

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-8134

(P2017-8134A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/50 (2006.01)	CO8F 2/50	4FO06
CO8J 7/04 (2006.01)	CO8J 7/04 CERL	4F100
CO8F 30/08 (2006.01)	CO8J 7/04 CEZ	4J011
CO8F 22/22 (2006.01)	CO8F 30/08	4J038
CO8F 20/30 (2006.01)	CO8F 22/22	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-121983 (P2015-121983)

(22) 出願日 平成27年6月17日 (2015.6.17)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(74) 代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(72) 発明者 千坂 博樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 野田 国宏

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

(72) 発明者 篠崎 信也

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内

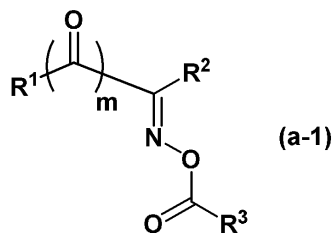
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、硬化物の製造方法、及びハードコート材

(57) 【要約】

【課題】 屈曲性、靱性、表面硬度、及び透明性に優れたハードコート層を与える硬化性組成物、並びに上記硬化性組成物を用いた硬化物の製造方法及びハードコート材を提供する。

【解決手段】 本発明に係る硬化性組成物は、(A) 光重合開始剤と、(B) シロキサン結合、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化合物とを含有し、上記(A) 光重合開始剤は、下記式(a-1)で表される化合物を含む。式中、R¹は芳香環を含む特定の有機基であり、R²は1価の有機基であり、R³は水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1~11のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、mは0又は1である。



【選択図】なし

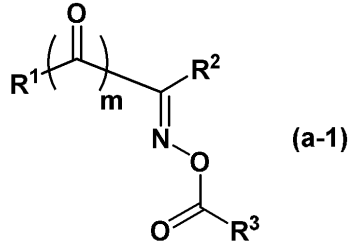
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 光重合開始剤と、(B) シロキサン結合、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む多官能アクリレート化合物とを含有し、

前記 (A) 光重合開始剤が、下記式 (a-1) :

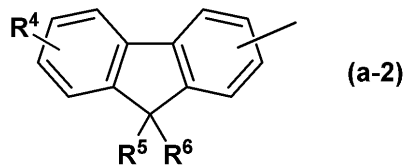
【化 1】



10

(R¹ は下記式 (a-2) :

【化 2】

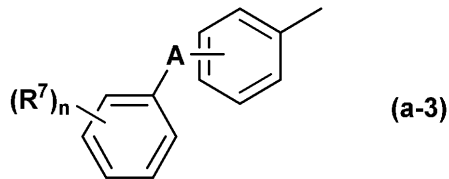


20

(R⁴ は、水素原子、ニトロ基、又は 1 価の有機基であり、R⁵ 及び R⁶ は、独立に鎖状アルキル基、環状炭化水素基、又はヘテロアリール基であり、R⁵ と R⁶ とは相互に結合してスピロ環を形成してもよい。)

で表される基、下記式 (a-3) :

【化 3】

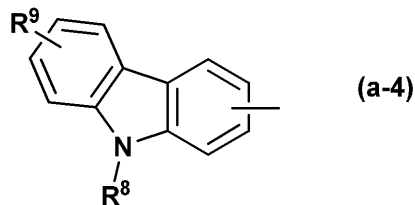


30

(R⁷ は、独立に 1 価の有機基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基であり、A は S 又は O であり、n は 0 ~ 4 の整数である。)

で表される基、又は下記式 (a-4) :

【化 4】



40

(R⁸ は 1 価の有機基であり、R⁹ は水素原子、ニトロ基、又は 1 価の有機基である。) で表される基であり、R² は 1 価の有機基であり、R³ は水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数 1 ~ 11 のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、m は 0 又は 1 である。)

で表される化合物を含む、硬化性組成物。

【請求項 2】

50

前記 (B) 多官能アクリレート化合物が、シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物を含む請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物が、2 個以上の (メタ) アクリロイル基を含むポリシルセスキオキサン化合物である請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記 (B) 多官能アクリレート化合物が更に、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む多官能アクリレート化合物を含む請求項 2 又は 3 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を用いて硬化性組成物膜を形成する工程と、

前記硬化性組成物膜を露光する工程と、を含む、硬化物の製造方法。

【請求項 6】

基材と、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を用いて前記基材上に形成されたハードコート層とを備えるハードコート材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、並びに上記硬化性組成物を用いた硬化物の製造方法及びハードコート材に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRTディスプレイ、ELディスプレイ、電界放出ディスプレイ等の各種画像表示装置には、例えば、表面の保護、反射防止、防眩等の目的で、光学フィルムが使用されている。そのような光学フィルムには、耐擦傷性の観点から、トリアセチルセルロース (T A C) 等からなる基材の表面にハードコート層を形成したハードコート材を使用することが知られている (例えば、特許文献 1 参照) 。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 195550 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

通常、ハードコート材に用いられるハードコート層には、屈曲性、韌性、表面硬度、透明性等の種々の特性に優れることが要求される。しかし、従来のハードコート層は、このような要求を十分に満足するものではない。

【0005】

本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、屈曲性、韌性、表面硬度、及び透明性に優れるハードコート層を与える硬化性組成物、並びに上記硬化性組成物を用いた硬化物の製造方法及びハードコート材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】

【0006】

本発明者らは、特定の光重合開始剤と特定の多官能アクリレート化合物とを含有する硬化性組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

【0007】

本発明の第一の態様は、(A) 光重合開始剤と、(B) シロキサン結合、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む多官能アクリレート化合物と

10

20

30

40

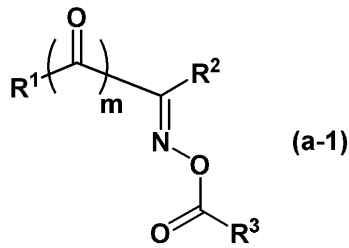
50

を含有し、

上記(A)光重合開始剤が、下記式(a-1)：

【0008】

【化1】

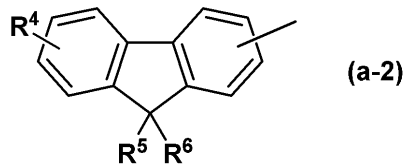


10

(R¹は下記式(a-2)：

【0009】

【化2】



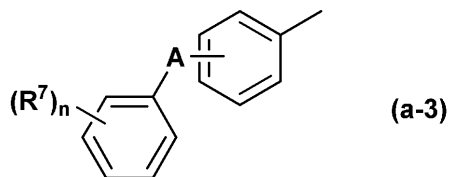
20

(R⁴は、水素原子、ニトロ基、又は1価の有機基であり、R⁵及びR⁶は、独立に鎖状アルキル基、環状炭化水素基、又はヘテロアリール基であり、R⁵とR⁶とは相互に結合してスピロ環を形成してもよい。)

で表される基、下記式(a-3)：

【0010】

【化3】



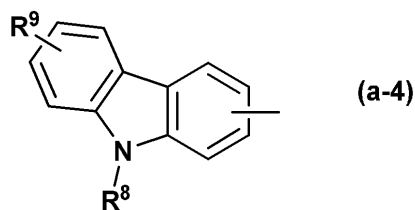
30

(R⁷は、独立に1価の有機基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基であり、AはS又はOであり、nは0~4の整数である。)

で表される基、又は下記式(a-4)：

【0011】

【化4】



40

(R⁸は1価の有機基であり、R⁹は水素原子、ニトロ基、又は1価の有機基である。)で表される基であり、R²は1価の有機基であり、R³は水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数1~11のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、mは0又は1である。)

で表される化合物を含む、硬化性組成物である。

50

【0012】

本発明の第二の態様は、上記硬化性組成物を用いて硬化性組成物膜を形成する工程と、上記硬化性組成物膜を露光する工程と、を含む、硬化物の製造方法である。

本発明の第三の態様は、基材と、上記硬化性組成物を用いて上記基材上に形成されたハードコート層とを備えるハードコート材である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、屈曲性、靱性、表面硬度、及び透明性に優れるハードコート層を与える硬化性組成物、並びに上記硬化性組成物を用いた硬化物の製造方法及びハードコート材を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

硬化性組成物

本発明に係る硬化性組成物は、(A)光重合開始剤と、(B)シロキサン結合、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化合物とを含有し、上記(A)光重合開始剤は、上記式(a-1)で表される化合物を含む。本発明に係る硬化性組成物から得られるハードコート層は、屈曲性、靱性、表面硬度、及び透明性に優れ、ハードコート材に好適に用いることができる。

【0015】

<(A)光重合開始剤>

20

(A)光重合開始剤としては、上記式(a-1)で表される化合物を含む限り、特に限定されない。本発明に係る硬化性組成物は、(A)光重合開始剤を含むため、感度が高く、より少ないエネルギー線量でも十分に硬化する。(A)光重合開始剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0016】

