



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I406914B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：098138798

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 16 日

(51) Int. Cl. : C09D4/02 (2006.01)

C09D133/16 (2006.01)

C09D143/04 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09D171/00 (2006.01)

C09D183/08 (2006.01)

G02B1/10 (2006.01)

(30) 優先權：2008/11/28 日本

2008-304358

(71) 申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：橋本尚樹 HASHIMOTO, NAOKI (JP) ; 岸敦史 KISHI, ATSUSHI (JP) ; 新納鐵平 NIINO, TEPPEI (JP) ; 倉本浩貴 KURAMOTO, HIROKI (JP)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

TW 200630448A

TW 200631785A

TW 200730576A

TW 200838700A

審查人員：梁一凡

申請專利範圍項數：40 項 圖式數：1 共 0 頁

(54) 名稱

硬塗層形成用組成物、硬塗薄膜、光學元件及影像顯示裝置 (一)

COMPOSITION FOR FORMING HARD-COAT LAYER, HARD-COAT FILM, OPTICAL ELEMENT,
AND IMAGE DISPLAY

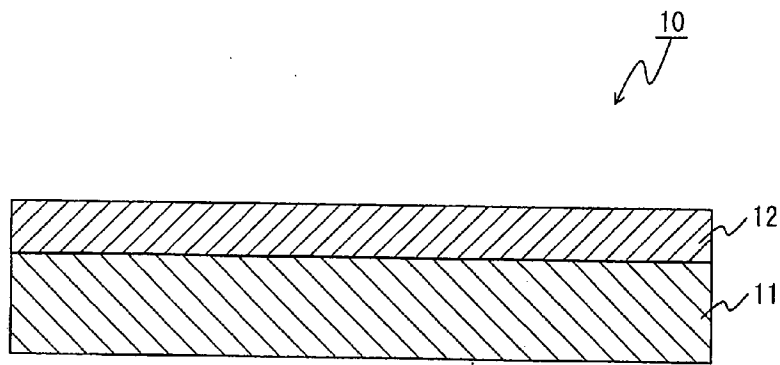
(57) 摘要

本發明提供一種可獲得具有足夠的硬度，耐刮擦性優異，而且防污性也優異的硬塗層之硬塗層形成用組成物及硬塗薄膜。

本發明係在透明塑膠薄膜基材 11 的至少一個面上使用含有(A)成分：含有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者的基團之硬化型化合物，(B)成分：無機氧化物粒子表面被含有聚合性不飽和基之有機化合物修飾，而且，重量平均粒徑在 200nm 以下的粒子，(C)成分：反應性氟化合物，及(D)成分：反應性矽化合物之硬塗層形成用組成物形成硬塗層 12。

第1圖

- 10 . . . 硬塗薄膜
- 11 . . . 透明塑膠基
材
- 12 . . . 硬塗層



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98138798 (A) 1/2 (2006.01)

※申請日： 98-11-16 ※IPC 分類： (A) 1/6 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(A) 1/4 (2006.01)

(A) 1/2 (2006.01)

硬塗層形成用組成物、硬塗薄膜、光學元件及影像顯示裝置(一)

COMPOSITION FOR FORMING HARD-COAT LAYER, HARD-COAT FILM,
OPTICAL ELEMENT, AND IMAGE DISPLAY

(A) 1/6 (2006.01)

二、中文發明摘要：

(A) 1/8 (2006.01)

(A) 1/6 (2006.01)

本發明提供一種可獲得具有足夠的硬度，耐刮擦性優異，而且防污性也優異的硬塗層之硬塗層形成用組成物及硬塗薄膜。

本發明係在透明塑膠薄膜基材11的至少一個面上使用含有(A)成分：含有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者的基團之硬化型化合物，(B)成分：無機氧化物粒子表面被含有聚合性不飽和基之有機化合物修飾，而且，重量平均粒徑在200nm以下的粒子，(C)成分：反應性氟化合物，及(D)成分：反應性矽化合物之硬塗層形成用組成物形成硬塗層12。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10...硬塗薄膜

11...透明塑膠基材

12...硬塗層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於一種硬塗層形成用組成物、硬塗薄膜、光學元件及影像顯示裝置。

【先前技術】

發明背景

伴隨近年來技術的進步，影像顯示裝置，除過去的CRT(Cathode Ray Tube)以外，液晶顯示器(LCD)、電漿顯示器(PDP)及電場發光顯示器(ELD)等被開發出，而且得以實用化。其中，LCD伴隨著與高視角化、高精細化、高速應答性、色再現性等相關之技術的革新，利用LCD之應用也從筆記本型個人電腦或監視器擴大到電視機中，使用用途多樣化。LCD的基本組成是指，分別將具備透明電極之平板上的玻璃基板，以間隙子為中間物對向配置成形成一定間隙之空間，並將液晶材料注入且密封於前述玻璃基板間隙間做成液晶單元，接著在一對玻璃基板的外側面分別設置偏光板之組成。過去，在液晶單元表面安裝由玻璃或塑膠形成之蓋板，旨在防止對貼附於液晶單元表面的偏光板造成損傷。然而，若安裝蓋板，在成本及重量的方面是不利的，於是逐漸轉變成對前述偏光板表面施行硬塗處理。

前述硬塗處理中，通常是使用在透明塑膠薄膜基材的單面或兩面形成硬塗層之硬塗薄膜。前述硬塗層，通常使用熱硬化型樹脂或紫外線硬化型樹脂等硬塗層形成用組成

物形成。

硬塗薄膜被要求要提高耐刮擦性及防污性。此處，為使硬塗層的耐刮擦性及防污性提高，使用含有有氟原子及矽原子之任一種原子的化合物之硬化性組成物的硬塗層被提出(參見例如，專利文獻1)。另外，在硬塗層中添加矽系化合物或氟系化合物，將硬塗層最表面的矽原子或氟原子的存在比例設成規定範圍也被提出(參見例如，專利文獻2)。然而，由於LCD應用的多樣化，表面附著刮痕或附著污物的機會之多樣化亦被假定。伴隨前述應用的多樣化，要求有較高水平的耐刮擦性及防污性，以及該等特性的持續。

先前技術文獻

專利文獻

【專利文獻1】特開2003-335984號公報

【專利文獻2】特開2007-264281號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

此處，本發明之目的在於，提供一種可獲得具有足夠的硬度，耐刮擦性優異，而且防污性也優異的硬塗層之硬塗層形成用組成物。而且，本發明之目的在於提供一種具有足夠的硬度，耐刮擦性優異，而且防污性也優異之硬塗薄膜，使用該薄膜之光學元件及影像顯示裝置。

用以欲解決課題之手段

為達成前述目的，本發明之硬塗層形成用組成物，係用於形成硬塗層之硬塗層形成用組成物，特徵在於其包含下述(A)成分，(B)成分，(C)成分及(D)成分。

(A)成分：含有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基的至少一者的基團之硬化型化合物

(B)成分：無機氧化物粒子表面被含有聚合性不飽和基之有機化合物修飾，而且，重量平均粒徑在200nm以下的粒子

(C)成分：反應性氟化合物

(D)成分：反應性矽化合物

本發明之硬塗薄膜，係在透明塑膠薄膜基材的至少一個面上，具有硬塗層之硬塗薄膜，特徵在於其中前述硬塗層係由前述本發明之硬塗層形成用組成物形成者。

本發明之光學元件，特徵在於其在光學構件的至少一個面上，積層前述本發明之硬塗薄膜。

本發明之影像顯示裝置，特徵在於其具備前述本發明之硬塗薄膜或前述本發明之光學元件。

發明效果

由本發明之硬塗層形成用組成物形成之本發明的硬塗薄膜，前述四種成分的機能相互結合，具有足夠的硬度，耐刮擦性優異，而且，防污性也優異。若利用本發明之硬塗薄膜，長期使用表面亦難以附著污物，而且，即使是附著了污物的情形，亦可容易地擦除該污物。本發明之硬塗薄膜，因為耐刮擦性優異，故在前述擦除時刮痕也難以附

著。因此，使用本發明的硬塗薄膜之光學元件及影像顯示裝置可以維持良好的特性。

圖式簡單說明

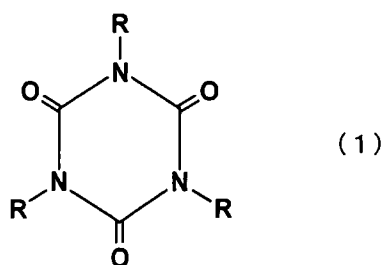
第1圖是顯示本發明的硬塗薄膜之一例的模式斷面圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

