

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162326 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)

辻本 晴希(TSUJIMOTO, Haruki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003488

(22) 国際出願日: 2020年1月30日(30.01.2020)

(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 2019-020176 2019年2月6日(06.02.2019) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原口 将幸(HARAGUCHI, Masayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR FLEXIBLE HARD COAT

(54) 発明の名称: フレキシブルハードコート用硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a curable composition capable of forming a hard coat layer having extremely high scratch resistance, hardness, stretchability, bendability, and stain resistance. [Solution] Disclosed are: a curable composition comprising (a) 100 parts by mass of an active energy ray-curable non-oxyethylene-modified polyfunctional monomer, (b) 30 parts by mass to 150 parts by mass of an active energy ray-curable oxyethylene-modified polyglycerin polyfunctional monomer, (c) 0.05 parts by mass to 10 parts by mass, per 100 parts by mass in total of the component (a) and the component (b), of a perfluoropolyether including a poly(oxyperfluoroalkylene) group and having, on both terminals of the molecular chain thereof, an active energy ray-polymerizable group with an urethane bond interposed therebetween (excluding perfluoropolyethers having a poly(oxyalkylene) group between the poly(oxyperfluoroalkylene) group and the urethane bond), and (d) 1 part by mass to 20 parts by mass, per 100 parts by mass in total of the component (a) and the component (b), of a polymerization initiator that generates radicals by active energy rays; and a hard coat film including a hard coat layer formed by the composition.

(57) 要約: 【課題】極めて高い耐擦傷性、硬度、延伸性、屈曲性及び防汚性を有するハードコート層を形成できる、硬化性組成物を提供すること。【解決手段】(a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー 100質量部、(b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマー 30質量部～150質量部、(c) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、該ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と該ウレタン結合との間にポリ(オキシアルキレン)基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。)(a)成分及び(b)成分の合計100質量部に対して0.05質量部～10質量部、及び(d)活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤(a)成分及び(b)成分の合計100質量部に対して1質量部～20質量部、を含む、硬化性組成物、及び該組成物より形成されるハードコート層を備えるハードコートフィルム。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：フレキシブルハードコート用硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、湾曲したタッチパネルディスプレイ等の各種表示素子等の表面に適用されるハードコート層の形成材料として有用な硬化性組成物に関する。詳細には、極めて高い耐擦傷性、硬度、延伸性、耐屈曲性及び防汚性を備えたハードコート層が形成可能な硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] テレビなどの家電機器、携帯電話などの通信機器、コピー機などの事務機器、ゲーム機などの娯楽機器、X線撮影装置などの医療機器、電子レンジなどの生活機器などの多くの電子機器には、人が指で操作可能な液晶表示素子又はOLED（有機EL）表示素子を用いたタッチパネルディスプレイが設けられている。これらタッチパネルディスプレイには、人が指で操作する際に、爪等でタッチパネルの表面に傷が発生するのを防ぐための耐擦傷性、指紋の付着を抑制するための防汚性、及び硬いものが接触したときの変形・破壊を防ぐための硬度を有するハードコート層が積層された透明プラスチック基材、所謂ハードコートフィルムが備えられている。

[0003] 一方、近年、上記のような電子機器の意匠性を高めるために、上記タッチパネルディスプレイ部位が湾曲しているデザインが採用される場合がある。タッチパネル側を外側にして湾曲させた場合、最表面のハードコート層には引張方向の応力が生じる。そのため、該ハードコート層には、一定の延伸性を有することが求められている。

[0004] 一般に、ハードコート層に耐擦傷性を付与する手法として、例えば、高密度の架橋構造を形成する、すなわち分子運動性の低い架橋構造を形成することで表面硬度を高め、外力への抵抗性を与える手法が採られる。これらのハードコート層形成材料として、現在、ラジカルにより3次元架橋する多官能アクリレート系材料が最も用いられている。しかし、多官能アクリレート系

材料は、その高い架橋密度のため、通常、延伸性を有さない。このように、ハードコート層の延伸性と耐擦傷性とはトレードオフの関係にあり、両者の特性を両立させることが課題となっていた。一方、非エチレンオキシド変性多官能アクリレートとエチレンオキシド変性多官能アクリレートとを併用することにより、一定の耐擦傷性と延伸性が両立されたハードコート層の技術が報告されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6203715号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1に記載のハードコート層では、比較的高い耐擦傷性及び硬度を有しているものの、延伸性及び屈曲性が不足しているという課題があった。

すなわち、本発明は、極めて高い耐擦傷性、硬度、延伸性、耐屈曲性及び防汚性を有するハードコート層を形成できる、硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ポリ（オキシアルキレン）基を介さずにウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテルと、非オキシエチレン変性多官能モノマーと、オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーとを含む硬化性組成物が、耐擦傷性、硬度、延伸性、耐屈曲性及び防汚性を有するハードコート層を形成可能なことを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち本発明は、第1観点として、

(a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー 100質量部、
(b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマー 30質量部～50質量部、
(c) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、該ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と該ウレタン結合との間にポリ(オキシアルキレン)基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。) (a)成分及び(b)成分の合計100質量部に対して0.05質量部～10質量部、及び
(d) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 (a)成分及び(b)成分の合計100質量部に対して1質量部～20質量部を含む、硬化性組成物に関する。

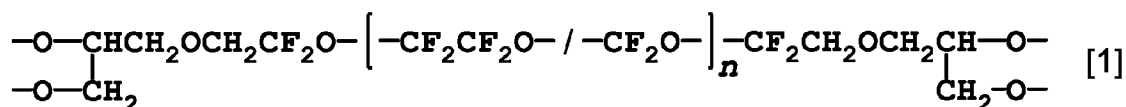
第2観点として、前記(c)パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにおいてウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも2つ有する、第1観点に記載の硬化性組成物に関する。

