性の点からアゾ化合物が好ましく、入手のし易さや解離温度の点から、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル - 2, 2' - アゾビス(イソブチレート)が好ましく使用される。これらの中でも、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)又は2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)がさらに好ましく使用される。

30

40

これらの重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 5 2 】

50

重合開始剤は、所望の分子量に合わせて使用すればその割合は特に限定されないが、通常（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（後述するヨウ素末端ポリマー（A1）の場合はメタクリル酸エステル系モノマー）100モルに対して0.01モル以上で使用され、好ましくは0.05モル以上、より好ましくは0.1モル以上、最も好ましくは0.2モル以上で使用される。また通常5モル以下で使用され、好ましくは3モル以下、より好ましくは2モル以下、最も好ましくは1モル以下で使用される。

重合開始剤の量が上記下限値以上であると分子量が大きくなりすぎず、さらに重合後の未反応モノマーを少なくし易く、上記上限値以下であると分子量が小さくなりすぎず、ヨウ素が比較的少ない場合に未反応の重合開始剤や重合開始剤が解離して再結合した副反応物が多量に生成し難いことから好ましい。

10

#### 【0053】

##### < 溶媒 >

重合反応に用いられるモノマーなどを含む反応混合物が反応温度において液体であれば、必ずしも溶媒を用いる必要はないが、この場合も必要に応じて溶媒を用いてもよい。溶媒としては、一般的なりビングラジカル重合に用いられる溶媒を使用することが可能である。例えば水、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、2級あるいは多価のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルシクロプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；スワジールシリーズ（丸善石油化学社製）、ソルベッソシリーズ（エクソン・ケミカル社製）等の石油系芳香族系混合溶媒；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類；プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；ジアルキルグリコールエーテル類等を用いることができる。

20

これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

#### 【0054】

溶媒は、通常（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（後述するヨウ素末端ポリマー（A1）の場合はメタクリル酸エステル系モノマーである。）1重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.3～2重量部程度の割合で使用されるが、また特に溶媒を使用しなくてもよい場合もある。

#### 【0055】

##### < リビングラジカル重合反応 >

（メタ）アクリル酸エステル系モノマーのリビングラジカル重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、ヨウ素、開始剤、触媒及び溶媒を含む反応系内において、好ましくは50以上で行われ、より好ましくは60以上で行われる。また、好ましくは150以下で行われ、より好ましくは130以下で行われ、更に好ましくは110以下で行われ、特に好ましくは90以下で行われ、最も好ましくは80以下で行われる。

40

ここで、反応温度が上記下限以上であるとリビングラジカル重合反応が十分に進行し、上記上限以下であると所望のリビングラジカル重合ではない、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの熱による重合を抑制することができる。

#### 【0056】

反応時間は、反応温度や目的とする（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー、更にはヨウ素末端ポリマーの分子量によっても異なるが、通常10分～150時間程度であり、好ましくは1～24時間程度である。

50

反応後は後述のヨウ素末端ポリマー（A1）の製造方法における場合と同様にして精製、固液分離することによりヨウ素末端ポリマー（A）を回収することができる。

【0057】

なお、ヨウ素末端ポリマー（A）の末端構造が、ヨウ素原子が結合したものであることは、例えば、後述の実施例の項に示されるように、MALDI-TOF法による分子量の測定結果から、末端構造の解析を行って同定することにより確認することができる。

【0058】

[ヨウ素末端ポリマー（A1）]

ヨウ素末端ポリマー（A）は、特に、メタクリル酸エステル系ポリマーの少なくとも一方の末端に、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合した構造を有するもの（以下、「ヨウ素末端ポリマー（A1）」と称することがある。また、ヨウ素末端ポリマー（A1）におけるメタクリル酸エステル系ポリマーを「ヨウ素末端ポリマー（A1）における主幹ポリマー」と称することがある。）が光安定性に優れたものであるために好ましい。これは、末端の構造が、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位 - ヨウ素原子であると、該構造単位のアクリル酸エステルの位炭素原子はメタクリル酸エステルの位炭素原子よりも立体障害が小さいためにアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位 - ヨウ素原子の末端構造の安定性が高いためであると推定される。

10

【0059】

ヨウ素末端ポリマー（A1）は、好ましくは、前述のヨウ素末端ポリマー（A）の製造方法に従って、リビングラジカル重合により製造され、その製造方法としてはヨウ素末端ポリマー（A1）における主幹ポリマーを形成するメタクリル酸エステル系モノマーと、末端構造を形成する少量のアクリル酸エステル系モノマーを重合時に一括で仕込んでから重合してもよく、予めヨウ素末端ポリマー（A1）における主幹ポリマーを形成するメタクリル酸エステル系モノマーを重合した後に、得られたヨウ素末端ポリマー（A1）における主幹ポリマーであるメタクリル酸エステル系ポリマーに対して、更にアクリル酸エステル系モノマーを反応させてもよいが、分子量制御の点から好ましくは後者の方法で製造される。

20

【0060】

ヨウ素末端ポリマー（A1）における主幹ポリマーとなるメタクリル酸エステル系ポリマーは、前記式（1）で表される化合物（1）のうち、式（1）中のR<sup>1</sup>がメチル基であるもの（以下「メタクリル酸エステル（1'）」と称す場合がある。）に由来する構造単位を含むことが好ましい。

30

【0061】

メタクリル酸エステル（1'）の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、プトキシエチルメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)プロピルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)ブチルメタクリレート、2-イソシアノエチルメタクリレート、2-(アセトアセトキシ)エチルメタクリレート、炭素数1~18のパーフルオロアルキルを有するパーフルオロエチルメタクリレート、2-(リン酸)エチルメタクリレート(2-(メタクリロイルオキシ)エチルフォスフェート)、トリアルコキシシリルプロピルメタクリレート、ジアルコキシメチルシリ

40

50

ルプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。

【0062】

これらのうち、工業的に入手が容易である点と重合後に他の化合物との反応性を有する点において、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート等が好ましい。メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等がより好ましく、メチルメタクリレート、又はグリシジルメタクリレートが更に好ましい。

10

【0063】

ヨウ素末端ポリマー(A1)における主幹ポリマーのメタクリル酸エステル系ポリマーには、1種類のメタクリル酸エステル(1')に由来する構造単位が含まれていてもよく、2種以上のメタクリル酸エステル(1')に由来する構造単位が含まれていてもよい。2種以上のメタクリル酸エステル(1')に由来する構造単位が含まれている場合、通常、メタクリル酸エステル系ポリマーはランダムコポリマーとなる。

【0064】

また、ヨウ素末端ポリマー(A1)は通常ラジカル重合反応と同様、加熱により製造することができるが、所定のエネルギーに対応する波長の光を照射して重合反応を生起させることも可能である。光を照射して重合を進める場合には、後述の反応温度よりも低い温度で重合することが可能である。

20

【0065】

このようにして製造されるヨウ素末端ポリマー(A1)における主幹ポリマーであるメタクリル酸エステル系ポリマーは、通常、その両端のうち一方の末端にのみ、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合したものとなるが、両末端にアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合した構造のものであってもよい。また、メタクリル酸エステル系ポリマーの末端において、ヨウ素原子とメタクリル酸エステル系ポリマーとの連結部となるアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位の数は、通常1単位であるが、2単位以上のアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介するものであってもよい。

30

【0066】

<アクリル酸エステル系モノマーの反応>

上記のリビングラジカル重合に引き続いて、反応系にアクリル酸エステル系モノマーを混合して反応させることにより、メタクリル酸エステル系ポリマーの片末端又は両末端にアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合したヨウ素末端ポリマー(A1)を得ることができる。

