

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7678408号
(P7678408)

(45)発行日 令和7年5月16日(2025.5.16)

(24)登録日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 290/06 (2006.01)	C 0 8 F 290/06	
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	D
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30	A
C 0 8 F 2/44 (2006.01)	B 3 2 B 27/30	D
C 0 8 F 299/06 (2006.01)	C 0 8 F 2/44	Z

請求項の数 23 (全29頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-527593(P2022-527593)
 (86)(22)出願日 令和3年4月21日(2021.4.21)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/016196
 (87)国際公開番号 WO2021/241087
 (87)国際公開日 令和3年12月2日(2021.12.2)
 審査請求日 令和6年1月10日(2024.1.10)
 (31)優先権主張番号 特願2020-91202(P2020-91202)
 (32)優先日 令和2年5月26日(2020.5.26)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000003986
 日産化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
 (74)代理人 110001999
 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所
 (72)発明者 脇田 健吾
 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
 審査官 久保田 葵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウレタン(メタ)アクリレート及び表面修飾されたシリカ粒子を含むハードコート層形成用硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) ウレタン(メタ)アクリレート100質量部、
- (b) ウレア基、チオウレア基、ウレイド基及びチオウレイド基からなる群から選択される少なくとも1つの含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ粒子5質量部乃至70質量部、
- (c) ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の末端に、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル0.05質量部乃至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1質量部乃至20質量部を含む、硬化性組成物。

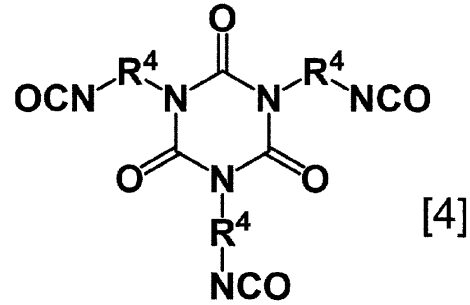
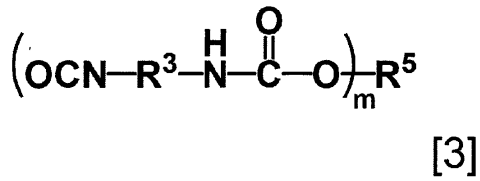
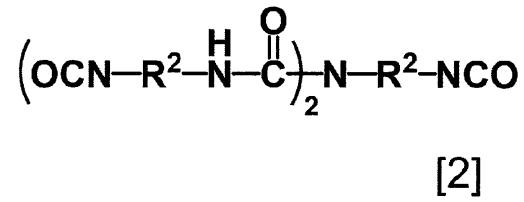
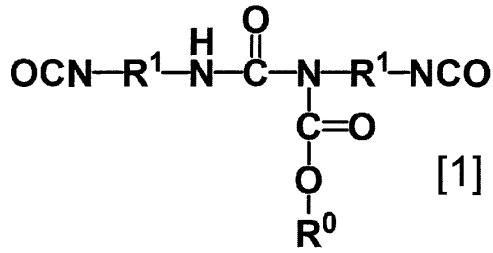
【請求項2】

前記(a)ウレタン(メタ)アクリレートが(a1)ヒドロキシ基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート化合物と(a2)イソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物との反応生成物である、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

前記(a2)イソシアネート化合物が下記式[1]乃至式[4]で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物である、請求項2に記載の硬化性組成物。

【化 1】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数4乃至12の炭化水素基を表し、 R^0 は1価アルコールの残基を表し、 R^5 は炭素原子数2乃至6の炭化水素基を表し、 m は2、3又は4を表す。)

【請求項4】

前記(a)ウレタン(メタ)アクリレートが下記式[1']乃至式[4']で表される部分構造のうち何れか1つを有するウレタン(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種からなる、請求項1又は請求項2に記載の硬化性組成物。

10

20

30

40

50

を含む分子鎖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少なくとも2つ有する、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(c)パーフルオロポリエーテルは、前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の両末端それぞれに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10】

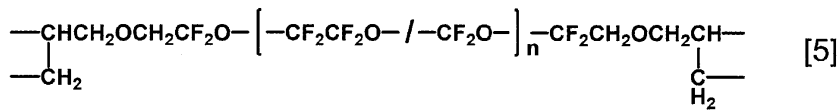
前記(c)パーフルオロポリエーテルのポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基が、繰り返し単位-[CF₂O]-及び/又は繰り返し単位-[CF₂CF₂O]-を有し、双方の繰り返し単位を有する場合は、これら繰り返し単位をブロック結合、ランダム結合、又は、ブロック結合及びランダム結合にて結合してなる基である、請求項1乃至請求項9のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項11】

前記ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖が、下記式[5]で表される構造を有する、請求項10に記載の硬化性組成物。

【化3】



20

(上記式[5]中、nは、繰り返し単位-[CF₂CF₂O]-の数と、繰り返し単位-[CF₂O]-の数との総数であって5乃至30の整数を表し、前記繰り返し単位-[CF₂CF₂O]-と、前記繰り返し単位-[CF₂O]-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にて結合してなる。)

【請求項12】

(e)帯電防止剤をさらに含む、請求項1乃至請求項11のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項13】

前記(e)帯電防止剤は金属酸化物粒子を含む、請求項12に記載の硬化性組成物。

【請求項14】

前記金属酸化物粒子は、スズ、亜鉛、及びインジウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物を含む、請求項13に記載の硬化性組成物。

30

【請求項15】

前記金属酸化物粒子は、ドーパントが添加されていてもよい酸化スズを含む、請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項16】

前記金属酸化物粒子は、リンドープ酸化スズ、及び表面が五酸化アンチモンで被覆された酸化スズのうち少なくとも1つを含む、請求項13乃至請求項15のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項17】

(f)溶媒をさらに含む、請求項1乃至請求項16のうち何れか一項に記載の硬化性組成物。

40

【請求項18】

請求項1乃至請求項17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19】

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18に記載の硬化膜からなる、ハードコートフィルム。

【請求項20】

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17のうち何れか一項に記載の硬化性組

50

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と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 2 1】

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 7 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、加熱により該塗膜から前記溶媒を除去する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程と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 2 2】

前記ハードコート層が 1 μm 乃至 20 μm の膜厚を有する、請求項 1 9 乃至請求項 2 1 に記載のハードコートフィルム。

10

【請求項 2 3】

請求項 1 乃至請求項 1 7 のうち何れか一項に記載の硬化性組成物をフィルム基材上に塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程とを含む、積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルディスプレイ等の各種表示素子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し、耐擦傷性及び延伸性に優れ、さらには帯電防止性をも付与可能な、ハードコート層を形成可能な硬化性組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

スマートフォンは今や最も一般的な携帯電話の形態として普及し、我々の日常生活においてなくてはならないものとなった。スマートフォンの表面には、ディスプレイの傷付き防止のため、カバーガラスが使用されている。近年、上記のディスプレイとして、屈曲可能なディスプレイ、いわゆるフレキシブルディスプレイの開発が行われている。フレキシブルディスプレイは、屈曲及び巻取等の変形が可能なディスプレイとして、幅広い用途が期待されている。しかし一般にガラスは硬く、曲げ戻しが難しいために、フレキシブルディスプレイには応用出来ない。そのため、ガラスに代えて、傷付き防止のための耐擦傷性を有するハードコート層を備えたプラスチックフィルムを、フレキシブルディスプレイの表面に適用することが試みられている。このハードコート層を備えたプラスチックフィルムを表面に適用したフレキシブルディスプレイを、そのディスプレイ側を外側にして（すなわちハードコート層を外側にして）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ことから、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る。

