

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年1月8日 (08.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/004821 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/26 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B05D 1/28 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/001776
- (22) 国際出願日: 2008年7月3日 (03.07.2008)
- (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2007-175036 2007年7月3日 (03.07.2007) JP
 特願2007-228353 2007年9月3日 (03.09.2007) JP
 特願2007-285225 2007年11月1日 (01.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2-2-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村信夫 (KIMURA, Nobuo) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 芝田大幹 (SHIBATA, Hiromoto) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba
- (54) Title: MOLDING SHEET FOR FORMING HARD COAT LAYER
- (54) 発明の名称: ハードコート層を形成するための成形用シート
- (57) Abstract: Disclosed is molding sheet for forming a hard coat layer which is excellent in storage stability and followability to a mold when in a semi-cured state, while being excellent in abrasion resistance once it is completely cured. Also disclosed are a molded body having a hard coat layer, and a method for producing the same. Specifically disclosed is a molding sheet for forming a hard coat layer, which is characterized by having a layer composed of a semi-cured product of a composition containing (a) an organosilicon compound represented by the following formula (I): R_nSiX_{4-n} (I) (wherein R represents an organic group having a carbon atom directly bonded to Si in the formula; X represents a hydroxy group or a hydrolyzable group; and n represents 1 or 2, and when n is 2, R's may be the same or different, and when (4-n) is not less than 2, X's may be the same or different) and/or a condensate thereof; (b) an ultraviolet-curable compound; and (c) a silanol condensation catalyst. Also specifically disclosed is a molded body obtained by using such a molding sheet.
- (57) 要約: 本発明の課題は、半硬化状態で保存性や型への追従性に優れ、完全硬化後は耐擦傷性に優れたハードコート層を形成するための成形用シート、ハードコート層を有する成形体、及びその製造方法を提供することである。本発明は、基材上に、a) 式(I) R_nSiX_{4-n} (I) (式中、Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。) で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物、b) 紫外線硬化性化合物、及び c) シラノール縮合触媒、を含有する組成物の半硬化物からなる層を有することを特徴とする、ハードコート層を形成するための成形用シート、及びそれを用いた成形体に関する。
- (74) 代理人: 廣田雅紀, 外(HIROTA, Masanori et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目8番5号若林ビル3階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

WO 2009/004821 A1

明 細 書

ハードコート層を形成するための成形用シート

技術分野

[0001] 本発明は、半硬化状態のハードコート前駆層を有するシートを作成した後、活性エネルギー線の照射により完全に硬化させ、完全に硬化したハードコート層を成形体上に形成するための、成形用シートに関する。

また本発明は、当該ハードコート層を形成するための成形用シートに用いるハードコート層形成用組成物、及び、それを用いた成形品に関する。

背景技術

[0002] 各種製品等の表面にガラスの表面のような耐擦傷性を付与するために、樹脂製の成型体表面などの所望の箇所にハードコート进行設けることが、従来、広汎に行なわれている。

[0003] このようなハードコートの形成方法の1つに、ハードコート層を転写する方法がある。

これは、いわゆる転写箔を用いた方法であって、基材上にハードコート層を備えた転写箔を用いることにより、様々な物質の所望の箇所に比較的簡便な工程で均一な膜厚のハードコートを形成することができるという利点がある。しかし、ハードコート転写箔には、そのハードコート層の硬度が極めて高い場合、ロール状に回巻するとハードコート層にクラックが生じるという問題がある。そこで、ハードコート層を半硬化状態としてロール状に回巻し、該層を被着体に転写した後に、再度硬化を行って最終的なハードコートを被着体上に完成させる、二段階硬化によるハードコート用転写箔がある（特許文献1）。

[0004] また別の方法として、所定寸法に整えられた熱可塑性樹脂シートの表面に、後工程でハードコート層となる樹脂液を塗工し乾燥して半硬化の樹脂層を付与し、この熱可塑性樹脂シートを真空成形等の熱成形に供する方法がある（特許文献2、3）。前記半硬化の樹脂層は、取り扱いに支障がない程度の

硬度を有するので、成形の所定形状に十分に追従して変形する。半硬化および成形後に半硬化樹脂層を完全硬化させ、成形品表面を覆うハードコートとするものである。

[0005] これらの方法はいずれも、基材上に半硬化状態のハードコート前駆層を有するシート（箔）が用いられる。しかし、これらシートにも、半硬化状態が不安定なために半硬化状態で長期間保存できない、長尺のシートをロール等に回巻する際には、シート同士の接着（ブロッキング）を回避するために離型性樹脂フィルム等を間に挟みこむことが必要等の問題もあった。

[0006] 一方、ハードコート膜では、UV硬化樹脂としてアクリレート系樹脂等を用いることが知られている。たとえば、特許文献3には、（メタ）アクリル酸エステル混合物（A）、光重合開始剤（B）、エチレン性不飽和基含有ウレタンオリゴマー（C）、コロイダルシリカゾル（D）及び希釈剤（E）を含有するハードコートフィルムが記載されており、得られたフィルムは、鉛筆硬度、カール、基材への密着性が良好であることが記載されている。

[0007] また、特許文献4には、（A）ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子と、重合性不飽和基を含む有機化合物とを結合させてなる粒子、（B）分子内にウレタン結合及び2以上の重合性不飽和基を有する化合物、及び（C）光重合開始剤を含有する硬化性組成物を用いることが記載されており、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、高硬度及び高屈折率を有するとともに耐擦傷性並びに基材及び低屈折率層との密着性に優れた被膜（層）を形成し得ることが記載されている。

[0008] さらに、特許文献5には、有機ケイ素化合物の加水分解物と金属酸化物微粒子の混合物、（B）多官能アクリレート又はメタクリレート、（C）光重合開始剤を配合してなることを特徴とする紫外線硬化性ハードコート樹脂組成物が記載されており、帯電防止剤の表面へのブリード、透明性の低下、耐湿性の劣化等を実用的に許容できる範囲内に収めることができ、且つハード

コートとしての機能（耐擦傷性、表面硬度、耐湿性、耐溶剤・薬品性等）を満足することが記載されている。

[0009] しかしながら、これらのアクリレート系樹脂等を用いるハードコート膜は、耐摩耗性に関しては無機膜よりも劣るため、金属酸化物ゾルを添加することにより改善を図っており、そのため、硬度は向上するが、透明性、可撓性が低下するという問題があった。

この問題に対して本発明者らは、ポリシロキサン系の組成物および紫外線硬化性化合物を含有する薄膜は、表面が無機化され非常に高い硬度を有するため耐擦傷性に優れ、かつ、被着体との密着性にも優れることを見い出している（特許文献6）。

[0010] 特許文献1：特開2005-206778号公報
特許文献2：特開2004-1350号公報
特許文献3：特開2006-150949号公報
特許文献4：特開2005-272702号公報
特許文献5：特開2001-214092号公報
特許文献6：国際公開2008/069217号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の課題は、使用前には保存安定性に優れ、かつ、耐擦傷性が高いハードコート層を形成するための成形用シートを提供することである。

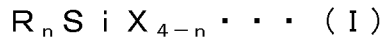
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題に取り組み鋭意研究した結果、自らの発明したポリシロキサン系の組成物、紫外線硬化性化合物及び、光感応性化合物を含有する有機無機複合体（特許文献6）を成形用シートに適用すると、表面が無機化され非常に高い硬度を有するため耐擦傷性に優れ、かつ、被着体との密着性にも優れたハードコートを得られることを見出し、さらに、光感応性化合物を含有しなくてもハードコート層を形成するための成形用シートとして優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち本発明は、

[1] 基材上に、

a) 式 (I)



(式中、Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物、

b) 紫外線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒、

を含有する組成物の半硬化物からなる層(以下ハードコート前駆層という)を有することを特徴とする、ハードコート層を形成するための成形用シート、

[2] 式(I)で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式(I)で表される化合物及び/又はその縮合物に対して30モル%以上であることを特徴とする、[1]のハードコート層を形成するための成形用シート、

[3] 式(I)で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式(I)で表される化合物及び/又はその縮合物に対して30~95モル%、Rの炭素数が4以上であるものが、式(I)で表される化合物及び/又はその縮合物に対して5~70モル%であることを特徴とする、[1]又は[2]のハードコート層を形成するための成形用シート、

[4] 紫外線硬化性化合物が、組成物の固形分の全質量に対して80質量%以下であることを特徴とする、[1]~[3]のいずれかのハードコート層を形成するための成形用シートに関する。