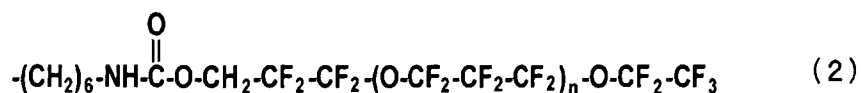
本發明之硬塗層形成用組成物中，前述(C)成分亦可具有，例如以下述一般式(1)表示之結構，下述一般式(1)中，至少一個R是具有氟烷基之取代基，至少一個R是具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的至少一者之取代基。

【化1】



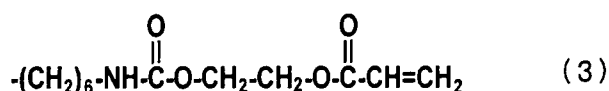
本發明之硬塗層形成用組成物中，前述一般式(1)的R中，含有前述氟烷基之取代基亦可具有例如，以下述一般式(2)表示之結構。以下述一般式(2)表示之結構，其末端具有全氟聚醚(perfluoropolyether)單元(-CF₃-CF₂-(O-CF₂-CF₂-CF₂)_n-O-CF₂-CF₃)。前述全氟聚醚單元中，n為1以上的整數。

【化2】



本發明之硬塗層形成用組成物中，前述一般式(1)的R中，含有前述丙烯酸酯基之取代基亦可具有例如，以下述一般式(3)表示之取代基。

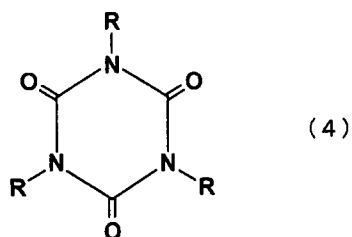
【化3】



前述(C)成分，用前述一般式(1)表示，前述一般式(1)的R中，適宜的是有一個含有有前述一般式(2)表示的結構之氟烷基之取代基，有二個含有有前述一般式(3)表示的結構之丙烯酸酯基之取代基。

本發明之硬塗層形成用組成物中，前述(D)成分，亦可具有例如，以下述一般式(4)表示之結構。下述一般式(4)中，R是從，具有矽氧烷結構之取代基、含有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基的至少一者之取代基，及含有活性氫之取代基中選出的取代基，各R可以相同，也可以不同。

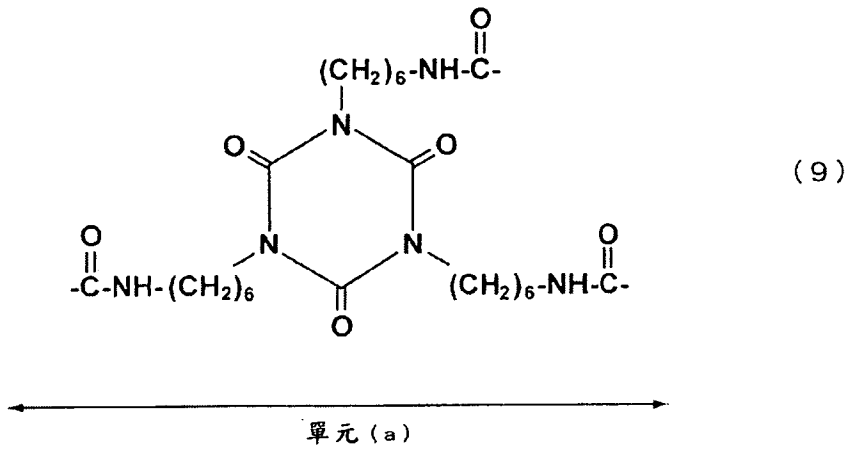
【化4】



本發明之硬塗層形成用組成物中，前述(D)成分亦可具有例如，以下述一般式(9)表示之結構。將以下述一般式(9)表示之結構當做(6-異氰酸根合己基)異三聚氰酸酯

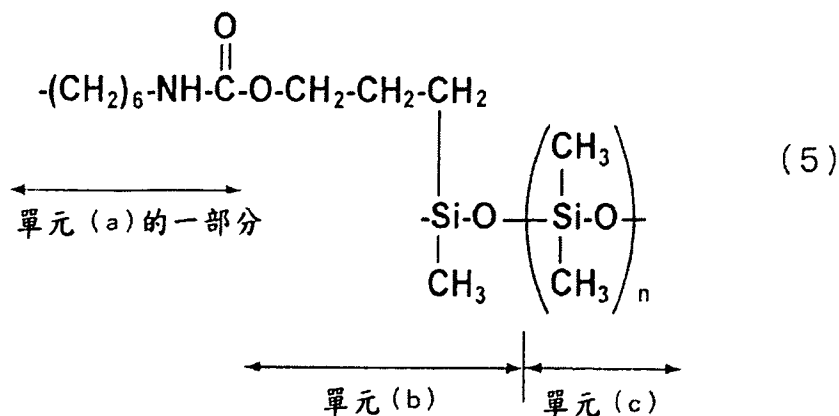
((6-isocyanatohexyl) isocyanurate 單元(a)。

【化5】



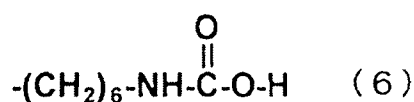
本發明之硬塗層形成用組成物中，在前述一般式(4)的R中，具有前述矽氧烷結構之取代基亦可具有例如，以下述一般式(5)表示之結構。以下述一般式(5)表示之結構，其末端含有聚雙甲基矽氧烷單元(c)，前述單元(c)與甲基羥丙基矽氧烷單元(b)發生鍵結，前述單元(b)，其羥基與前述單元(a)的一部分之(6-異氰酸根合己基)異三聚氰酸酯末端之異氰酸基進行胺基甲酸乙酯鍵結。在前述聚雙甲基矽氧烷單元(c)中，n為1以上的整數，以1~7為佳。

【化6】



本發明之硬塗層形成用組成物中，前述一般式(4)的R中，含有前述活性氫之取代基亦可具有例如，以下述一般式(6)表示之取代基。用前述一般式(6)表示之取代基中，前述單元(a)的一部分之(6-異氰酸根合己基)異三聚氰酸酯的末端之異氰酸基變成羧基。另外，以前述一般式(6)表示之取代基中，前述羧基亦可經脫羧反應變成胺基。

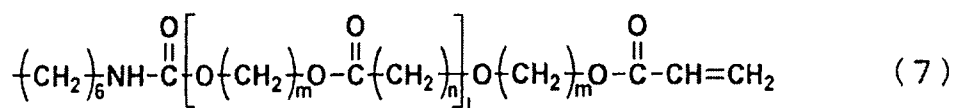
【化7】



←
單元(a)的一部分

本發明之硬塗層形成用組成物中，前述一般式(4)的R中，含有前述丙烯酸酯基之取代基亦可具有例如，以下述一般式(7)表示之結構。以前述一般式(7)表示之結構，含有末端有丙烯酸酯基之脂肪族聚酯單元(d)，前述單元(d)，與前述單元(a)的一部分之(6-異氰酸根合己基)異三聚氰酸酯的末端之異氰酸基進行胺基甲酸乙酯鍵結。前述一般式(7)中，m及n分別為1~10的整數，可以相同也可以不同；l為1~5的整數。

【化8】



←
單元(d)

前述(D)成分，具有以前述一般式(9)表示之結構的單元(a)，而且含有以前述一般式(5)~(7)表示的取代基之(6-異氰

酸根合己基)異三聚氰酸酯的衍生物時，前述單元(a)：前述單元(b)：前述單元(c)：前述單元(d)的成分比例(莫耳比)，在將前述單元(a)設為100時，前述單元(b)為例如，1~80的範圍，合宜的是1~60的範圍，前述單元(c)為例如，10~400的範圍，合宜的是10~300的範圍，前述單元(d)為例如，1~100的範圍，合宜的是5~50的範圍。

本發明中，前述(D)成分之各組成成分(單元)的比例(莫耳比)，可以從例如，¹H-NMR光譜的積分曲線中求算出。前述(D)成分的重量平均分子量(Mw)在，例如，500~150000的範圍，以2000~100000的範圍為佳。前述重量平均分子量(Mw)，可利用例如，凝膠滲透層析(GPC)法進行測定。

以使用具有以前述一般式(1)表示之結構的化合物作為前述(C)成分，並且使用具有以前述一般式(4)表示之結構的化合物作為前述(D)成分為佳。透過使用具有類似結構的化合物，推測在所形成之硬塗層中容易體現各自具有的作用，惟本發明並未因為該推測而受到任何限制。