30

【0003】

また、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を形成する材料として、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、延伸性に劣る。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る。

40

【0004】

これまで耐擦傷性を向上させる手法の一つとして、ハードコート層を形成する硬化性組成物にシリコン又はフッ素系の表面改質剤を混ぜ、硬化膜表面に滑り性を付与する手法が知られている。また、多官能アクリレートと高硬度なシリカ微粒子を併用することにより、耐擦傷性と延伸性との両立を図ったハードコート層の技術が報告されている（特許文献 1）。

50

【 0 0 0 5 】

一方、ディスプレイのフロント保護材としてハードコートフィルムが用いられる場合、ラミネート時に発生した静電気による埃等の付着抑制、及びディスプレイの誤動作防止のため、帯電防止性の付与が求められることがある。こうした静電気対策としては、表面抵抗値が 10^{10} / 程度であることが望ましい。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 文献 】 特開 2 0 1 1 - 1 3 1 4 0 9 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

これまでに提案された特許文献 1 に記載のシリカ微粒子添加ハードコート層では、多官能アクリレート及びシリカ微粒子間の物理的相互作用が弱く、十分な耐擦傷性を得ることが困難であり、延伸性も満足できる水準では無かった。本発明は、耐擦傷性と延伸性とを両立し、さらに帯電防止性を付与可能な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 】

【 0 0 0 8 】

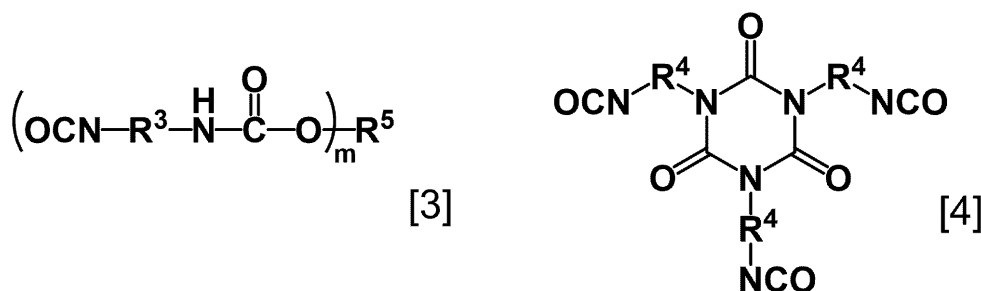
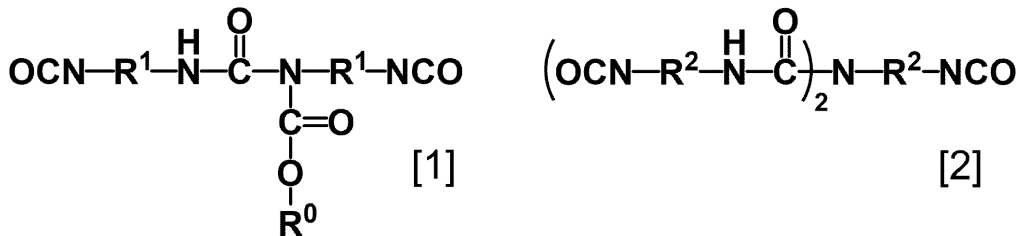
本発明の第 1 態様は、(a) ウレタン (メタ) アクリレート 1 0 0 質量部、(b) アミノ基、アミド基、ウレア基、チオウレア基、チオウレタン基、ウレイド基及びチオウレイド基からなる群から選択される少なくとも 1 つの含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ粒子 5 質量部乃至 7 0 質量部、(c) ポリ (オキシパーフルオロアルキレン) 基を含む分子鎖の末端に、活性エネルギー線重合性基を有するパーフルオロポリエーテル 0 . 0 5 質量部乃至 1 0 質量部、及び (d) 活性エネルギー線によりラジカルを発生する重合開始剤 1 質量部乃至 2 0 質量部を含む、硬化性組成物である。

【 0 0 0 9 】

前記 (a) ウレタン (メタ) アクリレートは、例えば (a 1) ヒドロキシ基を少なくとも 1 つ有する (メタ) アクリレート化合物と (a 2) イソシアネート基を少なくとも 2 つ有するイソシアネート化合物との反応生成物である。

前記 (a 2) イソシアネート化合物は、例えば下記式 [1] 乃至式 [4] で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物である。

【 化 1 】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数 4 乃至 12 の炭化水素基を表

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

前記ハードコート層が、例えば、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、加熱により該塗膜から前記溶媒を除去する工程と、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程とを含む方法により形成されてなる。

【 0 0 2 4 】

前記ハードコート層が、例えば 1 μm 乃至 20 μm の膜厚を有する。

【 0 0 2 5 】

本発明の第 4 態様は、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、該塗膜に活性エネルギー線を照射し硬化する工程とを含む、積層体の製造方法である。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、厚さ 1 μm 乃至 20 μm の薄膜においても、優れた耐擦傷性と高い延伸性とを両立する硬化膜及びハードコート層の形成に有用な硬化性組成物を提供することができる。また、本発明によれば、前記硬化性組成物から得られる硬化膜又は該硬化膜からなるハードコート層を備えるハードコートフィルムを提供することができ、トレードオフの関係にある耐擦傷性及び延伸性が共に優れるハードコートフィルムを提供することができる。更に本発明によれば、上記の耐擦傷性及び延伸性に加え、帯電防止性をも付与した硬化膜及びハードコート層の形成に有用な硬化性組成物、並びにこれら 3 つの性能に優れるハードコート層を備えるハードコートフィルムを提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 7 】

< 硬化性組成物 >

本発明の硬化性組成物の各成分について、以下に説明する。

[(a) ウレタン (メタ) アクリレート]

本発明の硬化性組成物において (a) ウレタン (メタ) アクリレートは、1 分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも 2 つ、及びウレタン結合 [- NH - C (= O) O -] を少なくとも 1 つ有する化合物であれば、特に限定されない。(a) ウレタン (メタ) アクリレートは、例えば (a 1) ヒドロキシ基を少なくとも 1 つ有する (メタ) アクリレート化合物と (a 2) イソシアネート基を少なくとも 2 つ有するイソシアネート化合物とを、公知の方法で反応させて得られる反応生成物である。

30

【 0 0 2 8 】

上記 (a 1) ヒドロキシ基を少なくとも 1 つ有する (メタ) アクリレート化合物として、例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、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アクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチルアクリレート、2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチルメタクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、及びジペンタエリスリトールペンタメタクリレートが挙げられる。

40

【 0 0 2 9 】

上記 (a 2) イソシアネート基を少なくとも 2 つ有するイソシアネート化合物として、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチ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、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、1, 3 - キシレンジイソシアネート、1, 4 - キシレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネー

50

ト、並びにこれらジイソシアネートを多量化させて得られる、前記式 [1] で表されるアロファネート体ポリイソシアネート、前記式 [2] で表されるビウレット体ポリイソシアネート、前記式 [3] で表されるアダクト体ポリイソシアネート、及び前記式 [4] で表されるイソシアヌレート体ポリイソシアネートが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

前記式 [1] 乃至式 [4] において R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、上記ジイソシアネートから 2 つのイソシアネート基を除いた基であり、例えばヘキサメチレン基が挙げられる。前記式 [1] において R^0 は、上記ジイソシアネートと反応してウレタン結合を形成する 1 価アルコールから OH 基を除いた基である。前記式 [3] において R^5 は、上記ジイソシアネートと反応してウレタン結合を形成する 2 価アルコール、3 価アルコール又は 4 価アルコールから全ての OH 基を除いた基である。