[0014] また、本発明は、

[5] インモールドラミネーション用シートであることを特徴とする、[1] ~ [4] のいずれかのシート、

[6] 転写箔であることを特徴とする、[1] ~ [4] のいずれかのシートに関し、さらに、

[7] さらに接着層を有することを特徴とする、[6] の転写箔、

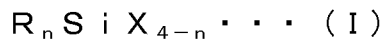
[8] 接着層が水系の有機樹脂を原料として形成されたことを特徴とする、[7] の転写箔、

[9] 転写箔がインモールド成型用の転写箔であることを特徴とする、[6] ~ [8] のいずれかの転写箔、

[10] [1] ~ [6] のいずれかのシートによって形成したハードコート層を有することを特徴とする、成形体に関する。

[0015] さらに、本発明は、

[11] a) 式 (I)



(式中、Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物、

b) 紫外線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒、

を含有することを特徴とする、ハードコート層形成用組成物、

[12] 式 (I) で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式 (I) で表される化合物及び/又はその縮合物に対して30モル%以上であることを特徴とする、[11]に記載のハードコート層形成用組成物、

[13] 式 (I) で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式 (I) で表される化合物及び/又は

その縮合物に対して30～95モル%、Rの炭素数が4以上であるものが、式(1)で表される化合物及び/又はその縮合物に対して5～70モル%であることを特徴とする、[11]又は[12]に記載のハードコート層形成用組成物、

[14] 紫外線硬化性化合物が、組成物の固形分の全質量に対して80質量%以下であることを特徴とする、[11]～[13]のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物に関する。

[0016] さらに本発明は、

[15] (A) 基材上に、[11]～[14]のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物を塗工する工程、

(B) 熱及び/又は活性エネルギー線によって、塗工面を半硬化させて転写箔とする工程、

(C) 当該転写箔を、被着体と接触させてハードコート前駆層を転写する工程、

(D) 転写したハードコート前駆層に活性エネルギー線を照射することにより硬化させる工程、

を有することを特徴とする、ハードコート層の形成方法、

[16] (A) 基材上に、[11]～[14]のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物を塗工する工程、

(B) 熱及び/又は活性エネルギー線によって、ハードコート層形成用組成物を半硬化させる工程、

(C) 所望の形態を付与する工程、

(D) 活性エネルギー線を照射することにより完全硬化させる工程、

を有することを特徴とする、ハードコート層の形成方法、

[17] 所望の形態を付与する方法がプレス成形、真空成形、真空圧空成形、圧空成形、マット成形、エンボス成形、インモールドラミネーションのいずれかである、[16]に記載のハードコート層の形成方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本明細書において「活性エネルギー線」とは、紫外線、X線、放射線、イオン化放射線、電離性放射線（ α 、 β 、 γ 線、中性子線、電子線）を意味する。

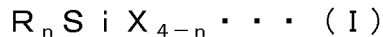
また、「半硬化」とは、タック性がなく、成形時には型に追従してクラックが発生しない程度に硬化した状態を意味する。さらに、「硬化」とは、スチールウールによる擦過で傷が付き難い程度に硬化している状態を意味する。

[0018] また本明細書において「ハードコート層を形成するための成形用シート」とは、半硬化状態のハードコート層を有するシートであって、成形体の製造の際に、ハードコート層を形成するシートを意味する。

[0019] 1. ハードコート層形成用組成物

本発明のハードコート層形成用組成物は、

a) 式 (I)



(式中、Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)

で表される有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、

b) 紫外線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒を含有することを特徴とする。

[0020] シラノール縮合触媒が金属触媒である場合、a)とc)は互いに非結合状態で、一方が他方中に分散されていてもよいし、互いに化学的に結合していてもよい。例えば、Si-O-M結合を有するもの(Mはシラノール縮合触媒中の金属原子を表す。)や、その混合状態からなるものがある。

[0021] a) 有機ケイ素化合物

式 (I) で表される有機ケイ素化合物中、R及びXは各々次のとおりである。

Rは、式中のS_iに炭素原子が直接結合している有機基を表す。かかる有機基としては、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい炭化水素のポリマーからなる基等を挙げることができる。

炭化水素基としては、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基が好ましく、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～10のアルケニル基又は炭素数1～10のエポキシアルキル基がより好ましい。

また、有機基は、ケイ素原子を含んでいてもよく、ポリシロキサン、ポリビニルシラン、ポリアクリルシラン等のポリマーを含む基であってもよい。

[0022] 前記炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などが包含される。

ここで、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられ、炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

アルケニル基としては、ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、2-プロペニル、1-メチル-3-プロペニル、3-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、イソブテニル、3-ペンテニル、4-ヘキセニル、シクロヘキセニル、ビスシクロヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、エイコセニル、トリコセニル等が挙げられ、炭素数2～10のアルケニル基が好ましい。

[0023] 「置換基を有していてもよい炭化水素基」の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

[0024] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプ

ロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、1-メチルブトキシ、*n*-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、4-メチルペントキシ等が挙げられ、炭素数1~10のアルコキシ基が好ましい。

アルケニルオキシ基は、いずれか1カ所以上に炭素-炭素二重結合を有するアルケニル基とアルキル基が酸素原子を介して結合した基であり、例えば、ビニルオキシ、2-プロペニルオキシ、3-ブテニルオキシ、4-ペンテニルオキシ等が挙げられ、炭素数2~10のアルケニルオキシ基が好ましい。

アルケニルカルボニルオキシ基としては、アルケニル基がカルボニルオキシ基と結合した基であり、アクリロキシ、メタクリロキシ、アリルカルボニルオキシ、3-ブテニルカルボニルオキシ等が挙げられ、炭素数2~10のアルケニルカルボニルオキシ基が好ましい。

また、置換基としてエポキシ基を有する炭化水素基としては、エポキシエチル、1,2-エポキシプロピル、グリシドキシアルキル基、エポキシシクロヘキシルエチル等が挙げられる。

[0025] Rがポリマーからなる基である場合、置換基を有していてもよい炭化水素のポリマーとしては例えば、

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル；

(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸などのカルボン酸および無水マレイン酸などの酸無水物；

グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ化合物；

ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ化合物；

(メタ)アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド化合物；

アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどから選ばれるビニル系化合物；を共重合したビニル系ポリマーを挙げることができる。

[0026] n は、1又は2を表し、 $n=1$ がより好ましい。 n が2のとき、 R は互いに同一であっても異なってもよい。

[0027] X は、水酸基又は加水分解性基を表す。式(1)の $(4-n)$ が2以上のとき、 X は互いに同一であっても異なってもよい。加水分解性基とは、例えば、無触媒、過剰の水の共存下、 $25^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を意味し、具体的には、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基等を挙げることができ、炭素数1~4のアルコキシ基又は炭素数1~4のアシルオキシ基が好ましい。

[0028] 炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられ、炭素数1~4のアシルオキシ基としては、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ等のアシルオキシ基が挙げられる。

具体的に、有機ケイ素化合物としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)プロ

ロピルトリメトキシシラン、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリ（メタ）アクリロキシシラン、メチル〔2-（メタ）アクリロキシエトキシ〕シラン、メチルトリグリシジロキシシラン、メチルトリス（3-メチルー3-オキセタンメトキシ）シランを挙げることができる。

[0029] これらは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

有機ケイ素化合物を組み合わせ使用する場合、例えば、ビニルトリメトキシシランと3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの組み合わせ、ビニルトリメトキシシランと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの組み合わせを好ましく例示できる。

[0030] これらの有機ケイ素化合物は縮合物であってもよい。縮合物とは、具体的には例えば、上記の有機ケイ素化合物が加水分解縮合してシロキサン結合を形成した2量体等が挙げられる。

[0031] また、式（I）で表される有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式（I）で表される化合物及び／又はその縮合物に対して30モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましい。Rの炭素数が4以上であるものが、式（I）で表される化合物及び／又はその縮合物に対して5モル%以上であることが好ましい。

[0032] つまり、好ましくは、Rの炭素数が3以下のものが30～95モル%、Rの炭素数が4以上のものが5～70モル%であり、より好ましくは、Rの炭素数が3以下のものが50～95モル%、Rの炭素数が4以上のものが5～50モル%である。

[0033] b) 紫外線硬化性化合物

本発明の紫外線硬化性化合物とは、活性エネルギー線の照射により重合する化合物である。特に、光重合開始剤の存在下で紫外線の照射により重合反応を起こす官能基を有する化合物あるいは樹脂のことであり、（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ樹脂、アクリレート系化合物を除くビニル化合物などがある。官能基の数は、1個以上であれば特に限定はない。