在本發明之硬塗層形成用組成物中，從防止光的散射、防止硬塗層的透射率降低、防止著色以及透明性的點等出發，前述(B)成分的重量平均粒徑以1~100nm的範圍為佳。前述重量平均粒徑可以藉例如，後述實施例中記載之方法進行測定。

本發明之硬塗層形成用組成物中，前述(B)成分可舉例如，氧化鈦、氧化矽、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫、氧化鋯

等之微粒子。其等當中，以氧化鈦、氧化矽(二氧化矽)、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫、氧化銻的微粒子為佳。其等可以單獨使用1種，亦可併用2種以上。

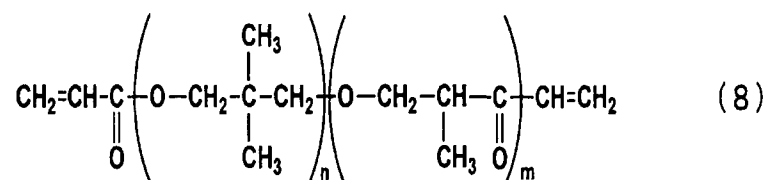
本發明之硬塗層形成用組成物中，相對於前述(A)成分100重量分，前述(B)成分宜在100~200重量分的範圍做混合。

本發明之硬塗層形成用組成物中，相對於前述(A)成分100重量分，以前述(C)成分在0.05~0.4重量分的範圍做混合，而且前述(D)成分在0.05~1重量分的範圍做混合為佳。

本發明之硬塗層形成用組成物，以進一步含有下述(E)成分為佳。

(E)成分：以下述一般式(8)表示之二醇系化合物

【化9】



前述式(8)中，m及n分別為1以上的整數，可以相同亦可不同。

本發明之硬塗層形成用組成物中，相對於前述(A)成分100重量分，前述(C)成分在0.05~0.4重量分的範圍做混合，而且前述(D)成分和前述(E)成分在合計0.1~1重量分的範圍做混合。

本發明之硬塗層薄膜中，前述硬塗層的最表層，利用

ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)所做的分析，來自反應性氟化合物的氟原子強度在5~30%的範圍內，而且，來自反應性矽化合物的矽原子強度在0.2~10%的範圍內為佳。若在該範圍內，可以較良好地使耐刮擦性和防污性兼顧。

順帶一提，反應性氟化合物或反應性矽化合物的添加量，與最表層之前述各原子強度傾向於未必一致或未必形成比例關係。例如，即使是使用同一組成的硬塗層形成用組成物形成硬塗層之情形，如果前述硬塗層的膜厚不同，最表層中之前述各原子強度也會有變得不同的情形。因此，欲使用本發明之硬塗層形成用組成物，製得具有較良好的特性之硬塗薄膜時，採取著眼於前述各原子強度的特性評價是有效的。

前述氟原子強度，以10~30%的範圍較佳，15~30%的範圍更佳。前述矽原子強度，以0.2~8%的範圍較佳，0.2~6%的範圍更佳。

本發明之硬塗薄膜中，前述硬塗層的厚度，並無特殊限制，可對應前述透明塑膠薄膜基材的厚度等來設定最合適的厚度，惟例如，12~50 μm 的範圍。透過將前述厚度設為前述範圍，不會招致硬度的降低，還可以較有效地防止硬塗薄膜的卷曲及龜裂的發生。前述厚度，較佳為14~25 μm 的範圍，更佳為14~18 μm 的範圍。

本發明之硬塗薄膜中，前述硬塗層表面之準據JIS K 5600-5-4規定之加重500g下的鉛筆硬度，以4H以上為佳。

本發明之硬塗薄膜中，前述硬塗層表面的表面自由能，以 $15\sim 25\text{mJ/m}^2$ 的範圍為佳。表面自由能意指，依據Kaelble Uy理論之水/十六烷(hexadecane)的2成分計算而算出的值。前述表面自由能，以 $15\sim 22\text{mJ/m}^2$ 的範圍較佳，更佳為 $15\sim 20\text{mJ/m}^2$ 的範圍。分別就水與十六烷測定接觸角，由其值算出前述表面自由能值，惟亦可藉協和界面科學(株)製之「全自動接觸角計DM700」等自動算出。

本發明之硬塗薄膜中，前述硬塗層，以進一步含有微粒子為佳。

接著，就本發明做詳細地說明。但是，本發明並未限定於以下記載。

本發明之硬塗薄膜，係在透明塑膠薄膜基材的單面或兩面具有硬塗層者。

前述透明塑膠薄膜基材，並無特殊限制，惟以可見光的光線透射率優異(宜為光線透射率90%以上)，透明性優異者(宜為霧度(Haze Value)1%以下者)為佳，例如，特開2008-90263號公報中記載之透明塑膠薄膜基材。前述透明塑膠薄膜基材可以適當地使用光學上雙折射少的材料。本發明之硬塗薄膜亦可在偏光板中作為，例如，保護膜使用，在該情形中，前述透明塑膠薄膜基材以三醋酸纖維素(TAC)、聚碳酸酯、丙烯酸酯系聚合物、具有環狀乃至於降冰片烯結構之聚烯烴等所形成的薄膜為佳。另外，在本發明中，前述透明塑膠薄膜基材也可以就是偏光片本身。如果是此種組成，因為不需要由TAC等構成之保護層，可以

使偏光板的結構單純化，故可設計成使偏光板或影像顯示裝置的製造步驟數減少，生產效率提高。而，如果是此種組成，就可以使偏光板更薄層化。再者，當前述透明塑膠薄膜基材為偏光片時，前述硬塗層就會發揮習知的保護層之作用。而，如果是此種組成，硬塗薄膜就會兼具作為裝設在液晶單元表面之蓋板的機能。

本發明中，前述透明塑膠薄膜基材的厚度，並無特殊限制。前述厚度，例如，若考慮強度、操作性等之作業性及薄層性等點，以10~500 μm 的範圍為佳，較佳為20~300 μm 的範圍，最適合的是30~200 μm 的範圍。前述透明塑膠薄膜基材的折射率，並無特殊限制。前述折射率為，例如，1.30~1.80的範圍，宜為1.40~1.70的範圍。

前述硬塗層，係使用含有前述(A)成分，前述(B)成分，前述(C)成分及前述(D)成分之硬塗層形成用組成物形成的。

前述(A)成分，可以使用例如，藉熱、光(紫外線等)或電子射線等加以硬化之含有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基的至少一者的基團之硬化型化合物。前述(A)成分，可舉例如，矽樹脂、聚酯樹脂、聚醚樹脂、環氧樹脂、聚胺酯樹脂、酸醇樹脂(alkyd resin)、螺縮醛樹脂(spiroacetal resin)、聚丁二烯樹脂(polybutadiene resin)、聚硫醇多烯樹脂(polythiol polyene resin)、多元醇等多官能基化合物的丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基等之寡聚物或預聚物等。其等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

前述(A)成分，還可以使用例如，含有丙烯酸酯基及甲

基丙烯酸酯基的至少一者的基團之反應性稀釋劑。前述反應性稀釋劑含有，例如單官能基丙烯酸酯、單官能基甲基丙烯酸酯、多官能基丙烯酸酯、多官能基甲基丙烯酸酯等。前述單官能基丙烯酸酯含有，例如環氧乙烷改質苯酚的丙烯酸酯、環氧丙烷改質苯酚的丙烯酸酯、環氧乙烷改質壬酚的丙烯酸酯、環氧丙烷改質壬酚的丙烯酸酯、2-乙基己基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸四氫糠酯 (tetrahydrofurfuryl acrylate)、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、丙烯酸羥己酯、二乙二醇單丙烯酸酯、三乙二醇單丙烯酸酯、三丙二醇單丙烯酸酯等。前述單官能基甲基丙烯酸酯含有，例如環氧乙烷改質苯酚的甲基丙烯酸酯、環氧丙烷改質苯酚的甲基丙烯酸酯、環氧乙烷改質壬酚的甲基丙烯酸酯、環氧丙烷改質壬酚的甲基丙烯酸酯、2-乙基己基卡必醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丁酯、甲基丙烯酸羥己酯、二乙二醇單甲基丙烯酸酯、三乙二醇單甲基丙烯酸酯、三丙二醇單甲基丙烯酸酯等。前述多官能基丙烯酸酯含有，例如二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、環氧乙烷改質新戊二醇的二丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚A的二丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚A的二丙烯酸酯、環氧乙烷改質氫化雙酚A