第3観点として、前記(c)パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにおいてウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有する、第2観点に記載の硬化性組成物。

第4観点として、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基が、繰り返し単位 $-\text{OCF}_2-$ 及び繰り返し単位 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ の双方を有し、これら繰り返し単位をブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合にて結合してなる基である、第1観点乃至第3観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

第5観点として、前記(c)パーフルオロポリエーテルが下記式〔1〕で表される部分構造を有する、第4観点に記載の硬化性組成物に関する。

[化1]



(上記式 [1] 中、 n は、繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{CF}_2\text{]—}$ の数と繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{]—}$ の数との総数であって、5～30の整数を表し、前記繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{CF}_2\text{]—}$ 及び前記繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{]—}$ は、ブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合の何れかにて結合してなる。)

第6観点として、前記 (b) 多官能モノマーは、該 (b) 多官能モノマーの平均オキシエチレン変性量が、該 (b) 多官能モノマーの重合性基 1 mol に対して 2 mol 未満であるとともに、官能基数が4以上のオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能 (メタ) アクリレート化合物 (但し、オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物を除く。) 及び官能基数が4以上のオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、第1観点乃至第5観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

第7観点として、前記 (b) 多官能モノマーが、オキシエチレン変性ジグリセリントetra (メタ) アクリレートである、第6観点に記載の硬化性組成物に関する。

第8観点として、さらに、(e) 溶媒を含む、第1観点乃至第7観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物に関する。

第9観点として、前記 (e) 溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルである、第8観点に記載の硬化性組成物に関する。

第10観点として、第1観点乃至第9観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物より得られる硬化膜に関する。

第11観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が第10観点に

記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルムに関する。

第12観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が、第1観点乃至第9観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程を含む方法により形成されてなる、ハードコートフィルムに関する。

第13観点として、前記ハードコート層が $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の層厚を有する、第11観点又は第12観点に記載のハードコートフィルムに関する。

第14観点として、フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムの製造方法であって、該ハードコート層が、第1観点乃至第9観点のうち何れか一つに記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程、及び該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程を含む、ハードコートフィルムの製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、極めて高い耐擦傷性、硬度、延伸性、耐屈曲性及び防汚性を有するハードコート層を形成できる、硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、詳細には、

(a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー 100質量部、

(b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマー 30質量部～150質量部、

(c) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と前記ウレタン結合との間にポリ(オキシ

アルキレン) 基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。) (a) 成分及び (b) 成分の合計 100 質量部に対して 0.05 質量部～10 質量部、及び

(d) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 (a) 成分及び (b) 成分の合計 100 質量部に対して 1 質量部～20 質量部を含む、硬化性組成物に関する。

以下、まず上記 (a) ～ (d) の各成分について説明する。

[0011] [(a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー (以下、単に、(a) 多官能モノマーとも記載する。)]

活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマーとは、紫外線等の活性エネルギー線を照射することで重合反応が進行し、硬化するモノマーのうちオキシエチレン変性されていないものを指す。

本発明の硬化性組成物において好ましい (a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマーとしては、多官能 (メタ) アクリレート化合物及び多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物からなる群から選択されるモノマーである。

なお、本発明において (メタ) アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば (メタ) アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0012] 上記多官能 (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレ

ート、2-メチル-1, 8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジオキサングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシ-1, 3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、9, 9-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]フルオレン、ビス[4-(メタ)アクリロイルチオフェニル]スルフィド、ビス[2-(メタ)アクリロイルチオエチル]スルフィド、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

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

[0013] 上記多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物は、1分子内にアクリロイル基又はメタクリロイル基を複数有し、ウレタン結合(-NHCOO-)を一つ以上有する化合物である。

上記多官能ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、多官能イソシアネートとヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとの反応により得られるもの、多官能イソシアネートとヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとポリオールとの反応により得られるものなどが挙げられるが、本発

明で使用可能な多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物はかかる例示のみに限定されるものではない。

[0014] なお上記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

また上記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

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

[0015] 本発明では、上記（a）活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマーとして、上記多官能（メタ）アクリレート化合物及び上記多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物からなる群から一種を単独で、或いは二種以上を組合せて使用することができる。得られる硬化物の耐擦傷性及び硬度の観点から、上記多官能モノマーのうち、3官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物、好ましくは4官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物を使用する。

また、上記（a）多官能モノマーにおいて、上記4官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物と3官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物とを組み合わせる場合、該3官能以下の多官能（メタ）アクリレート化合物の使用量は、該4官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物1

00質量部に対し、10質量部～100質量部、好ましくは20質量部～60質量部である。

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

[0016] [(b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマー（以下、単に、(b) 多官能モノマーとも記載する。）]

本発明の硬化性組成物の活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーとは、紫外線等の活性エネルギー線を照射することで重合反応が進行し、硬化するモノマーのうちオキシエチレンで変性されたポリグリセリン多官能モノマーを指す。

上記オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーとしては、例えば、オキシエチレンで変性されたポリグリセリンの末端に活性エネルギー線重合性基を有する化合物が挙げられる。

[0017] 該ポリグリセリンとしては、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン、ポリグリセリン等が挙げられる。得られる硬化膜の耐擦傷性、硬度、延伸性及び屈曲性の観点から、好ましくは、ジグリセリン及びトリグリセリンが挙げられる。

[0018] 得られる硬化膜の耐擦傷性、硬度、延伸性及び屈曲性の観点から、本発明に使用される(b) 多官能モノマーとしては、官能基数が4以上のオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマー、より好ましくは官能基数が4乃至6のオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーである。