アクリレート系化合物としては、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリスチレン（メタ）アクリレート、ポリカーボネートジアクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（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、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー等が挙げられるが、好ましくはポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシポリ（メタ）アクリレートであり、より好ましくは、ポリウレタン（メタ）アクリレートである。

分子量は、他のハードコート層組成物と相溶性を有する限り限度はないが、通常は質量平均分子量として500～50,000、好ましくは1,000～10,000である。

[0034] エポキシ（メタ）アクリレートは、例えば、低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラックエポキシ樹脂のオキシラン環とアクリル酸とのエステル化反応により得ることができる。

ポリエステル（メタ）アクリレートは、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる、両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基をアクリル酸でエステル化することにより得られる。または、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基をアクリル酸でエステル化することにより得られる。

ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物であり、ポリオールとしては、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が挙げられる。

[0035] 本発明で用いるウレタン（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、

荒川化学工業（株）製 商品名：ビームセット102、502H、505A-6、510、550B、551B、575、575CB、EM-90、EM92；

サンノプコ（株）製商品名：フォトマー6008、6210；

新中村化学工業（株）製 商品名：NKオリゴU-2PPA、U-4HA、U-6HA、H-15HA、UA-32PA、U-324A、U-4H、U-6H；

東亜合成（株）製商品名：アロニックスM-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-1960；

共栄社化学（株）製 商品名：AH-600、AT606、UA-306H；

日本化薬（株）製商品名：カヤラッドUX-2201、UX-2301、UX-3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101；

日本合成化学工業（株）製 商品名：紫光UV-1700B、UV-3000B、UV-6100B、UV-6300B、UV-7000、UV-7600B、UV-2010B、UV-7610B、UV-7630B、UV-7550B；

根上工業（株）製商品名：アートレジンUN-1255、UN-5200、HDP-4T、HMP-2、UN-901T、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、UN-3320HS、H-61、HDP-M20；

ダイセルユーシービー（株）製商品名：Ebecryl 6700、204、205、220、254、1259、1290K、1748、2002、2220、4833、4842、4866、5129、6602、8301；

ダイセル・サイテック（株）製 商品名：ACA200M、ACAZ230AA、ACAZ250、ACAZ300、ACAZ320；

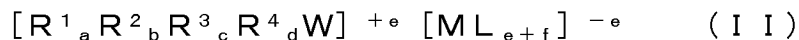
等を挙げるることができる。

[0036] 又、アクリレート系化合物をのぞくビニル化合物としては、N-ビニルピ

ロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、スチレン、不飽和ポリエステルなどがあり、エポキシ樹脂としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートなどを挙げるができる。

[0037] 光重合開始剤としては、(i) 照射によりカチオン種を発生させる化合物及び(ii) 照射により活性ラジカル種を発生させる化合物等を挙げることができる。

照射によりカチオン種を発生させる化合物としては、例えば、下記式(I I)に示す構造を有するオニウム塩を好適例として挙げるができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。



(式(I I)中、カチオンはオニウムイオンであり、Wは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、又はN≡N-であり、R¹、R²、R³及びR⁴は同一又は異なる有機基であり、a、b、c、及びdは、それぞれ0~3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体[ML_{e+f}]の中心原子を構成する金属又はメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Lは、例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、eは、ハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、fは、Mの原子価である。)

[0038] 上記式(I I)中における陰イオン(ML_{e+f})の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF₄⁻)、ヘキサフルオロホスフェート(PF₆⁻)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF₆⁻)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF₆⁻)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl₆⁻)等を挙げるができる。

できる。

また、式 $[ML_f(OH)^-]$ に示す陰イオンを有するオニウム塩を用いることもできる。さらに、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、トリフルオロメタン sulfonate イオン ($CF_3SO_3^-$)、フルオロスulfonate イオン (FSO_3^-)、トルエンスulfonate イオン、トリニトロベンゼンスulfonate 陰イオン、トリニトロトルエンスulfonate 陰イオン等の他の陰イオンを有するオニウム塩であってもよい。これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

[0039] 光照射により活性ラジカル種を発生させる化合物としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパン)等を挙げることができる。

[0040] 本発明において用いられる光重合開始剤の配合量は、(メタ)アクリレー

ト系紫外線硬化性化合物の固形分に対して、0.01～20質量%配合することが好ましく、0.1～10質量%が、さらに好ましい。

[0041] なお、本発明においては、必要に応じて増感剤を添加することができ、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、*N,N*-ジメチルベンジルアミン及び4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が使用できる。

[0042] 紫外線硬化性化合物は、ハードコート層形成用組成物の固形分の全質量に対して、80質量%以下であることが好ましい。

[0043] c) シラノール縮合触媒

シラノール縮合触媒としては、式(I)で表される化合物中の加水分解性基を加水分解し、シラノールを縮合してシロキサン結合とするものであれば特に制限されず、有機金属、有機酸金属塩、酸、塩基、金属キレート化合物等が挙げられる。シラノール縮合触媒は1種単独、又は、2種以上の組合せで使用することができる。

[0044] 有機金属としては具体的には例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、チタンビスアセチルアセトナート等のアルキルチタネート等の有機チタン化合物；アルコキシアルミニウム類等が挙げられる。

有機酸金属塩としては例えば、オクタン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラクテート、オクタン酸第一錫、ナフテン酸亜鉛及びオクタン酸第一鉄、オクチル酸錫、ジブチル錫ジカルボキレシート等のカルボン酸金属塩、具体的にはカルボン酸アルカリ金属塩、カルボン酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。

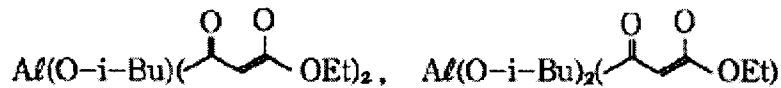
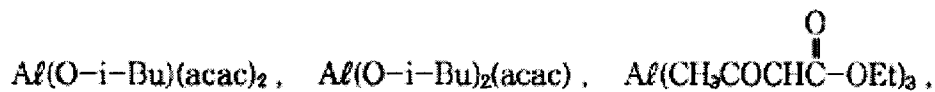
酸としては、有機酸、鉱酸が挙げられ、具体的には例えば、有機酸としては酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、フタル酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等、鉱酸としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。

ここで、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等も包含される。

塩基としては、テトラメチルグアニジン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン等の強塩基類；有機アミン類、有機アミンのカルボン酸中和塩、4級アンモニウム塩等が挙げられる。

金属キレート化合物としては、アルミニウムキレート類が挙げられ、具体的には下記に示すものが挙げられる。

[0045] [化1]



[0046] (式中、acacはアルチルアセトナート基、Prはプロピル基、Buはブチル基、Etはエチル基を示す。)

[0047] これらは1種単独、又は、2種以上の組合せで使用することができる。

[0048] また、シラノール縮合触媒としては、350nm以下の波長の光の作用によって、表面側の炭素成分を除去することができる、光感応性化合物が好ましい。

光感応性化合物とは、そのメカニズムの如何によらず、表面側から照射される350nm以下の波長の光の作用によって、表面側の炭素成分を除去することができる化合物であり、好ましくは、表面から深さ方向2nmにおける表面部の炭素含有量が、炭素量が減少していない部分(膜の場合、例えば、膜裏面から深さ方向10nmにおける裏面部)の炭素含有量の80%以下、より好ましくは2~60%、さらに好ましくは2~40%とすることがで

きる化合物であり、特に好ましくは、炭素成分を、その除去量が表面側から漸次減少するように所定深さまで除去することが可能な化合物、すなわち、表面から所定深さまで炭素含有量が漸次増加する層を形成することができる化合物をいう。具体的には、例えば、350 nm以下の波長の光を吸収して励起する化合物を挙げることができる。

ここで、350 nm以下の波長の光とは、350 nm以下のいずれかの波長の光を成分とする光源を用いてなる光、好ましくは、350 nm以下のいずれかの波長の光を主成分とする光源を用いてなる光、すなわち、最も成分量の多い波長が350 nm以下の光源を用いてなる光を意味する。

[0049] 本発明のハードコート層形成用組成物に含有される光感応性化合物としては、金属キレート化合物、金属有機酸塩化合物、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物、それらの加水分解物、及びそれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であり、加水分解物及び／又は縮合物であることが好ましく、特に、金属キレート化合物の加水分解物及び／又は縮合物が好ましい。これから誘導される化合物としては、例えば、金属キレート化合物の縮合物等がさらに縮合されたもの等を挙げることができる。かかる光感応性化合物及び／又はその誘導体は、上述のように、有機ケイ素化合物と化学結合していてもよく、非結合状態で分散していてもよく、その混合状態のものであってもよい。