的二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷烯丙醚二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等。前述多官能基甲基丙烯酸酯含有，例如二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、環氧乙烷改質新戊二醇的二甲基丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚A的二甲基丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚A的二甲基丙烯酸酯、環氧乙烷改質氫化雙酚A的二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷烯丙醚二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯等。前述反應性稀釋劑，以3官能基以上的丙烯酸酯、3官能基以上的甲基丙烯酸酯為佳。這是因為可以製得硬塗層硬度較為良好者。前述(A)成分，還可舉例如，丁二醇縮水甘油醚二丙烯酸酯、異三聚氰酸的丙烯酸酯、異三聚氰酸的甲基丙烯酸酯等。前述(A)成分，可以單獨使用1種，亦可併用2種以上。

前述(B)成分，係如前述。前述(B)成分中，無機氧化物

粒子可舉例如，氧化矽(二氧化矽)、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫、氧化銦等微粒子。其中，以氧化矽(二氧化矽)、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫、氧化銦的微粒子為佳。這些可以單獨使用1種，亦可併用2種以上。

本發明之硬塗層形成用組成物中，從防止光的散射、防止硬塗層的透射率降低、防止著色及透明性的點等出發，前述(B)成分，重量平均粒徑在200nm以下的範圍，亦即所謂的奈米粒子。前述重量平均粒徑，可藉例如後述實施例中記載之方法進行測定。前述重量平均粒徑，宜在1nm~100nm的範圍。

前述(B)成分中，前述無機氧化物粒子，與含有聚合性不飽和基之有機化合物發生鍵結(表面修飾)。前述聚合性不飽和基透過與前述(A)成分發生反應硬化，使硬塗層的硬度提高。前述聚合性不飽和基以例如，丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、丙烯基、丁二烯基、苯乙烯基、乙炔基、桂皮醯基、馬來酸酯基、丙烯醯胺基為佳。另外，含有前述聚合性不飽和基之有機化合物，以分子內含有矽烷醇基之化合物或藉加水分解形成矽烷醇基之化合物為佳。含有前述聚合性不飽和基之有機化合物，以含有光感應性基團者為佳。

前述(B)成分的混合量，相對於前述(A)成分100重量分，以100~200重量分的範圍為佳。透過將前述(B)成分的混合量設為100重量分以上，可以較有效地防止硬塗薄膜的卷曲及龜裂的發生，透過設為200重量分以下，可製得耐刮

擦性及鉛筆硬度高者。前述(B)成分的混合量，相對於前述(A)成分100重量分，宜在120~180重量分的範圍。

調整前述(B)成分的混合量，藉以調整例如，前述硬塗層的折射率是可能的。從防止在前述透明塑膠薄膜基材與前述硬塗層的界面生成干涉條紋的點等出發，以減小前述透明塑膠薄膜基材與前述硬塗層的折射率之差為佳。前述干涉條紋，係入射到硬塗層之室外光的反射光呈現彩虹色色相的現象。最近，在辦公室等中，多數採用清晰度優異之三波長螢光燈。在前述三波長螢光燈下，前述干涉條紋顯著呈現。從這些點等出發，在製備前述硬塗層形成用組成物時，宜調整前述(B)成分的混合量，以減小前述折射率之差。

前述折射率之差，以0.04以下為佳，較佳為0.02以下。具體而言，例如，使用PET薄膜(折射率：約1.64)作為前述透明塑膠薄膜基材之情形，在前述(B)成分中使用氧化鈦，相對於前述硬塗層形成用組成物中之全部樹脂成分，透過使其混合成30~40重量%左右，可將前述折射率之差控制在0.02以下，可以抑制干涉條紋的產生。另外，例如，使用TAC薄膜(折射率：約1.48)作為前述透明塑膠薄膜基材之情形，在前述(B)成分中使用氧化矽(二氧化矽)，相對於前述硬塗層形成用組成物中之全部樹脂成分，透過使其混合成35~45重量%左右，可以將前述折射率之差控制在0.02以下，還可以抑制干涉條紋的產生。

前述(C)成分及前述(D)成分，如前述。因使用前述(C)

成分，獲得之硬塗層的表面自由能值降低，前述硬塗層的防污性提高。另一方面，若前述(C)成分的混合量過量，則傾向於降低獲得之硬塗層的耐刮擦性。另外，因使用前述(D)成分，故例如，形成之硬塗層表面結構變得剛直，同時光滑性提高，耐刮擦性變得優異。另一方面，若前述(D)成分的混合量過量，則傾向於降低製得之硬塗層的防污性。從這些點等出發，前述(C)成分與前述(D)成分的混合比例宜為，相對於前述(A)成分100質量分，前述(C)成分為0.05~0.4重量分的範圍，而且，前述(D)成分為0.05~1.0重量分的範圍；較佳為，前述(C)成分為0.1~0.3重量分的範圍，而且，前述(D)成分為0.2~1.0重量分的範圍。

本發明之硬塗薄膜，可藉例如，備妥使前述四成分在溶劑中溶解或分散形成之硬塗層形成用組成物，在前述透明塑膠薄膜基材的至少一個面上塗布前述硬塗層形成用組成物形成塗膜後，使前述塗膜硬化形成硬塗層加以製造。

前述溶劑，並未做特殊限定。前述溶劑，含有例如，二丁基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、環氧丙烷、1,4-二噁烷(1,4-dioxane)、1,3-二氧戊環(1,3-dioxolane)、1,3,5-三噁烷(1,3,5-trioxane)、四氫呋喃、丙酮、甲乙酮(MEK)、二乙酮、二丙酮、二異丁酮、環戊酮、環己酮、甲基環己酮、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸正戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正戊酯、乙酸正戊酯、乙醯丙酮、二丙酮醇、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁

醇、2-丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、環己醇、乙酸異丁酯、甲基異丁酮(MIBK)、2-辛酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、3-庚酮、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚等。這些可以單獨使用1種，亦可併用2種以上。

如前述，前述硬塗層形成用組成物，以進一步含有前述(E)成分為佳。

使用前述(E)成分之情形，在製備前述硬塗層形成用組成物時，以備妥前述(E)成分與前述(D)成分之混合物為佳。含有前述混合物的材料，例如，亦可使用市售品。前述市售品，可舉例如，大日本油墨化學工業(株)製的商品名為「GRANDIC PC-4100」等。含有前述混合物的材料之重量平均分子量(Mw)，並無特殊限制。

因使用前述(E)成分，故例如，所形成之硬塗層表面結構變得剛直，同時光滑性提高，使得耐刮擦性變得優異。從兼具耐刮擦性和防污性的觀點，前述(E)成分的混合比例宜為，相對於前述(A)成分100重量分，前述(C)成分在0.05~0.4重量分的範圍，而且，前述(D)成分與前述(E)成分在合計0.1~1重量分的範圍；較佳為，前述(C)成分在0.1~0.3重量分的範圍，而且，前述(D)成分與前述(E)成分合計在0.2~1重量分的範圍。

前述硬塗層形成用組成物，依需要，亦可在不損害性能的範圍內，含有顏料、充填劑、分散劑、可塑劑、紫外線吸收劑、界面活性劑、抗氧化劑、搖變減黏劑(Thixotropic

agent)等，該等添加劑，可以單獨使用1種，亦可併用2種以上。

透過在前述硬塗層形成用組成物中添加微粒子，可以進一步製得兼具防眩性之硬塗薄膜。前述微粒子在前述形成之硬塗層表面形成凹凸形狀後賦予防眩性，另外，將控制前述硬塗層的霧度設為主要機能。可以透過控制前述微粒子與前述硬塗層形成用組成物的折射率之差，來設定前述硬塗層的霧度。前述微粒子有，例如無機微粒子和有機微粒子。前述無機微粒子，並無特殊限制，可舉例如，氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子、氧化鋁微粒子、氧化鋅微粒子、氧化錫微粒子、碳酸鈣微粒子、硫酸鋇微粒子、滑石微粒子、高嶺土微粒子、硫酸鈣微粒子等。另外，有機微粒子，並無特殊限制，可舉例如，聚甲基丙烯酸甲酯樹脂粉末(PMMA微粒子)、矽樹脂粉末、聚苯乙烯樹脂粉末、聚碳酸酯樹脂粉末、苯丙樹脂粉末、苯並胍胺樹脂(Benzoguanamine resin)粉末、三聚氰胺(melamine)樹脂粉末、聚烯烴樹脂粉末、聚酯樹脂粉末、聚醯胺樹脂粉末、聚醯亞胺樹脂粉末、聚氟乙烯樹脂粉末等。這些無機微粒子及有機微粒子，可以單獨使用一種，亦可併用二種以上。