【0067】

また、本発明において、ヨウ素末端ポリマー(A1)における主幹ポリマーのメタクリル酸エステル系ポリマーとヨウ素原子とを連結するアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位は、前記式(1)で表される化合物(1)のうち、式(1)中のR<sup>1</sup>が水素原子であるもの(以下「アクリル酸エステル(1')」と称す場合がある。)に由来する構造単位を含むことが好ましい。

40

【0068】

アクリル酸エステル(1')の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ノニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチル

50

アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)ブチルアクリレート、2-イソシアノエチルアクリレート、2-(アセトアセトキシ)エチルアクリレート、炭素数1~18のパーフルオロアルキルを有するパーフルオロエチルアクリレート、2-(リン酸)エチルアクリレート(2-(アクリロイルオキシ)エチルフォスフェート)、トリアルコキシシリルプロピルアクリレート、ジアルコキシメチルシリルプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、ポリテトラメチレングリコールアクリレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

**【0069】**

これらのうち、工業的に入手が容易であり、製造時に取扱いが容易で安全である点において、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート等が好ましく、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等がより好ましく、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、又はn-オクタデシルアクリレートが更に好ましい。

**【0070】**

なお、ヨウ素末端ポリマー(A1)は、通常、1つのアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を含むが、2以上のアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を含む場合、これらは同種のアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位であっても異なるアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位であってもよい。

**【0071】**

ここで、アクリル酸エステル系モノマーは、ポリマー末端の理論量となるヨウ素の仕込み1モルに対して、通常0.1モル以上用いられるが、好ましくは0.5モル以上、より好ましくは1.0モル以上、さらに好ましくは2.0モル以上である。また、通常400モル当量以下の割合で用いられ、好ましくは300モル以下、より好ましくは200モル以下、さらに好ましくは100モル以下である。

**【0072】**

メタクリル酸エステル系ポリマーとアクリル酸エステルモノマーの反応時の反応温度は、好ましくは50以上で行われ、より好ましくは60以上で行われる。また、好ましくは90以下で行われ、より好ましくは80以下で行われる。

ここで、反応温度が上記下限以上であるとアクリル酸エステル系モノマーを十分に反応させることができ、上記上限以下であるとアクリル酸エステル系モノマーのリビングラジカル重合反応を制御することができ、メタクリル酸エステル系ポリマーの片末端又は両末端にアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合したヨウ素末端ポリマー(A1)を得ることが可能となる。

**【0073】**

本発明者らは、ポリマー末端のメタクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子間およびアクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子間の結合が解離する温度が異なり、好ましくは50~90、より好ましくは60~80程度の比較的低い温度ではメタクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子の結合は解離するが、アクリル酸エステル系モノマーとヨウ素原子間の結合はこのような温度では解離しにくいいため、メタクリル酸エステル系モノマーの重合が進行しメタクリル酸エステル系ポリマーが生成した際に、系中にアクリル酸エステル系モノマーが存在すると、このような温度領域では通常、一つのアクリル酸エステル系モノマーが反応によりポリマー末端に取り込まれ、その後アクリル酸エステル系モ

ノマーとヨウ素原子間の結合の解離は生起せず、最末端にヨウ素原子が結合した状態で反応が停止することを見出した。

従って、上記のような、アクリル酸エステル系モノマーのリビングラジカル重合反応は進行し得ない温度を選択して反応を行うことによりヨウ素末端ポリマー（A1）を製造することができる。

【0074】

アクリル酸エステル系モノマーの反応時間は、反応温度や目的とする反応率によっても異なるが、通常10分～24時間程度であり、好ましくは1～12時間程度である。

【0075】

本発明に用いるヨウ素末端ポリマー（A1）は、上記のようなアクリル酸エステル系モノマーの反応終了後、反応液の温度を0～40程度に下げた後、必要に応じて、水、メタノール、ジエチルエーテル、ヘプタン等、ヨウ素末端ポリマー（A1）の溶解性が低い溶媒で沈殿精製するなどして不純物を除去した後、固液分離して回収される。その際、反応から精製、固液分離に至る操作は遮光下で行うことが好ましい。即ち、ヨウ素末端ポリマー（A1）は、末端にアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合していることにより、従来ポリマーに比べて優れた光安定性を有するものであるが、光照射下で全く変色しないものではなく、長時間光に晒されると着色することがあるため、ヨウ素末端ポリマー（A1）の製造、回収、その後の保管は、遮光下で行うことが好ましい。

10

【0076】

このようにして得られるヨウ素末端ポリマー（A1）の末端構造が、アクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合したものであることは、例えば、後述の実施例の項に示されるように、MALDI-TOF法による分子量の測定結果から、末端構造の解析を行って同定することにより確認することができる。

20

【0077】

[成分(B)]

成分(B)は、分子内に少なくとも1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(ただし、成分(A)に該当するものを除く。)である。

分子内に1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、モノマーであってもよく、オリゴマーであってもよく、モノマーとオリゴマーの混合物であってもよい。分子内に1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物のうち、モノマーとしては、単官能モノマー、多官能性モノマー、例えば多価アルコールと(メタ)アクリレートとの脱アルコール反応物などを用いることができる。オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。

30

【0078】

本発明で用いる成分(B)は、活性エネルギー線照射及び/又は加熱による成分(A)の末端重合活性基へのリビングラジカル重合で、得られる硬化膜中に、後述のスピンナーゲル分解による良好なミクロ相分離構造を形成することができるという観点から、(メタ)アクリロイル基を1つのみ有する化合物(単官能(メタ)アクリレート)と、(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物(2官能以上の多官能(メタ)アクリレート)とを含むものであることが好ましい。

40

【0079】

単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフルール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート

50

、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルфтаレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンфтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンфтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンфтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンфтаレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-アダマンタンおよびアダマンタンジオールから誘導される1価のモノ(メタ)アクリレートを有するアダマンチル(メタ)アクリレートなどのアダマンタン誘導体モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0080】

これらのうち、分子量が小さすぎないため揮発しにくく、分子量が大きすぎないため、分子の運動性が高く重合が進行し易い点から、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、又はイソボルニル(メタ)アクリレートが好ましい。これらの中でもジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリール(メタ)アクリレート、又はイソボルニル(メタ)アクリレートがより好ましい。

#### 【0081】

2官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート(=1,4-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)ブタン)、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ヘキサジオールジ(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### 【0082】

3官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、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、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス2-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、グリセリントリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレートや、ペンタエリスリトールテトラ(

10

20

30

40

50

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、ジトリメチロールプロパンペンタ(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、ジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレート等の3官能以上の多官能(メタ)アクリレートや、これら(メタ)アクリレートの一部をアルキル基や - カプロラク톤で置換した多官能(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0083】

これらの2官能以上の多官能(メタ)アクリレートについても、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0084】

これらのうち、工業的に原料の入手が容易であり、分子量が大きすぎないため分子の運動性が高く重合が進行し易い点から、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、1,4-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)ブタン、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス2-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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート又は、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。これらの中でも1,4-ビス((メタ)アクリロイルオキシ)ブタン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、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、又はジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。

20

【0085】

成分(B)は、通常、単官能(メタ)アクリレートを1~99重量%、2官能以上の多官能(メタ)アクリレートを99~1重量%(ただし、単官能(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートの合計で100重量%)含有する。

【0086】

このうち単官能(メタ)アクリレートは5~98重量%含有されることが好ましく、20~97重量%含有されることがさらに好ましく、50~96重量%含有されることがより好ましく、60~90重量%含有することが最も好ましい。この範囲内において単官能(メタ)アクリレートが多いほど、2官能以上の多官能(メタ)アクリレートが少なくなり、成分(A)の末端からのポリマーが十分に伸長することができるために共連続相を有する相分離構造が形成し、所望の硬化膜を得ることが可能となる。逆に、この範囲内において単官能(メタ)アクリレートが少ないほど、2官能以上の多官能(メタ)アクリレートが多くなり、架橋構造が多くなるために硬化膜として脆弱となりにくい。