10

【 0 0 3 1 】

(a) ウレタン (メタ) アクリレートとして市販品を用いることができ、例えば、アートレジン (登録商標) UN - 3 3 2 0 HA、同 UN - 3 3 2 0 HC、同 UN - 3 3 2 0 HS、同 UN - 9 0 4、同 UN - 9 0 6 S、同 UN - 9 0 1 T、同 UN - 9 0 5、同 UN - 9 5 2 (以上、根上工業 (株) 製)、E B E C R Y L (登録商標) 2 2 0、同 2 8 4、同 4 6 8 3、同 4 8 5 8、同 8 8 0 7、同 4 2 2 0、同 4 7 3 8、同 4 8 2 0、同 8 3 1 1、同 8 4 6 5、同 9 2 6 0、同 8 7 0 1、同 4 2 6 5、同 4 6 6 6、同 1 2 9 0、同 5 1 2 9、K R M 8 6 6 7、同 8 2 0 0、同 8 2 0 0 A E、同 8 5 3 0、同 8 9 0 4、同 8 5 3 1 B A、同 8 4 5 2 (以上、ダイセル・オルネクス (株) 製)、U A - 3 0 6 H、U A - 3 0 6 T、U A - 3 0 6 I、U A - 5 1 0 H、U F - 8 0 0 1 G (以上、共栄社化学 (株) 製)、アロニックス (登録商標) M - 1 1 0 0、同 M - 1 2 0 0 (以上、東亜合成 (株) 製)、及び U - 6 L P A、U - 1 0 H A、U - 1 0 P A、U A - 1 1 0 0 H、U - 1 5 H A、U A - 5 3 H、U A - 3 3 H、U A - 1 2 2 P (以上、新中村化学工業 (株) 製) が挙げられる。

20

【 0 0 3 2 】

本発明の硬化性組成物の (a) ウレタン (メタ) アクリレートは、一種を単独で、或いは二種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 3 3 】

[(b) シリカ粒子]

本発明の硬化性組成物において (b) シリカ粒子は、アミノ基、アミド基、ウレア基、チオウレア基、チオウレタン基、ウレイド基及びチオウレイド基からなる群から選択される少なくとも 1 つの含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されている。また、(b) シリカ粒子は、(a) ウレタン (メタ) アクリレートとの相互作用により、耐擦傷性を損なうことなく延伸性を付与することができる。

30

【 0 0 3 4 】

上記含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤で表面が修飾される前のシリカ粒子 (以下、「未修飾シリカ粒子」と称する。) の形状は特に限定されないが、例えば、ビーズ状の略球形であってもよく、粉末等の不定形のものであってもよいが、略球形のものが好ましく、より好ましくは、アスペクト比が 1 . 5 以下の略球形の粒子であり、最も好ましくは真球状粒子である。

40

【 0 0 3 5 】

また、未修飾シリカ粒子の平均粒子径は 4 0 n m 乃至 5 0 0 n m の範囲であり、例えば 4 0 n m 乃至 3 5 0 n m、好ましくは 6 0 n m 乃至 2 5 0 n m、又は 7 0 n m 乃至 2 5 0 n m の範囲である。ここで平均粒子径 (n m) とは、M i e 理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定して得られる 5 0 % 体積径 (メジアン径) である。(b) シリカ粒子の平均粒子径を上記数値範囲内とすることにより耐擦傷性に優れた硬化膜を得ることができる。なお (b) シリカ粒子の粒度分布については特に限定されないが、粒子径の揃った単分散の微粒子であることが好ましい。さらに、(b) シリカ粒子の平均粒子径は、後述する本発明の硬化性組成物より得られる硬化膜の膜厚に対して、平均粒子径 b / 膜厚 $a = 0 .$

50

0.1乃至1.0の範囲を満たすように選択することが好ましい。

【0036】

未修飾シリカ粒子としては、例えば、上記平均粒子径を有するコロイダルシリカを好適に使用でき、該コロイダルシリカとしては、シリカゾルを用いることができる。シリカゾルとしては、ケイ酸ナトリウム水溶液を原料として公知の方法により製造される水性シリカゾル、及び該水性シリカゾルの分散媒である水を有機溶媒に置換して得られるオルガノシリカゾルを使用することができる。また、メチルシリケート、エチルシリケート等のアルコキシシランを、アルコール等の有機溶媒中で触媒（例えば、アンモニア、有機アミン化合物、水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒）の存在下において加水分解し、縮合して得られるシリカゾル、又はそのシリカゾルを他の有機溶媒に溶媒置換したオルガノシリカゾルも用いることができる。

10

【0037】

上記オルガノシリカゾルにおける有機溶媒の例としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール；メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；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）等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の環状アミド類； γ -ブチロラクトン等のエーテル類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類；及びアセトニトリルが挙げられる。上記水性シリカゾルの分散媒である水の有機溶媒への置換、及び目的とする他の有機溶媒への置換は、蒸留法、限外濾過法等による通常の方法により行うことができる。上記オルガノシリカゾルの粘度は、20 で、例えば0.6 mPa・s乃至100 mPa・sである。

20

【0038】

上記水性シリカゾル及びオルガノシリカゾルの市販品として、例えば、シーホスター（登録商標）KEシリーズ〔（株）日本触媒製〕、及びスノーテックス（登録商標）シリーズ〔日産化学（株）製〕が挙げられる。

【0039】

上記含窒素プロトン供与性基として、アミノ基、アミド基（ $-C(=O)NH-$ 基）、ウレア基（ $-NH-C(=O)NH-$ 基）、チオウレア基（ $-NH-C(=S)NH-$ 基）、チオウレタン基（ $-NH-C(=S)S-$ 基）、ウレイド基（ $-NH-C(=O)NH_2$ 基）及びチオウレイド基（ $-NH-C(=S)NH_2$ 基）が挙げられ、これらの含窒素プロトン供与性基の中で、アミノ基、ウレア基、チオウレア基及びウレイド基が好ましく、硬化膜の透明性を考慮するとウレア基、チオウレア基及びウレイド基が特に好ましい。未修飾シリカ粒子の表面修飾に用いるシランカップリング剤は、上記含窒素プロトン供与性基を1つ以上有していればよく、或いは複数種の含窒素プロトン供与性基を有していてもよい。