[0050] 金属キレート化合物としては、水酸基若しくは加水分解性基を有する金属キレート化合物であることが好ましく、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属キレート化合物であることがより好ましい。なお、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が2以上であることを意味する。また、前記金属キレート化合物としては、 β -ケトカルボニル化合物、 β -ケトエステル化合物、及び α -ヒドロキシエステル化合物が好ましく、具体的には、アセト酢酸メチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸sec-ブチル、アセト酢酸t-ブチル等の β -ケトエステル類；アセチル

アセトン、ヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン等の β -ジケトン類；グリコール酸、乳酸等のヒドロキシカルボン酸；等が配位した化合物が挙げられる。

[0051] 金属有機酸塩化合物としては、金属イオンと有機酸から得られる塩からなる化合物であり、有機酸としては、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸等のカルボン酸類；スルホン酸、スルフィン酸、チオフェノール等の含硫黄有機酸；フェノール化合物；エノール化合物；オキシム化合物；イミド化合物；芳香族スルホンアミド；等の酸性を呈する有機化合物が挙げられる。

[0052] また、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物は、上記金属キレート化合物及び金属有機酸塩化合物を除くものであり、例えば、金属の水酸化物や、金属アルコラート等を挙げることができる。

[0053] 金属化合物、金属キレート化合物又は金属有機酸塩化合物における加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基、イソシアネート基が挙げられ、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアシルオキシ基が好ましい。なお、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有するとは、加水分解性基及び水酸基の合計が2以上であることを意味する。

[0054] かかる金属化合物の加水分解物及び／又は縮合物としては、2以上の水酸基若しくは加水分解性基を有する金属化合物1モルに対して、0.5モル以上の水を用いて加水分解したものであることが好ましく、0.5~2モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。

[0055] また、金属キレート化合物の加水分解物及び／又は縮合物としては、金属キレート化合物1モルに対して、5~100モルの水を用いて加水分解したものであることが好ましく、5~20モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。

[0056] また、金属有機酸塩化合物の加水分解物及び／又は縮合物としては、金属有機酸塩化合物1モルに対して、5~100モルの水を用いて加水分解した

ものであることが好ましく、5～20モルの水を用いて加水分解したものであることがより好ましい。

[0057] また、これら金属化合物、金属キレート化合物又は金属有機酸塩化合物における金属としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛等が挙げられ、これらの中でもチタン、ジルコニウム、アルミニウムが好ましく、特にチタンが好ましい。

[0058] 本発明において、シラノール縮合触媒を2種以上使用する場合、上記の光感応性を有する化合物を含んでいてもよいし、光感応性を有する化合物を含んでいなくてもよい。また、光感応性を有する化合物と光感応性を有しない化合物を併用することもできる。

[0059] (ハードコート層形成用組成物の調製方法)

本発明のハードコート層形成用組成物の調製方法としては、必要に応じて水及び溶媒を加え、有機ケイ素化合物、紫外線硬化性化合物、及びシラノール縮合触媒を混合する。

具体的には公知の条件・方法によることができ、例えばWO2008/69217に記載の方法等で調製することができる。

[0060] 用いる溶媒としては、特に制限されるものではなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール誘導体類；等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

2種以上組み合わせる場合、例えばブタノール／酢酸エチル／エタノールの組み合わせが好ましく挙げられる。

[0061] 本発明のハードコート層形成用組成物の固形分（有機ケイ素成分、紫外線硬化性化合物、シラノール縮合触媒及び光重合開始剤等）としては、1～75質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましい。有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、シラノール縮合触媒、紫外線硬化性化合物及び光重合開始剤等の固形分の全質量に対して、紫外線硬化性化合物は特に制限されないが、好ましくは80%以下、より好ましくは10～70%である。

また、シラノール縮合触媒として光感应性化合物を含む場合、光感应性化合物の含有量としては、その種類にもよるが、一般的に、有機ケイ素化合物中のSiに対して、光感应性化合物中の金属原子が0.01～0.5モル当量、好ましくは0.05～0.2モル当量であることが好ましい。

[0062] また、当該組成物には、得られるハードコート層の硬度向上を目的として4官能シランやコロイド状シリカを添加することもできる。4官能シランとしては、例えば、テトラアミノシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラ（メタ）アクリロキシシラン、テトラキス〔2-（メタ）アクリロキシエトキシ〕シラン、テトラキス（2-ビニロキシエトキシ）シラン、テトラグリシジロキシシラン、テトラキス（2-ビニロキシブトキシ）シラン、テトラキス（3-メチルー3-オキセタンメトキシ）シランを挙げることができる。また、コロイド状シリカとしては、水分散コロイド状シリカ、メタノールもしくはイソプロピルアルコールなどの有機溶媒分散コロイド状シリカを挙げることができる。

[0063] 2. ハードコート層を形成するための成形用シート

本発明の成形用シートはハードコート層を形成するためのシートであって、前記ハードコート層形成用組成物の半硬化物を含む、ハードコート前

駆層を有する。

前記ハードコート層形成用組成物の半硬化物とは、当該組成物中の有機ケイ素化合物及び／又は紫外線硬化性化合物が一部縮合している化合物を意味する。縮合物は主に、有機ケイ素化合物の縮合物である。

[0064] 本発明のハードコート層を形成するための成形用シートは、シートの基材と一体で成形体上に付着されるシートであってもよいし、転写箔であってもよい。シートの基材と一体で成形体上に付着されるシートとしては、インモールドラミネーション用シートが好ましく挙げられる。

[0065] 1) 転写箔

転写箔は、基材の一方の面へ、前記ハードコート層形成用組成物の半硬化物からなる、ハードコート前駆層が積層されている。また、必要に応じて剥離層、離型層およびプライマー層、絵柄層や金属蒸着層等の装飾層及び／又は接着剤層等が積層されていてもよく、接着剤層を有していることが好ましい。

[0066] 転写箔の基材としては、耐熱性、機械的強度、耐溶剤性などがあれば、用途に応じて種々の材料が適用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン6などのポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリカーボネート、高衝撃ポリスチレンなどのスチレン系樹脂、セロファン、セルロースアセテートなどのセルロース系フィルム、ポリイミドなどのイミド系樹脂などがある。好ましくは、耐熱性、機械的強度の点で、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂のフィルムで、ポリエチレンテレフタレートが最適である。該基材の厚さは、通常、10～100 μ m程度が適用できるが、20～50 μ mが好ましい。

[0067] 該基材は、これら樹脂を主成分とする共重合樹脂、または、混合体（アロ

イを含む)、若しくは複数層からなる積層体であっても良い。また、該基材は、延伸フィルムでも、未延伸フィルムでも良いが、強度を向上させる目的で、一軸方向または二軸方向に延伸したフィルムが好ましい。該基材は、これら樹脂の少なくとも1層からなるフィルム、シート、ボード状として使用する。該基材は、塗工に先立って塗工面へ、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、フレーム処理、プライマー(アンカーコート、接着促進剤、易接着剤とも呼ばれる)塗工処理、予熱処理、除塵埃処理、蒸着処理、アルカリ処理、などの易接着処理を行ってもよい。また、必要に応じて、充填剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤などの添加剤を加えても良い。

[0068] (接着剤層)

転写箔の場合、転写を容易にし、転写後ハードコート層を基材に強固に密着させるために、有機樹脂系接着剤層を半硬化状態のハードコート層上に形成させることが好ましい。接着剤層としては、アクリル系樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリル酢酸ビニル樹脂、アクリルスチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩化ビニル樹脂などが挙げられる。転写箔として、巻き取った後にブロッキングすることがないように、使用する樹脂のガラス転移温度は、室温以上であることが好ましい。

[0069] また、半硬化状態のハードコート層上に有機樹脂系接着剤層を形成するためには、水系の有機樹脂を原料として、塗工、乾燥して形成されることが好ましい。水系とは、水を主溶剤とした有機樹脂溶液のことで、アクリルエマルジョン、アクリル/ウレタンエマルジョン、アクリル/酢酸ビニル共重合体エマルジョン、アクリル/スチレン共重合体エマルジョン、酢酸ビニル共重合体エマルジョン、エチレン共重合体エマルジョン、水性ポリオレフィン合成樹脂、水性ウレタン樹脂、塩化ビニル合成樹脂などが挙げられる。