30

【0087】

[成分(A)と成分(B)の含有割合]

40

本発明の硬化性組成物は、前記の成分(A)と成分(B)との合計量に対して、成分(A)を1~99重量%含有する。硬化性組成物中の成分(A)の含有量が多いと所望の相分離を生起させることが可能であり、少ないと粘度が高くなり過ぎず、成膜・成型時の取り扱いが容易である。このため、本発明の硬化性組成物は、成分(A)と成分(B)との合計量に対して、成分(A)を5重量%以上含むことが好ましく、10重量%以上含むことが好ましい。また、成分(A)と成分(B)との合計量に対して、成分(A)を60重量%以下含むことが好ましく、40重量%以下含むことがより好ましい。

【0088】

[触媒]

本発明の硬化性組成物は、リビングラジカル重合の反応性を向上させるために、触媒を

50

含有することが好ましい。

触媒としては、リビングラジカル重合の反応に使用できる公知のものを用いることができ、前述のヨウ素末端ポリマー（A）の製造に用いる触媒として例示したものの1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0089】

触媒の含有量は、反応性を高める観点から、成分（A）と成分（B）の合計100重量部に対し、好ましくは0.01重量部以上であり、より好ましくは0.05重量部以上であり、更に好ましくは0.1重量部以上である。また、触媒の含有量は、塗膜の着色を抑制する観点から、好ましくは20重量部以下であり、より好ましくは10重量部以下であり、更に好ましくは5重量部以下である。

10

#### 【0090】

##### [その他の成分]

本発明の硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前述の成分（A）、成分（B）、及び触媒以外の他の成分を含有していてもよい。硬化性組成物が含有し得る他の成分としては、各成分を均一に混合するための溶媒や、帯電防止剤、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種の常用の添加剤などが挙げられる。

#### 【0091】

溶媒としては、特に限定されるものではなく、成分（A）、成分（B）や下地となる基材の材質、組成物の塗布方法などを考慮して適宜選択される。溶媒の具体例としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェネトールなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒；などが挙げられる。

20

30

#### 【0092】

これらの溶媒は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。これらの溶媒のうち、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒及びケトン系溶媒が好ましく使用される。

#### 【0093】

溶媒の使用量には特に制限はなく、調製される硬化性組成物の塗布性、液の粘度・表面張力、固形分の相溶性等を考慮して適宜決定される。通常、本発明の硬化性組成物は、上述の溶媒を用いて固形分濃度が20～100重量%、好ましくは30～100重量%の塗液として調製される。なお、ここで、硬化性組成物中の固形分とは、硬化性組成物に含まれる溶媒以外の成分の合計を意味する。なお、本発明の硬化性組成物は溶媒を含まず、固形分100重量%のものであってもよい。

40

#### 【0094】

##### [硬化性組成物の調製方法]

本発明の硬化性組成物の調製方法は特に限定されず、例えば、前述の成分（A）及び成分（B）と、必要に応じて更に前述の触媒などと併せて混合することにより調製することができる。

#### 【0095】

##### [用途]

本発明の硬化性組成物の用途は特に限定されるものではないが、特に、以下に記載する硬化膜に形成のために工業的に有用である。

50

## 【0096】

## 〔硬化物・積層体〕

本発明の硬化性組成物に、活性エネルギー線照射及び/又は加熱して硬化させることにより、硬化物を得ることができる。特に、硬化性組成物を基材の上で硬化させることにより、硬化性組成物の硬化膜を基材上に形成してなる積層体（以下、「積層体」と称することがある。）とすることができる。また、硬化性組成物を基材の上でフィルム状に硬化させることで、硬化フィルムを得ることができる。また、基材として他の樹脂フィルム上に硬化性組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を形成することで、他の樹脂フィルム上に硬化膜を積層してなるフィルム積層体を得られる。

## 【0097】

硬化膜を得る際に使用される上記基材としては、各種樹脂フィルム及び樹脂板などを使用することができる。樹脂フィルムとして、例えば、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ジアセチレンセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリルニトリルフィルム、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルム等が使用できる。また、樹脂板として、例えばアクリル板、トリアセチルセルロース板、ポリエチレンテレフタレート板、ジアセチレンセルロース板、アセテートブチレートセルロース板、ポリエーテルスルホン板、ポリウレタン板、ポリエステル板、ポリカーボネート板、ポリスルホン板、ポリエーテル板、ポリメチルペンテン板、ポリエーテルケトン板、（メタ）アクリルニトリル板などが挙げられる。また、必要に応じてガラスなどを使用することもできる。これらの基材はいずれも透明性に優れ、後述の光学フィルムへの適用にも好ましい。なお、基材の厚さは、用途に応じて適時選択することができるが、一般に25～1000μm程度のものが用いられる。

## 【0098】

硬化性組成物を基材上で硬化させる際、基材への硬化性組成物の塗布方法は特段限定されない。例えば、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、スピンコート法、ローラーコート法、バーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法（米国特許第2681294号明細書）などの方法により塗布することができる。

## 【0099】

硬化性組成物の塗布により得られた塗膜、又は塗布後、必要に応じて乾燥させた塗膜を硬化させることによって、硬化物として硬化膜を形成することができる。硬化は、必要に応じた波長の活性エネルギー線を発する光源を用いて塗膜に光を照射することによって行うことができる。なお、硬化のための光照射は、積算光量が100mJ/cm<sup>2</sup>～20,000mJ/cm<sup>2</sup>となるよう照射することが好ましい。光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド、キセノンフラッシュ、紫外線LED、電子線などを用いることができる。

## 【0100】

なお、後掲の実施例に示すように、硬化性組成物を上記のような基材に塗布し、これに活性エネルギー線を照射して硬化膜を形成すると、成分（A）の末端から成分（B）が重合することで、相分離後のドメインの界面が共連続構造を取り、結果、ドメインのサイズが小さくなるため塗膜が透明になるものと考えられる。一方、後掲の比較例のように、成分（A）の代わりに末端に重合を開始する起点を持たないポリマーを用いた場合、成分（B）のみが重合すると成分（A）のみが排除体積効果により凝集し、結果、ドメインのサイズが大きくなるために塗膜が透明にはならないものと考えられる。

## 【0101】

さらに、本発明の硬化性組成物を上記のような基材に塗布し、これに活性エネルギー線を照射して硬化膜を形成する際に、活性エネルギー線を基材と反対側、即ち、塗膜側から

10

20

30

40

50

、塗膜の表面近傍で酸素の存在下で照射することにより、硬化膜の内部において、スピノーダル分解により形成されるドメインの大きさが、基材側より活性エネルギー線を照射した側に向けて徐々に小さくなって硬化膜表面側に傾斜するミクロ相分離構造の硬化膜を形成することができる。

これは、膜表面の空気界面では、空気中の酸素により重合阻害が起こるのに対して、膜の深部にゆくに従って、重合阻害がなくなるため、重合が進行し易くなり、重合の進行に伴って、スピノーダル分解による相分離で比較的大きなドメインが形成され、膜の深部から、膜表面側に向けて、酸素による重合阻害で比較的小さなドメインが形成されるようになることによるものと考えられる。