30

【0040】

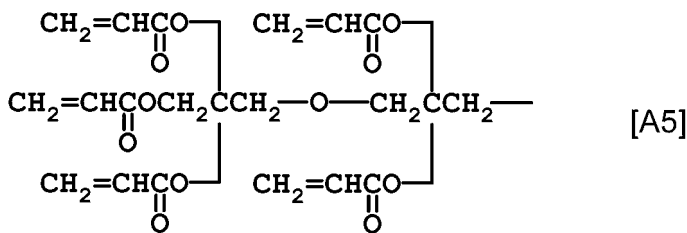
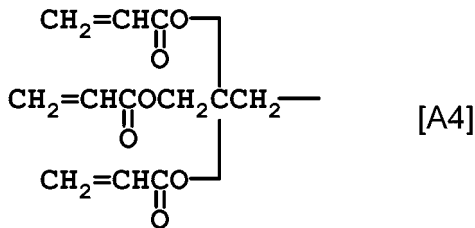
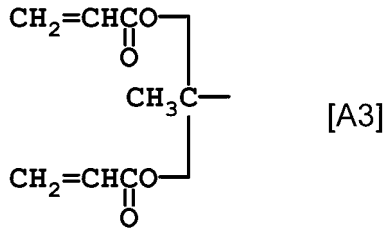
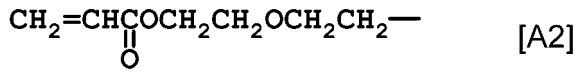
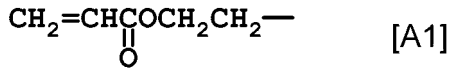
(b)シリカ粒子は、上記含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤と未修飾シリカ粒子とを、水又はアルコール存在下で混合させることで調製することができる。上記含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤は、加水分解によりシラノール基を生成し、未修飾シリカ粒子の表面に存在するシラノール基と縮合反応して結合する。その結果、上記含窒素プロトン供与性基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ粒子が形成されると考えられる。具体的には、例えば、未修飾シリカ粒子のコロイド溶液（シリカゾル）と上記含窒素プロトン供与性官能基を有するシランカップリング剤とを混合することで、該シランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ粒子を調製することができる。コロイド溶液と上記シランカップリング剤との混合は常温で、又は加熱しながら行う。反応効率の観点から、混合は加熱しながら行うことが好ましく、混合を加熱しながら行う場合、その加熱温度は溶媒の種類に応じて適宜選択することができる。加熱温度は例えば、30 以上とすることができる。上記含窒素プロトン供与性官能基を有するシランカップリング剤と未修飾シリカ粒子との混合割合は、該未修飾シリカ粒子の大きさ、及び該含窒素プロトン供与性官能基の種類にもよるが、例えば、該未修飾シリカ粒子の表面の単位面積（ 1 nm^2 ）に対し該シランカップリング剤の分子が0.01個乃

40

50

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。これらの構造のうち、活性エネルギー線重合性基を2つ以上有する、式[A3]、式[A4]及び式[A5]の構造、並びに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好ましい。

【化5】



【0046】

本発明の硬化性組成物において(c)パーフルオロポリエーテルの含有量は、前記(a)ウレタン(メタ)アクリレート100質量部に対して、0.05質量部乃至10質量部、好ましくは0.05質量部乃至5質量部である。(c)パーフルオロポリエーテルの含有量が0.05質量部以上であることで、ハードコート層に十分な耐擦傷性を付与することができ、また(c)パーフルオロポリエーテルの含有量が10質量部以下であることで、(a)ウレタン(メタ)アクリレートと十分に相溶し、より白濁の少ないハードコート層を得ることができる。

【0047】

なお、(c)パーフルオロポリエーテルは、一種を単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。二種以上を組み合わせる場合、ポリ(オキシパーフルオロアルキレン)基を含む分子鎖の片末端(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、且つその分子鎖の他端(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が含まれていてもよい。また、(c)パーフルオロポリエーテルは、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)基を有さないという条件を付加することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

[(d) 重合開始剤]

本発明の硬化性組成物において好ましい (d) 重合開始剤は、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。

【 0 0 4 9 】

(d) 重合開始剤として、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、o - 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が挙げられる。これらの重合開始剤は、一種を単独で、或いは二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明では、透明性、表面硬化性及び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。

10

【 0 0 5 0 】

上記アルキルフェノン類として、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 - 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 - 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；及びフェニルグリオキシル酸メチルが挙げられる。

20

【 0 0 5 1 】

本発明の硬化性組成物において (d) 重合開始剤の含有量は、前記 (a) ウレタン (メタ) アクリレート 1 0 0 質量部に対して、1 質量部乃至 2 0 質量部、好ましくは 2 質量部乃至 1 0 質量部である。

【 0 0 5 2 】

[(e) 帯電防止剤]

本発明の硬化性組成物は、任意成分として (e) 帯電防止剤を含有してもよい。(e) 帯電防止剤として、例えば、PEDOT / PSS等の有機導電性ポリマー又は金属酸化物粒子を含有する帯電防止剤が挙げられる。前記金属酸化物粒子として、その一次粒子径が 4 nm乃至 1 0 0 nmの微粒子を採用することができる。前記金属酸化物粒子はその一次粒子径を上記数値範囲内とすることにより耐擦傷性及び延伸性に影響を与えることなく帯電防止性を付与することができ、また透明性の実現につながる硬化膜を得ることができる。なお、本発明において、金属酸化物粒子における一次粒子径とは、透過型電子顕微鏡を用いて観察される個々の粒子の粒子径を指す。

30

【 0 0 5 3 】

上記金属酸化物粒子として、例えばスズ、亜鉛、及びインジウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素の酸化物を含むことができる。具体的には酸化スズ (SnO_2)、スズドープ酸化インジウム (ITO)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、リンドープ酸化スズ (PTO)、ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛 (AlZO)、アンチモンドープ酸化亜鉛 (AZO)、インジウムドープ酸化亜鉛又は酸化亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO)、及び酸化インジウムガリウム亜鉛 (IGZO) を挙げることができ、これらの中でもドーパントが添加された上記元素の酸化物が帯電防止剤として好ましく、リンドープ酸化スズ (PTO) が特に好ましい。

40

【 0 0 5 4 】

50

上記金属酸化物粒子として、また、金属酸化物を核とし、その表面が酸性又は塩基性の酸化物で被覆された表面被覆型金属酸化物粒子を挙げることができる。前記核として、例えば、酸化スズ等の上記金属酸化物粒子の他、酸化チタン、酸化チタン - 酸化スズ複合体、酸化ジルコニウム - 酸化スズ複合体、酸化タングステン - 酸化スズ複合体、及び酸化チタン - 酸化ジルコニウム - 酸化スズ複合体を挙げることができる。前記酸性又は塩基性の酸化物として、例えば五酸化アンチモン、酸化ケイ素 - 五酸化アンチモン複合体、及び酸化ケイ素 - 酸化スズ複合体を挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明において (e) 帯電防止剤を含有する場合、その含有量は、前記 (a) ウレタン (メタ) アクリレート 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 0 質量部乃至 1 0 0 質量部、より好ましくは 1 0 質量部乃至 9 0 質量部である。なお、(e) 帯電防止剤は、一種を単独で、或いは二種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 5 6 】

[(f) 溶媒]

本発明の硬化性組成物は、任意成分として (f) 溶媒を含有してもよく、すなわちワニスの形態としてもよい。(f) 溶媒としては、前記 (a) 成分乃至 (d) 成分、及び任意成分である前記 (e) 成分の溶解・分散性、また、後述する硬化膜 (ハードコート層) の形成に係る硬化性組成物の塗工時の作業性、硬化前後の乾燥性等を考慮して適宜選択すればよい。

【 0 0 5 7 】

上記 (f) 溶媒として、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 (P G M E A) 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 (T H F)、1, 4 - ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル (P G M E)、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 (M E K)、メチルイソブチルケトン (M I B K)、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 (D M F)、N, N - ジメチルアセトアミド (D M A c)、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 等のアミド類；及びジメチルスルホキシド (D M S O) 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。

20

30

40

【 0 0 5 8 】

また、硬化性組成物塗工後の乾燥時において、前記 (b) シリカ粒子の分散性を制御する目的で、高沸点の溶媒を使用することもできる。このような溶媒として、例えば、酢酸シクロヘキシル、プロピレングリコールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 4 - ブタンジオールジアセテート、1, 6 - ヘキサジオールジアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテ

50

ル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシブタノール、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、及びジプロピレングリコールメチルプロピルエーテルが挙げられる。

【0059】

本発明の硬化性組成物において（f）溶媒の含有量は特に限定されないが、例えば、本発明の硬化性組成物の固形分濃度が1質量%乃至70質量%、好ましくは5質量%乃至50質量%となる濃度である。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）成分乃至（d）成分、並びに任意成分である前記（e）成分、前記（f）成分及び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。

10

【0060】

[その他添加剤]

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、重合禁止剤、光増感剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、貯蔵安定剤、無機充填剤、顔料、染料等のうち一種を単独で、或いは二種以上を組み合わせて適宜配合してもよい。

【0061】

<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、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として、上記硬化膜からなるものを用いることができる。

20

【0062】

上記基材として、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）及び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（TAC）、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）、金属、木材、紙、ガラス、スレート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。また、上記基材の表面に、例えば、プライマー層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、近赤外線吸収層、電磁波吸収層、色補正層、屈折率調整層、耐候性層、反射防止層、帯電防止層、変色防止層、ガスバリア層、水蒸気バリア層、光散乱層、電極層等がハードコート層の下層として形成されていてもよく、これらのハードコート層の下層が複数積層されていてもよい。上記基材の表面に形成される層としては、本発明の効果を損なわない限り特に制限されない。

30

【0063】

上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、パーコート法、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0.2μm程度のフィルタなどを用いて、本発明の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さらに添加してもよい。この場合の溶剤としては前述の[(f)溶媒]で挙げた種々の溶媒を挙げることができる。

40

【0064】

基材上に本発明の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

50

、オープ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乃至120で、30秒乃至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、上記塗膜を硬化させる。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線及びX線が挙げられ、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、例えば、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、及びUV-LEDが使用できる。さらにその後、ポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オープ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。

【0065】

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0.1 μ m乃至50 μ m、好ましくは0.5 μ m乃至20 μ mである。

10

【0066】

<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、液晶ディスプレイ等の各種表示素子の表面を保護するために好適に用いられる。

【0067】

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、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、必要に応じて加熱により溶媒を除去する工程と、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とを含む方法により形成することができる。これらの工程を含む、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も本発明の対象である。

20

【0068】

上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）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（TAC）等のフィルムが挙げられる。上記フィルム基材としては、複数の層が積層して形成されていてもよい。例えば、上記樹脂製フィルムの表面に、プライマー層、紫外線吸収層、赤外線吸収層、近赤外線吸収層、電磁波吸収層、色補正層、屈折率調整層、耐候性層、反射防止層、帯電防止層、変色防止層、ガスバリア層、水蒸気バリア層、光散乱層、電極層等の、該樹脂製フィルムとは異なる層がハードコート層の下層として積層されていてもよく、該ハードコート層の下層が複数積層されていてもよい。上記樹脂製フィルムの表面に積層される層としては、本発明の効果を損なわない限り特に制限されない。

30

【0069】

また上記フィルム基材上への、本発明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>で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を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>で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。

40

【0070】

こうして得られたハードコート層の層厚（膜厚）は、前記（b）シリカ粒子の平均粒子径に比して1倍乃至100倍の厚さとなるように設定することが好ましい。たとえば前記ハードコート層の膜厚は、例えば1 μ m乃至20 μ m、好ましくは1 μ m乃至10 μ mである。

【実施例】

50

【0071】

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。

【0072】

(1) バーコーターによる塗布

装置：(株)エスエムテ-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-22、最大ウエット膜厚22 μ m(ワイヤーバー#9相当)

塗布速度：4m/分

10

(2) オープン

装置：三基計装(株)製 2層式クリーンオープン(上下式)PO-250-45-D

(3) UV硬化

装置：ヘレウス(株)製 CV-110QC-G

ランプ：ヘレウス(株)製 無電極ランプ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

20

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：5,000mm/分

走査距離：50mm

(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

30

(7) 表面抵抗測定

装置：日東精工アナリテック(株)(旧(株)三菱ケミカルアナリテック)製 高抵抗率計 Hires ta UP MCP-HT450

プローブ：URSプローブ

レジテーブル：UFL

印加電圧：10V

【0073】

また、略記号は以下の意味を表す。

40

ヒドロキシ基を1つ有する多官能アクリレート(a1-1)：

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/ヘキサアクリレート混合物[東亜合成(株)製 アロニックス(登録商標)M-403、ペンタ体割合50%乃至60%(カタログ値)、推定水酸基価=63.3mgKOH/g(ペンタ体55%、ヘキサ体45%として算出)]

アロファネート体ポリイソシアネート(a2-1)：

ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート変性体[旭化成ケミカルズ(株)製 デュラネート(登録商標)A201H、イソシアネート基含有率=17.2質量%、2官能]

ビウレット体ポリイソシアネート(a2-2)：

50

ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット変性体 [旭化成ケミカルズ (株) 製 デュラネート (登録商標) 24A-100、イソシアネート基含有率 = 23.5 質量%、3 官能]

イソシアヌレート体ポリイソシアネート (a 2 - 3) :

ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体 [旭化成ケミカルズ (株) 製 デュラネート (登録商標) TLA-100、イソシアネート基含有率 = 23.3 質量%、3 官能]

アダクト体ポリイソシアネート (a 2 - 4) :

ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト変性体 [旭化成ケミカルズ (株) 製 デュラネート (登録商標) P301-75E、イソシアネート基含有率 = 12.5 質量%、3 官能]

UA5 : ウレタンアクリレート [根上工業 (株) 製 アートレジン (登録商標) UN-904 (官能基数 : 10、重量平均分子量 Mw : 4900)]

シリカ微粒子 s - 1 :

平均粒子径 80 nm のシリカ微粒子 [日産化学 (株) 製 オルガノシリカゾル MA-ST-ZL (固形分濃度 30 質量%、メタノール分散液)]

シリカ微粒子 s - 2 :

平均粒子径 200 nm のシリカ微粒子 [日産化学 (株) 製 オルガノシリカゾル MEK-ST-2040 (固形分濃度 40 質量%、メチルエチルケトン分散液)]

シリカ微粒子 s - 3 :

平均粒子径 40 nm のシリカ微粒子 [日産化学 (株) 製 オルガノシリカゾル MA-ST-L (固形分濃度 30 質量%、メタノール分散液)]

シランカップリング剤 Si - 1 :

チオウレア基を有するトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 X-12-1116]

シランカップリング剤 Si - 2 :

ウレア基を有するトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 X-12989MS]

シランカップリング剤 Si - 3 :

3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン [東京化成工業 (株) 製、固形分濃度 50 質量%、アルコール溶液]

シランカップリング剤 Si - 4 :

ヘキシル基を有するトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 KBM-3063]

シランカップリング剤 Si - 5 :

アクリロイル基を有するトリメトキシシラン [信越化学工業 (株) 製 KBM-5103]

PFPE : ポリ (オキシパーフルオロアルキレン) 基を含む分子鎖の両末端それぞれにポリ (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]

SM2 : ポリ (オキシパーフルオロアルキレン) 基を含む分子鎖の両末端にアクリロイル基を合計 4 つ有するパーフルオロポリエーテルウレタンアクリレート [ソルベイスペシャルティポリマーズ社製 FLUOROLINK (登録商標) AD-1700、揮発分 70 質量% 溶液]

SM3 : 片末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサン [JNC (株) 製 サイラプレーン (登録商標) FM-0721]