上記式(a-1)中、 R^1 は上記式(a-2)で表される基、上記式(a-3)で表される基、又は上記式(a-4)で表される基である。

【0017】

R^2 の好適な有機基の例としては、後述の R^4 と同様に、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、1、又は2の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン-1-イル基、及びピペラジン-1-イル基等が挙げられる。

30

【0018】

R^2 がアルキル基である場合、アルキル基の炭素原子数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましい。また、 R^2 がアルキル基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。 R^2 がアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*n*-デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、 R^2 がアルキル基である場合、アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、

40

50

エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

【0019】

R^2 がアルコキシ基である場合、アルコキシ基の炭素原子数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましい。また、 R^2 がアルコキシ基である場合、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。 R^2 がアルコキシ基である場合の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*sec*-ペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、*sec*-オクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、及びイソデシルオキシ基等が挙げられる。また、 R^2 がアルコキシ基である場合、アルコキシ基は炭素鎖中にエーテル結合(-O-)を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有するアルコキシ基の例としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、プロピルオキシエトキシエトキシ基、及びメトキシプロピルオキシ基等が挙げられる。

10

【0020】

R^2 がシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基である場合、シクロアルキル基又はシクロアルコキシ基の炭素原子数は、3 ~ 10 が好ましく、3 ~ 6 がより好ましい。 R^2 がシクロアルキル基である場合の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。 R^2 がシクロアルコキシ基である場合の具体例としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、及びシクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

20

【0021】

R^2 が飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基である場合、飽和脂肪族アシル基又は飽和脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、2 ~ 21 が好ましく、2 ~ 7 がより好ましい。 R^2 が飽和脂肪族アシル基である場合の具体例としては、アセチル基、プロパノイル基、*n*-ブタノイル基、2-メチルプロパノイル基、*n*-ペンタノイル基、2, 2-ジメチルプロパノイル基、*n*-ヘキサノイル基、*n*-ヘプタノイル基、*n*-オクタノイル基、*n*-ノナノイル基、*n*-デカノイル基、*n*-ウンデカノイル基、*n*-ドデカノイル基、*n*-トリデカノイル基、*n*-テトラデカノイル基、*n*-ペンタデカノイル基、及び*n*-ヘキサデカノイル基等が挙げられる。 R^2 が飽和脂肪族アシルオキシ基である場合の具体例としては、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、*n*-ブタノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基、*n*-ペンタノイルオキシ基、2, 2-ジメチルプロパノイルオキシ基、*n*-ヘキサノイルオキシ基、*n*-ヘプタノイルオキシ基、*n*-オクタノイルオキシ基、*n*-ノナノイルオキシ基、*n*-デカノイルオキシ基、*n*-ウンデカノイルオキシ基、*n*-ドデカノイルオキシ基、*n*-トリデカノイルオキシ基、*n*-テトラデカノイルオキシ基、*n*-ペンタデカノイルオキシ基、及び*n*-ヘキサデカノイルオキシ基等が挙げられる。

30

40

【0022】

R^2 がアルコキシカルボニル基である場合、アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2 ~ 20 が好ましく、2 ~ 7 がより好ましい。 R^2 がアルコキシカルボニル基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、*n*-ブチルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、*sec*-ブチルオキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、*sec*-ペンチルオキシカルボニル基、*tert*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカル

50

ボニル基、イソオクチルオキシカルボニル基、s e c - オクチオキシカルボニル基、t e r t - オクチルオキシカルボニル基、n - ノニルオキシカルボニル基、イソノニルオキシカルボニル基、n - デシルオキシカルボニル基、及びイソデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0023】

R²がフェニルアルキル基である場合、フェニルアルキル基の炭素原子数は、7～20が好ましく、7～10がより好ましい。また、R²がナフチルアルキル基である場合、ナフチルアルキル基の炭素原子数は、11～20が好ましく、11～14がより好ましい。R²がフェニルアルキル基である場合の具体例としては、ベンジル基、2 - フェニルエチル基、3 - フェニルプロピル基、及び4 - フェニルブチル基が挙げられる。R²がナフチルアルキル基である場合の具体例としては、 - ナフチルメチル基、 - ナフチルメチル基、2 - (- ナフチル)エチル基、及び2 - (- ナフチル)エチル基が挙げられる。R²が、フェニルアルキル基、又はナフチルアルキル基である場合、R²は、フェニル基、又はナフチル基上に更に置換基を有していてもよい。

10

【0024】

R²がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は、1以上のN、S、Oを含む5員又は6員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環とが縮合したヘテロシクリル基である。ヘテロシクリル基が縮合環である場合は、環数3までのものとする。ヘテロシクリル基は、芳香族基(ヘテロアリール基)であっても、非芳香族基であってもよい。かかるヘテロシクリル基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インドリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、及びキノキサリン等が挙げられる。R²がヘテロシクリル基である場合、ヘテロシクリル基は更に置換基を有していてもよい。

20

【0025】

R²がヘテロシクリルカルボニル基である場合、ヘテロシクリルカルボニル基に含まれるヘテロシクリル基は、R²がヘテロシクリル基である場合と同様である。

30

【0026】

R²が1又は2の有機基で置換されたアミノ基である場合、有機基の好適な例は、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～21の飽和脂肪族アシル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよい炭素原子数7～20のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよい炭素原子数11～20のナフチルアルキル基、及びヘテロシクリル基等が挙げられる。これらの好適な有機基の具体例は、R²と同様である。1、又は2の有機基で置換されたアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n - プロピルアミノ基、ジ - n - プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、n - ブチルアミノ基、ジ - n - ブチルアミノ基、n - ペンチルアミノ基、n - ヘキシルアミノ基、n - ヘプチルアミノ基、n - オクチルアミノ基、n - ノニルアミノ基、n - デシルアミノ基、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、n - ブタノイルアミノ基、n - ペンタノイルアミノ基、n - ヘキサノイルアミノ基、n - ヘプタノイルアミノ基、n - オクタノイルアミノ基、n - デカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、 - ナフトイルアミノ基、及び - ナフトイルアミノ基等が挙げられる。

40

【0027】

R²に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が更に置換基を有する場合の置換基としては、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～7の飽和脂肪族アシル基、炭素原子数2～7のアルコキシカルボニ

50

ル基、炭素原子数 2 ~ 7 の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン - 1 - イル基、ピペラジン - 1 - イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。R² に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が更に置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1 ~ 4 が好ましい。R² に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

【0028】

また、R² としてはシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェノキシアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基、も好ましい。フェノキシアルキル基、及びフェニルチオアルキル基が有していてもよい置換基は、R² に含まれるフェニル基が有していてもよい置換基と同様である。

10

【0029】

有機基の中でも、R² としては、アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、又はシクロアルキルアルキル基、芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基が好ましい。アルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。置換基を有していてもよいフェニル基の中では、メチルフェニル基が好ましく、2 - メチルフェニル基がより好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるシクロアルキル基の炭素原子数は、5 ~ 10 が好ましく、5 ~ 8 がより好ましく、5 又は 6 が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1 ~ 8 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、2 が特に好ましい。シクロアルキルアルキル基の中では、シクロペンチルエチル基が好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基に含まれるアルキレン基の炭素原子数は、1 ~ 8 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、2 が特に好ましい。芳香環上に置換基を有していてもよいフェニルチオアルキル基の中では、2 - (4 - クロロフェニルチオ)エチル基が好ましい。

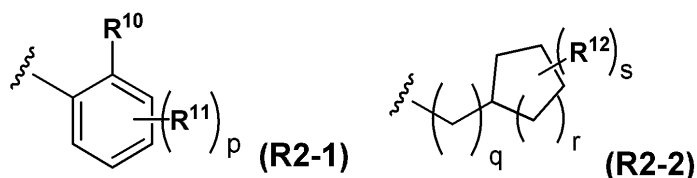
20

【0030】

以上、R² について説明したが、R² としては、下記式 (R2 - 1) 又は (R2 - 2) で表される基が好ましい。

30

【化5】



(式 (R2 - 1) 及び (R2 - 2) 中、R¹⁰ 及び R¹¹ はそれぞれ有機基であり、p は 0 ~ 4 の整数であり、R¹⁰ 及び R¹¹ がベンゼン環上の隣接する位置に存在する場合、R¹⁰ と R¹¹ とが互いに結合して環を形成してもよく、q は 1 ~ 8 の整数であり、r は 1 ~ 5 の整数であり、s は 0 ~ (r + 3) の整数であり、R¹² はアルキル基である。)

40

【0031】

式 (R2 - 1) 中の R¹⁰ 及び R¹¹ についての有機基の例は、R² と同様である。R¹⁰ としては、アルキル基又はフェニル基が好ましい。R¹⁰ がアルキル基である場合、その炭素原子数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましく、1 が最も好ましい。つまり、R¹⁰ はメチル基であるのが最も好ましい。R¹⁰ と R¹¹ とが結合して環を形成する場合、当該環は、芳香族環でもよく、脂肪族環でもよい。式 (R2 - 1) で表される基であって、R¹⁰ と R¹¹ とが環を形成している基の好適な例としては、ナフタレン - 1 - イル基や、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 5 -