#### 【0102】

〔相分離構造を有する膜〕

本発明の膜は、下記式(2)及び式(3)を満足する相分離構造を有する。この膜の製造方法は特に制限されないが、好ましくは、前述の本発明の硬化性組成物を使用することにより得ることができる。

$$40 \mu\text{m}^{-1} \quad [\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (2)$$

$$[\text{比表面積}]_T - [\text{比表面積}]_B \quad 10 \mu\text{m}^{-1} \quad \dots (3)$$

#### 【0103】

上記式(2)及び(3)において、 $[\text{比表面積}]_T$ は膜の表面から深さ $0 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下の少なくとも一つの領域の比表面積であり、 $[\text{比表面積}]_B$ は膜の表面から深さ $5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の少なくとも一つの領域の比表面積である。これらの比表面積は原子間力顕微鏡(AFM)により測定されたものである。これらの比表面積は具体的には以下の方法により測定される。なお、ここで、「相分離構造」とは、以下の原子間力顕微鏡による解析において位相像として、区別される構造を有していることを意味する。

#### 【0104】

<比表面積の解析方法>

画像解析ソフトウェア(Oxford Instruments社製 Asylum Research MFP 3D 12080 4)を用いて以下の手順に従って比表面積を算出する。

1. 測定した位相像を開く。

2. ベースラインをゼロ点補正(0次でフィッティング)し、画像を平滑化する。

操作: 「Modify panel」の「Flatten」タブの「Flatten order」を「0」として「Flatten」をクリック、「Planefit」タブの「Planefit order」を「3」にし「X」をクリックする。

3. ゼロ点で0以上にマスクを設定する。

操作: 「Modify panel」の「Mask」タブの「Threshold」を0にして、「inverse」のチェックを外し、「Calc Mask」をクリックする。

4. 0以下のエリアを粒子として認識させる。

操作: 「Analyze panel」の「Particle analysis」タブの「Set particle」をクリックし、続いて「Analysis Particles」をクリックする。

5. 粒子の周囲長(本発明において、以下の「境界線の長さ」に対応する。)を面積(Area)で割る。

操作: 解析終了後、「Detailed Stats」を開き、「Perimeter」の値を「Area」で割ると比表面積が算出される。

$$(\text{比表面積} [\mu\text{m}^{-1}] = \text{境界線の長さ} [\mu\text{m}] / \text{面積} [\mu\text{m}^2])$$

#### 【0105】

本発明の膜における比表面積は膜内部に形成された相分離構造のドメインサイズの指標となるものであり、比表面積の値が大きいほどドメインサイズは小さいことを示す。即ち、ここにおいて、式(2)は平均したドメインサイズが透明性に影響を与えるサイズよりも小さいことを示しており、式(3)は膜内で表面付近のドメインよりも膜内側に存在するドメインの方が小さいことを示している。

#### 【0106】

10

20

30

40

50

従来、非特許文献 1 (M. Seo, M. A. Hillmyer, Science 2012, 336, 1422.) に記載されている膜においても相分離構造が形成されているが、そのドメインサイズは本発明の膜と比較して大きいものである。更に、硬化プロセスが熱硬化のため膜内で均一に重合架橋反応が進行し、相分離構造のドメインサイズが膜内で均一であり、本発明は更なる相違点を有しており、従来は知られていなかった特徴的な相分離構造を有する。

#### 【0107】

本発明の膜は、膜の透明性の観点から、更に下記式 (2-1) を満たすことが好ましく、式 (2-2) を満たすことがより好ましく、式 (2-3) を満たすことが更に好ましい。

$$60 \mu\text{m}^{-1} \quad [\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (2-1)$$

$$75 \mu\text{m}^{-1} \quad [\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (2-2)$$

$$90 \mu\text{m}^{-1} \quad [\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (2-3)$$

#### 【0108】

また、本発明の膜は、膜表面と内部のドメインサイズの差が大きい方が膜表面と内部での物性の差が大きくなる。この性質を利用する観点から、下記式 (3-1) を満たすことが好ましく、式 (3-2) を満たすことがより好ましい。

$$[\text{比表面積}]_T - [\text{比表面積}]_B \quad 100 \mu\text{m}^{-1} \quad \dots (3-1)$$

$$[\text{比表面積}]_T - [\text{比表面積}]_B \quad 250 \mu\text{m}^{-1} \quad \dots (3-2)$$

#### 【0109】

本発明の膜は、更に下記式 (4) を満たすことが好ましい。

$$[\text{比表面積}]_B < [\text{比表面積}]_M < [\text{比表面積}]_T \quad \dots (4)$$

上記式 (4) において、 $[\text{比表面積}]_M$  は表面から深さ  $2 \mu\text{m}$  超過  $5 \mu\text{m}$  未満の任意の領域の比表面積であり、比表面積は原子間力顕微鏡 (AFM) により測定されたものである。式 (4) は膜の表面から内部にかけて相分離構造のドメインのサイズが徐々に大きくなること、すなわちドメインサイズが傾斜した構造を有していることを示すものである。

#### 【0110】

本発明の膜の厚みは通常、 $5 \mu\text{m}$  以上であり、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  以上であり、より好ましくは  $15 \mu\text{m}$  以上であり、更に好ましくは  $20 \mu\text{m}$  以上である。また、膜の厚みは、好ましくは  $1,000 \mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $700 \mu\text{m}$  以下であり、更に好ましくは  $400 \mu\text{m}$  以下であり、特に好ましくは  $150 \mu\text{m}$  以下であり、最も好ましいのは  $50 \mu\text{m}$  以下である。膜の厚みが上記範囲内であることが、光学フィルム等の用途において、本発明の膜が有する相分離の傾斜した構造による物性を十分に利用する観点から好ましい。

#### 【0111】

〔膜の製造方法〕

本発明の膜の製造方法は特に制限されないが、少なくともエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有する硬化性組成物の硬化物から形成されていることが好ましい。

エチレン性不飽和結合を有する化合物におけるエチレン性不飽和結合としては、その種類は特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、アリル基等が挙げられる。これらの中でも(メタ)アクリロイル基を有する化合物を含むことが好ましい。本発明の膜の原料として用いることができるエチレン性不飽和結合を有する化合物の一分子中でのエチレン性不飽和結合の数は特に制限されないが、通常、1~15である。また、エチレン性不飽和結合の数が異なる原料を2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0112】

エチレン性不飽和結合を有する化合物の中でも、(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは1種のみでも2種以上を組み合わせて用いることもできるが、単官能(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50



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、ジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレート等の3官能以上の多官能(メタ)アクリレート;これらの(メタ)アクリレートの一部をアルキル基やε-カプロラクトンで置換した多官能(メタ)アクリレート化合物の変性物;イソシアヌレート構造を有する多官能(メタ)アクリレート等の窒素原子含有複素環構造を有する多官能(メタ)アクリレート;デンドリマー構造を有する多官能(メタ)アクリレート、ハイパーブランチポリマー構造を有する多官能(メタ)アクリレート等の多分岐樹枝状構造を有する多官能(メタ)アクリレート;ジイソシアネート又はトリイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリレートが付加したウレタン(メタ)アクリレート、イソシアネート化合物とジオール化合物を反応させて得られた末端にイソシアネート基を有する反応生成物に水酸基を有する(メタ)アクリレートが付加したウレタン(メタ)アクリレート等のウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種のみを用いることも2種以上を組み合わせて用いることもできる。

10

**【0115】**

以上に挙げたエチレン性不飽和化合物の中でも、本発明の膜は少なくとも(メタ)アクリロイル基を有する化合物から形成されていることが好ましく、少なくとも多官能(メタ)アクリレートから形成されていることがより好ましく、多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートとから形成されていることが更に好ましい。

**【0116】**

また、エチレン性不飽和結合を有する化合物におけるエチレン性不飽和結合の数は特に限定されるものではないが、通常、15個以下であり、好ましくは10個以下、より好ましくは6個以下、更に好ましくは4個以下、最も好ましくは2個以下である。エチレン性不飽和結合の数が少ないほど、ドメインサイズが小さくなるため透明性が確保し易いために好ましい。また、エチレン性不飽和化合物におけるエチレン性不飽和結合の数が2個以上であると重合体同士が架橋されるために膜が強靱になるため好ましい。