具体的には、市販品としては、例えば、ニチゴー・モビニール株式会社製
商品名：モビニール7980、972、760H、081F、082、109E、172E、180E、206、DC、502N、DIC株式会社製
商品名：SFプライマーW-123K、W-125A、W-200A、ハ

イドランADS-110、ADS-120、HW-311、HW-333、AP-20、APX-101H、AP-60LM、ユニチカ株式会社製 商品名：アローベースSA-1200、SB-1200、SE-1200、SB-1010、日栄化工株式会社製 商品名：ライフボンドVP-90、HC-12、HC-17、HC-38等を挙げることができる。

[0070] (剥離層および離型層)

剥離層および離型層としては、離型性樹脂、離型剤を含んだ樹脂、電離放射線で架橋する硬化性樹脂などが適用できる。離型性樹脂は、例えば、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、繊維素系樹脂などである。離型剤を含んだ樹脂は、例えば、弗素系樹脂、シリコン系樹脂、各種のワックスなどの離型剤を、添加または共重合させたアクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、繊維素系樹脂などである。

[0071] 剥離層及び離型層の形成は、該樹脂を溶媒へ分散又は溶解して、ロールコート、グラビアコートなどの公知のコーティング方法で、塗工し乾燥すればよい。また、要すれば、温度30℃～120℃で加熱乾燥、あるいはエージング、または活性エネルギー線を照射して架橋させてもよい。剥離層及び離型層の厚さとしては、夫々、通常は0.1μm～20μm程度、好ましくは0.5μm～10μm程度である。

[0072] 転写箔は上記の層以外にも、任意の絵柄層及び／又は金属蒸着層を付してもよい。

[0073] 基材上のハードコート前駆層の厚さは、その用途によっても異なるが、転写前におけるハードコート前駆層の厚さが0.5～20μm、特に1～10μm程度であることが好ましい。

[0074] また、各層に、各層の物性と機能を損じない限りにおいて、必要に応じて各種の添加剤、例えば、帯電防止剤、撥水剤、撥油剤、安定剤、導電剤、防曇剤等を添加することができる。

[0075] 2) 成形後に基材シートとハードコート層が一体化する成形用シート

成形後に基材シートとハードコート層が一体化する成形用シートとしては、プレス成形用シート、真空成形用シート、圧空成形用シート、マット成形用シート、エンボス成形用シート、インモールドラミネーション用シートなどが挙げられる。これらのシートでは、基材の一方の面に前記ハードコート層形成用組成物の半硬化物からなる、ハードコート前駆層が積層されている。また、必要に応じて、ハードコート層とは反対面に絵柄層や金属蒸着層等の装飾層が積層されていてもよく、シートとハードコート層との間にプライマール層を設けても良い。

[0076] 基材としては転写箔の基材として挙げたものと同様のものが挙げられ、成型品の用途及び所望の外観等によって適宜選択されるが、好ましくは、成形性、耐熱性、機械的強度の点で、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネートである。該基材の厚さは、通常、10～5000 μm 程度が適用でき、100～2000 μm が好ましい。

[0077] 基材上のハードコート前駆層の厚さは、その用途によっても異なるが、0.5～20 μm 、特に1～10 μm 程度であることが好ましい。

[0078] また、各層に、各層の物性と機能を損じない限りにおいて、必要に応じて各種の添加剤、例えば、帯電防止剤、撥水剤、撥油剤、安定剤、導電剤、防曇剤等を添加することができる。

[0079] 3) ハードコート層を形成するための成形用シートの製造方法

本発明のシートの製造は、基材の上に各層を積層して行いうるが、各種の公知の積層方法が使用できる。例えばマイクログラビア塗工、コンマ塗工、バーコーター塗工、エアナイフ塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、スプレー塗工などの方法により各層を形成できる。

[0080] 基材へのハードコート前駆層の形成は、基材上にハードコート層形成用組成物を含有する液を塗工した後に、加熱及び/または活性エネルギー線を照射することにより半硬化させて行う。この工程によりハードコート層形成用組成物中の有機ケイ素化合物の縮合物が架橋し、ハードコート層が半硬化する。また希釈溶媒等として有機溶剤を用いた時は、この加熱により有機溶剤

が除去される。加熱は通常40～200℃、好ましくは50～150℃である。加熱時間は通常10秒～30分間、好ましくは30秒～5分である。

[0081] 4) ハードコート層を形成するための成形用シートの使用方法

本発明の成形用シートは公知の条件・方法で使用することができる。例えば、転写箔の場合、転写箔と被着体とを密着して転写を行う。

[0082] 被着体としては、材質を限定されることはないが、例えば、樹脂成形品、木工製品、これらの複合製品などを挙げることができる。これらは、透明、半透明、不透明のいずれでもよい。また、被着体は、着色されていても、着色されていなくてもよい。樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂などの汎用樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂などの汎用エンジニアリング樹脂や、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂などのスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラーなどの補強材を添加した複合樹脂も使用できる。

[0083] 被着体表面へのハードコート層の形成方法としては、例えば、転写箔を被着体表面に接着させ、その後、転写箔の基材を剥離することにより転写箔を被着体表面上に転写した後、活性エネルギー線照射、および必要に応じて加熱により硬化せしめる方法（転写法）や、前記転写箔を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に転写箔を接着させ、基材を剥離して成形品上に転写した後、活性エネルギー線照射、および必要に応じて加熱により硬化せしめる方法（インモールド法）等が挙げられる。

[0084] インモールド転写法による成形品のハードコート層の形成方法を具体的に

説明すると、まず、可動型と固定型とからなる成形用金型内にハードコート前駆層を内側にして、つまり、基材が固定型に接するように転写箔を送り込む。この際、枚葉の転写箔を1枚ずつ送り込んでよいし、長尺の転写箔の必要部分を間欠的に送り込んでよい。成形用金型を閉じた後、可動型に設けたゲートより熔融樹脂を金型内に射出充満させ、成形品を形成すると同時にその面に転写箔を接着させる。樹脂成形品を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品を取り出す。最後に、基材を剥がした後、活性エネルギー線照射、及び必要に応じて加熱することによりハードコート前駆層を完全に硬化させる。

[0085] なお、ハードコート前駆層の転写と硬化の工程は、前記方法に示したように転写箔を被着体表面に接着させ、その後基材を剥離することにより成形品表面上に転写させた後、活性エネルギー線照射、および必要に応じて加熱を行う順序の工程が好ましいが、転写箔を被着体表面に接着させた後、基材側から活性エネルギー線照射、および必要に応じて加熱してハードコート前駆層を完全に硬化させ、次いで基材を剥離する順序の工程でも良い。

[0086] 活性エネルギー線としては、紫外線、X線、放射線、イオン化放射線、電離性放射線（ α 、 β 、 γ 線、中性子線、電子線）を用いることができ、350 nm以下の波長を含む光が好ましい。

活性エネルギー線の照射には、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプ、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ等の公知の装置を用いて行うことができ、照射する光源としては、150～350 nmの範囲のいずれかの波長の光を含む光源であることが好ましく、250～310 nmの範囲のいずれかの波長の光を含む光源であることがより好ましい。

また、半硬化状態のハードコート層を十分に硬化させるために照射する光の照射光量としては、例えば、0.1～100 J/cm²程度が挙げられ、膜硬化効率（照射エネルギーと膜硬化程度の関係）を考慮すると、1～10 J/cm²程度であることが好ましく、1～5 J/cm²程度であることがより

好ましい。

[0087] 成形用シートがシートの基材と一体で成形体上に付着されるシートである場合、成形方法としては、公知の成形加工方法及び／又は表面形態の加工方法を使用することができる。

例えば、圧縮成形、トランスファー成形、積層成形、カレンダー成形、インサート成形、射出成形、押出成形、プレス成形、マット成形、ブロー成形、フリーブロー成形、真空成形、真空圧空成形、圧空成形、マッチドモールド成形、インサート成形、エンボス成形、曲げ加工、艶消し加工、シボ加工等を使用できる。好ましくは、プレス成形、真空成形、真空圧空成形、圧空成形、マット成形、エンボス成形である。なお、加熱して成形する方法が好ましい。

[0088] 例えば、真空成形による形成方法を具体的に説明すると、まず、本発明の成形用シートをクランプに挟んでヒーターで上下面を加熱する。所定の加熱時間後、ヒーターを外して基材と型が近接するようにする。型には小孔或いはスリットがある。基材と型が近接した状態で、小孔或いはスリットから脱気して基材と型の間を真空にし、基材を型に吸いつけて成形する。成形後、常圧に戻し、型を外して成形品を得る。加熱温度は、基材の材料により変えられるが、例えば120℃～250℃、型温度は50℃～150℃で行うことができる。