50

イル基等が挙げられる。上記式 (R 2 - 1) 中、 p は 0 ~ 4 の整数であり、 0 又は 1 であるのが好ましく、 0 であるのがより好ましい。

【 0 0 3 2 】

上記式 (R 2 - 2) 中、 R ^{1 2} はアルキル基である。アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 10 が好ましく、 1 ~ 5 がより好ましく、 1 ~ 3 が特に好ましい。 R ^{1 2} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基であることがより好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記式 (R 2 - 2) 中、 r は 1 ~ 5 の整数であり、 1 ~ 3 の整数が好ましく、 1 又は 2 がより好ましい。上記式 (R 2 - 2) 中、 s は 0 ~ (r + 3) であり、 0 ~ 3 の整数が好ましく、 0 ~ 2 の整数がより好ましく、 0 が特に好ましい。上記式 (R 2 - 2) 中、 q は 1 ~ 8 の整数であり、 1 ~ 5 の整数が好ましく、 1 ~ 3 の整数がより好ましく、 1 又は 2 が特に好ましい。

10

【 0 0 3 4 】

式 (a - 1) 中、 R ³ は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数 1 ~ 11 のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。 R ³ がアルキル基である場合に有してもよい置換基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましく例示される。また、 R ³ がアリール基である場合に有してもよい置換基としては、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が好ましく例示される。

【 0 0 3 5 】

式 (a - 1) 中、 R ³ としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基、ナフチル基等が好ましく例示され、これらの中でも、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

20

【 0 0 3 6 】

式 (a - 2) 中、 R ⁴ は、水素原子、ニトロ基又は 1 価の有機基である。 R ⁴ は、式 (a - 2) 中のフルオレン環上で、式 (a - 1) 中の - (C O) _m - で表される基に結合する 6 員芳香環とは、異なる 6 員芳香環に結合する。この条件を満たす限り、式 (a - 2) 中、 R ⁴ のフルオレン環に対する結合位置は特に限定されない。 R ⁴ のフルオレン環に対する結合位置は、 R ¹ が式 (a - 2) で表される基である式 (a - 1) で表される化合物の合成が容易であること等から、フルオレン環中の 2 位であるのが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

R ⁴ が有機基である場合、 R ⁴ は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、種々の有機基から適宜選択される。 R ⁴ が有機基である場合の好適な例としては、 R ² と同様に、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、飽和脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基、飽和脂肪族アシルオキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトキシ基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよいナフトイルオキシ基、置換基を有してもよいナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基、 1、又は 2 の有機基で置換されたアミノ基、モルホリン - 1 - イル基、及びピペラジン - 1 - イル基等が挙げられる。これらの基の具体例は、 R ² について説明したものと同様である。

40

【 0 0 3 8 】

以上説明した基の中でも、 R ⁴ としては、ニトロ基、又は R ^{1 3} - C O - で表される基であると、感度が向上する傾向があり好ましい。 R ^{1 3} は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されず、種々の有機基から選択できる。 R ^{1 3} として好適な基の例としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリル基が挙げられる。 R ^{1 3} と

50

して、これらの基の中では、2 - メチルフェニル基、チオフェン - 2 - イル基、及び - ナフチル基が特に好ましい。

また、 R^4 が水素原子であると、透明性が良好となる傾向があり好ましい。なお、 R^4 が水素原子であり且つ R^2 が前述の ($R^2 - 2$) であると透明性はより良好となる傾向がある。

【0039】

式 (a - 1) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、鎖状アルキル基、環状炭化水素基、又はヘテロアリール基である。これらの基の中では、 R^5 及び R^6 として、鎖状アルキル基が好ましい。

【0040】

R^5 及び R^6 が鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基は直鎖アルキル基でも分岐鎖アルキル基でもよい。 R^5 及び R^6 が鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基の炭素原子数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましい。 R^5 及び R^6 が鎖状アルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、*n* - ペンチル基、イソペンチル基、*sec* - ペンチル基、*tert* - ペンチル基、*n* - ヘキシル基、*n* - ヘプチル基、*n* - オクチル基、イソオクチル基、*sec* - オクチル基、*tert* - オクチル基、*n* - ノニル基、イソノニル基、*n* - デシル基、及びイソデシル基等が挙げられる。また、 R^5 及び R^6 が鎖状アルキル基である場合、鎖状アルキル基は炭素鎖中にエーテル結合 (- O -) を含んでいてもよい。炭素鎖中にエーテル結合を有する鎖状アルキル基の例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピルオキシエトキシエチル基、及びメトキシプロピル基等が挙げられる。

【0041】

R^5 及び R^6 が環状炭化水素基である場合、環状炭化水素基は、脂肪族環状炭化水素基であっても、芳香族環状炭化水素基であってもよい。

【0042】

R^5 及び R^6 が芳香族環状炭化水素基である場合、芳香族環状炭化水素基は、フェニル基であるか、複数のベンゼン環が炭素 - 炭素結合を介して結合して形成される基であるか、複数のベンゼン環が縮合して形成される基であるのが好ましい。芳香族環状炭化水素基が、フェニル基であるか、複数のベンゼン環が結合又は縮合して形成される基である場合、芳香族環状炭化水素基に含まれるベンゼン環の環数は特に限定されず、3 以下が好ましく、2 以下がより好ましく、1 が特に好ましい。芳香族環状炭化水素基の好ましい具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、及びフェナントリル基等が挙げられる。

【0043】

R^5 及び R^6 が脂肪族環状炭化水素基である場合、脂肪族環状炭化水素基は、単環式であっても多環式であってもよい。脂肪族環状炭化水素基の炭素原子数は特に限定されないが、3 ~ 20 が好ましく、3 ~ 10 がより好ましい。単環式の環状炭化水素基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基、及びアダマンチル基等が挙げられる。

【0044】

R^5 及び R^6 がヘテロアリール基である場合、ヘテロアリール基は、1 以上の N、S、O を含む 5 員又は 6 員の単環であるか、かかる単環同士、又はかかる単環とベンゼン環とが縮合したヘテロアリール基である。ヘテロアリール基が縮合環である場合は、環数 3 までのものとする。かかるヘテロアリール基を構成する複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、インド

10

20

30

40

50

リジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、及びキノキサリン等が挙げられる。

【0045】

R^5 と R^6 とは相互に結合してスピロ環を形成してもよい。 R^5 と R^6 とが形成するスピロ環からなる基は、シクロアルキリデン基であるのが好ましい。 R^5 と R^6 とが結合してシクロアルキリデン基を形成する場合、シクロアルキリデン基を構成するスピロ環は、5員環～6員環であるのが好ましく、5員環であるのがより好ましい。

【0046】

R^5 と R^6 とが結合して形成する基がシクロアルキリデン基である場合、シクロアルキリデン基は、1以上の他の環と縮合していてもよい。シクロアルキリデン基と縮合していてもよい環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、及びピリミジン環等が挙げられる。

10

【0047】

R^7 が有機基である場合、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の有機基から選択できる。 R^7 が有機基である場合の好適な例としては、炭素数1～6のアルキル基；炭素数1～6のアルコキシ基；炭素数2～7の飽和脂肪族アシル基；炭素数2～7のアルコシカルボニル基；炭素数2～7の飽和脂肪族アシルオキシ基；フェニル基；ナフチル基；ベンゾイル基；ナフトイル基；炭素数1～6のアルキル基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、及びフェニル基からなる群より選択される基により置換されたベンゾイル基；炭素数1～6のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基；炭素数1～6のアルキル基を有するジアルキルアミノ基；モルホリン-1-イル基；ピペラジン-1-イル基；ハロゲン；ニトロ基；シアノ基が挙げられる。

20

【0048】

R^7 の中では、ベンゾイル基；ナフトイル基；炭素数1～6のアルキル基、モルホリン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、及びフェニル基からなる群より選択される基により置換されたベンゾイル基；ニトロ基が好ましく、ベンゾイル基；ナフトイル基；2-メチルフェニルカルボニル基；4-(ピペラジン-1-イル)フェニルカルボニル基；4-(フェニル)フェニルカルボニル基がより好ましい。

30

【0049】

また、 n は、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0又は1であるのが特に好ましい。 n が1である場合、 R^7 の結合する位置は、 R^7 が結合するフェニル基が原子Aと結合する結合手に対して、パラ位であるのが好ましい。

AはSであることが好ましい。

【0050】

R^8 は、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の有機基から選択できる。 R^8 の好適な例としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数2～20の飽和脂肪族アシル基、炭素数2～20のアルコシカルボニル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいベンゾイル基、置換基を有してもよいフェノキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素数7～20のフェニルアルキル基、置換基を有してもよいナフチル基、置換基を有してもよいナフトイル基、置換基を有してもよいナフトキシカルボニル基、置換基を有してもよい炭素数11～20のナフチルアルキル基、置換基を有してもよいヘテロシクリル基、及び置換基を有してもよいヘテロシクリルカルボニル基等が挙げられる。