20

**【0117】**

本発明の膜を得る際には、通常、エチレン性不飽和結合を有する化合物、好ましくは(メタ)アクリロイル基を有する化合物を有機溶媒を混合した硬化性組成物とする。次いで、これを基材上に塗工して塗工膜とし、これに活性エネルギー線を照射して硬化膜とすることが好ましい。上記の製造方法において用いることのできる有機溶媒、及び基材は、上記した成分(A)及び成分(B)を含有する本発明の硬化性組成物に使用される有機溶媒、及び積層体に使用される基材がそれぞれが挙げられる。また、本発明の膜を得る際に用いられる硬化性組成物は、上記した成分(A)及び成分(B)を含有する硬化性組成物が好ましい。

30

**【0118】**

上記塗工膜を硬化する際の活性エネルギー線の照度は特に限定されるものではないが、好ましくは1,000mW/cm<sup>2</sup>以下であり、より好ましくは600mW/cm<sup>2</sup>以下であり、より好ましくは300mW/cm<sup>2</sup>以下であり、更に好ましくは200mW/cm<sup>2</sup>以下であり、特に好ましいのは150mW/cm<sup>2</sup>以下である。また、塗工膜を硬化する際の活性エネルギー線の照度は好ましくは1mW/cm<sup>2</sup>以上であり、より好ましくは5mW/cm<sup>2</sup>以上であり、更に好ましくは10mW/cm<sup>2</sup>以上であり、特に好ましいのは20mW/cm<sup>2</sup>以上であり、最も好ましいのは50mW/cm<sup>2</sup>以上である。照度が上記上限以下であると相分離構造を形成するのに十分な重合時間が確保されるために好ましい。また、照度が上記下限以上であると活性エネルギー線照射により成分(A)の末端活性ラジカルが重合に必要な量発生するため所望の相分離構造を形成し易くなるために好ましい。

40

**【0119】**

塗工膜を硬化する際の活性エネルギー線の照射時間は特に限定されるものではないが、好ましくは0.01秒以上であり、より好ましくは0.1秒以上であり、更に好ましくは0.3秒以上であり、特に好ましくは0.5秒以上であり、最も好ましいのは1秒以上である。また、塗工膜を硬化する際の活性エネルギー線の照射時間は好ましくは10時間以

50

内であり、より好ましくは1時間以内であり、更に好ましくは10分以内であり、特に好ましいのは1分以内であり、最も好ましいのは10秒以内である。活性エネルギー線の照射時間が上記下限以上であると成分(B)に含有される多官能アクリレートによって架橋が進むために膜の強度が高くなり易いために好ましい。また、活性エネルギー線の照射時間が上記上限以内であると相分離が形成するまでに必要な時間が十分に確保されるために好ましい。

#### 【0120】

本発明の膜は、特に好ましくは、前述の本発明の硬化性組成物を用い、これに活性エネルギー線を照射して硬化膜を形成する際に、活性エネルギー線を基材と反対側、即ち、塗膜側から、塗膜の表面近傍で酸素の存在下で照射することが好ましい。このようにして活性エネルギー線を照射することにより、硬化膜の内部において、ドメインの大きさが、基材側より活性エネルギー線を照射した側に向けて徐々に小さくなって硬化膜表面側に傾斜するミクロ相分離構造の膜、即ち本発明の相分離構造を有する膜を形成することができる。これは、膜表面の空気界面では、空気中の酸素により重合阻害が起こるのに対して、膜の深部にゆくに従って、重合阻害がなくなるため、重合が進行し易くなり、重合の進行に伴って、スピノーダル分解による相分離で比較的大きなドメインが形成され、膜の深部から、膜表面側に向けて、酸素による重合阻害で比較的小さなドメインが形成されるようになることによるものと考えられる。なお、本発明の膜を得る場合において、上記した条件以外は本発明の硬化物を得る場合と同様にして実施することができる。

10

#### 【0121】

なお、本発明の相分離構造を有する膜を製造する際に、本発明の硬化性組成物において、成分(A)として前述のヨウ素末端ポリマーを用い、成分(B)として多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートを用いる場合、それぞれの成分は次のようにして膜を形成する反応に寄与するものと考えられる。

20

すなわち、本発明の硬化性組成物を酸素存在下で光重合架橋をすると、成分(A)のヨウ素末端が光重合開始点となり、その開始点から成分(B)のリビングラジカル重合が進行する。この際成分(A)の末端から成分(B)の重合が進行するにつれて、成分(A)と成分(B)の重合部分が相分離するが、通常の2種類のポリマーを混合した場合のスピノーダル分解と異なり、共連続相分離状態となるためにドメインサイズが小さくなるものと考えられる。更に膜表面近傍には酸素が存在するため、その重合禁止効果によって膜表面は内部に比べて重合の進行が遅くなり、成分(A)と成分(B)の重合体がなす相分離構造は表面付近ではより均一に近くなるものと考えられる。

30

#### 【0122】

本発明の硬化性組成物を使用して基材フィルム上に硬化膜を形成してなる積層体及び本発明の相分離構造を有する膜は、各種の用途に適用される。本発明の硬化性組成物の硬化物及び本発明の相分離構造を有する膜は、ドメインサイズが小さく、透明性に優れたものを得ることが可能であるため、特に各種の光学用途に用いられる光学フィルムとして好適に使用され得る。特に、ドメインの大きさが硬化膜の基材側から表面側へ向けて徐々に小さくなる傾斜構造を有する本発明の相分離構造を有する膜は、原料を選択して、更に屈折率の高い成分及び/又は低い成分の相分離により形成されたドメインに局在化させることにより硬化膜内部に屈折率の傾斜がつき、ディスプレイ等において好適な反射防止フィルムへの使用が期待される。また、本発明の相分離構造を有する膜は、原料を選択して、更に粘弾性の高い成分及び/又は低い成分の相分離により形成されたドメインに局在化させることにより硬化膜内部に粘弾性の傾斜がつき、フレキシブルディスプレイ等において好適な保護フィルムへの使用が期待される。

40

#### 【0123】

反射防止フィルム等の光学フィルムとしての使用において、本発明の硬化性組成物を使用する積層体には必要に応じて特殊な処理を施して光学的機能(光透過、光拡散、集光、屈折、散乱、ヘーズ(HAZE)等の諸機能)を付与してもよい。光学フィルムとしての用途において、本発明の積層体は単独で、又は数種の光学フィルムをコーティング剤、又

50

は接着剤で多層に積層して光学素子用積層体として使用してもよい。本発明の積層体が適用される光学フィルムとしては、例えば、ハードコートフィルム、帯電防止コートフィルム、防眩コートフィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム、反射防止フィルム、光拡散フィルム、輝度向上フィルム、プリズムフィルム（プリズムシートともいう）、導光フィルム（導光板ともいう）等が挙げられる。かかる光学フィルムは、液晶表示装置、PDPモジュール、タッチパネルモジュール、有機ELモジュール等に用いられる。

#### 【実施例】

##### 【0124】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。また、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限又は下限の好ましい値としての意味を持つものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

##### 【0125】

なお、以下の合成例で得られたポリマーの構造及び物性は、下記の方法により評価した。

##### (1) ポリマーの末端構造の同定

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization: マトリックス支援レーザー脱離イオン化法) - TOF (Time Of Flight: 飛行時間型) 法 (Bruker社製「Autoflex III」を使用)、励起レーザー強度: 出力60%) でポリマーの分子量を測定し、下記式に適合する分子量が確認されるか否かで末端構造を同定した。

$$M_{IN} + (M_{M1} \times N_1 + M_{M2} \times N_2 + \dots) + M_A + M_I + M_H \quad \text{又は}$$

$$M_{IN} + (M_{M1} \times N_1 + M_{M2} \times N_2 + \dots) + M_A + M_I + M_{Na}$$