前述硬塗層形成用組成物中，前述(A)成分含有光硬化型化合物時，例如，如特開2008-88309號公報所記載，可以使用過去公知的光聚合引發劑。前述光聚合引發劑，可以單獨使用1種，也可併用2種以上。前述光聚合引發劑的混合量，並無特殊限制。前述混合量為，相對於前述(A)成

分100質量分，例如1~30重量分的範圍，1~25重量分的範圍為佳。

在前述透明塑膠薄膜基材上塗布前述硬塗層形成用組成物之方法，可以使用例如，噴注式塗布法(Fountain coating)、擠壓式塗布法(die coating)、旋轉塗布法、噴塗法、凹版塗布法、輓式塗布法、棒式塗布法等塗布方法。

塗布前述硬塗層形成用組成物，在前述透明塑膠薄膜基材上形成塗膜，並使前述塗膜硬化。在前述硬化前，宜使前述塗膜乾燥。前述乾燥例如，或自然乾燥，或吹風之風乾，亦或加熱乾燥，還可以是組合其等之方法。

前述硬塗層形成用組成物之塗膜的硬化方法，並無特殊限制。前述硬化方法，以電離輻射硬化為佳。前述硬化方法中可以使用各種活性能。前述活性能以紫外線為佳。能量輻射源以例如，高壓水銀燈、鹵素燈、氙燈、金屬鹵素燈、氮雷射、電子束加速裝置、放射性元素等之輻射源為佳。前述能量輻射源的照射量以在紫外線波長365nm的累積曝光量為50~5000mJ/cm²的範圍為佳。前述照射量如果在50mJ/cm²以上，硬化會更充分，所形成之前述硬塗層的硬度亦較充足。前述照射量若在5000mJ/cm²以下，則可以防止所形成之前述硬塗層的著色，還可以使透明性提高。

如此處理，透過在前述透明塑膠薄膜基材的至少一個面上，形成前述硬塗層，可以製造本發明之硬塗薄膜。再者，本發明之硬塗薄膜，亦可使用前述方法以外的製造方法加以製造。

第1圖的模式斷面圖中，顯示本發明之硬塗薄膜的結構之一例。在同一圖中，為易於理解，各組成構件的尺寸、比例等與實際不同。如圖示，在該硬塗薄膜10中，硬塗層12形成於透明塑膠薄膜基材11的單面。但是，本發明並未限定於此。本發明之硬塗薄膜，亦可是在透明塑膠薄膜基材的兩面形成硬塗層之組成。另外，該例的硬塗層12，為單層。但是，本發明並未限定於此。本發明之硬塗薄膜中，前述硬塗層，亦可是積層二層以上之複數層的結構。此時，至少由本發明之硬塗層形成用組成物形成之硬塗層，位於最表面即可。

本發明之硬塗薄膜中，宜對前述透明塑膠薄膜基材及前述硬塗層的至少一者進行表面處理。若對前述透明塑膠薄膜基材表面進行表面處理，則進一步提高與前述硬塗層或偏光片或偏光板的密著性。若對前述硬塗層表面進行表面處理，則進一步提高與前述偏光片或偏光板的密著性。前述表面處理可舉例如，低壓電漿處理、紫外線照射處理、電暈處理、火焰處理、酸或鹼處理。前述透明塑膠薄膜基材，在使用TAC薄膜時之表面處理，以鹼處理為佳。該鹼處理可藉例如，使TAC薄膜表面接觸到鹼溶液後，進行水洗並乾燥來實施。前述鹼溶液，可以使用例如，氫氧化鉀溶液、氫氧化鈉溶液。前述鹼溶液的氫氧化物離子的規定濃度(莫耳濃度)，以0.1~3.0N(mol/L)的範圍為佳，較佳為0.5~2.0N(mol/L)的範圍。

對於含有透明塑膠薄膜基材，於前述透明塑膠薄膜基

材的一個面上形成前述硬塗層之硬塗薄膜，為防止卷曲的發生，亦可對另一面進行溶劑處理。前述溶劑處理可藉使前述透明塑膠薄膜基材與可以溶解的溶劑或可以膨潤的溶劑接觸來實施。藉前述溶劑處理，還可以對前述透明塑膠薄膜基材之前述另一個面賦予卷曲力，藉此因為前述基材形成有前述硬塗層而與卷曲力相互抵消，故可防止卷曲的發生。同樣，對於含有前述透明塑膠薄膜基材，在前述透明塑膠薄膜基材之一個面上形成前述硬塗層之硬塗薄膜，為防止卷曲的發生，亦可在另一個面上形成透明樹脂層。前述透明樹脂層可舉例如，以熱可塑性樹脂、輻射硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、其他反應型樹脂為主成分之層。其等當中，尤其以熱可塑性樹脂為主成分之層為佳。

本發明之硬塗薄膜，通常可以通過粘著劑或接著劑，將前述透明塑膠薄膜基材側貼合到用於LCD或ELD之光學構件上。在進行該貼合時，亦可對前述透明塑膠薄膜基材表面，進行如前所述之各種表面處理。

前述光學構件可舉例如，偏光片或偏光板。偏光板一般意指在偏光片的單側或兩側有透明保護膜之組成。在偏光片的兩側配設透明保護膜之情形，內外兩側的透明保護膜可以是相同的材料，也可以是不同的材料。偏光板通常配置於液晶單元的兩側。另外，偏光板配置成2塊偏光板的吸收軸彼此略呈直交。

接著，就積層有本發明的硬塗薄膜之光學元件，以偏光板為例進行說明。使用接著劑或粘著劑等，將本發明之

硬塗薄膜與偏光片或偏光板重疊積層，可藉而製得具有本發明的機能之偏光板。

前述偏光片，並未做特別限定，可以使用各種物質。前述偏光片可舉例如，使聚乙烯醇系薄膜、部分縮甲醛化聚乙烯醇系薄膜、乙烯·醋酸乙烯基共聚物系部分皂化薄膜等親水性高分子薄膜吸收碘或二色性染料等二色性物質後進行單軸延伸而成者、聚乙烯醇的脫水處理物或聚氯乙烯的脫鹽酸處理物等聚烯烴系定向薄膜等。

配設於前述偏光片的單面或兩面之透明保護膜，以透明性、機械強度、熱安定性、防水性、位相差值的安定性等優異者為佳。形成前述透明保護膜之材料，可舉例如，與前述透明塑膠薄膜基材相同者。

前述透明保護膜還可舉例如，特開2001-343529號公報(WO01/37007)中記載之高分子薄膜。前述公報中記載之高分子薄膜，可舉例如，由含有(A)側鏈具有取代胺基及非取代胺基的至少一者之胺基的熱可塑性樹脂和，(B)側鏈具有取代苯基或非取代苯基的至少一者之苯基及腈基的熱可塑性樹脂之樹脂組成物形成之高分子薄膜。由前述樹脂組成物形成之高分子薄膜，可舉例如，含有由異丁烯與N-甲基馬來醯亞胺形成之交替共聚物和丙烯腈-苯乙烯共聚物之樹脂組成物形成之高分子薄膜。將前述樹脂組成物，擠壓成型至薄膜狀，藉此可製造前述高分子薄膜。因為前述高分子薄膜位相差小，光彈性係數小，故在適用於偏光板等保護膜時，可以消除由應力產生之色不均(mura)等缺陷。前

述高分子薄膜因為透濕度小，故濕度耐久性優異。

前述透明保護膜，從偏光特性或耐久性等點出發，以TAC等纖維素系樹脂製之薄膜及降冰片烯系樹脂製之薄膜為佳。前述透明保護膜的市售品，可舉例如，商品名為「FUJITAC」(Fujifilm Holdings Corporation製)、商品名為「ZEONOR」(Zeon Corporation製)、商品名為「ARTON」(JIS Corporation製)等。

前述透明保護膜的厚度，並無特殊限制。前述透明保護膜的厚度，從強度、操作性等作業性、薄膜特性等點出發，在例如，1~500 μm 的範圍。前述厚度若在前述範圍內，可以機械性的保護偏光片，即使暴露於高溫高濕下偏光片也不會收縮，還可以保持安定的光學特性。前述厚度，以5~200 μm 的範圍為佳，較佳為，10~150 μm 的範圍。

積層有本發明的硬塗薄膜之偏光板的組成，並無特殊限制，惟可以是例如，在前述硬塗薄膜上依次積層透明保護膜、偏光片及透明保護膜之組成，還可以是硬塗薄膜上依次積層偏光片、透明保護膜之組成。