[0019] (b) 多官能モノマーにおける平均オキシエチレン変性量は、該(b) 多官能モノマーが有する活性エネルギー線重合性基1molに対し3mol未満であり、好ましくは、該モノマーが有する活性エネルギー線重合性基1m

o l に対し 2 m o l 未満である。

[0020] (b) 多官能モノマー 1 分子に対する、オキシエチレンの付加数は、1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 12 である。

[0021] (b) 多官能モノマーにおける活性エネルギー線重合性基としては、(メタ) アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

[0022] 形成される硬化膜の耐擦傷性、硬度、延伸性及び屈曲性の観点から、本発明 (b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーとして、オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能 (メタ) アクリレート化合物及びオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能ウレタン (メタ) アクリレート化合物が好ましい。これらの化合物のなかでも、オキシエチレン変性ジグリセリントトラ (メタ) アクリレート、オキシエチレン変性トリグリセリントトラ (メタ) アクリレート、オキシエチレン変性トリグリセリンペンタ (メタ) アクリレートが好ましく、オキシエチレン変性ジグリセリントトラ (メタ) アクリレート化合物がより好ましい。

[0023] 本発明では、上記 (b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーを単独で、或いは二種以上を組合せて使用することができる。

[0024] 本発明では、(b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーは、前述の (a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー 100 質量部に対して、30 質量部～150 質量部、好ましくは 40 質量部～120 質量部の割合で使用する事が望ましい。

[0025] [(c) ポリ (オキシパーフルオロアルキレン) 基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル (但し、前記ポリ (オキシパーフルオロアルキレン) 基と前記ウレタン結合との間にポリ (オキシアルキレン) 基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。)]

本発明では、(c) 成分として、ポリ (オキシパーフルオロアルキレン)

基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端には、ポリ（オキシアルキレン）基を介さずにウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル（以下、単に「（c）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテル」とも称する）を使用する。（c）成分は、本発明の硬化性組成物を適用するハードコート層における表面改質剤としての役割を果たす。

また、（c）成分は、（a）成分及び（b）成分との相溶性に優れ、それにより、ハードコート層が白濁するのを抑制して、透明な外観を呈するハードコート層の形成を可能とする。

尚、上記のポリ（オキシアルキレン）基とは、オキシアルキレン基の繰り返し単位数が2以上であり且つオキシアルキレン基におけるアルキレン基は無置換のアルキレン基である基を意図する。

[0026] 上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基におけるアルキレン基の炭素原子数は特に限定されないが、炭素原子数1～4であることが好ましい。すなわち、上記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基は、炭素原子数1～4の2価のフッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有する基を指し、オキシパーフルオロアルキレン基は炭素原子数1～4の2価のフッ化炭素基と酸素原子が連結した構造を有する基を指す。具体的には、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロメチレン基）、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロエチレン基）、 $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ （オキシパーフルオロプロパン-1, 3-ジイル基）、 $-\text{[OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{F]}-$ （オキシパーフルオロプロパン-1, 2-ジイル基）等の基が挙げられる。

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

[0027] これらの中でも、耐擦傷性が良好となる硬化膜が得られる観点から、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基として、 $-\text{[OCF}_2\text{]}-$ （オキシパー

フルオロメチレン基)と $-\text{[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}-$ (オキシパーフルオロエチレン基)の双方を繰り返し単位として有する基を用いることが好ましい。

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

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

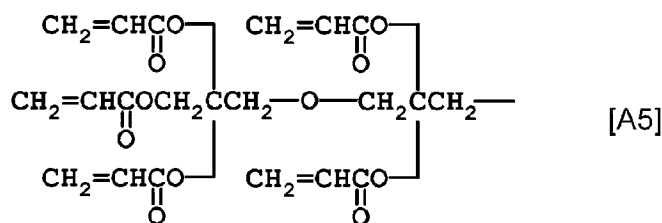
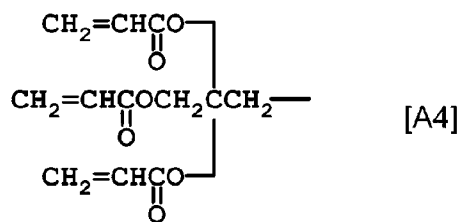
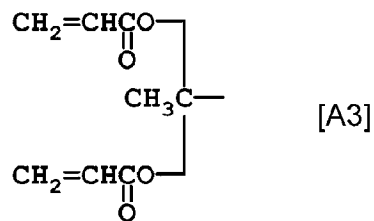
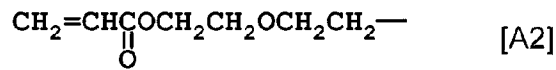
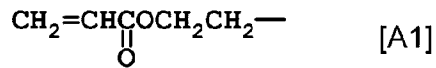
また、上記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量(Mw)は、1,000～5,000、好ましくは1,500～3,000である。

[0028] 上記ウレタン結合を介して結合する活性エネルギー線重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

[0029] (c) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、(メタ)アクリロイル基等の活性エネルギー線重合性基を1つ該分子鎖の両末端に有するものに限らず、2つ以上の活性エネルギー線重合性基を該分子鎖の両末端に有するものであってもよく、例えば、活性エネルギー線重合性基を含む末端構造としては、以下に示す式[A1]～式[A5]の構造、及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造が挙げられる。

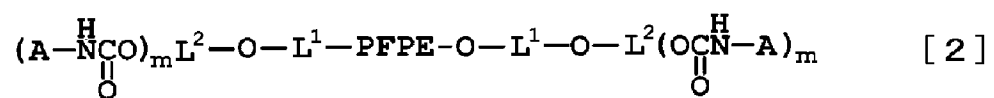
[0030]