上記式中、各記号は、それぞれ、以下の意味を表す。

$M_{IN}$ : 開始剤解離後の分子量 (= 開始剤の分子量の1/2)

$M_{M1}$ 、 $M_{M2}$ 、 $\dots$ : 主幹ポリマーを構成するモノマーの分子量 ( $M_1$ 、 $M_2$ 、 $\dots$  は異なるモノマーを表す。)

$N$ : 自然数

$M_A$ : 末端側のアクリル酸エステルの分子量

$M_I$ : ヨウ素原子の原子量 (= 126.90)

$M_H$ : 水素原子の原子量 (= 1.01)

$M_{Na}$ : ナトリウム原子の原子量 (= 22.99)

##### 【0126】

例えば、合成例1のように、開始剤が2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業社製「V-70」) (解離後の分子量 = 154.21)、主幹ポリマーを構成するモノマーがメチルメタクリレート (分子量 = 100.12)、末端のアクリル酸エステルがブチルアクリレート (分子量 = 142.20) である場合、下記式で表される分子量となる。

$$154.21 + 100.12 \times N + 142.20 + 126.90 + 1.01 \quad \text{又は}$$

$$154.21 + 100.12 \times N + 142.20 + 126.90 + 22.99$$

##### 【0127】

上記の分子量の測定結果をもとに同定を行い、下記基準で評価した。なお、ここで所望の末端構造とは、(ポリメチルメタクリレート) - (各種アクリレートに由来する構造単位) - Iの構造となっていることを意味する。

: 上記式に適合する分子量が確認され、所望の末端構造が存在する。

x: 上記式に適合する分子量が確認されず、所望の末端構造は存在しない。

##### 【0128】

##### (2) 分子量

GPC測定法により以下の条件にて、得られたポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) を測定した。

10

20

30

40

50

機器：島津製作所製「RID-10A/CBM-20A/DGU-20A3,  
LC-20AD/DPD-M20A/CTO-20A」

カラム：東ソー社製「TSK gel super HM-N」

検出器：示差屈折率検出器（RI検出器/内蔵）

溶媒：クロロホルム、 温度：40、 流速：0.3 mL/分、

注入量：20  $\mu$ L

濃度：0.1重量%、 較正試料：単分散ポリスチレン、 較正法：ポリスチレン

【0129】

[合成例1：ヨウ素末端ポリマー（PMMA-BA-I）の合成]

10  
攪拌機、還流冷却管、及び温度計を取り付けた反応器に、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル）（和光純薬工業社製「V-70」）2.8重量部、ヨウ素1.5重量部、及びアニソール120重量部を仕込み、溶液が均一になるまで攪拌した。系内を遮光し窒素置換後、65℃まで昇温し、0.5時間攪拌した。続いてメチルメタクリレート（MMA）120重量部、及びテトラブチルアンモニウムヨージド（Bu<sub>4</sub>NI）4.4重量部を添加し、70℃で2時間攪拌した。さらにn-ブチルアクリレート（BA）120重量部を添加し、70℃で3時間攪拌した。その後、室温まで冷却後、遮光下において、メタノールへの沈殿精製により白色粉末としてヨウ素末端ポリマー（PMMA-BA-I）を得た。

20  
得られたポリマーの末端構造と分子量を上記（1）、（2）の通り評価した。その結果を表-1に示す。

【0130】

[合成例2：ポリマー（PMMA）の合成]

30  
攪拌機、還流冷却管、及び温度計を取り付けた反応器に、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル）（和光純薬工業社製「V-70」）2.8重量部、ヨウ素1.5重量部、及びアニソール120重量部を仕込み、溶液が均一になるまで攪拌した。系内を遮光し窒素置換後、65℃まで昇温し、0.5時間攪拌した。続いてメチルメタクリレート（MMA）120重量部、及びテトラブチルアンモニウムヨージド（Bu<sub>4</sub>NI）4.4重量部を添加し、70℃で2時間攪拌した。その後、室温まで冷却後、遮光下において、メタノールへの沈殿精製により、白色粉末としてポリマー（PMMA）を得た。

得られたポリマーの末端構造と分子量を上記（1）、（2）の通り評価した。その結果を表-1に示す。

【0131】

【表1】

表-1

ポリマー		合成例1	合成例2
主幹ポリマー用原料		PMMA-BA-I	PMMA
メタクリル酸エステル系モノマー	MMA	MMA	MMA
末端構造用原料	アクリル酸エステル系モノマー	BA	-
構造評価	末端構造	○	x
	Mw	5,000	5,900
	Mn	4,700	5,500
	Mw/Mn	1.07	1.07

【0132】

表-1より、メタクリル酸エステル系モノマーのリビングラジカル重合で得られた主幹ポリマーに更にアクリル酸エステル系モノマーを反応させることにより、末端にアクリル酸エステル系モノマーに由来する構造単位を介してヨウ素原子が結合した構造のヨウ素末端ポリマーが製造されたことが分かる。

【0133】

10

20

30

40

50

[ 合成例 3 : 低分子開始剤 ( C P - I 、 以下同じ ) の合成 ]

ヨウ素 76.14 mg (  $3.00 \times 10^{-1}$  mmol ) と 2, 2' - アゾビス ( 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルパレロニトリル ) ( 和光純薬工業社製 「 V - 70 」 ) 277.5 mg (  $9.00 \times 10^{-1}$  mmol ) をエタノール 1 mL に溶解させて、窒素ガスで 15 分間バブリング後、60 で 2 時間加熱することで低分子開始剤 ( C P - I ) 溶液を調製した。

【 0 1 3 4 】

[ 実施例 1 - 1 ]

ヨウ素末端ポリマー ( P M M A - B A - I ) 300 mg (  $6.00 \times 10^{-2}$  mmol ) と、触媒 ( トリフェニルホスフィン : P P h <sub>3</sub> ) 15.7 mg (  $6.00 \times 10^{-2}$  mmol ) とを、ジメチルアミノエチルアクリレート ( D M A E A ) 560 mg と 1, 4 - ビス ( アクリロイルオキシ ) ブタン ( D A ) 140 mg の混合溶液 ( D M A E A / D A = 4 / 1 ) に溶解させて、硬化性組成物を調製した。この硬化性組成物を P E T 基板にバークコート成膜し、成膜面をスライドガラスにより被覆した。このスライドガラス側から、H g ランプ ( U S H I O 社製, 「 S P - 9 」 ) ( 365 nm, 1.0 mW / c m <sup>2</sup>、i バンドパスフィルター ( ウシオ電機社製 S P 9 用 365 nm バンドパスフィルター )、熱線カットフィルター ( ウシオ電機社製 S P 9 用 熱線カットフィルター 3 ) ) により 4 時間 U V 照射することにより、リビングラジカル共重合させて光硬化膜 ( 膜厚 10 μ m ) を形成させた。

得られた硬化膜付 P E T 基板について、以下の方法で透明性の評価を行い、結果を表 - 2 に示した。表 - 2 には、硬化性組成物中のヨウ素末端ポリマー ( P M M A - B A - I )、D M A E A、D A、P P h <sub>3</sub> の配合割合と積算光量を示す。