使用本發明的硬塗層形成用組成物之本發明的硬塗薄膜及使用該薄膜之偏光板等各種光學元件，可以適當地用於液晶顯示裝置等各種影像顯示裝置中。本發明之影像顯示裝置，除使用本發明之硬塗薄膜以外，與過去的影像顯示裝置為相同的組成。本發明之影像顯示裝置為液晶顯示裝置之情形，可透過適當地組合例如，液晶單元、偏光板等光學元件，及依需要之照明系統(背光等)等各組成部件然

後安裝驅動迴路等加以製造。前述液晶單元，並無特殊限制。前述液晶單元，可以使用例如，TN型、STN型、 π 型等各種型號。

本發明中，液晶顯示裝置的組成，並無特殊限制，可列舉在液晶單元的單側或兩側配置前述光學元件之液晶顯示裝置或，在照明系統中使用背光或反射板之液晶顯示裝置等。在這些液晶顯示裝置中，本發明之光學元件可以配置於液晶單元的單側或兩側。在液晶單元的兩側配置前述光學元件時，其等可以相同，也可以不同。而且，亦可在液晶顯示裝置中配置例如，擴散板、防眩(antiglare)層、抗反射層、保護板、稜鏡陣列、透鏡陣列板(lens array sheet)、光擴散板、背光等各種光學構件及光學部件。

本發明之影像顯示裝置，可用於任意適當的用途中。其用途可舉例如，個人電腦、筆記本電腦、複印機等OA機器，攜帶電話、時鐘、數位攝影機、個人數字助理(PDA)、攜帶遊戲機等攜帶機器，攝像機、電視機、微波爐等家用電器，倒車監視器、汽車導航系統用監視器、車用影音等車載用機器，商業店鋪用情報用監視器等展示機器，監視用監視器等警備機器，看護用監視器、醫療用監視器等看護、醫療機器等。

【實施例】

接著，就本發明之實施例，與比較例一起進行說明。但是，本發明並未限定於以下實施例及比較例。再者，下述實施例及比較例中的各種特性，藉下述方法進行評價或

測定。

(硬塗層的厚度)

使用(株)Mitutoyo製的Micro-gauge式厚度計，測定硬塗薄膜的全厚，從前述全厚中減去透明塑膠薄膜基材的厚度，藉以算出硬塗層的厚度。

(耐刮擦性)

用以下試驗內容評價硬塗層的耐刮擦性。

- (1)從硬塗薄膜的中心部切出150mm×50mm的樣品，以未形成硬塗層的面為下面，載置於玻璃板上。
- (2)在直徑為11mm之圓柱的平滑斷面上，均勻地安裝鋼絲絨#0000，用荷重1.5kg，以每秒約100mm的速度反復摩擦前述樣品表面10次之後，由目視數出樣品表面刮痕的條數，利用以下指標進行判定。

A：刮痕條數為10條以下

B：刮痕條數為11條以上29條以下

C：刮痕的條數為30條以上

(鉛筆硬度)

從硬塗薄膜的中心部切出100mm×50mm的樣品，以未形成硬塗層的面為下面，載置於玻璃板上後，準據JIS K 5600-5-4記載之鉛筆硬度試驗的規定，測定荷重500g下的鉛筆硬度。鉛筆使用三菱鉛筆株式會社製「Uni」(鉛筆刮痕試驗用 日本塗料工業協會完成檢查)。

(表面自由能)

使用協和界面科學(株)製「全自動接觸角計DM700」，

測定水、十六烷的接觸角，使用解析軟件FAMAS算出表面自由能。計算方法使用依據Kaelble Uy理論之2成分解析。(藉ESCA測定原子強度)

使用ULVAC-PHI(株)製「Quantum 2000」，進行原子強度的測定。X射線輻射源為單色AlK α ，X射線輸出功率為30W(15kV)，測定範圍為200 μm ϕ ，測定角度為與試料表面成45°。透過將歸屬於C1s光譜的C-C鍵結之波峰補正到285.0eV來進行能量補正。

以0~1100eV對試料的任意2點進行全幅掃描，並實施定性分析。對檢出之元素進行窄幅掃描，計算出元素比例(atomic%)。就Si2p光譜，利用歸屬於2官能基矽及多官能基矽及SiO $_x$ 的各鍵結之波峰進行波形解析，計算來自反應性矽化合物的矽原子強度。

依據前述條件，可以測定從試料最表面到深度約5~10nm範圍的各原子強度。

(粒子((B)成分)的重量平均粒徑)

使用甲乙酮(MEK)將含有(B)成分之樹脂原料稀釋到固形分濃度為10%，使用動態光散射式粒徑分布測定裝置((株)堀場製作所製，「LB-500」)，測定粒度分布。由獲得之粒度分布算出重量平均粒徑。

(重量平均分子量)

重量平均分子量，係藉凝膠滲透層析(GPC)法，將聚苯乙烯作為標準試料進行測定的。具體而言，藉下述裝置、器具及測定條件進行測定。

分析裝置：TOSOH(株)製，商品名「SC-8020」

色譜柱：Showa Denko(株)製，商品名「Shodex」

色譜柱尺寸：20.0mm ϕ × 500mm

色譜柱溫度：室溫

洗提液：三氯甲烷

流量：3.5mL/分

入口壓：70kgf/cm²(6.9MPa)

[實施例1]

(製備硬塗層形成用組成物)

使利用含有聚合性不飽和基之有機化合物來修飾粒子表面之奈米二氧化矽粒子(前述(B)成分)分散，備妥含有前述(A)成分之樹脂原料(JSR(株)製，商品名「Opstar-Z7540」，固形分：56重量%，溶劑：醋酸丁/甲乙酮(MEK)=76/24(重量比))。

前述樹脂原料，以(A)成分合計：(B)成分=2：3的重量比含有作為前述(A)成分(紫外線硬化型化合物)之，二季戊四醇及異佛尔酮二異氰酸酯系聚胺酯，作為前述(B)成分之，利用有機分子修飾表面之二氧化矽微粒子(重量平均粒徑：100nm以下)。前述樹脂原料之硬化皮膜的折射率為1.485。

相對於該樹脂原料的固形分100重量分，加入反應性氟化合物(Dankin Industry,Ltd.製，商品名「Optool(註冊商標DAC)」，固形分20%，溶劑：1H,1H,3H-四氟丙醇)0.2重量分，反應性矽化合物(大日本油墨化學工業(株)製，商品名

「GRANDIC PC-4100」)0.5重量分，及光聚合引發劑(Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. 製，商品名「Irgacure127」)0.5重量分，使用醋酸丁酯將固形分濃度稀釋成50重量%，藉以製備硬塗層形成用組成物。再者，前述反應性氟化合物，用前述一般式(1)表示，前述一般式(1)的R，以有一個含有有前述一般式(2)表示之結構的氟烷基之取代基，有兩個含有有前述一般式(3)表示之結構的丙烯酸酯基之取代基的化合物為主成分。另外，前述反應性矽化合物，係含有下述所示之成分1、成分2及溶劑之混合物。

成分1：用前述一般式(4)表示之反應性二氧化矽(以 $X1 : X2 : X3 : X4$ (莫耳比)=187 : 39 : 100 : 57的比例含有，前述一般式(5)的單元(c)之聚雙甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane)單元(X1)和，前述一般式(5)的單元(b)之甲基羥丙基矽氧烷單元(X2)和，前述一般式(9)的(6-異氰酸根合己基)異三聚氰酸酯單元(X3)和，前述一般式(7)的單元(d)之取代基(X4))(6.85重量分)

成分2：用前述一般式(8)表示之二醇系化合物(3.15重量分)

溶劑：醋酸乙酯(90重量分)

(硬塗薄膜的製作)

在透明塑膠薄膜基材(厚度40 μ m，折射率1.48的TAC薄膜，Konica Minolta Holdings, Inc.製，商品名「KC4UY」)上，用缺角輪塗布機(comma coater)塗布前述硬塗層形成用組成物形成塗膜。前述塗布後，以60 $^{\circ}$ C加熱1分鐘的方式使

前述塗膜乾燥。對前述乾燥後的塗膜用高壓水銀燈照射累積光量為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外線以施行硬化處理，形成厚度 $7\mu\text{m}$ 的硬塗層。如此處理，製作成本實施例之硬塗薄膜。

[實施例2]

除將前述硬塗層形成厚度為 $15\mu\text{m}$ 以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例3]

除將前述反應性氟化合物定為0.1重量分，將前述反應性矽化合物定為0.5重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例4]

除將前述反應性氟化合物定為0.2重量分，將前述反應性矽化合物定為0.2重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例5]

除將前述反應性氟化合物定為0.1重量分，將前述反應性矽化合物定為1重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例6]