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]

MEK : メチルエチルケトン

10

20

30

40

50

MeOH：メタノール

帯電防止剤 e - 1：

リンドーブ酸化スズ 20 質量% イソプロピルアルコール分散ゾル [日産化学 (株) 製セルナックス (登録商標) CX - S 2 0 4 I P、一次粒子径：5 nm 乃至 20 nm、二次粒子径：10 nm 乃至 20 nm]

ここで一次粒子径、及び二次粒子径とは、透過型電子顕微鏡観察によって測定される平均粒子径を指す。粒子径は透過型電子顕微鏡によるゾルを銅メッシュ上に滴下し乾燥させ、透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 J E M - 1 0 2 0) を用いて加速電圧 1 0 0 k V にて観察し、100 個の粒子を測定し平均化した値を平均一次粒子径として求めた。

帯電防止剤 e - 2：

酸化スズを核としてその表面が五酸化アンチモンで被覆された一次粒子径 30 nm 乃至 40 nm のコアシェル粒子 30 質量% メタノール分散ゾル [日産化学 (株) 製セルナックス (登録商標) H X - 3 0 7 M 1]

【 0 0 7 4 】

[製造例 1] 表面改質剤 S M 1 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 (PFPE 及び BEI の合計質量の 0.01 倍量)、及び MEK 1.67 g を仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて室温 (およそ 23) で 7 2 時間攪拌して、目的化合物である表面改質剤 S M 1 の 5 0 質量% MEK 溶液を得た。得られた S M 1 の G P C 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 (重量平均分子量 Mw / 数平均分子量 Mn) は 1.2 であった。

【 0 0 7 5 】

[ウレタンアクリレート製造時のポリイソシアネート仕込み量の求め方]

ヒドロキシ基を 1 つ有する多官能アクリレート (a 1 - 1) と各種ポリイソシアネート (a 2 - 1) 乃至 (a 2 - 4) とを反応させ、ウレタンアクリレートを製造する際の該ポリイソシアネートの仕込み量は、[(a 1 - 1) の水酸基価 / 561] × (42 × 100 / イソシアネート基含有率) × [(a 1 - 1) 量 / 100] × (N C O 基の数 / O H 基の数) を用いて算出した。

【 0 0 7 6 】

[製造例 2] ウレタンアクリレート U A 1 の製造

スクリー管に、O H 基の数 / N C O 基の数 = 1 となるよう (a 1 - 1) 10 g、及びアロファネート体ポリイソシアネート (a 2 - 1) 2.76 g を仕込み、さらに DOTDD 0.13 g [(a 1 - 1) 及び (a 2 - 1) の合計質量の 0.01 倍量]、及び MEK 3.22 g を仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて室温 (およそ 23) でイソシアネート基を示す 2260 cm⁻¹ の赤外線吸収スペクトルが消失するまで攪拌した後、目的化合物であるウレタンアクリレート U A 1 の 80 質量% MEK 溶液を得た。

【 0 0 7 7 】

[製造例 3] ウレタンアクリレート U A 2 の製造

スクリー管に、O H 基の数 / N C O 基の数 = 2 / 3 となるよう (a 1 - 1) 10 g、及びビウレット体ポリイソシアネート (a 2 - 2) 3.02 g を仕込み、さらに DOTDD 0.13 g [(a 1 - 1) 及び (a 2 - 2) の合計質量の 0.01 倍量]、及び MEK 2.96 g を仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて室温 (およそ 23) で 3 時間程度攪拌した後、残イソシアネート基を消滅させるため MeOH 0.33 g を仕込み、室温 (およそ 23) でイソシアネート基を示す 2260 cm⁻¹ の赤外線吸収スペクトルが消失するまで攪拌した後、目的化合物であるウレタンアクリレート U A 2 の 80 質量% MEK / MeOH 溶液を得た。

【 0 0 7 8 】

[製造例 4] ウレタンアクリレート U A 3 の製造

10

20

30

40

50

スクリー管に、OH基の数/NCO基の数 = 2/3となるよう(a1-1)10g、及びイソシアヌレート体ポリイソシアネート(a2-3)3.05gを仕込み、さらにDOTDD 0.13g[(a1-1)及び(a2-3)の合計質量の0.01倍量]、及びMEK 2.97gを仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて室温(およそ23)で3時間程度攪拌した後、残イソシアネート基を消滅させるためMeOH 0.33gを仕込み、室温(およそ23)でイソシアネート基を示す2260cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルが消失するまで攪拌した後、目的化合物であるウレタンアクリレートUA3の80質量%MEK/MeOH溶液を得た。

【0079】

[製造例5]ウレタンアクリレートUA4の製造

スクリー管に、OH基の数/NCO基の数 = 1となるよう(a1-1)10g、及びアダクト体ポリイソシアネート(a2-4)3.73gを仕込み、さらにDOTDD 0.14g[(a1-1)及び(a2-4)の合計質量の0.01倍量]、及びMEK 3.47gを仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて室温(およそ23)でイソシアネート基を示す2260cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルが消失するまで攪拌した後、目的化合物であるウレタンアクリレートUA4の80質量%MEK溶液を得た。

【0080】

[製造例6]チオウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微粒子s-4の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子s-1 35g、シランカップリング剤Si-1 0.17g、及び水0.18gを仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて65で3時間攪拌して、目的化合物である、チオウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾された平均粒子径80nmのシリカ微粒子s-4の30質量%MeOH分散液を得た。

【0081】

[製造例7]ウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微粒子s-5の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子s-1 30g、シランカップリング剤Si-2 0.15g、及び水0.21gを仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて室温65で3時間攪拌して、目的化合物である、ウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾された平均粒子径80nmのシリカ微粒子s-5の30質量%MeOH分散液を得た。

【0082】

[製造例8]ウレイド基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微粒子s-6の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子s-1 30g、シランカップリング剤Si-3 0.27g、及び水0.21gを仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて65で3時間攪拌して、目的化合物である、ウレイド基を有するシランカップリング剤で表面が修飾された平均粒子径80nmのシリカ微粒子s-6の30質量%MeOH分散液を得た。

【0083】

[製造例9]チオウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微粒子s-7の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子s-2 60g、シランカップリング剤Si-1 0.16g、及び水0.55gを仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて65で3時間攪拌して、目的化合物である、チオウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾された平均粒子径200nmのシリカ微粒子s-7の40質量%MEK分散液を得た。

【0084】

[製造例10]チオウレア基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微

10

20

30

40

50

粒子 s - 8 の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子 s - 3 35 g、シランカップリング剤 Si - 1 0 . 35 g、及び水 0 . 18 g を仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて 65 で 3 時間攪拌して、目的化合物である、チオウレア基を有するシランカップリング剤で修飾された平均粒子径 40 nm のシリカ微粒子 s - 8 の 30 質量% MeOH 分散液を得た。
【 0 0 8 5 】

[製造例 1 1] アクリロイル基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微粒子 s - 9 の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子 s - 1 30 g、シランカップリング剤 Si - 5 0 . 12 g、及び水 0 . 21 g を仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて 65 で 3 時間攪拌して、目的化合物である、アクリロイル基を有するシランカップリング剤で表面が修飾された平均粒子径 80 nm のシリカ微粒子 s - 9 の 30 質量% MeOH 溶分散液を得た。