40

【0051】

R^8 の中では、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、エチル基が特に好ましい。

【0052】

R^7 又は R^8 に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が更に置換

50

基を有する場合の置換基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 の飽和脂肪族アシル基、炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 7 の飽和脂肪族アシルオキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するモノアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、モルホリン - 1 - イル基、ピペラジン - 1 - イル基、ハロゲン、ニトロ基、及びシアノ基等が挙げられる。R⁷ 又は R⁸ に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が更に置換基を有する場合、その置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で限定されないが、1 ~ 4 が好ましい。R⁷ 又は R⁸ に含まれる、フェニル基、ナフチル基、及びヘテロシクリル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

10

【0053】

R⁹ は、R⁴ と同様である。

【0054】

式 (a - 1) で表される化合物は、m が 0 である場合、例えば、下記スキーム 1 に従って合成することができる。スキーム 1 では、下記式 (1 - 1) で表される化合物を原料として用いる。例えば、R¹ が式 (a - 2) で表される基である場合、スキーム 1 では、下記式 (1 - 1 - 1) で表されるフルオレン誘導体を原料として用いる。R⁴ がニトロ基又は 1 価の有機基である場合、式 (1 - 1 - 1) で表されるフルオレン誘導体は、9 位を R⁵ 及び R⁶ で置換されたフルオレン誘導体に、周知の方法によって、置換基 R⁴ を導入して得ることができる。9 位を R⁴ 及び R⁵ で置換されたフルオレン誘導体は、例えば、R⁴ 及び R⁵ がアルキル基である場合、特開平 06 - 234668 号公報に記載されるように、アルカリ金属水酸化物の存在下に、非プロトン性極性有機溶媒中で、フルオレンとアルキル化剤とを反応させて得ることができる。また、フルオレンの有機溶媒溶液中に、ハロゲン化アルキルのようなアルキル化剤と、アルカリ金属水酸化物の水溶液と、ヨウ化テトラブチルアンモニウムやカリウム tert - ブトキシドのような相間移動触媒とを添加してアルキル化反応を行うことで、9, 9 - アルキル置換フルオレンを得ることができる。

20

【0055】

式 (1 - 1) で表される化合物を、式 (1 - 2) で表されるハロカルボニル化合物を用いて、フリーデルクラフツ反応によりアシル化して、式 (1 - 3) で表されるケトン化合物が得られる。式 (1 - 2) 中、Hal はハロゲン原子である。R¹ 中に含まれる芳香環上の式 (1 - 2) で表される化合物によりアシル化される位置は、フリーデルクラフツ反応の条件を適宜変更したり、当該芳香環上の式 (1 - 2) で表される化合物によりアシル化される位置の他の位置に保護及び脱保護を施したりする方法で、選択することができる。

30

【0056】

次いで、得られる式 (1 - 3) で表されるケトン化合物を、ヒドロキシルアミンによりオキシム化して下記式 (1 - 4) で表されるオキシム化合物を得る。式 (1 - 4) のオキシム化合物と、下記式 (1 - 5) で表される酸無水物 ((R³CO)₂O)、又は下記式 (1 - 6) で表される酸ハライド (R³COHal、Hal はハロゲン原子。) とを反応させて、下記式 (1 - 7) で表される化合物を得ることができる。

40

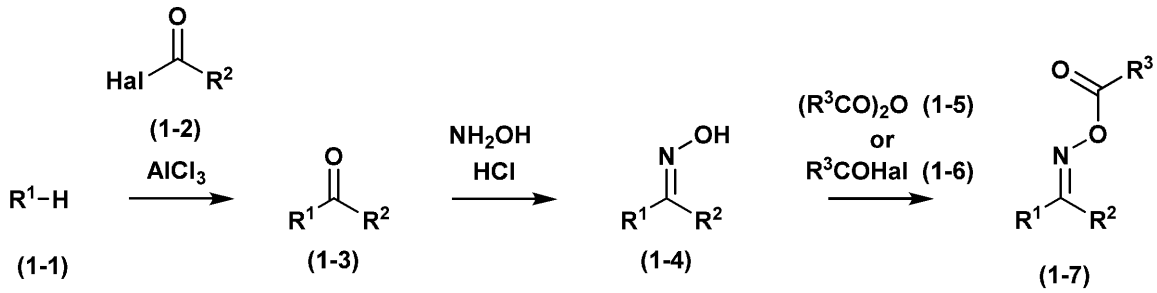
【0057】

なお、式 (1 - 1)、(1 - 2)、(1 - 3)、(1 - 4)、(1 - 5)、(1 - 6)、(1 - 7)、及び (1 - 1 - 1) において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及び R⁶ は、式 (a - 1) と同様である。

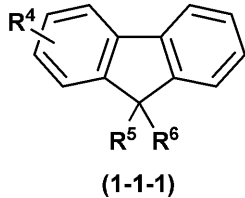
【0058】

<スキーム 1 >

【化6】



10



【0059】

式(a-1)で表される化合物は、mが1である場合、例えば、下記スキーム2に従って合成することができる。スキーム2では、下記式(2-1)で表される化合物を原料として用いる。式(2-1)で表される化合物は、スキーム1と同様の方法によって、式(1-1)で表される化合物をフリーデルクラフツ反応によってアシル化して得られる。式(2-1)で表される化合物に、塩酸の存在下に下記式(2-2)で表される亜硝酸エステル(RONO、Rは炭素数1~6のアルキル基。)を反応させて、下記式(2-3)で表されるケトオキシム化合物を得る。次いで、下記式(2-3)で表されるケトオキシム化合物と、下記式(2-4)で表される酸無水物((R³CO)₂O)、又は下記式(2-5)で表される酸ハライド(R³COHal、Halはハロゲン原子。)とを反応させて、下記式(2-6)で表される化合物を得ることができる。なお、下記式(2-1)、(2-3)、(2-4)、(2-5)、及び(2-6)において、R¹、R²、及びR³は、式(a-1)と同様である。