除將前述反應性氟化合物定為0.2重量分，將前述反應性矽化合物定為1重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例7]

除將前述反應性氟化合物定為0.1重量分，將前述反應

性矽化合物定為0.2重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例8]

除將前述反應性氟化合物定為0.1重量分，將前述反應性矽化合物定為0.1重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[實施例9]

除將前述反應性氟化合物定為0.2重量分，將前述反應性矽化合物定為0.1重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本實施例之硬塗薄膜。

[比較例1]

除不添加前述反應性氟化合物及前述反應性矽化合物以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本比較例之硬塗薄膜。

[比較例2]

除不添加前述反應性氟化合物，將前述反應性矽化合物定為0.2重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本比較例之硬塗薄膜。

[比較例3]

除不添加前述反應性氟化合物，將前述反應性矽化合物定為1重量分以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本比較例之硬塗薄膜。

[比較例4]

除將前述反應性氟化合物定為0.2重量分，不添加前述

反應性矽化合物以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本比較例之硬塗薄膜。

[比較例5]

除將前述反應性氟化合物定為1重量分，不添加前述反應性矽化合物以外，使用與實施例1同樣的方法，製得本比較例之硬塗薄膜。

就這樣處理製得之實施例及比較例的各硬塗薄膜，進行各種特性的測定或評價。其結果示於下述表1。

【表1】

	反應性氟 化物 (重量分)	反應性矽 化物 (重量分)	硬塗層 厚度 (μm)	來自反應性氟元 素的原子強度 (%)	來自反應性矽 元素的原子強 度(%)	耐刮 擦性	鉛筆 硬度	表面 自由能 (mJ/m^2)
實施例1	0.2	0.5	7.0	25.55	0.81	A	3H	16.0
實施例2	0.2	0.5	15.0	21.50	0.42	A	4H	15.9
實施例3	0.1	0.5	7.0	17.00	3.38	A	3H	18.0
實施例4	0.2	0.2	7.0	27.15	0.30	A	3H	15.8
實施例5	0.1	1.0	7.0	19.45	3.52	A	3H	18.7
實施例6	0.2	1.0	7.0	25.00	2.20	A	3H	16.3
實施例7	0.1	0.2	7.0	20.55	1.39	B	3H	17.6
實施例8	0.1	0.1	7.0	18.60	1.06	B	3H	17.5
實施例9	0.2	0.1	7.0	22.00	0.45	B	3H	15.7
比較例1	0	0	7.0	0.00	0.32	C	3H	37.8
比較例2	0	0.2	7.0	0.00	0.75	C	3H	24.3
比較例3	0	1.0	7.0	0.00	7.53	C	3H	24.1
比較例4	0.2	0	7.0	23.00	0.14	C	3H	15.7
比較例5	1	0	7.0	30.25	0.14	C	3H	15.2

如前述表1所示，實施例的硬塗薄膜，用耐刮擦性及表面自由能值表示之防污性良好。特別是實施例1~6中，顯示出極優異的耐刮擦性。另外，實施例的硬塗薄膜，鉛筆硬度高，而且卷曲特性良好。相對於此，比較例的硬塗薄膜，耐刮擦性不足。比較例1~3的硬塗薄膜，表面自由能值大，不能說防污性良好。比較例4及比較例5的硬塗薄膜，雖然表面自由能值小，但是耐刮擦性不足。

產業之可利用性

使用本發明的硬塗層形成用組成物之本發明的硬塗薄膜，係具有足夠的硬度，耐刮擦性優異，而且防污性也優異者。因此，本發明之硬塗薄膜，適合用於例如，偏光板等光學元件、CRT、LCD、PDP及ELD等各種影像顯示裝置中，其用途並無限制，可適用於寬廣的領域。

【圖式簡單說明】

第1圖是顯示本發明的硬塗薄膜之一例的模式斷面圖。

【主要元件符號說明】

10···硬塗薄膜

11···透明塑膠基材

12···硬塗層

七、申請專利範圍：

双面影印

1. 一種硬塗層形成用組成物，係用於硬塗層之形成的硬塗層形成用組成物，特徵在於：含有下述的(A)成分、(B)成分，(C)成分及(D)成分，

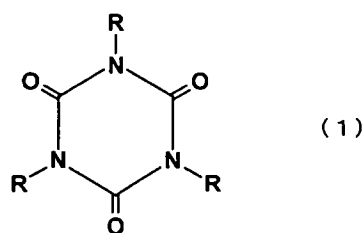
前述(C)成分具有以下述一般式(1)表示之結構，且下述一般式(1)的R中，具有下述氟烷基之取代基係具有以下述一般式(2)表示之結構，且，其中

(A)成分：具有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者之基團的硬化型化合物，

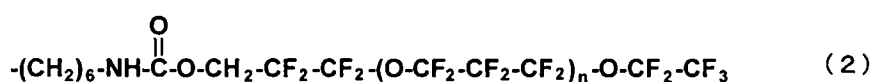
(B)成分：無機氧化物粒子表面被具有聚合性不飽和基之有機化合物修飾，且，重量平均粒徑為200nm以下之粒子，

(C)成分：反應性氟化合物，

(D)成分：反應性矽化合物，

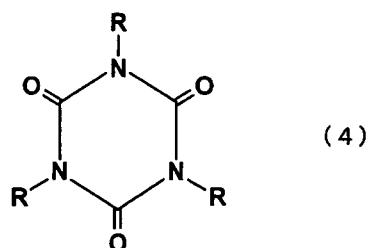


前述一般式(1)中，至少一個R為具有氟烷基之取代基，至少一個R為具有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者的取代基，



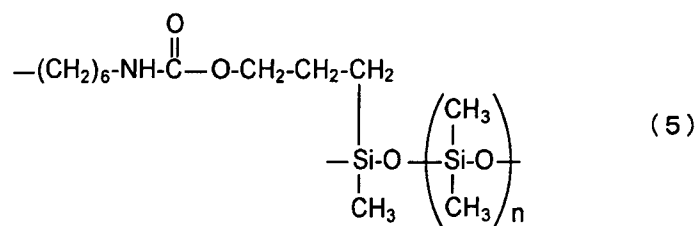
前述一般式(2)中，n為1以上的整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述(D)成分具有以下述一般式(4)表示之結構，



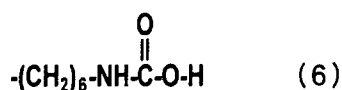
前述一般式(4)中，R係選自於下列之取代基：具有矽氧烷結構之取代基、具有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者的取代基，及具有活性氫之取代基，且，各個R可以相同亦可不同。

3. 如申請專利範圍第 2 項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述一般式(4)的R中，具有前述矽氧烷結構之取代基係具有以下述一般式(5)表示之結構，

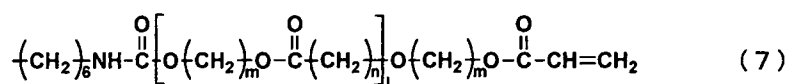


前述一般式(5)中，n為1以上的整數。

4. 如申請專利範圍第 2 項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述一般式(4)的R中，具有前述活性氫之取代基係具有以下述一般式(6)表示之取代基，



5. 如申請專利範圍第2項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述一般式(4)的R中，具有前述丙烯酸酯基之取代基係具有以一般式(7)表示之取代基，



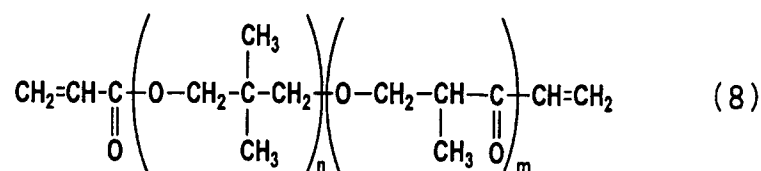
前述一般式(7)中，m及n分別為1~10的整數，可以相同亦可不同；l為1~5的整數。

6. 如申請專利範圍第1項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述(B)成分的重量平均粒徑在1~100nm的範圍。
7. 如申請專利範圍第1項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述(B)成分含有，選自於氧化鈦、氧化矽、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫及氧化鋯所組成之群組中之至少1種之微粒子。
8. 如申請專利範圍第1項記載之硬塗層形成用組成物，其中相對於前述(A)成分100重量分，前述(B)成分係在100~200重量分的範圍做混合。
9. 如申請專利範圍第1項記載之硬塗層形成用組成物，其中相對於前述(A)成分100重量分，前述(C)成分係在0.05~0.4重量分的範圍做混合，且，前述(D)成分係在0.05~1重量分的範圍做混合。