10

【 0 0 8 6 】

[製造例 1 2] ヘキシル基を有するシランカップリング剤で表面が修飾されたシリカ微粒子 s - 10 の製造

四つ口フラスコに、シリカ微粒子 s - 1 30 g、シランカップリング剤 Si - 4 0 . 11 g、及び水 0 . 21 g を仕込んだ。得られた混合物を、スターラーチップを用いて 65 で 3 時間攪拌して、目的化合物である、ヘキシル基を有するシランカップリング剤で表面が修飾された平均粒子径 80 nm のシリカ微粒子 s - 10 の 30 質量% MeOH 分散液を得た。

20

【 0 0 8 7 】

[実施例 1 乃至実施例 1 1、比較例 1 乃至比較例 1 0]

表 1 に記載の各成分を混合し、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及び分散媒以外の成分を指す。また、表 1 中、[部] とは [質量部] を、[%] は [質量%] を表す。なお、表 1 中のウレタンアクリレート、シリカ微粒子及び表面改質剤はそれぞれ固形分を表す。

【 0 0 8 8 】

表 1

30

40

50

【表 1】

	ウレタン アクリレート		シリカ 微粒子		表面 改質剤		O2959	MEK	固形分 濃度
	名称	[部]	名称	[部]	名称	[部]	[部]	[部]	[%]
実施例 1	UA1	100	s-4	11	SM1	0.2	3	120.0	40
実施例 2	UA1	100	s-4	50	SM1	0.3	4	89.8	40
実施例 3	UA1	100	s-5	50	SM1	0.3	4	89.8	40
実施例 4	UA1	100	s-6	50	SM1	0.3	4	89.8	40
実施例 5	UA1	100	s-7	50	SM1	0.3	4	131.6	40
実施例 6	UA1	100	s-8	50	SM1	0.2	4	89.8	40
実施例 7	UA1	100	s-4	50	SM2	0.2	4	89.9	40
比較例 1	UA1	100	----	----	SM1	0.2	3	128.9	40
比較例 2	UA1	100	s-1	50	SM1	0.3	4	89.8	40
比較例 3	UA1	100	s-9	50	SM1	0.3	4	89.8	40
比較例 4	UA1	100	s-10	50	SM1	0.3	4	89.8	40
比較例 5	UA1	100	s-4	50	SM3	0.2	3	88.8	40
比較例 6	UA1	100	----	----	----	----	3	128.8	40
実施例 8	UA2	100	s-4	50	SM1	0.3	4	89.8	40
比較例 7	UA2	100	----	----	SM1	0.2	3	128.9	40
実施例 9	UA3	100	s-4	50	SM1	0.3	4	89.8	40
比較例 8	UA3	100	----	----	SM1	0.2	3	128.9	40
実施例 10	UA4	100	s-4	50	SM1	0.3	4	89.8	40
比較例 9	UA4	100	----	----	SM1	0.2	3	128.9	40
実施例 11	UA5	100	s-4	50	SM1	0.3	4	114.8	40
比較例 10	UA5	100	----	----	SM1	0.2	3	153.9	40

【0089】

これらの硬化性組成物を、両面を易接着処理してプライマー層が形成された A 4 サイズの PET フィルム [東レ (株) 製 ルミラー (登録商標) U 4 0 3 (別称 U 4 0) 、厚み 1 0 0 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 8 0 ° C のオーブンで 3 分間乾燥させ溶媒を除去した。得られた膜を、窒素雰囲気下、露光量 3 0 0 m J / c m ² の UV 光を照射し露光することで、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。

【0090】

各硬化性組成物の均質性、並びに得られたハードコートフィルムの耐擦傷性及び延伸性を評価した。評価の手順を以下に示す。結果を表 2 に併せて示す。

[組成物均質性]

調製後 2 時間経過後の硬化性組成物の外観を目視で確認し、以下の基準に従い評価した。

A : 透明溶液 (浮遊物及び沈降物いずれも無し)

C : 浮遊物及び沈降物いずれも有り

[耐擦傷性]

得られたハードコートフィルムのハードコート層表面を、往復摩耗試験機に取り付けたスチールウール [ボンスター (B O N S T A R) (登録商標) # 0 0 0 0 (超極細)] で表 2 に記載の荷重を掛けてストローク 6 0 m m で 1 0 往復擦った。その後、前記ストローク 6 0 m m の両端 5 m m 幅の範囲を除いた領域内における傷の程度を目視で確認し、以下の基準 A、B 及び C に従い評価した。なお、ハードコート層として実際の使用を想定した場合、少なくとも B であることが求められ、A であることが望ましい。

A : 傷無し (傷 0 本)

B : 傷発生 (長さ 1 m m 乃至 9 m m の傷 1 本乃至 4 本)

C : 傷発生 (長さ 1 m m 乃至 9 m m の傷 5 本以上、又は長さ 1 c m 以上の傷 1 本以上)

[延伸性]

得られたハードコートフィルムを長さ 6 0 m m、幅 1 0 m m 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 2 0 m m ずつを掴むように万能試験機のかみ具に取り付け、延伸率 (= (つかみ具間距離の増加量) ÷ (つかみ具間距離) × 1 0 0) が 4 %、5 %、6 % となるように 1 % 刻みで引張試験を行った。引張試験後のハードコートフィルムを目視で観察し、試験片のハードコート層にクラックが発生しなかった最大の延伸率を確認した。その後、シリカ微粒子を除いた硬化性組成物 (比較例 1、比較例 7、比較例 8、比較例 9 及び比較例 1 0) を用いて作製したハードコートフィルムの延伸率を標準 (= 1 0 0 %) として延伸性向上率を算出し、その値を延伸性として、以下の基準 A、B 及び C に従い評価した。なおハードコート層として実際の使用を想定した場合、少なくとも B であることが求められ、A であることが望ましい。

A : 1 2 5 % 以上

B : 1 0 0 % を超え 1 2 5 % 未満

C : 1 0 0 % 以下

【 0 0 9 1 】

表 2

10

20

30

40

50

【表 2】

	組成物 外観	膜厚 [μ m]	耐擦傷性			延伸性
			荷重: 400g	荷重: 300g	荷重: 200g	
実施例 1	A	4	C	A	A	B
実施例 2	A	4	A	A	----	A
実施例 3	A	4	A	A	----	B
実施例 4	A	4	A	A	----	B
実施例 5	A	4	A	A	----	B
実施例 6	A	4	B	A	----	B
実施例 7	A	4	A	A	---	A
比較例 1	A	4	C	B	A	標準
比較例 2	A	4	C	B	B	B
比較例 3	A	4	A	A	----	C
比較例 4	A	4	C	B	----	C
比較例 5	C	4	----	----	----	----
比較例 6	A	4	----	----	C	B
実施例 8	A	4	A	A	----	A
比較例 7	A	4	C	B	A	標準
実施例 9	A	4	A	A	----	A
比較例 8	A	4	C	B	A	標準
実施例 10	A	4	C	B	A	A
比較例 9	A	4	----	----	C	標準
実施例 11	A	4	A	----	----	A
比較例 10	A	4	A	----	----	標準

【0092】

表 1 に示すように、実施例 1 乃至実施例 7 の硬化性組成物は、アロファネート構造を有するウレタンアクリレート UA 1、平均粒子径 40 nm、80 nm 又は 200 nm のシリカ微粒子の表面が、含窒素プロトン供与性官能基を有するシランカップリング剤で修飾されたシリカ微粒子 s - 4、s - 5、s - 6、s - 7 又は s - 8、及び表面改質剤として分子鎖の両末端それぞれにウレタン結合を介してアクリロイル基を有するパーフルオロポリエーテル SM 1 又は SM 2 を含むものである。そして表 2 に示すように、実施例 1 乃至実施例 7 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、シリカ微粒子を未添加である比較例 1 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムと比べて、より優れた耐擦傷性及び延伸性を示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