【 0 1 3 5 】

< 透明性の評価法 >

赤い背景に 8 ポイントの黄色の文字が 100 % のサイズで印刷された紙の上に、硬化膜付 P E T 基板を載せ、目視で透明性を観察し、以下の通り評価した。

○ : 硬化膜は透明である。

△ : 硬化膜がわずかに白くかすんでいる。

× : 硬化膜が白くかすんでいる。

【 0 1 3 6 】

< 比表面積の評価法 >

得られた膜付 P E T 基板を 1 mm × 1 cm のサイズに切り出し、電子顕微鏡用平板包埋板 ( 堂阪イーエム株式会社 ) に入れ、更に包埋樹脂 ( 東亜合成社製 可視光硬化性包埋樹脂 「アロニックス L C R D - 800」 ) を半分まで入れ、10 秒間紫外線照射 ( ランプ : U S H I O 社製、 「 S P - 9 S P O T C U R E 」 ) した。硬化により流動性が低くなった前述の包埋樹脂中に切り出した硬化膜付 P E T 基板を中心に配置させ、更に包埋樹脂を加えて、包埋樹脂が完全に硬化するまで紫外線照射した。サンプルを含有する包埋樹脂を常温切削ウルトラミクロトーム ( ライカ社製、 「 E M U C 7 」 ) にて平滑な断面を切り出し、断面を操作プローブ顕微鏡 ( O x f o r d I n s t r u m e n t s 社製 「 M F P - 3 D 」 ) を用いて、原子間力顕微鏡 ( A F M ) 観察 ( タッピングモード ) を行った。

【 0 1 3 7 】

A F M 観察 ( タッピングモード ) の測定条件は次の通りである。

プローブとして O L Y M P U S 社製 「 O M C L - A C 160 T S - R 3 T a r g e t 」 を用いて、ピエゾ素子に加える電圧信号で自由振幅の際の振幅値 ( A m p l i t u d e ) を 1 V、測定時のプローブの振幅値 ( S e t P o i n t ) を 800 mV を初期値として測定を開始した。ふたつのパラメーターを変えて、すべての測定点において位相が 90 度以下となるように設定した ( 斥力モードで測定した )。振幅の変化を 0 にするように調節する速さ ( G a i n、エラーへの応答速度 ) を発振する手前まで上げた。

設定値

10

20

30

40

50

Scan Size : 1  $\mu$ m  
Scan Rate : 1.0 Hz  
Scan Point, Scan Line (解像度) : 256  
Scan Angle : 90度

また、比表面積は前述の方法により解析して求めた。

【0138】

[実施例1-2~1-4]

実施例1において、DMAEA/DA比を表-2に示す割合に変更すると共に、UV出力を0.6 mW/cm<sup>2</sup>としたこと以外は同様にして硬化膜付PET基板を製造し、同様に透明性の評価を行って、結果を表-2に示した。

10

【0139】

[実施例1-5]

実施例2において、DAの代わりに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)を用いた他は、実施例2と同様にして硬化膜付PET基板を製造し、同様に透明性の評価を行って、結果を表-2に示した。

【0140】

[比較例1-1]

ポリマー(PMMA)300 mg ( $6.00 \times 10^{-2}$  mmol)、低分子開始剤(CP-I)7.59 mg ( $6.00 \times 10^{-2}$  mmol)、PPh<sub>3</sub>15.7 mg ( $6.00 \times 10^{-2}$  mmol)をDMAEA560 mgとDA140 mgの混合溶液に溶解させて硬化性組成物を調製した。この硬化性組成物を用いて実施例1と同様に硬化膜付PET基板を製造し、同様に透明性の評価を行った結果を表-2に示した。

20

【0141】

【表 2】

表一2	硬化性組成物配合										比表面積 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	
	成分(A) ※1		成分(B) ※1				その他 ※2			積算光量 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )		透明性
	種類	比率 (重量%)	DMAEA (重量%)	DA (重量%)	DPHA (重量%)	CP-I (重量部)	PPh <sub>3</sub> (重量部)					
実施例1-1	PMMA-BA-I	30	56	14	—	—	—	—	0.16	1.44	○	86
実施例1-2	PMMA-BA-I	30	56	14	—	—	—	—	0.16	0.86	△	85
実施例1-3	PMMA-BA-I	30	52.5	17.5	—	—	—	—	0.16	0.86	○	136
実施例1-4	PMMA-BA-I	30	47	23	—	—	—	—	0.16	0.86	○	622
実施例1-5	PMMA-BA-I	30	56	—	14	—	—	—	0.16	0.86	○	80
比較例1-1	PMMA	30	56	14	—	—	0.08	—	0.16	1.44	x	26

※1:成分(A)と成分(B)の合計100重量%に対する重量%を示す。  
 ※2:成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対する配合量を示す。  
 ※3:表中の「—」はその配合成分を使用していないことを示す。

10

20

30

40

【0142】

[評価結果(1)]

表-2より、本発明の硬化性組成物によれば、硬化膜中の比表面積が大きく(ドメインサイズが小さく)、透明性に優れた硬化膜を形成することができることが分かる。

【0143】

[実施例2-1~2-3]

50

硬化時に塗膜にスライドガラスを被覆しなかったこと、並びに膜厚、紫外線照射の照度及び時間のそれぞれを表 - 3 の条件に変更したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして硬化膜を形成した。次の方法により硬化膜内部の比表面積を測定した。得られた結果を表 - 3 に示す。

#### 【 0 1 4 4 】

< 比表面積の評価法及び A F M 観察の方法 >

実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 及び比較例 1 - 1 と同様の方法により比表面積解析用のサンプルを作製した。また、前述の方法により比表面積を解析して求めた。比表面積の測定箇所は次の通りである。

[ 比表面積 ]<sub>B</sub> : 最表面から ( 2 0 ± 1 ) μ m の深さ

[ 比表面積 ]<sub>M</sub> : 最表面から ( 1 0 ± 1 ) μ m の深さ

[ 比表面積 ]<sub>T</sub> : 最表面から ( 1 ± 1 ) μ m の深さ

10

#### 【 0 1 4 5 】

A F M 観察 ( タッピングモード ) は次のようにして実施した。前述の方法で作製した硬化膜付 P E T 基板を 1 m m × 1 c m のサイズに切り出し、電子顕微鏡用平板包埋板 ( 堂阪イーエム株式会社 ) に入れ、更に包埋樹脂 ( 東亜合成社製 可視光硬化性包埋樹脂「アロニックス L C R D - 8 0 0 」 ) を半分まで入れ、10 秒間紫外線照射 ( ランプ : U S H I O 社製、「 S P - 9 S P O T C U R E 」 ) した。硬化により流動性が低くなった前述の包埋樹脂中に切り出した硬化膜付 P E T 基板を中心に配置させ、更に包埋樹脂を加えて、包埋樹脂が完全に硬化するまで紫外線を照射した。サンプルを含有する包埋樹脂を常温切削ウルトラミクロトーム ( ライカ社製、「 E M U C 7 」 ) にて平滑な断面を切り出し、断面を操作プローブ顕微鏡 ( O x f o r d I n s t r u m e n t s 社製「 M F P - 3 D 」 ) を用いて、原子間力顕微鏡 ( A F M ) 観察 ( タッピングモード ) を行った。

20

#### 【 0 1 4 6 】

なお、A F M 観察 ( タッピングモード ) の測定条件は次の通りである。

プローブとして O L Y M P U S 社製「 O M C L - A C 1 6 0 T S - R 3 T a r g e t 」を用いて、ピエゾ素子に加える電圧信号で自由振幅の際の振幅値 ( A m p l i t u d e ) を 1 V 、測定時のプローブの振幅値 ( S e t P o i n t ) を 8 0 0 m V を初期値として測定を開始した。ふたつのパラメータを変えて、すべての測定点において位相が 9 0 度以下となるように設定した ( 斥力モードでの測定した ) 。振幅の変化を 0 にするように調節する速さ ( G a i n 、エラーへの応答速度 ) を発振する手前まで上げた。