第98138798號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：102年5月15日

10. 如申請專利範圍第1項記載之硬塗層形成用組成物，其中進一步含有下述(E)成分，

(E)成分：以下述一般式(8)表示之二醇系化合物



前述一般式(8)中，m及n分別為1以上的整數，可以相同亦可不同。

11. 如申請專利範圍第10項記載之硬塗層形成用組成物，其中相對於前述(A)成分100重量分，前述(C)成分係在0.05~0.4重量分的範圍做混合，且，前述(D)成分和前述(E)成分係在合計為0.1~1重量分的範圍做混合。
12. 一種硬塗薄膜，係在透明塑膠薄膜基材的至少一個面上具有硬塗層之硬塗薄膜，特徵在於，
前述硬塗層係由申請專利範圍第1項記載之硬塗層形成用組成物形成者。
13. 如申請專利範圍第12項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層的最表層，在利用ESCA所做的分析中，來自反應性氟化合物的氟原子強度在5~30%的範圍內，且，來自反應性矽化合物的矽原子強度在0.2~10%的範圍內。
14. 如申請專利範圍第12項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層的厚度在12~50 μm 的範圍。
15. 如申請專利範圍第12項記載之硬塗薄膜，其中依據前

第 98138798 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：102 年 5 月 15 日

述硬塗層表面之 JIS K 5600-5-4 的規定在加重 500g 下的鉛筆硬度為 4H 以上。

16. 如申請專利範圍第 12 項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層表面的表面自由能在 $15 \sim 25 \text{mJ/m}^2$ 的範圍。
17. 如申請專利範圍第 12 項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層進一步含有微粒子。
18. 一種光學元件，特徵在於光學構件的至少一個面上積層有申請專利範圍第 12 項記載之硬塗薄膜。
19. 一種影像顯示裝置，特徵在於其具備申請專利範圍第 12 項記載之硬塗薄膜。
20. 一種影像顯示裝置，特徵在於其具備申請專利範圍第 18 項記載之光學元件。
21. 一種硬塗層形成用組成物，係用於硬塗層之形成的硬塗層形成用組成物，特徵在於：含有下述的 (A) 成分、(B) 成分，(C) 成分及 (D) 成分，

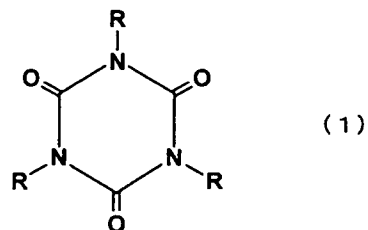
前述 (C) 成分具有以下述一般式 (1) 表示之結構，且下述一般式 (1) 的 R 中，具有下述丙烯酸酯基之取代基係以下述一般式 (3) 表示，且，其中

(A) 成分：具有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者之基團的硬化型化合物，

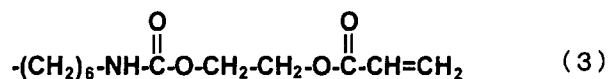
(B) 成分：無機氧化物粒子表面被含有聚合性不飽和基之有機化合物修飾，且，重量平均粒徑為 200nm 以下之粒子，

(C) 成分：反應性氟化合物，

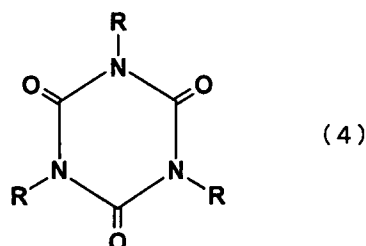
(D)成分：反應性矽化合物，



前述一般式(1)中，至少一個R為具有氟烷基之取代基，
至少一個R為具有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者的取代基，

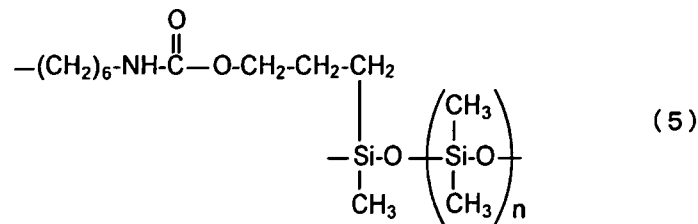


22. 如申請專利範圍第21項記載之硬塗層形成用組成物，
其中前述(D)成分具有以下述一般式(4)表示之結構，



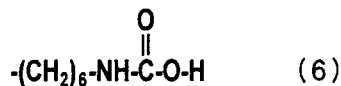
前述一般式(4)中，R係選自於下列取代基：具有矽氧烷結構之取代基、具有丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基之至少一者的取代基，及具有活性氫之取代基，且，各個R可以相同亦可不同。

23. 如申請專利範圍第22項記載之硬塗層形成用組成物，
其中前述一般式(4)的R中，具有前述矽氧烷結構之取代基係具有以下述一般式(5)表示之結構，

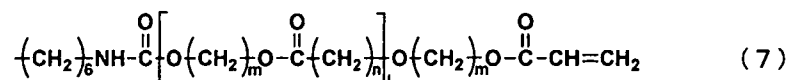


前述一般式(5)中，n為1以上的整數。

24. 如申請專利範圍第22項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述一般式(4)的R中，具有前述活性氫之取代基係具有以下述一般式(6)表示之取代基，



25. 如申請專利範圍第22項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述一般式(4)的R中，具有前述丙烯酸酯基之取代基係具有以一般式(7)表示之取代基，

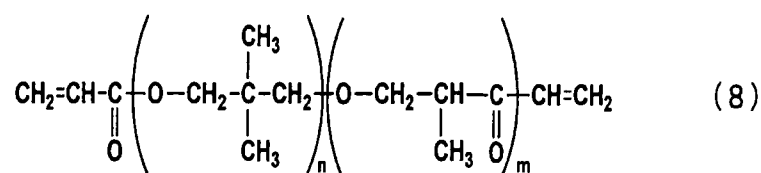


前述一般式(7)中，m及n分別為1~10的整數，可以相同亦可不同；l為1~5的整數。

26. 如申請專利範圍第21項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述(B)成分的重量平均粒徑在1~100nm的範圍。
27. 如申請專利範圍第21項記載之硬塗層形成用組成物，其中前述(B)成分含有，選自於氧化鈦、氧化矽、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫及氧化鋯所組成之群組中之至少1種之微粒子。

第 98138798 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：102 年 5 月 15 日

28. 如申請專利範圍第 21 項記載之硬塗層形成用組成物，其中相對於前述(A)成分 100 重量分，前述(B)成分係在 100~200 重量分的範圍做混合。
29. 如申請專利範圍第 21 項記載之硬塗層形成用組成物，其中相對於前述(A)成分 100 重量分，前述(C)成分係在 0.05~0.4 重量分的範圍做混合，且，前述(D)成分係在 0.05~1 重量分的範圍做混合。
30. 如申請專利範圍第 21 項記載之硬塗層形成用組成物，其中進一步含有下述(E)成分，
(E)成分：以下述一般式(8)表示之二醇系化合物



前述一般式(8)中，m及n分別為1以上的整數，可以相同亦可不同。

31. 如申請專利範圍第 30 項記載之硬塗層形成用組成物，其中相對於前述(A)成分 100 重量分，前述(C)成分係在 0.05~0.4 重量分的範圍做混合，且，前述(D)成分和前述(E)成分係在合計為 0.1~1 重量分的範圍做混合。
32. 一種硬塗薄膜，係在透明塑膠薄膜基材的至少一個面上具有硬塗層之硬塗薄膜，其特徵在於，
前述硬塗層係由申請專利範圍第 21 項記載之硬塗層形成用組成物形成者。
33. 如申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜，其中前述硬

第 98138798 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：102 年 5 月 15 日

塗層的最表層，在利用 ESCA 所做的分析中，來自反應性氟化合物的氟原子強度在 5~30% 的範圍內，且，來自反應性矽化合物的矽原子強度在 0.2~10% 的範圍內。

34. 如申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層的厚度在 12~50 μm 的範圍。
35. 如申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜，其中依據前述硬塗層表面之 JIS K 5600-5-4 的規定在加重 500g 下的鉛筆硬度為 4H 以上。
36. 如申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層表面的表面自由能在 15~25 mJ/m^2 的範圍。
37. 如申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜，其中前述硬塗層進一步含有微粒子。
38. 一種光學元件，特徵在於光學構件的至少一個面上積層有申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜。
39. 一種影像顯示裝置，特徵在於其具備申請專利範圍第 32 項記載之硬塗薄膜。
40. 一種影像顯示裝置，特徵在於其具備申請專利範圍第 38 項記載之光學元件。

第1圖