[化2]



[0031] このような (c) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルとしては、例えば、以下の式 [2] で表される化合物を挙げることができる。

[化3]



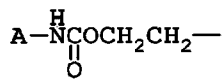
(式 [2] 中、Aは前記式 [A1] ～式 [A5] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの1つを表し、PFPEは前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を表し(ただし、L¹と直接結合する側がオキシ末端であり、酸素原子と結合する側がパーフルオロアルキレン末端である。)、L¹は、フッ素原子1個～3個で置

換された炭素原子数2又は3のアルキレン基を表し、mはそれぞれ独立して1～5の整数を表し、 L^2 は、m+1価のアルコールからOHを除いたm+1価の残基を表す。）

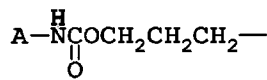
[0032] 上記フッ素原子1個～3個で置換された炭素原子数2又は3のアルキレン基としては、 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 等が挙げられ、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ が好ましい。

[0033] 上記式[2]で表される化合物における部分構造($\text{A}-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}$) $_m\text{L}^2-$ としては、以下に示す式[B1]～式[B12]で表される構造等が挙げられる。

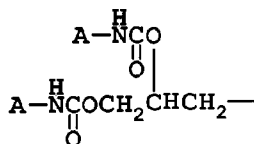
[化4]



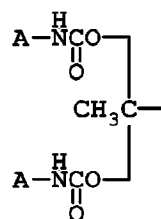
[B1]



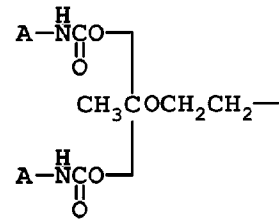
[B2]



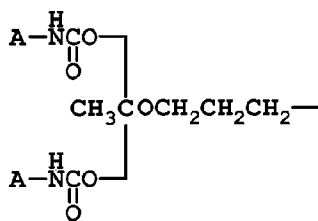
[B3]



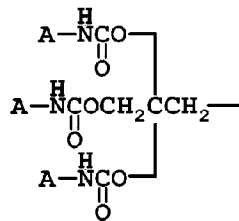
[B4]



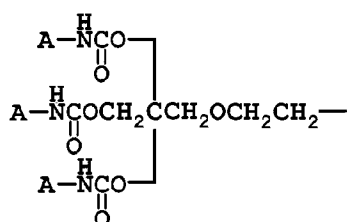
[B5]



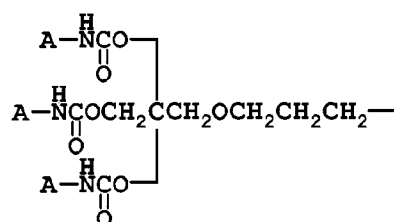
[B6]



[B7]

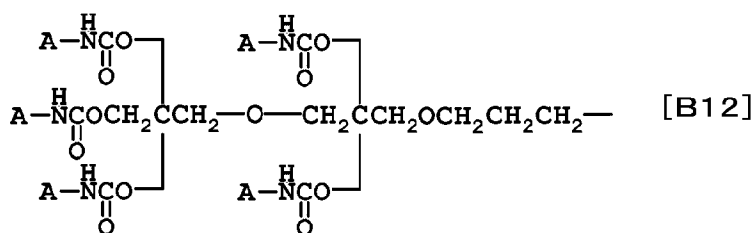
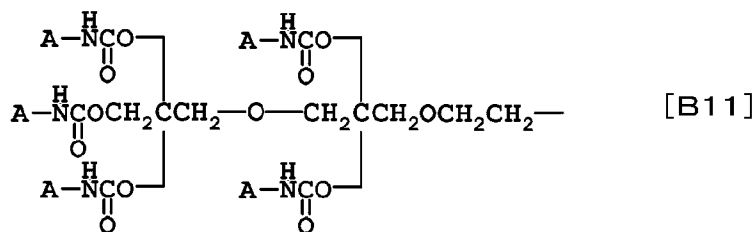
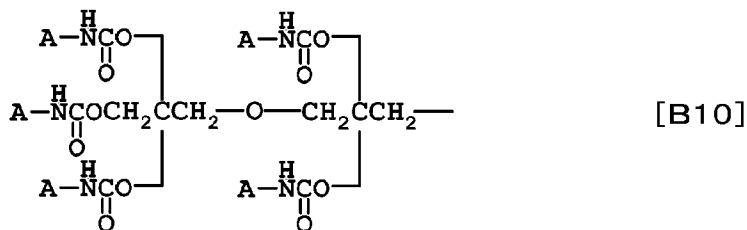


[B8]



[B9]

[化5]



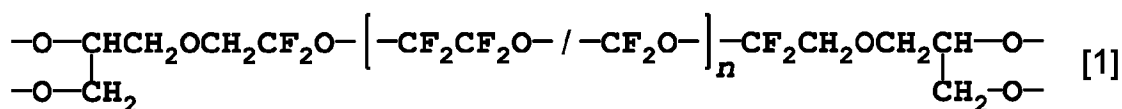
(式 [B 1] ～式 [B 1 2] 中、Aは前記式 [A 1] ～式 [A 5] で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換した構造のうちの1つを表す。)

上記式 [B 1] ～式 [B 1 2] で表される構造の中で、式 [B 1] 及び式 [B 2] が $m=1$ の場合に相当し、式 [B 3] ～式 [B 6] が $m=2$ の場合に相当し、式 [B 7] ～式 [B 9] が $m=3$ の場合に相当し、式 [B 1 0] ～式 [B 1 2] が $m=5$ の場合に相当する。