[0089] 上記の成形により、本発明の成形用シートが付着された成形体を得た後、当該成形体に、活性エネルギー線を照射してハードコート前駆層を完全に硬化させ、ハードコート層とする。活性エネルギー線を照射することにより、ハードコート層が完全に硬化する。例えば、紫外線を照射することにより、紫外線硬化性化合物が硬化する。さらに、光感応性化合物を含む場合、350nm以下の波長の光により、光感応性化合物が感応し、表面無機化が起こる。

[0090] 活性エネルギー線の照射には、前記転写箔の場合に挙げたものと同様の装置・条件を適用できる。

[0091] 本発明の成形用シートによって形成されるハードコート層は、表面部の炭素含有量が、裏面部の炭素含有量に比して少ない構成であることが好ましく、表面から深さ方向2 nmにおける表面部の炭素含有量が、裏面から深さ方向10 nmにおける裏面部の炭素含有量の80%以下であることがより好ましく、2~60%であることがさらに好ましい。ここで、表面部の炭素含有量が、裏面部の炭素含有量に比して少ないとは、表面から中心部までの総炭素量が、裏面から中心部までの総炭素量より少ないことを意味する。

実施例

[0092] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらに限られるものではない。

[0093] 1. 転写箔の例

[実施例1]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン(日本曹達株式会社製、T-50、酸化チタン換算固形分量:16.5質量%)303.03gをエタノール/酢酸エチル/2-ブタノール(=60/20/20:質量%)の混合溶媒584.21gに溶解した後、攪拌しながらイオン交換水112.76g(10倍モル/酸化チタンのモル)をゆっくり滴下し加水分解させた。1日後に溶液をろ過し、黄色透明な酸化チタン換算濃度5質量%の酸化チタンナノ分散液[A-1]を得た。酸化チタンの平均粒径は4.1nmで単分散性であった。

有機ケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン264.76g[B-1](信越化学工業株式会社製、KBM-1003)と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン190.19g[B-2](信越化学工業株式会社製、KBM-503)を(ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30:モル比)混合させた液[C-1]を使用した。

元素比(Ti/Si=1/9)となるように上記[A-1]453.09

gと[C-1] 454.95 gを混合し、さらに、イオン交換水を91.96 g（2倍モル/有機ケイ素化合物のモル）をゆっくり滴下し、12時間攪拌した液[D-1]を作製した。

紫外線硬化性化合物として、ウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学工業株式会社製、紫光UV7600B）を40質量%となるように、エタノール/酢酸エチル/2-ブタノール（=60/20/20：質量%）の混合溶媒に溶解させた。この溶液に光重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、Darocure1173）をウレタンアクリレートオリゴマーの固形分に対して4質量%となるように溶解させ、溶液[E-1]を作製した。

固形分の割合が70質量%/30質量%= [D-1] / [E-1] となるように上記[D-1]液と[E-1]液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液[F-1]を作製した。

[0094] （転写箔の作製）

得られたハードコート層形成用組成物溶液[F-1]を離型用フィルム（東洋紡製、TN100）にバーコーターを用いて製膜し、温風循環型乾燥器にて100°Cで10分間乾燥し、半硬化状態にすることで転写箔を得た。

[0095] [実施例2]

（ハードコート層形成用組成物の調製）

ジソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン（日本曹達株式会社製、T-50、酸化チタン換算固形分量：16.5質量%）303.03 gをエタノール/酢酸エチル/2-ブタノール（=60/20/20：質量%）の混合溶媒584.21 gに溶解した後、攪拌しながらイオン交換水112.76 g（10倍モル/酸化チタンのモル）をゆっくり滴下し加水分解させた。1日後に溶液をろ過し、黄色透明な酸化チタン換算濃度5質量%の酸化チタンナノ分散液[A-1]を得た。酸化チタンの平均粒径は4.1 nmで単分散性であった。

有機ケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン210.00 g [B

ー 1] (信越化学工業株式会社製、KBM-1003) と 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 144.22 g [B-3] (信越化学工業株式会社製、KBM-403) を (ビニルトリメトキシシラン / 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン = 70 / 30 : モル比) 混合させた液 [C-2] を使用した。

元素比 ($T_i / S_i = 1 / 9$) となるように上記 [A-1] 358.62 g と [C-2] 354.22 g を混合し、12 時間攪拌した液 [D-2] を作製した。

紫外線硬化性化合物として、ウレタンアクリレートオリゴマー (日本合成化学工業株式会社製、紫光 UV7600B) を 40 質量% となるように、エタノール / 酢酸エチル / 2-ブタノール (= 60 / 20 / 20 : 質量%) の混合溶媒に溶解させた。この溶液に光重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、Darocure1173) をウレタンアクリレートオリゴマーの固形分に対して 4 質量% となるように溶解させ、溶液 [E-1] を作製した。

固形分の割合が 70 質量% / 30 質量% = [D-2] / [E-1] となるように上記 [D-2] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液 [F-2] を作製した。

[0096] (転写箔の作製)

得られたハードコート層形成用組成物溶液 [F-2] を離型用フィルム (東洋紡製、TN100) にバーコーターを用いて製膜し、温風循環型乾燥器にて 100°C で 10 分間乾燥し、半硬化状態にすることで転写箔を得た。

[0097] [実施例 3] (接着層溶液の調製)

ニチゴー・モビニール製アクリルエマルジョン 7980 [G-1] を固形分濃度 20 wt% に水希釈した。同様にニチゴー・モビニール製酢酸ビニル / アクリルエマルジョン 760H [G-2] を固形分濃度 20 wt% に希釈した。固形分の割合が 10 質量% / 90 質量% = [G-1] / [G-2] となるように 2 つの液を混合攪拌して、水系の接着層溶液 [H-1] を作製し

た。

(転写箔の作成)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-1] を離型用PETフィルム (メラミン離型層処理) にバーコーターを用いて製膜し、温風循環型乾燥器にて 150°C で 30 秒乾燥した。更に、この半硬化状態のハードコート層上に、接着層溶液 [H-1] をバーコーター製膜して、150°C で 30 秒乾燥して、接着層を有する転写箔を得た。

[0098] [実施例 4]

(接着層溶液の調製)

ニチゴー・モビニール製アクリルエマルジョン 7980 [G-1] を固形分濃度 20 wt % に水希釈した。同様にニチゴー・モビニール製スチレン/アクリルエマルジョン 972 [G-3] を固形分濃度 20 wt % に希釈した。固形分の割合が 50 質量% / 50 質量% = [G-1] / [G-3] となるように 2 つの液を混合攪拌して、水系の接着層溶液 [H-2] を作製した。

(転写箔の作製)

接着層溶液 [H-2] を用いて実施例 3 と同様の手法で、接着層を有する転写箔を得た。

[0099] [転写箔の評価]

実施例 1、2 の転写箔につき、以下の評価を行った。

・残タック性

転写箔の塗工面を指でさわって、残タックの有無の評価を行った。タックが残っていないものを○、タックが残っているものを×とした。

・耐ブロッキング性

転写箔の塗工面とポリエステル樹脂フィルムを重ねて、これを 10 cm × 10 cm のガラス板で挟んだ。このガラス板の上に 1 kg の重りを載せて、常温で 1 日間保持した。その後、重ね合わせたフィルムを取り出し、フィルム同士を剥離させた。転写箔の塗工面がもう片方のフィルムに移る現象 (ブロッキング) の有無を目視で観察し評価した。ブロッキングが観察されず、

スムーズに剥離できるものを◎、ブロッキングは観察されないが、剥離時に抵抗を感じるものを○、ブロッキングが発生するものを×とした。

・耐屈曲性試験

転写箔について、JIS K-5600-5-1に準拠して耐屈曲性試験を行った。

[0100] 上記実施例 1、2により作製した転写箔の評価を行った結果、いずれの転写箔も、残タック性は○、耐ブロッキング性については◎であった。耐屈曲性は、いずれの転写箔も、2mmのマンドレルを用いた場合もクラックが発生せず良好であった。

[0101] [転写箔を用いたハードコートの形成]