30

設定値

S c a n S i z e : 1 μ m

S c a n R a t e : 1 . 0 H z

S c a n P o i n t , S c a n L i n e ( 解像度 ) : 2 5 6

S c a n A n g l e : 9 0 度

更に、A F M 観察時の膜の深部 ( P E T 基板側 ) 、中間部、膜の表面側の A F M 写真を図 1 ( a ) , ( b ) , ( c ) , ( d ) に示す。

#### 【 0 1 4 7 】

[ 比較例 2 - 1 ]

硬化時に塗膜にスライドガラスを被覆したこと、紫外線の照度、時間を変更したこと以外は実施例 2 - 3 と同様の実施した。また、比表面積の測定は実施例 2 - 1 に記載した方法と同様にして測定した。測定した位置 ( 膜表面からの深さ ) とその比表面積の結果を表 - 3 に示す。

40

#### 【 0 1 4 8 】

[ 比較例 2 - 2 ]

成分 ( A ) のヨウ素末端ポリマーの代わりに、末端に活性エネルギー線によってラジカルを発生する部位を持たないポリマー ( P M M A ) を用い、低分子の重合開始剤 ( B A S F 社製「 I r g a c u r e ( 登録商標 ) 1 8 4 」 ( I r g 1 8 4 ) ) を用いたことと、膜厚を変更したこと以外は実施例 2 - 2 と同様の実施した。また、比表面積の測定は実

50

施例 2 - 1 に記載した方法と同様にして測定した。測定した位置（膜表面からの深さ）とその比表面積の結果を表 - 3 に示す。

【 0 1 4 9 】

【表 3】

表-3

		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	比較例2-1	比較例2-2	
配合組成 ※1 (重量部)	成分(A)	30	30	30	30	—	
	成分(B)	PMMA(比較例用)	—	—	—	—	30
		DMAEA	56	56	56	56	56
		DA	14	14	14	14	14
重合開始剤	Irg 184	—	—	—	—	1	
	膜厚(μm)	25	160	30	30	450	
	照度(mW/cm <sup>2</sup> )	100	20	2	20	20	
	時間	0.5秒	30分	4時間	30分	30分	
評価条件	スライドガラスの被覆	なし	なし	なし	あり	なし	
	比表面積 (μm <sup>-1</sup> )	1	163	513	118	25	
		10	136	236	119	28	
20		119	209	116	28		

※1:配合組成における「—」はその配合成分を使用していないことを示す。

10

20

30

40

50

まず、実施例 2 - 1 について、図 1 ( a ) , ( b ) , ( c ) , ( d ) においては色の薄い部分は A F M のプローブが接触した際に振幅の位相が遅くなる ( 軟らかい ) ことを示し、また、色が濃い部分は A F M のプローブが接触した際に振幅の位相が早くなる ( 硬い ) ことを示し、それぞれがスピノーダル分解により形成された相分離ドメインを表している。膜内部にわたって重合誘起型かつブロックコポリマー由来のミクロ相分離構造が形成され、特に膜厚方向にドメインサイズの異なる傾斜構造が観察された。このドメインサイズは、硬化膜の P E T 基板側 ( ( d ) 側 ) ほど大きく、膜表面側 ( ( a ) 側 ) ほど小さくなっていることが確認された。これは膜表面の空気界面では酸素により重合阻害されるのに対し、膜の深部では重合の進行にともないスピノーダル分解によるミクロ相分離により明瞭なドメインが形成されるためであると考えられる。

10

**【 0 1 5 1 】**

また、表 - 3 に示すように実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 においては膜表面から深さ方向に深い位置になるにつれて、比表面積の値が小さくなっており、本発明の相分離構造を有する膜が形成されていることがわかる。

**【 産業上の利用可能性 】****【 0 1 5 2 】**

本発明の硬化性組成物を使用して基材フィルム上に硬化膜を形成してなる積層体及び本発明の相分離構造を有する膜は、各種の用途に適用される。本発明の硬化性組成物の硬化物及び本発明の相分離構造を有する膜は、ドメインサイズが小さく、透明性に優れたものを得ることが可能であるため、特に各種の光学用途に用いられる光学フィルムとして好適に使用され得る。特に、ドメインの大きさが硬化膜の基材側から表面側へ向けて徐々に小さくなる傾斜構造を有する本発明の相分離構造を有する膜は、原料を選択して、更に屈折率の高い成分及び / 又は低い成分の相分離により形成されたドメインに局在化させることにより硬化膜内部に屈折率の傾斜がつき、ディスプレイ等において好適な反射防止フィルムへの使用が期待される。また、本発明の相分離構造を有する膜は、原料を選択して、更に粘弾性の高い成分及び / 又は低い成分の相分離により形成されたドメインに局在化させることにより硬化膜内部に粘弾性の傾斜がつき、フレキシブルディスプレイ等において好適な保護フィルムへの使用が期待される。

20

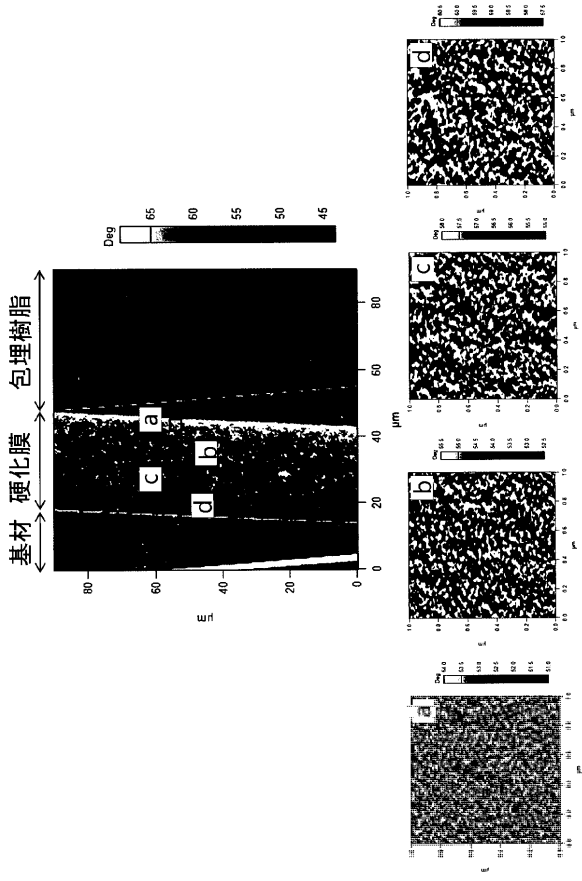
**【 0 1 5 3 】**

反射防止フィルム等の光学フィルムとしての使用において、本発明の硬化性組成物を使用する積層体には必要に応じて特殊な処理を施して光学的機能 ( 光透過、光拡散、集光、屈折、散乱、ヘーズ ( H A Z E ) 等の諸機能 ) を付与してもよい。光学フィルムとしての用途において、本発明の積層体は単独で、又は数種の光学フィルムをコーティング剤、又は接着剤で多層に積層して光学素子用積層体として使用してもよい。本発明の積層体が適用される光学フィルムとしては、例えば、ハードコートフィルム、帯電防止コートフィルム、防眩コートフィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム、反射防止フィルム、光拡散フィルム、輝度向上フィルム、プリズムフィルム ( プリズムシートともいう ) 、導光フィルム ( 導光板ともいう ) 等が挙げられる。かかる光学フィルムは、液晶表示装置、PDPモジュール、タッチパネルモジュール、有機ELモジュール等に用いられる。

30

40

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 嘉秀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 須賀 健雄

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 西出 宏之

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

Fターム(参考) 4F100 AH02A AH04A AH05A AH06A AK01A AK25A AL05A AT00B BA02 BA07

BA10B BA41A EJ08A EJ52A GB41 JA07A JB14A JN01 JN06 YY00A

4J011 PA69 PC02 PC08

4J026 HA11 HA29 HA32 HA40 HB11 HB35 HB40 HE01