これらの中でも、式 [B 3] で表される構造が好ましく、特に式 [B 3] と式 [A 3] の組合せが好ましい。

[0034] 好ましい、(c) 分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルとしては、下記式 [1] で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。

[化6]



上記式〔1〕で表される部分構造は、前記式〔2〕で表される化合物から、 $A-NHC(=O)$ を除いた部分に相当する。

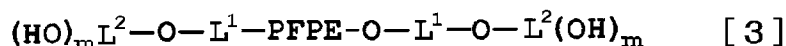
上記式〔1〕中の n は、繰り返し単位 $-[OCF_2CF_2]-$ の数と、繰り返し単位 $-[OCF_2]-$ の数との総数を表し、 $5 \sim 30$ の範囲の整数が好ましく、 $7 \sim 21$ の範囲の整数がより好ましい。また、前記繰り返し単位 $-[OCF_2CF_2]-$ の数と、前記繰り返し単位 $-[OCF_2]-$ の数との比率は、 $2:1 \sim 1:2$ の範囲であることが好ましく、およそ $1:1$ の範囲とすることがより好ましい。これら繰り返し単位の結合は、ブロック結合及びランダム結合の何れであってもよい。

[0035] 本発明において（c）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、前述の（a）活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー及び（b）活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマーの合計100質量部に対して、0.05質量部～10質量部、好ましくは0.1質量部～5質量部の割合で使用する。

（c）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルを0.05質量部以上の割合で使用することで、ハードコート層に十分な耐擦傷性及び防汚性（撥水性及び撥油性）を付与することができる。また、（c）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルを10質量部以下の割合で使用することで、（a）成分及び（b）成分と十分に相溶し、より白濁の少ないハードコート層が得られる。

[0036] 上記（c）分子鎖の両末端に重合性基を有するパーフルオロポリエーテルは、例えば、下記式〔3〕

[化7]



（式〔3〕中、PFPE、 L^1 、 L^2 及び m は、前記式〔2〕と同じ意味を表す。）で表される化合物の両末端に存在するヒドロキシ基に対して、重合性基を有するイソシアネート化合物、即ち、前記式〔A1〕～式〔A5〕で表される構造及びこれらの構造中のアクリロイル基をメタクリロイル基に置換

した構造における結合手にイソシアナト基が結合した化合物（例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、１，１－ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等）を反応させてウレタン結合を形成することにより得ることができる。

[0037] なお本発明の硬化性組成物には、（ｃ）ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル（但し、前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基と前記ウレタン結合との間にポリ（オキシアルキレン）基を有さない。）に加えて、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の片末端（一方の末端）にウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有し、且つ該分子鎖の他端（もう一方の末端）にヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル（但し、前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基と前記ウレタン結合との間並びに前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基と前記ヒドロキシ基との間にポリ（オキシアルキレン）基を有さない。）や、上記式〔３〕で表されるような、ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端にヒドロキシ基を有するパーフルオロポリエーテル（但し、前記ポリ（オキシパーフルオロアルキレン）基と前記ヒドロキシ基との間にポリ（オキシアルキレン）基を有さない。）〔活性エネルギー線重合性基を有していない化合物〕が含まれていてもよい。

[0038] 本発明の硬化性組成物のパーフルオロポリエーテル化合物は、上述のように、（ａ）成分との相溶性に優れ、それにより、ハードコート層が白濁するのを抑制して、透明な外観を呈するハードコート層の形成を可能にするという優れた効果を奏する。

[0039] 〔（ｄ）活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤〕

本発明の硬化性組成物において好ましい活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤（以下、単に「（ｄ）重合開始剤」とも称する）は、

例えば、電子線、紫外線、X線等の活性エネルギー線により、特に紫外線照射によりラジカルを発生する重合開始剤である。

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

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

[0040] 上記アルキルフェノン類としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン等の α -ヒドロキシアルキルフェノン類；2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン等の α -アミノアルキルフェノン類；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン；フェニルグリオキシル酸メチルなどが挙げられる。

[0041] 本発明において（d）重合開始剤は、前述の（a）成分及び（b）成分の合計100質量部に対して、1質量部～20質量部、好ましくは2質量部～10質量部の割合で使用する事が望ましい。

[0042] [(e) 溶媒]

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

上記溶媒としては、前記（a）成分～（d）成分を溶解し、また後述する硬化膜（ハードコート層）形成にかかる塗工時の作業性や硬化前後の乾燥性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化物類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のエステル類又はエステルエーテル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、*N,N*-ジメチルアセトアミド（DMAc）、*N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）等のアミド類；ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルホキシド類、並びにこれらの溶媒のうち二種以上を混合した溶媒が挙げられる。

特に、（e）溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（

P G M E) が好ましい。

[0043] (e) 溶媒の使用量は特に限定されないが、例えば本発明の硬化性組成物における固形分濃度が1質量%～70質量%、好ましくは5質量%～50質量%となる濃度で使用する。ここで固形分濃度（不揮発分濃度とも称する）とは、本発明の硬化性組成物の前記（a）成分～（e）成分（及び所望によりその他添加剤）の総質量（合計質量）に対する固形分（全成分から溶媒成分を除いたもの）の含有量を表す。

[0044] [その他添加物]

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、重合促進剤、重合禁止剤、光増感剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等を適宜配合してよい。