20

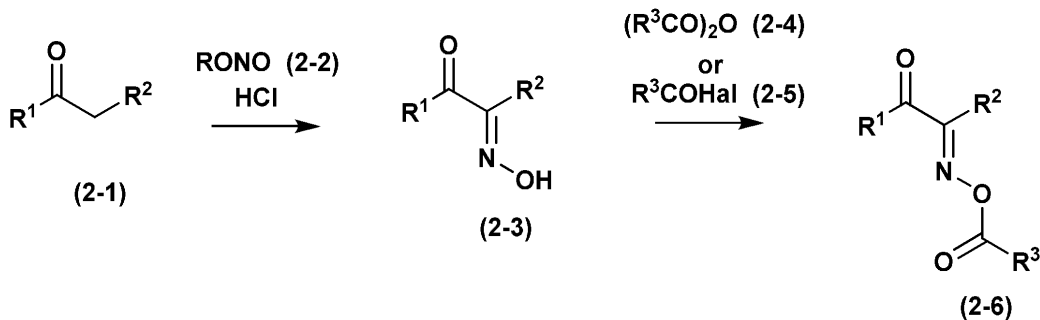
30

mが1である場合、式(a-1)で表される化合物を含有する硬化性組成物を用いて形成される硬化物中での異物の発生をより低減できる傾向がある。

【0060】

<スキーム2>

【化7】

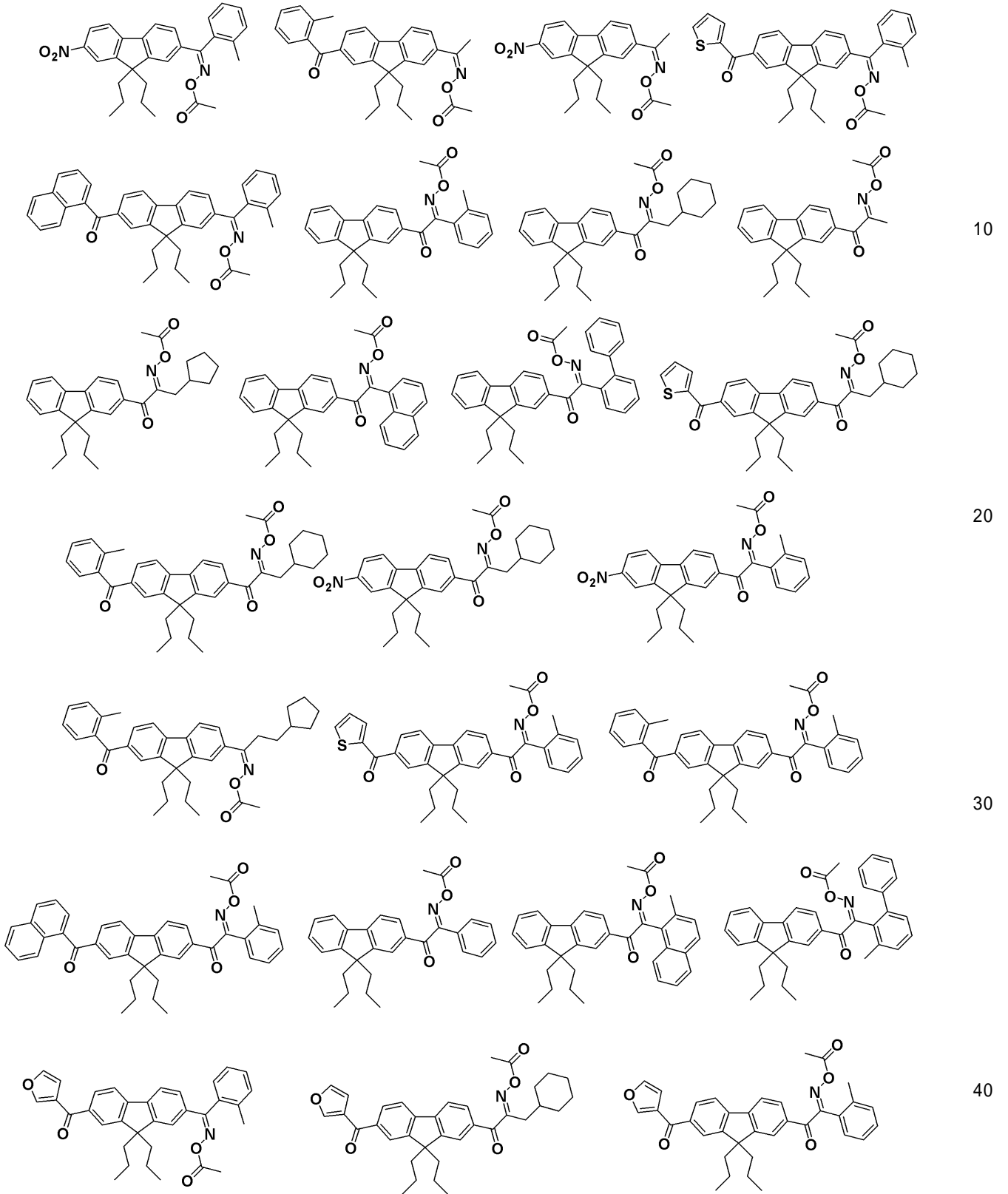


40

【0061】

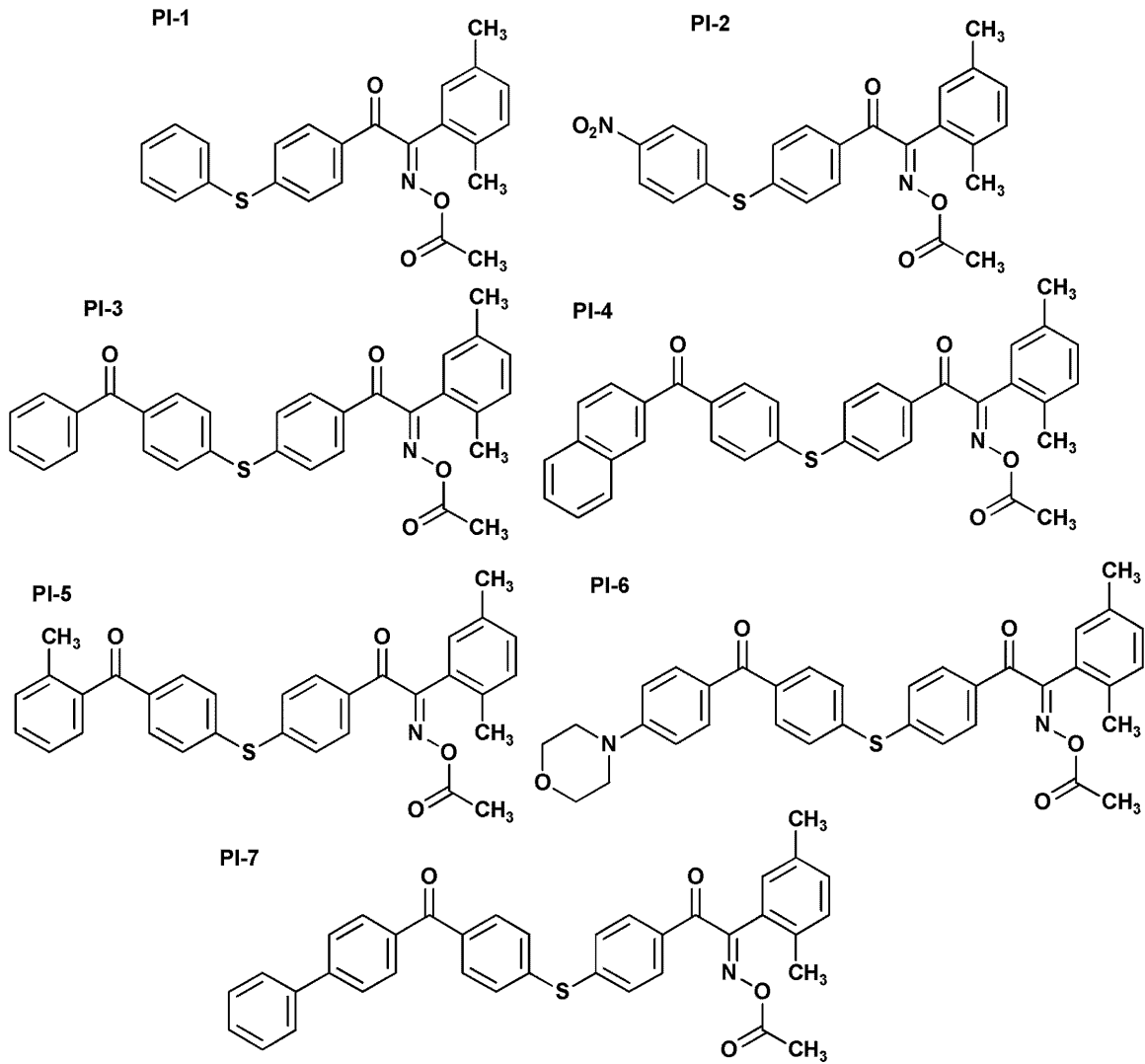
式(a-1)で表される化合物の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