実施例 1～4の転写箔を用いて、次の方法で被着体上にハードコート層を形成した。

離型材をプラスチック基材上に重ね、ラミネーター（インターコスモス製、LAMIGUARD IG-230PRO）を用いて加熱、加圧し、実施例 1～4の転写箔につき、転写を行った。被着体には、3mm厚ポリカーボネートシート（三菱エンジニアプラスチック製、ユーピロンNF-2000）を用いた。転写を行った被着体を、コンベアタイプ集光型高圧水銀灯（アイグラフィックス製、ランプ出力120W/cm、1灯、ランプ高9.8cm、コンベア速度8m/min）にて積算照射量2100mJ/cm²にて紫外線を照射し、完全に硬化したハードコート層を得た。

[0102] [ハードコート層の評価]

・鉛筆硬度試験

被着体上のハードコート層について、JIS K5600-5-4に従って鉛筆硬度試験を行った。

・耐磨耗性試験

テーバー式磨耗試験機（東洋テスター工業株式会社製、TABER'S Abrasion Tester）に磨耗輪（GS-10F）を装着し、それぞれの磨耗輪に500gの荷重をかけ500回転試験を行った。この試験部位のヘイズ率変化をΔHとし、耐磨耗性の評価とした。

[0103] 実施例 1～4 の転写箔により作製したハードコート層における評価を行った結果、いずれも、鉛筆硬度 F、テーバー磨耗試験後のヘイズ率は 8%であった。

[0104] 2. 基材と一体となった成形用シートの例

〔実施例 5〕

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-1] をポリカーボネートシート (ユーピロンNF-2000、0.8mm厚) にバーコーターを用いて製膜し、温風循環型乾燥器にて 120°C で乾燥し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0105] (ハードコート層を有する成形体の作製)

1) 真空成形

真空成形法により携帯電話用筐体を作成した。真空成形は、加熱温度 180°C、型温度 80°C、真空度 40mm (水銀柱による) の条件で行った。得られた筐体の外観は良好であった。

2) UV硬化

真空成形した筐体試料に、集光型高圧水銀灯 (365nm、313nm、254nmの波長の光を主成分とするUV光、アイグラフィックス社製、1灯型、120W/cm、ランプ高9.8cm、コンベア速度8m/分) により、積算紫外線照射量 2100mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化した膜を得た。得られた膜の外観は良好であった。

[0106] [実施例 6]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

トリスアセチルアセトナートアルミニウム (ACROS ORGANICS 社製) 5.9g を 2-ブタノール/酢酸エチル/エタノール=20/20/60 の混合溶媒 174.1g に溶解し、酸化アルミニウム換算固形分量: 0.5質量%の溶液 [A-2] を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として [C-1] (ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリ

メトキシシラン=70/30：モル比)を使用した。

元素比(A1/Si=1:99)となるように上記[A-2]51.5gと[C-1]44.8gを混合し、さらにイオン交換水13.1gを(3倍モル/ケイ素化合物のモル)ゆっくり滴下し、12時間攪拌した液[D-3]を作製した。

固形分の割合が70質量%/30質量%=[D-3]/[E-1]となるように上記[D-3]液と[E-1]液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液[F-3]を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成溶液[F-3]をポリカーボネートシート(ユーピロンNF-2000、0.8mm厚)にバーコーターを用いて製膜し、温風循環型乾燥機にて120°Cで乾燥し、ベタツキのない半硬化ハードコート層(ハードコート前駆層)を有するシートを得た。

[0107] [実施例7]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

塩酸水溶液(0.37mol/L)14.6gを2-ブタノール/酢酸エチル/エタノール=20/20/60の混合溶媒42.4gと混合した溶液[A-3]を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として[C-1](ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30：モル比)を使用した。

上記[A-3]57.0gと[C-1]48.2gを混合し、12時間攪拌した液[D-4]を作製した。

固形分の割合が70質量%/30質量%=[D-4]/[E-1]となるように上記[D-4]液と[E-1]液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液[F-4]を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液[F-4]を用いて、実施例5、6と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層(ハードコート前駆層)

を有するシートを得た。

[0108] [実施例 8]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

塩酸水溶液 (0.073 mol/L) 14.6 g を 2-ブタノール/酢酸エチル/エタノール=20/20/60 の混合溶媒 42.4 g と混合した溶液 [A-4] を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として [C-1] (ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30:モル比) を使用した。

上記 [A-4] 57.0 g と [C-1] 48.2 g を混合し、12 時間攪拌した液 [D-5] を作製した。

固形分の割合が 70 質量%/30 質量%=[D-5]/[E-1] となるように上記 [D-5] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液 [F-5] を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-5] を用いて、実施例 5、6 と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0109] [実施例 9]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

酢酸水溶液 (0.37 mol/L) 14.6 g を 2-ブタノール/酢酸エチル/エタノール=20/20/60 の混合溶媒 42.4 g と混合した溶液 [A-5] を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として [C-1] (ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30:モル比) を使用した。

上記 [A-5] 57.0 g と [C-1] 48.2 g を混合し、12 時間攪拌した液 [D-6] を作製した。

固形分の割合が 70 質量%/30 質量%=[D-6]/[E-1] となるように上記 [D-6] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用

組成物溶液 [F-6] を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-6] を用いて、実施例 5、6 と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0110] [実施例 10]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

酢酸水溶液 (0.073 mol/L) 14.6 g を 2-ブタノール/酢酸エチル/エタノール = 20/20/60 の混合溶媒 42.4 g と混合した溶液 [A-6] を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として [C-1] (ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン = 70/30 : モル比) を使用した。

上記 [A-6] 57.0 g と [C-1] 48.2 g を混合し、12 時間攪拌した液 [D-7] を作製した。

固形分の割合が 70 質量%/30 質量% = [D-7]/[E-1] となるように上記 [D-7] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液 [F-7] を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-7] を用いて、実施例 5、6 と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0111] [実施例 11]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

2-ブタノール/酢酸エチル/エタノール = 20/20/60 の混合溶媒 42.4 g とイオン交換水 14.6 g の混合液に、無水フタル酸 0.37 g を添加攪拌して溶液 [A-7] を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として [C-1] (ビニルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン = 70/30 : モル比) を使用した。

上記 [A-7] 57.8 g と [C-1] 48.2 g を混合し、12 時間攪拌した液 [D-8] を作製した。

固形分の割合が 70 質量% / 30 質量% = [D-8] / [E-1] となるように上記 [D-8] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液 [F-8] を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-8] を用いて、実施例 5、6 と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0112] [実施例 12]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

2-ブタノール / 酢酸エチル / エタノール = 20 / 20 / 60 の混合溶媒 42.4 g とイオン交換水 14.6 g の混合液に、無水フタル酸 0.15 g を添加攪拌して溶液 [A-8] を調製した。有機ケイ素化合物の混合液として [C-1] (ビニルトリメトキシシラン / 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン = 70 / 30 : モル比) を使用した。

上記 [A-8] 57.8 g と [C-1] 48.2 g を混合し、12 時間攪拌した液 [D-9] を作製した。

固形分の割合が 70 質量% / 30 質量% = [D-9] / [E-1] となるように上記 [D-9] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液 [F-9] を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-9] を用いて、実施例 5、6 と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0113] [実施例 13]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

有機ケイ素化合物としてメチルトリメトキシシラン 45.0 g [B-4]

(信越化学工業株式会社製、KBM-13)と3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン35.4g [B-2] (信越化学工業株式会社製、KBM-503)を(メチルトリメトキシシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=70/30:モル比)混合させた液[C-3]を使用した。

元素比($Ti/Si=1/9$)となるようにチタン分散溶液[A-1]83.6gと[C-3]80.4gを混合し、さらにイオン交換水を16.0g(2倍モル/有機ケイ素化合物のモル)をゆっくり滴下し、12時間攪拌した液[D-10]を作製した。

固形分の割合が70質量%/30質量%=[D-10]/[E-1]となるように上記[D-10]液と[E-1]液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液[F-10]を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液[F-10]を用いて、実施例5、6と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層(ハードコート前駆層)を有するシートを得た。

[0114] [実施例14]

(ハードコート層形成用組成物の調製)

有機ケイ素化合物としてメチルトリメトキシシラン50.0g [B-4] (信越化学工業株式会社製、KBM-13)と γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン37.4g [B-3] (信越化学工業株式会社製、KBM-403)を(メチルトリメトキシシラン/ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン=70/30:モル比)混合させた液[C-4]を使用した。