また、硬化膜のヘーズ値を制御する目的で、酸化チタン等の無機微粒子やポリメタクリル酸メチル粒子等の有機微粒子を配合してもよい。

[0045] <硬化膜>

本発明の硬化性組成物は、基材上に塗布（コーティング）して塗膜を形成し、該塗膜に活性エネルギー線を照射して重合（硬化）させることにより、硬化膜を形成できる。また、本発明の、溶媒を含む硬化性組成物は、基材上に塗布（コーティング）して塗膜を形成し、加熱又はその他の方法により溶媒を除去し、該溶媒を除去した塗膜に活性エネルギー線を照射して重合（硬化）させることにより、硬化膜を形成できる。

該硬化膜も本発明の対象である。また後述するハードコートフィルムにおけるハードコート層を該硬化膜からなるものとすることができる。

この場合の前記基材としては、例えば、各種樹脂（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミ

ド、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS）、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよい。

[0046] 前記基材上への塗布方法は、キャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷法、スクリーン印刷法等）等を適宜選択し得、中でもロール・ツー・ロール（roll-to-roll）法に利用でき、また薄膜塗布性の観点から、凸版印刷法、特にグラビアコート法を用いることが望ましい。なお事前に孔径が $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて硬化性組成物を濾過した後、塗布に供することが好ましい。なお塗布する際、必要に応じて該硬化性組成物に溶剤を添加してワニスの形態としてもよい。この場合の溶剤としては前述の〔e）溶媒〕で挙げた種々の溶媒を挙げることができる。

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

乾燥後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して、塗膜を硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられ、特に紫外線が好ましい。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、UV-LED等が使用できる。

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

なお、形成される硬化膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。

[0047] <ハードコートフィルム>

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

[0048] 本発明のハードコートフィルムにおけるハードコート層は、前述の本発明の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に紫外線等の活性エネルギー線を照射し該塗膜を硬化させる工程を含む方法により形成することができる。

[0049] 前記フィルム基材としては、前述の<硬化膜>で挙げた基材のうち、光学用途に使用可能な各種の透明な樹脂製フィルムが用いられる。好ましい樹脂製フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル、ポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のフィルムが挙げられる。

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

こうして得られたハードコート層の層厚は、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。

実施例

[0050] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0051] (1) バーコーターによる塗布

装置：(株) エスエムテーク製 PM-9050MC

バー：オーエスジーシステムプロダクツ(株)製 A-Bar OSP-15、最大ウェット膜厚15 μm (ワイヤーバー#6.6相当)

塗布速度：4 m/分

(2) オーブン

装置：アドバンテック東洋(株)製 無塵乾燥器 DRC433FA

(3) UV硬化

装置：ヘレウス(株)製 CV-110QC-G

ランプ：ヘレウス(株)製 高圧水銀ランプH-bulb

(4) ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

装置：東ソー(株)製 HLC-8220GPC

カラム：昭和電工(株)製 Shodex (登録商標) GPC K-804L、GPC K-805L

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(5) 耐擦傷性試験

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

走査速度：5,000 mm/分

走査距離：50 mm

(6) 引張試験

装置：(株)島津製作所製 卓上形精密万能試験機オートグラフAGS-10kNX

つかみ具：1kN手動ねじ式平面形つかみ具

つかみ歯：高強度ラバーコートつかみ歯

引張速度：10mm/分

測定温度：23℃

(7) 光学顕微鏡

装置：(株)キーエンス製 デジタルマイクロスコープVHX-6000

測定倍率：20倍

測定方式：反射

(8) 屈曲試験

装置：オールグッド(株)製 円筒形マンドレル屈曲試験器

(9) 鉛筆硬度試験

装置：(株)安田精機製作所製 鉛筆引っかき硬度試験機 No. 553-M

引っかき速度：60mm/分

(10) 接触角測定

装置：協和界面科学(株)製 DropMaster DM-501

測定温度：20℃

[0052] また、略記号は以下の意味を表す。

A1：非オキシエチレン変性ペンタエリスリトールトリ／テトラアクリレート [日本化薬(株)製 カヤラッド(登録商標) PET-30]

EOA1：オキシエチレン変性ジグリセリンテトラアクリレート [東亜合成(株)製 アロニックス(登録商標) M-460、オキシエチレン基4mol]

EOA2：オキシエチレン変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート [サートマー社製 SR494NS、オキシエチレン基4mol]

EOA3：オキシエチレン変性トリメチロールプロパントリアクリレート [

東亜合成（株）社製 アロニックス（登録商標）M-350、オキシエチレン基 3 mol]

PFPE：分子鎖の両末端それぞれにポリ（オキシアルキレン）基を介さずヒドロキシ基を2つ有するパーフルオロポリエーテル [ソルベイススペシャルティポリマーズ社製 Fomblin（登録商標）T4]

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

DOTDD：ジネオデカン酸ジオクチル錫 [日東化成（株）製 ネオスタン（登録商標）U-830]

O2959：2-ヒドロキシ-1-（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）-2-メチルプロパン-1-オン [IGM Resins社製 OMNIRAD（登録商標）2959]

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

MEK：メチルエチルケトン

[0053] [製造例1] 表面改質剤SMの製造

スクリー管に、PFPE 1.19 g (0.5 mmol)、BEI 0.52 g (2.0 mmol)、DOTDD 0.017 g (PFPE1及びBEIの合計質量の0.01倍量)、及びMEK 1.67 gを仕込んだ。この混合物を、スターラーチップを用いて室温（およそ23℃）で24時間攪拌して、目的化合物である表面改質剤SMの50質量%MEK溶液を得た。得られたSMのGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Mwは3,000、分散度：Mw（重量平均分子量）/Mn（数平均分子量）は1.2であった。

[0054] [実施例1～実施例3、比較例1～比較例4]

表1の記載に従って以下の各成分を混合し、表1に記載の固形分濃度の硬化性組成物を調製した。なお、ここで固形分とは溶媒以外の成分を指す。また、表1中、[部]とは[質量部]を表す。この硬化性組成物を、A4サイズの両面易接着処理PETフィルム [東レ（株）製 ルミラー（商標登録）