【化 8】



【 0 0 6 2 】

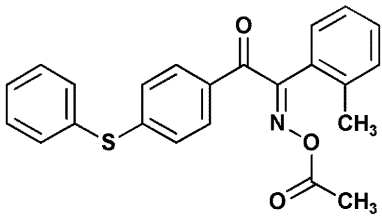
【化 9】



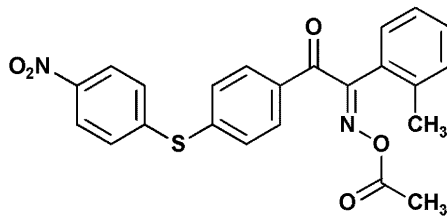
【 0 0 6 3 】

【化 1 0】

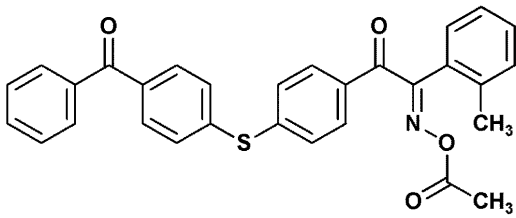
PI-8



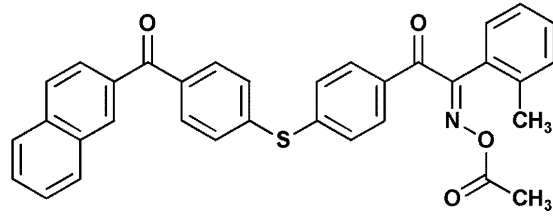
PI-9



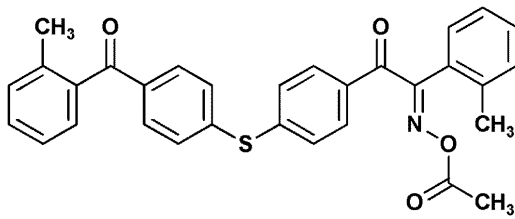
PI-10



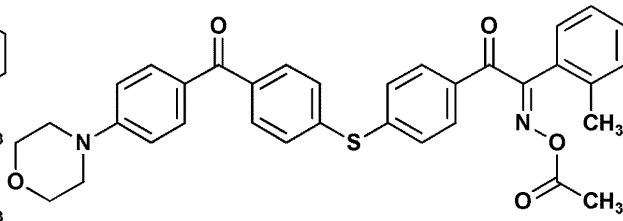
PI-11



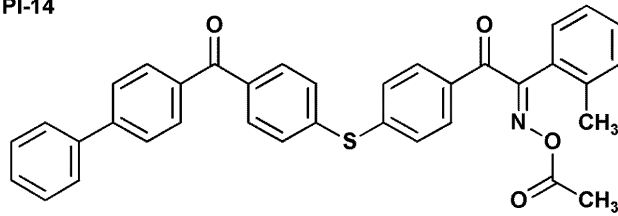
PI-12



PI-13



PI-14



10

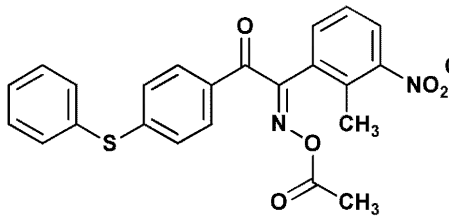
20

30

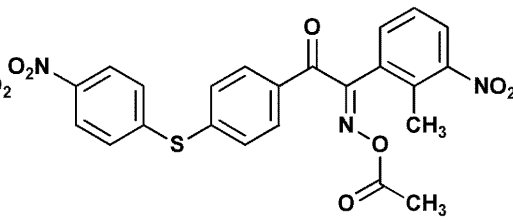
【 0 0 6 4】

【化 1 1】

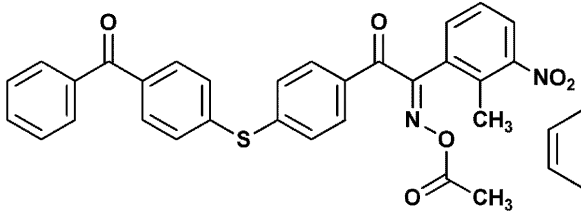
PI-15



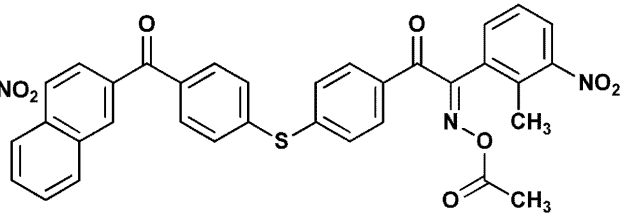
PI-16



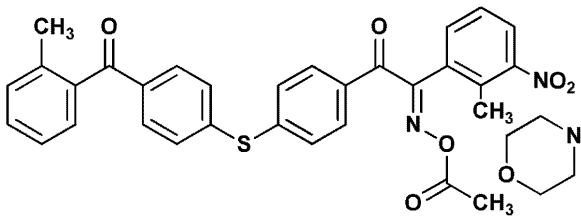
PI-17



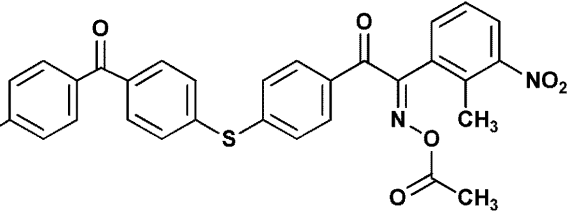
PI-18



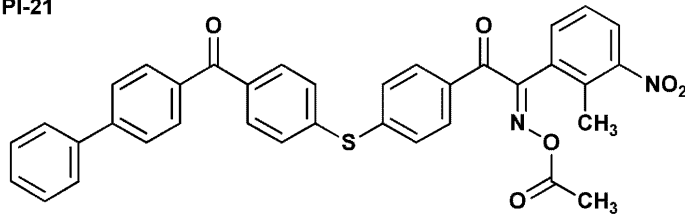
PI-19



PI-20



PI-21



10

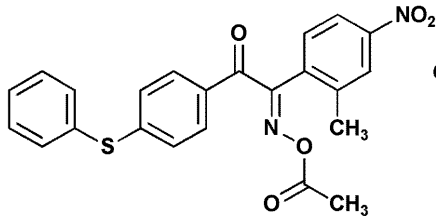
20

30

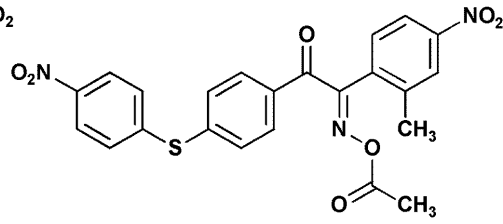
【 0 0 6 5 】

【化 1 2】

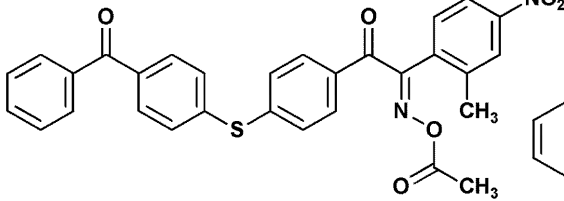
PI-22



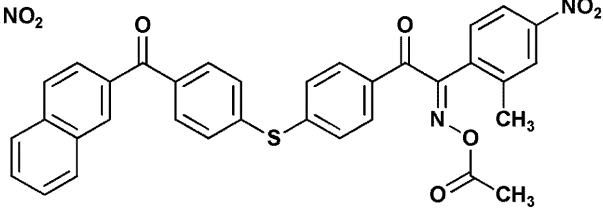
PI-23



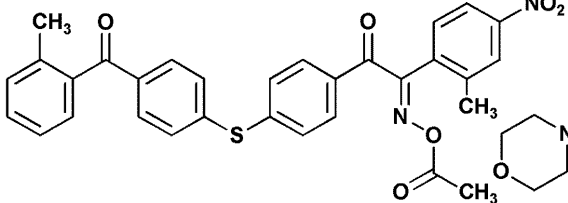
PI-24



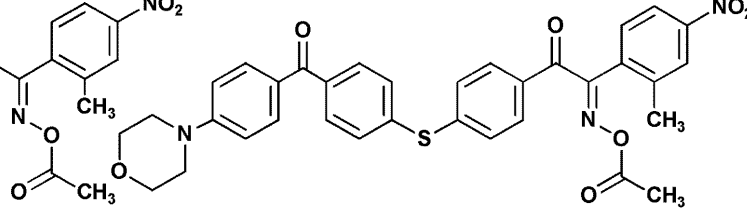
PI-25



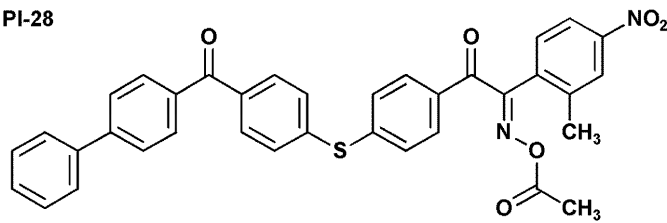
PI-26



PI-27



PI-28



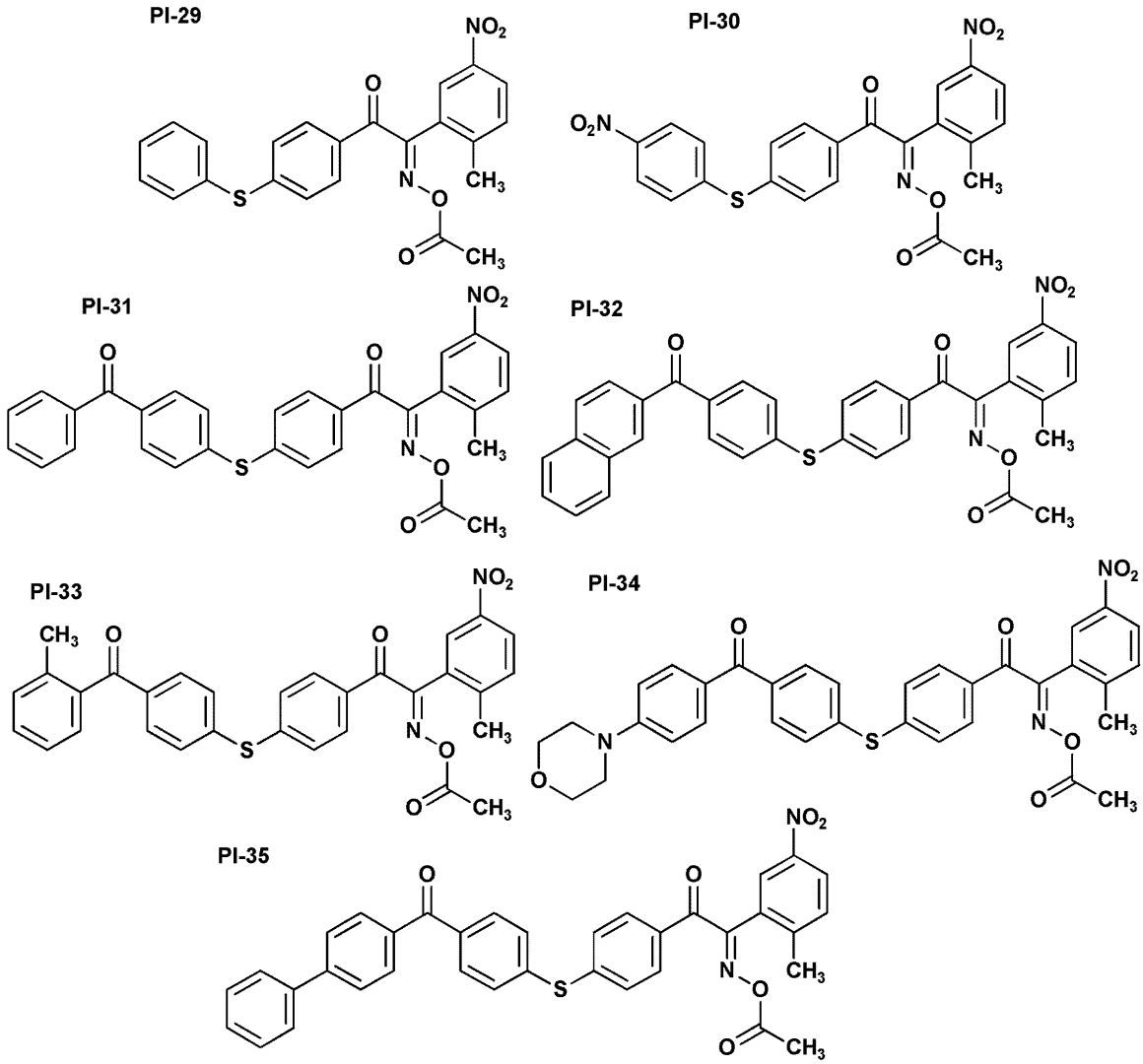
10

20

30

【 0 0 6 6 】

【化 1 3】



10

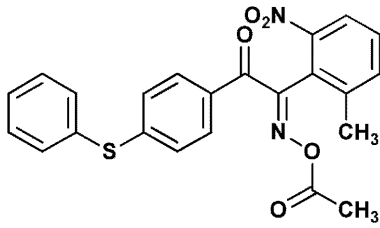
20

30

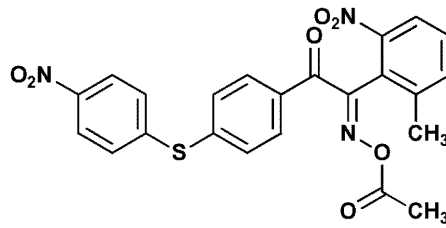
【 0 0 6 7 】

【化 1 4】

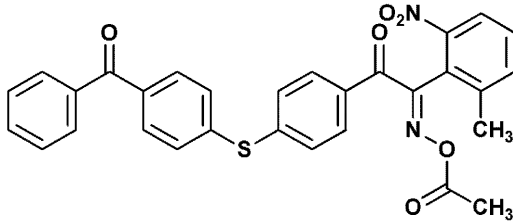
PI-36



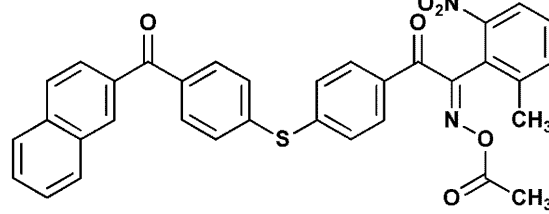
PI-37



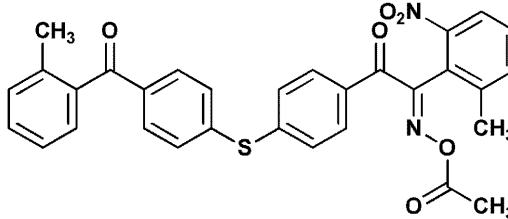
PI-38



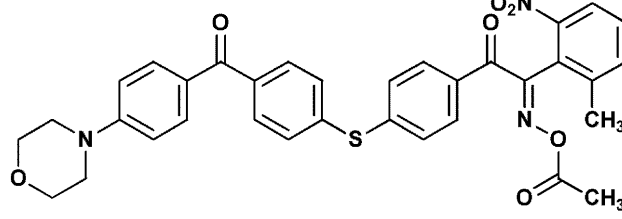
PI-39



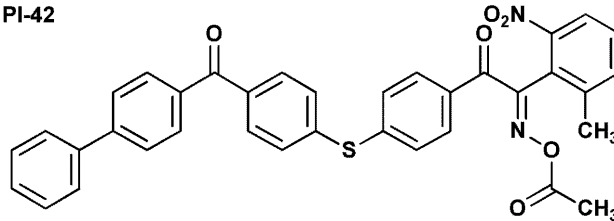
PI-40



PI-41



PI-42



10

20

30

【0068】

(A) 光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～90質量部であり、より好ましくは1～80質量部である。(A) 光重合開始剤の含有量が上記範囲であると、本発明に係る硬化性組成物は、より感度に優れたものとなりやすい。

【0069】

<(B) 多官能アクリレート化合物>

(B) 多官能アクリレート化合物としては、シロキサン結合、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む限り、特に限定されない。(B) 多官能アクリレート化合物は、本発明に係る硬化性組成物から得られるハードコート層の屈曲性、韌性、及び表面硬度の向上に寄与する。(B) 多官能アクリレート化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。(B) 多官能アクリレート化合物は、低分子化合物でも、特定の繰り返し単位を有するオリゴマー及び/又はポリマーでも、これらの組み合わせでもよい。

40

【0070】

(B) 多官能アクリレート化合物としては、例えば、シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物を含むもの；芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化合物を含むものが挙げられ、得られるハードコート層の特性が向上しやすいことから、シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物と、芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化

50

合物とを含むものが好ましい。

【0071】

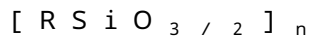
[シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物]

シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物は、得られるハードコート層の屈曲性向上や硬化収縮抑制（カール性低減）の効果に対する寄与は大きくないものの、当該ハードコート層の表面硬度上昇には大きく寄与する。シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物としては、例えば、2個以上の（メタ）アクリロイル基を含むポリシルセスキオキサン化合物が挙げられる。特に、得られるハードコート層の表面硬度がより向上しやすいことから、上記ポリシルセスキオキサン化合物としては、2個以上の（メタ）アクリロイル基を含むかご型のポリシルセスキオキサン化合物が好ましい。

10

【0072】

上記ポリシルセスキオキサン化合物としては、例えば、下記式：



（式中、Rは独立に（メタ）アクリロイル基又はカルボキシル基含有基であり、nは8、10、12、又は14であり、但し、2個以上のRが（メタ）アクリロイル基である。）で表されるかご型ポリシルセスキオキサンが挙げられる。

【0073】

上記カルボキシル基含有基としては、例えば、-X-B-Y-COOHで表される1価基が挙げられる。

上記Xは、単結合、炭素数1～6のアルキレン基、アリーレン基又は-R5-NH-R6-（式中、R5及びR6は炭素数1～3のアルキレン基を表す。R5とR6は同一でもよく、異なってもよい。）を表し、Yは、芳香族環基又は脂環基から2個の環炭素原子のそれぞれ1個の水素原子を除去することにより生成する2価の基又は分岐鎖及び/若しくは二重結合を有していても良い炭素数1～4の2価のアルキレン基を表し、Bは-NHCO-又は-CONH-を表す。ただし、X及び/又はYは、（メタ）アクリル基、ビニル基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有していてもよい。

20

【0074】

上記Xにおける炭素数1～6のアルキレン基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を挙げることができる。上記Xにおけるアリーレン基としては、炭素数6～10のものが好ましい。このようなものとしては、例えば、フェニレン基（オルト、メタ又はパラ等）、ナフチレン基（1,4-、1,5-、2,6-等）等を挙げることができる。上記Xにおける-R5-NH-R6-としては、具体的には、例えば、-CH₂-NH-CH₂-、-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-、-CH₂-NH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-NH-CH₂-、-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-、-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-、-CH₂-NH-(CH₂)₃-、-(CH₂)₃-NH-CH₂-等を挙げることができる。

30

【0075】

上記Yにおける芳香族環としては、炭素数1～2の置換基を有していてもよい炭素数6～10の芳香環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、トリル基、キシリル基等）を挙げることができる。上記Yにおける脂環としては、炭素数5～10の脂環（例えば、単環シクロアルキル基、単環シクロアルケニル基、2環式アルキル基、籠型アルキル基等）が挙げられ、具体的には、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、ジシクロペンタジエン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、キュバン環、バスケタン環等）を挙げることができる。上記Yにおける分岐鎖及び/若しくは二重結合を有していても良い炭素数1～4のアルキレン基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ビニレン基、（2-オクテニル）エチレン基、（2,4,6-トリメチル-2-ノネニル）エチレン基等のアルキレン基、二重結合を有するアルキレン基又は炭素数1～9の分岐鎖を有する

40

50

アルキレン基を挙げることができる。

【0076】

[芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化合物]

芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化合物は、得られるハードコート層の表面硬度上昇の効果に対する寄与は中程度であるものの、芳香環及び/又は架橋飽和環という剛直な部分骨格とアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基等)、エーテル結合、及び/又はウレタン結合等の柔軟な部分骨格との相乗的な作用により、当該ハードコート層の屈曲性向上や硬化収縮抑制(カール性低減)に大きく寄与する。

10

【0077】

芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、チオフェン環、ホスホール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾホスホール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、インダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、イソシアヌレート環等が挙げられ、得られるハードコート層の屈曲性、耐カール性等の観点から、イソシアヌレート環、フルオレン環、及びトリアジン環が好ましい。

20

【0078】

架橋飽和環としては、例えば、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環、トリシクロデカン環、テトラシクロドデカン環等が挙げられ、得られるハードコート層の屈曲性、耐カール性等の観点から、トリシクロデカン環が好ましい。