元素比($Ti/Si=1/9$)となるようにチタン分散溶液[A-1]92.9gと[C-4]87.4gを混合し、12時間攪拌した液[D-11]を作製した。

固形分の割合が70質量%/30質量%=[D-11]/[E-1]とな

るように上記 [D-11] 液と [E-1] 液を混合させ、ハードコート層形成用組成物溶液 [F-11] を作製した。

(成形用シートの作製)

ハードコート層形成用組成物溶液 [F-11] を用いて、実施例 5、6 と同様に製膜し、ベタツキのない半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有するシートを得た。

[0115] [成形用シートの評価]

1. 耐ブロッキング性評価

成形用シートの半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) 面と、ポリエステル樹脂フィルムを重ねて、これを 10 cm × 10 cm のガラス板で挟んだ。このガラス板の上に 1 kg の重りを載せて、常温で 1 日間保持した。その後、重ね合わせたフィルムを取り出し、フィルム同士を剥離させた。半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) 面がもう片方のフィルムに移る現象 (ブロッキング) の有無を目視で観察した。

実施例 5 ~ 14 の半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有する成形体はいずれも、ブロッキングが観察されなかった。

2. 折り曲げ白化試験

半硬化ハードコート層を外側にして、45° になるまで折り曲げた。折り曲げた角の部分のクラックの有無を目視観察し、クラックの有無を確認した。

実施例 5 ~ 14 の半硬化ハードコート層 (ハードコート前駆層) を有する成形体には、クラックが生じなかった。

[0116] [ハードコートの評価]

1. 鉛筆硬度試験

転写箔の場合と同様、JIS K5600-5-4 の鉛筆法に準じて鉛筆硬度試験を行った。

実施例 5 の成形体のハードコートの鉛筆硬度は、H であった。

2. 密着性試験

JIS K5600に準拠し密着性試験を行った。塗膜に1 mm間隔の切り込みを入れて、100個の基盤目を作成した。各試料（紫外線硬化後の膜）にセロテープ（登録商標）を貼り付け、指の腹で複数回擦り付けて密着させた後、テープを引き剥がした。密着性は塗膜が剥離せずに残存した格子の数で評価した。

実施例5の成形体のハードコートの密着性は、全く剥離せず100点であった。

3. 耐磨耗性試験

転写箔の場合と同様、テーバー式磨耗試験機にて耐磨耗性試験を行った。

実施例5の成形体のハードコートの ΔH は8で、良好なハードコート性を示した。

産業上の利用可能性

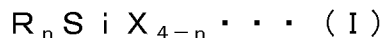
[0117] 本発明のハードコート層を形成するための成形用シートは残タック性および耐ブロッキング性に優れているため、保存性に優れる。転写後のハードコートは、非常に高い硬度を有するため耐擦傷性に優れている。光感応性化合物を含む場合は、表面が無機化され、耐擦傷性がさらに優れる。

請求の範囲

- [1] 基材上に、
- a) 式 (I)
- $$R_n Si X_{4-n} \cdots (I)$$
- (式中、Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物、
- b) 紫外線硬化性化合物、及び
- c) シラノール縮合触媒、
- を含有する組成物の半硬化物からなる層(以下ハードコート前駆層という)を有することを特徴とする、ハードコート層を形成するための成形用シート。
- [2] 式 (I) で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式 (I) で表される化合物及び/又はその縮合物に対して30モル%以上であることを特徴とする、請求項1に記載のハードコート層を形成するための成形用シート。
- [3] 式 (I) で表される有機ケイ素化合物及び/又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式 (I) で表される化合物及び/又はその縮合物に対して30~95モル%、Rの炭素数が4以上であるものが、式 (I) で表される化合物及び/又はその縮合物に対して5~70モル%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のハードコート層を形成するための成形用シート。
- [4] 紫外線硬化性化合物が、組成物の固形分の全質量に対して80質量%以下であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のハードコート層を形成するための成形用シート。
- [5] インモールドラミネーション用シートであることを特徴とする、請求項1~

4のいずれかに記載のシート。

- [6] 転写箔であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のシート。
- [7] さらに接着層を有することを特徴とする、請求項6に記載の転写箔。
- [8] 接着層が水系の有機樹脂を原料として形成されたことを特徴とする、請求項7に記載の転写箔。
- [9] 転写箔がインモールド成型用の転写箔であることを特徴とする、請求項6～8のいずれかに記載の転写箔。
- [10] 請求項1～6のいずれかに記載のシートによって形成したハードコート層を有することを特徴とする、成形体。
- [11] a) 式(I)



(式中、Rは、式中のSiに炭素原子が直接結合している有機基を表し、Xは、水酸基又は加水分解性基を表す。nは1又は2を表し、nが2のとき、Rは同一であっても異なってもよく、(4-n)が2以上のとき、Xは同一であっても異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物、

b) 紫外線硬化性化合物、及び

c) シラノール縮合触媒、

を含有することを特徴とする、ハードコート層形成用組成物。

- [12] 式(I)で表される有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式(I)で表される化合物及び／又はその縮合物に対して30モル%以上であることを特徴とする、請求項11に記載のハードコート層形成用組成物。
- [13] 式(I)で表される有機ケイ素化合物及び／又はその縮合物のうち、Rの炭素数が3以下であるものが、式(I)で表される化合物及び／又はその縮合物に対して30～95モル%、Rの炭素数が4以上であるものが、式(I)で表される化合物及び／又はその縮合物に対して5～70モル%であることを特徴とする、請求項11又は12に記載のハードコート層形成用組成物。

- [14] 紫外線硬化性化合物が、組成物の固形分の全質量に対して80質量%以下であることを特徴とする、請求項11～13のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。
- [15] (A) 基材上に、請求項11～14のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物を塗工する工程、
(B) 熱及び／又は活性エネルギー線によって、塗工面を半硬化させて転写箔とする工程、
(C) 当該転写箔を、被着体と接触させてハードコート前駆層を転写する工程、
(D) 転写したハードコート前駆層に活性エネルギー線を照射することにより硬化させる工程、
を有することを特徴とする、ハードコート層の形成方法。
- [16] (A) 基材上に、請求項11～14のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物を塗工する工程、
(B) 熱及び／又は活性エネルギー線によって、ハードコート層形成用組成物を半硬化させる工程、
(C) 所望の形態を付与する工程、
(D) 活性エネルギー線を照射することにより完全硬化させる工程、
を有することを特徴とする、ハードコート層の形成方法。
- [17] 所望の形態を付与する方法がプレス成形、真空成形、真空圧空成形、圧空成形、マット成形、エンボス成形、インモールドラミネーションのいずれかである、請求項16に記載のハードコート層の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/26(2006.01)i, B05D1/28(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)n

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)

B32B27/26, B05D1/28, C09D4/00, C09D5/00, C09D7/12, C09J7/02, G02B1/10, C08J7/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
P, A	WO 2008/069217 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 June, 2008 (12.06.08), Claims; examples (Family: none)	1-17
P, A	JP 2008-19358 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 31 January, 2008 (31.01.08), Claims; Par. No. [0049]; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2005-272702 A (JSR Corp., Japan Fine Coatings Co., Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims; examples & US 2007/0178298 A1 & EP 1727859 A1 & WO 2005/092967 A1	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
28 July, 2008 (28.07.08)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2008 (12.08.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-214092 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2007-182511 A (Toray Industries, Inc.), 19 July, 2007 (19.07.07), Claims; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2008-165041 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 July, 2008 (17.07.08), Claims; examples (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/26(2006.01)i, B05D1/28(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/26, B05D1/28, C09D4/00, C09D5/00, C09D7/12, C09J7/02, G02B1/10, C08J7/04

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
P, A	WO 2008/069217 A1 (日本曹達株式会社) 2008.06.12, 【特許請求の範囲】【実施例】 (ファミリーなし)	1-17
P, A	JP 2008-19358 A (触媒化成工業株式会社) 2008.01.31, 【特許請求の範囲】【0049】【実施例】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2005-272702 A (JSR株式会社、日本特殊コーティング株式会社) 2005.10.06, 【特許請求の範囲】【実施例】 & US 2007/0178298 A1 & EP 1727859 A1 & WO 2005/092967 A1	1-17

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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.07.2008

国際調査報告の発送日

12.08.2008

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4S	4517
加藤 浩		
電話番号 03-3581-1101 内線	3474	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-214092 A (凸版印刷株式会社) 2001. 08. 07, 【特許請求の 範囲】【実施例】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-182511 A (東レ株式会社) 2007. 07. 19, 【特許請求の範囲】 【実施例】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-165041 A (大日本印刷株式会社) 2008. 07. 17, 【特許請求 の範囲】【実施例】 (ファミリーなし)	1-17