一方、比較例 2 の硬化性組成物は、ウレタンアクリレート U A 1、表面が未修飾のシリカ微粒子 s - 1、及び表面改質剤 S M 1 を含むものである。比較例 2 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、ウレタンアクリレート U A 1、チオウレア基、ウレア基又はウレイド基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ微粒子 s - 4、s - 5 又は s - 6、及び表面改質剤 S M 1 又は S M 2 を含む実施例 1 乃至実施例 7 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムと比べて、耐擦傷性に劣る結果となった。この結果から、ウレタンアクリレート U A 1 及びシリカ微粒子 s - 1 間の相互作用が弱いことが示唆される。

【 0 0 9 4 】

更に、比較例 3 の硬化性組成物は、ウレタンアクリレート U A 1、アクリロイル基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ微粒子 s - 9、及び表面改質剤 S M 1 を含み、比較例 4 の硬化性組成物は、ウレタンアクリレート U A 1、ヘキシル基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ微粒子 s - 1 0、及び表面改質剤 S M 1 を含むものである。比較例 3 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、ウレタンアクリレート U A 1 及びシリカ微粒子 s - 9 間の相互作用が強く、耐擦傷性には優れるが延伸性に劣ることが示された。また、比較例 4 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、ウレタンアクリレート U A 1 及びシリカ微粒子 s - 1 0 間の相互作用が弱く、耐擦傷性に劣ることが示された。

【 0 0 9 5 】

一方、ウレタンアクリレート U A 1、チオウレア基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ微粒子 s - 4、及び表面改質剤として片末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサン S M 3 を含む比較例 5 の硬化性組成物の場合、表面改質剤 S M 3 の相溶性が悪く、浮遊物及び沈降物いずれも無い良好な組成物を得ることができなかった。更に、シリカ微粒子及び表面改質剤を含まない比較例 6 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、耐擦傷性に劣ることが示された。

【 0 0 9 6 】

ビウレット構造を有するウレタンアクリレート U A 2、シリカ微粒子 s - 4、及び表面改質剤 S M 1 を含む実施例 8 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、シリカ微粒子を未添加である比較例 7 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムと比べて、より優れた耐擦傷性及び延伸性を示した。

【 0 0 9 7 】

イソシアヌレート構造を有するウレタンアクリレート U A 3、シリカ微粒子 s - 4、及び表面改質剤 S M 1 を含む実施例 9 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、シリカ微粒子を未添加である比較例 8 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムと比べて、より優れた耐擦傷性及び延伸性を示した。

【 0 0 9 8 】

アダクト構造を有するウレタンアクリレート U A 4、シリカ微粒子 s - 4、及び表面改質剤 S M 1 を含む実施例 1 0 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、シリカ微粒子を未添加である比較例 9 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムと比べて、より優れた耐擦傷性及び延伸性を示した。

【 0 0 9 9 】

また、ウレタンアクリレートとして市販品の U A 5、シリカ微粒子 s - 4、及び表面改質剤 S M 1 を含む実施例 1 1 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、シリカ微粒子を未添加である比較例 1 0 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムと比べて、同等の優れた耐擦傷性を示し、且つ、より優れた延伸性を示した。以上の結果より、ウレタンアクリレート種によらず、チ

10

20

30

40

50

オウレア基を有するシランカップリング剤で表面修飾されたシリカ微粒子 s - 4 を添加することで、トレードオフの関係にある耐擦傷性及び延伸性の両特性を共に改善することが可能であることが示唆された。

【 0 1 0 0 】

[実施例 1 2 乃至実施例 1 4]

表 3 に記載の各成分を混合し、表 3 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及び分散媒以外の成分を指す。また、表 3 中、[部] とは [質量部] を、[%] は [質量 %] を表す。なお、表 3 中のウレタンアクリレート、シリカ微粒子、表面改質剤及び帯電防止剤はそれぞれ固形分を表す。

【 0 1 0 1 】

表 3

【表 3】

	ウレタンアクリレート		シリカ微粒子		表面改質剤		02959	帯電防止剤		MeOH	固形分濃度
	名称	[部]	名称	[部]	名称	[部]	[部]	名称	[部]	[部]	[%]
実施例 12	UA1	100	s-4	50	SM1	0.3	4	e-1	83	----	33
実施例 13	UA1	100	s-4	50	SM1	0.3	4	e-2	83	105	35
実施例 14	UA5	100	s-4	50	SM1	0.3	4	e-2	83	130	35

【 0 1 0 2 】

これらの硬化性組成物を、両面を易接着処理してプライマー層が形成された A 4 サイズの PET フィルム [東レ (株) 製ルミラー (登録商標) U 4 0 3 (別称 U 4 0) 、厚み 1 0 0 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 6 0 ° のオーブンで 3 分間乾燥させ溶媒を除去した。得られた膜を、窒素雰囲気下、露光量 3 0 0 m J / c m 2 の UV 光を照射し露光することで、およそ 4 μ m の層厚 (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。

【 0 1 0 3 】

得られたハードコートフィルムについて、前述の [耐擦傷性] 及び [延伸性] の評価に加え、表面抵抗を評価した。表面抵抗評価の手順を以下に示す。結果を表 4 に示す。

[表面抵抗]

ハードコート層表面を上にしてハードコートフィルムを、高抵抗率計のレジテーブルに置き、プローブをハードコートフィルム (ハードコート層) に押し付け 1 0 秒後の値を 3 回測定し、平均値を表面抵抗値 [Ω / □] とした。

【 0 1 0 4 】

表 4

【表 4】

	膜厚 [μ m]	耐擦傷性		延伸性	表面抵抗 [Ω / □]
		荷重:400g	荷重:300g		
実施例 12	4	B	A	A	5 × 10 ⁹
実施例 13	4	B	B	A	2 × 10 ¹⁰
実施例 14	4	B	A	A	8 × 10 ¹⁰

【 0 1 0 5 】

表 3 及び表 4 に示すように、帯電防止剤 e - 1 又は e - 2 を用いた実施例 1 2 乃至実施例 1 4 の硬化性組成物から得られたハードコート層を備えるハードコートフィルムは、優れた耐擦傷性及び延伸性を示すと共に、帯電防止性を有することが示された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 D 4/02 (2006.01)
 C 0 9 D 7/61 (2018.01)
 C 0 9 D 7/62 (2018.01)
 C 0 9 D 175/14 (2006.01)

F I

C 0 8 F 299/06
 C 0 9 D 4/02
 C 0 9 D 7/61
 C 0 9 D 7/62
 C 0 9 D 175/14

(56)参考文献

特開平 9 - 1 0 0 1 1 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 1 2 6 4 5 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 9 6 9 2 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 5 / 0 6 0 4 5 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 7 - 1 8 2 0 8 0 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 9 7 8 2 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 5 - 7 8 3 4 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 2 0 / 1 6 2 3 2 3 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
 B 3 2 B 2 7 / 1 8
 B 3 2 B 2 7 / 3 0
 C 0 8 F 2 / 4 4
 C 0 8 F 2 9 9 / 0 6
 C 0 9 D 4 / 0 2
 C 0 9 D 7 / 6 1
 C 0 9 D 7 / 6 2
 C 0 9 D 1 7 5 / 1 4