U403、厚み100 μ m]上にバーコーターにより塗布し、塗膜を得た。この塗膜を120℃のオーブンで3分間乾燥させ溶媒を除去した。得られた膜を、空気下、露光量1200mJ/cm²のUV光を照射し露光することで、およそ2 μ mの層（膜）厚を有するハードコート層（硬化膜）を有するハードコートフィルムを作製した。

[0055] 得られたハードコートフィルムの、耐擦傷性、延伸性、耐屈曲性、鉛筆硬度及び防汚性を評価した。耐擦傷性、延伸性、耐屈曲性、鉛筆硬度及び防汚性の評価の手順を以下に示す。結果を表2に併せて示す。

[耐擦傷性]

ハードコートフィルムのハードコート層表面を、前記往復摩耗試験機に取り付けたスチールウール[ボンスター販売（株）製 ボンスター（登録商標）#0000（超極細）]で200g/cm²の荷重を掛けて100往復擦り、傷の程度を目視で確認し以下の基準A及びCに従い評価した。

A：傷無し

C：傷発生

[延伸性]

ハードコートフィルムを長さ60mm、幅10mmの矩形に切り取り、試験片を作製した。試験片の長手方向の両端から20mmずつを掴むように前記万能試験機のつかみ具に取り付け、延伸率（＝（つかみ具間距離の増加量）÷（つかみ具間距離）×100）が2.5%、5%、7.5%、10%と、2.5%間隔となるように引張試験を行った。引張試験後のハードコートフィルムを光学顕微鏡で観察し、クラックが発生しなかった最大の延伸率を延伸性として、以下の基準A及びCに従い評価した。

A：10%以上

C：10%未満

[耐屈曲性]

ハードコートフィルムを長さ80mm、幅20mmの矩形に切り取り、試験片を作製した。マンドレルをセットした前記屈曲試験器に、試験片の短辺

を固定し、1秒～2秒間かけてハードコート層が外側になるように180度屈曲させた。屈曲後のハードコートフィルムを目視で観察し、クラックの有無を確認した。曲率半径が1 mm R、2 mm R、3 mm R、5 mm R、10 mm Rのマンドレルで試験し、クラックが発生しなかった最小の曲率半径を耐屈曲性として、以下の基準A及びCに従い評価した。

A : 3 mm R 未満

C : 3 mm R 以上

[鉛筆硬度]

ハードコートフィルムのハードコート層表面を、前記鉛筆引っかき硬度試験機に取り付けた鉛筆〔三菱鉛筆（株）製、硬度H〕で750 gの荷重を掛けて擦り、試験後のハードコートフィルムを光学顕微鏡で観察し、以下の基準A及びCに従い評価した。

A : 傷無し

C : 傷発生

[防汚性]

水1 μ Lを、ハードコートフィルムのハードコート層表面に付着させ、その5秒後の接触角 θ を5点で測定し、その平均値を接触角値とし、以下の基準に従い評価した。

A : 水接触角値が110° 以上

C : 水接触角値の差が110° 未満

[0056]

[表1]

表 1

	非オキシエチレン変性 多官能モノマー		オキシエチレン変性 多官能モノマー		表面改質剤		O2959 [部]	溶媒 (PGME) [部]	固形分濃度 [質量%]
	名称	[部]	名称	[部]	名称	[部]			
実施例1	A1	70	EOA1	30	SM	0.2	2.5	239.4	30
実施例2	A1	60	EOA1	40	SM	0.2	2.5	239.4	30
実施例3	A1	50	EOA1	50	SM	0.2	2.5	239.4	30
比較例1	A1	70	EOA2	30	SM	0.2	2.5	239.4	30
比較例2	A1	70	EOA3	30	SM	0.2	2.5	239.4	30
比較例3	A1	100	---	---	SM	0.2	2.5	239.4	30
比較例4	A1	70	EOA1	30	---	---	2.5	239.2	30

[0057] [表2]

表 2

	耐擦傷性	延伸性	耐屈曲性	鉛筆硬度	防汚性
実施例1	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A
比較例1	C	C	A	C	A
比較例2	C	C	A	C	A
比較例3	A	C	C	A	A
比較例4	C	A	A	A	C

[0058] 表2に示すように、オキシエチレン変性多官能モノマーとしてオキシエチレン変性ポリグリセントetraアクリレートEOA1を含む実施例1乃至実施例3の硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルムは、耐擦傷性、延伸性、耐屈曲性、鉛筆硬度及び防汚性に優れることが示された。

[0059] 一方、オキシエチレン変性多官能モノマーとしてオキシエチレン変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートEOA2及びオキシエチレン変性トリ

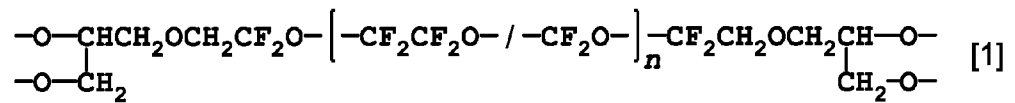
メチロールプロパントリアクリレートEOA3を含む比較例1及び比較例2の硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルムは、耐擦傷性、延伸性及び鉛筆硬度に劣ることが示された。また、オキシエチレン変性多官能モノマーを含まない比較例3の硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルムは、延伸性及び耐屈曲性に劣ることが示された。更に、表面改質剤SMを含まない比較例4の硬化性組成物から得られるハードコート層を有するハードコートフィルムは、耐擦傷性及び防汚性に劣ることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 活性エネルギー線硬化性非オキシエチレン変性多官能モノマー 100質量部、
- (b) 活性エネルギー線硬化性オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能モノマー 30質量部～150質量部、
- (c) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含むパーフルオロポリエーテルであって、その分子鎖の両末端に、ウレタン結合を介して、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル(但し、該ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基と該ウレタン結合との間にポリ(オキシアルキレン)基を有するパーフルオロポリエーテルを除く。) (a)成分及び(b)成分の合計100質量部に対して0.05質量部～10質量部、及び
- (d) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 (a)成分及び(b)成分の合計100質量部に対して1質量部～20質量部を含む、硬化性組成物。
- [請求項2] 前記(c)パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにおいてウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも2つ有する、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記(c)パーフルオロポリエーテルは、その分子鎖の両末端それぞれにおいてウレタン結合を介して活性エネルギー線重合性基を少なくとも3つ有する、請求項2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基が、繰り返し単位－[OCF₂]－及び繰り返し単位－[OCF₂CF₂]－の双方を有し、これら繰り返し単位をブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合にて結合してなる基である、請求項1乃至請求項3のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 前記(c)パーフルオロポリエーテルが下記式[1]で表される部分

構造を有する、請求項4に記載の硬化性組成物。

[化1]



(上記式 [1] 中、

n は、繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{CF}_2\text{]—}$ の数と繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{]—}$ の数との総数であって、5～30の整数を表し、

前記繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{CF}_2\text{]—}$ 及び前記繰り返し単位 $\text{—[OCF}_2\text{]—}$ は、ブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合の何れかにて結合してなる。)

[請求項6] 前記 (b) 多官能モノマーは、該 (b) 多官能モノマーの平均オキシエチレン変性量が、該 (b) 多官能モノマーの重合性基 1 mol に対して 2 mol 未満であるとともに、官能基数が4以上のオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能(メタ)アクリレート化合物(但し、オキシエチレン変性ポリグリセリン多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物を除く。)及び官能基数が4以上のオキシエチレン変性ポリグリセリン多官能ウレタン(メタ)アクリレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1乃至請求項5のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記 (b) 多官能モノマーが、オキシエチレン変性ジグリセリントトラ(メタ)アクリレートである、請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項8] さらに、(e) 溶媒を含む、請求項1乃至請求項7のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記 (e) 溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルである、請求項8に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 請求項1乃至請求項9のうち何れか一項に記載の硬化性組成物より得られる硬化膜。

[請求項11] フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハード

コートフィルムであって、該ハードコート層が請求項 10 に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルム。

[請求項12] フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、該ハードコート層が、請求項 1 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程を含む方法により形成されてなる、ハードコートフィルム。

[請求項13] 前記ハードコート層が $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ の層厚を有する、請求項 11 又は請求項 12 に記載のハードコートフィルム。

[請求項14] フィルム基材の少なくとも一方の面にハードコート層を備えるハードコートフィルムの製造方法であって、該ハードコート層が、請求項 1 乃至請求項 9 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程、及び該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程を含む、ハードコートフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C08F 220/20(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i
 FI: C08F290/06; C08F220/20; C09D4/00; C09D5/00; C09D7/20; C08J7/04 K
 CER; C08J7/04 K CEZ

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)

C08F290/06; C08J7/04; C09D4/00; C09D5/00; C08F220/20; C09D7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/136731 A1 (TOYO GOSEI CO., LTD.) 12.09.2014 (2014-09-12) claims 1-3, paragraphs [0102]-[0130], examples	1-14
A	WO 2016/163478 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 13.10.2016 (2016-10-13) paragraphs [0049], [0052], [0056], comparative example 3	1-14
A	JP 2018-203919 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 27.12.2018 (2018-12-27) paragraph [0044]	1-14
P, A	WO 2020/008937 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 09.01.2020 (2020-01-09) claim 1, paragraphs [0046]-[0058], examples 3-5	1-14



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
 02 April 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report
 14 April 2020 (14.04.2020)

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
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/003488

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/136731 A1	12 Sep. 2014	US 2016/0017074 A1 claims 1-3, paragraphs [0113]- [0143], examples CN 105026449 A	
WO 2016/163478 A1	13 Oct. 2016	KR 10-2017-0134577 A CN 107960080 A TW 201708426 A	
JP 2018-203919 A	27 Dec. 2018	(Family: none)	
WO 2020/008937 A1	09 Jan. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C08F 220/20(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i FI: C08F290/06; C08F220/20; C09D4/00; C09D5/00; C09D7/20; C08J7/04 K CER; C08J7/04 K CEZ		
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）） C08F290/06; C08J7/04; C09D4/00; C09D5/00; C08F220/20; C09D7/20 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/136731 A1（東洋合成工業株式会社）12.09.2014（2014-09-12） 請求項1-3, [0102]-[0130]実施例	1-14
A	WO 2016/163478 A1（日産化学工業株式会社）13.10.2016（2016-10-13） [0049], [0052], [0056]比較例3	1-14
A	JP 2018-203919 A（日立化成株式会社）27.12.2018（2018-12-27） [0044]	1-14
P, A	WO 2020/008937 A1（日産化学株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 請求項1, [0046]-[0058]実施例3-5	1-14
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 02.04.2020		国際調査報告の発送日 14.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中村 英司 4J 4772 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003488

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/136731	A1	12.09.2014	US 2016/0017074 A1 請求項1-3, [0113]-[0143]実 施例 CN 105026449 A	
WO	2016/163478	A1	13.10.2016	KR 10-2017-0134577 A CN 107960080 A TW 201708426 A	
JP	2018-203919	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
WO	2020/008937	A1	09.01.2020	(ファミリーなし)	