【0079】

(B)多官能アクリレート化合物の含有量は、硬化性組成物の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは10~99.9質量部であり、より好ましくは20~99質量部である。(B)多官能アクリレート化合物の含有量が上記範囲であると、本発明に係る硬化性組成物から得られるハードコート層は、更に優れた屈曲性、韌性、及び表面硬度を有するものとなりやすい。

30

【0080】

<その他の成分>

本発明に係る硬化性組成物は、必要に応じて、各種の添加剤を含んでもよい。具体的には、溶剤、増感剤、硬化促進剤、光架橋剤、光増感剤、分散助剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等が例示される。

【0081】

本発明に係る硬化性組成物に使用される溶剤としては、例えば、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エチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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-n-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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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等の(ポリ)アルキレングリコールモノア

40

50

ルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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メ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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等のケトン類；2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル部炭酸メチル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、蟻酸 n - ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸 n - ブチル、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸 n - ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n - プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N - メチルピロリドン、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等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0082】

上記溶剤の中でも、プロピ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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、3 - メトキシブチルアセテートは、上述の（A）成分及び（B）成分に対して優れた溶解性を示すため好ましく、プロピレングリコールモノ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を用いることが特に好ましい。溶剤の使用量は、硬化性組成物の用途に応じて適宜決定すればよいが、一例として、硬化性組成物の固形分の合計 100 質量部に対して、50 ~ 900 質量部程度が挙げられる。本発明において、溶剤を使用すると、膜厚のコントロールが容易となる傾向がある。この傾向は、特に薄膜化が必要な場合に顕著である。また、（B）成分が室温において固体の場合には、本発明において溶剤を用いることが好ましい。

【0083】

本発明に係る硬化性組成物に使用される熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル等を挙げることができる。また、消泡剤としては、シリコーン系、フッ素系等の化合物を、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン等の化合物を、それぞれ例示できる。

【0084】

[硬化性組成物の調製方法]

本発明に係る硬化性組成物は、上記の各成分を全て攪拌機で混合することにより調製される。なお、調製された硬化性組成物が充填剤等の不溶性の成分を含まない場合、硬化性組成物が均一なものとなるようフィルタを用いて濾過してもよい。

【0085】

硬化物の製造方法

本発明に係る硬化物の製造方法は、本発明に係る硬化性組成物を用いて硬化性組成物膜を形成する工程と、

上記硬化性組成物膜を露光する工程と、を含む。この製造方法に製造される硬化物は、必要に応じてパターン化されていてもよい。

【0086】

本発明に係る硬化性組成物を用いて硬化性組成物膜を形成する方法としては、例えば、ロールコータ、リバースコータ、パーコータ等の接触転写型塗布装置やスピナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置を用いて、基板上に硬化性組成物を塗布する方法が挙げられる。基板としては、特に限定されないが、例えば、後述のものが挙げられる。

【0087】

必要に応じて、形成された上記硬化性組成物膜を乾燥させてもよい。乾燥方法は、特に限定されず、例えば、（１）ホットプレートにて、例えば、80～120、好ましくは90～100の温度にて60～120秒間乾燥させる方法、（２）室温にて数時間～数日間放置する方法、（３）温風ヒータや赤外線ヒータ中に数十分間～数時間入れて乾燥させる方法等が挙げられる。

10

【0088】

次いで、上記硬化性組成物膜に、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して露光する。露光は、例えば、ネガ型のマスクを介して露光を行う方法等により、位置選択的に行ってもよいし、全面露光によって行ってもよい。全面露光を行う場合には、例えば、硬化性組成物膜が形成されたフィルム基材をラインで巻き取りながら、ライン工程の中で、上記硬化性組成物膜に対し、連続的に活性エネルギー線の照射を行ってもよい。照射するエネルギー線量は、硬化性組成物の組成によっても異なるが、例えば40～200mJ/cm²程度が好ましい。光源は特に限定されず、例えば、高圧水銀灯、LED等が挙げられ、省エネルギーや環境負荷低減の観点から、LEDが好ましい。LEDによる露光において、用いられる波長としては、例えば、365～405nm、より具体的には385nm、395nm、405nm等のUV領域のものが挙げられる。一般に、LEDにより照射されるエネルギー線量は、少なくなりやすい。しかし、本発明に係る硬化性組成物は、（A）光重合開始剤を含有し、感度に優れるため、LEDを光源として用いて露光を行っても、十分に硬化し、良好な特性を有する硬化物を効果的に得ることができる。既に説明したように、本発明に係る硬化性組成物は感度に優れるため、本発明の硬化性組成物を用いることで、ハードコート材を効率よく製造することができ、結果として、液晶表示ディスプレイパネルのような表示装置の生産性を向上させることができる。

20

【0089】

硬化性組成物膜が位置選択的に露光された場合、露光後の膜を、現像液により現像することによって所望の形状にパターンニングする。現像方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液は、硬化性組成物の組成に応じて適宜選択される。硬化性組成物が、アルカリ可溶性樹脂のようなアルカリ可溶性の成分を含む部場合、現像液としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系のものや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の水溶液を用いることができる。

30

次いで、現像後のパターンに対して200～250程度でポストバークを行うことが好ましい。

【0090】

本発明に係る硬化物の製造方法で製造された硬化物は、例えば、ハードコート材におけるハードコート層として好適に用いることができる。

40

【0091】

ハードコート材

本発明に係るハードコート材は、基材と、本発明に係る硬化性組成物を用いて上記基材上に形成されたハードコート層とを備える。

【0092】

基材としては、特に限定されず、ハードコート材の基材として公知のものを用いることができる。具体的には、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアミド（PA）、ポリメタク

50

リル酸メチル（PMMA）、ナイロン（Ny）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート（PC）等のフィルム基材；ガラス基材等が挙げられる。この中でもフィルム基材が好ましく、TACフィルム、PCフィルム、PETフィルムがより好ましい。

【0093】

本発明に係るハードコート材は、まず、本発明に係る硬化性組成物を用いて硬化性組成物膜を形成し、この硬化性組成物膜を露光することにより製造することができる。硬化性組成物膜の形成及び露光は、本発明に係る硬化物の製造方法の場合と同様である。ハードコート層の膜厚は1～10μmが好ましい。

【0094】

画像表示装置

本発明に係る画像表示装置は、本発明に係るハードコート材を備えるものである。画像表示装置としては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRTディスプレイ、ELディスプレイ、有機ELディスプレイ、電界放出ディスプレイ等が挙げられ、そのディスプレイ表面若しくはその配線保護層に本発明に係るハードコート材が貼合される。

【実施例】

【0095】

以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0096】

[実施例1～12及び比較例1～8]

表1に示す通り、(A)光重合開始剤、(B1)シロキサン結合含有多官能アクリレート化合物、(B2)芳香環、及び架橋飽和環からなる群より選択される少なくとも1種を含む多官能アクリレート化合物、並びに(B3)その他のアクリレート化合物を均一に混合して、無溶剤系の硬化性組成物を得た。表1中の括弧内の数値は各成分の配合量(単位：質量部)を表す。

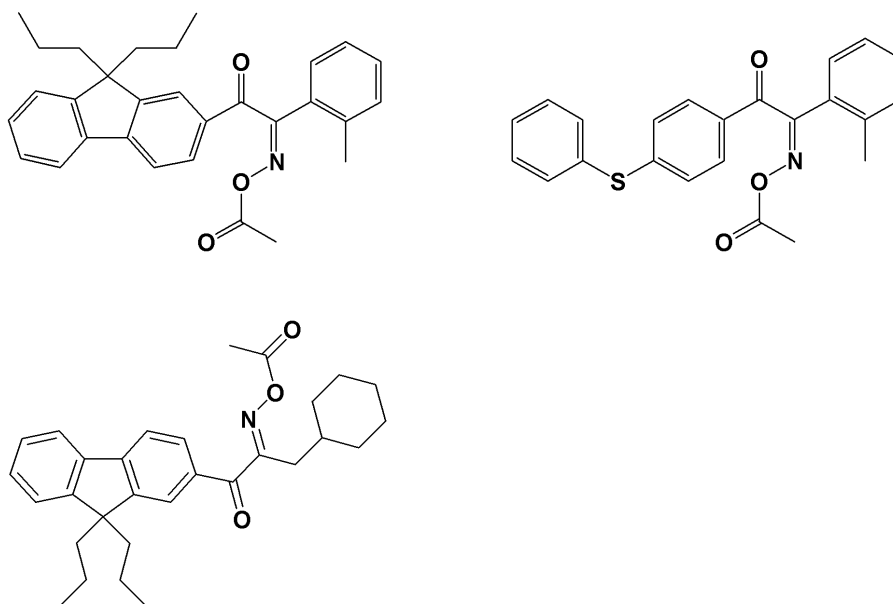
【0097】

化合物1：下記一段目左側の式で表される光重合開始剤

化合物2：下記一段目右側の式で表される光重合開始剤

化合物3：下記二段目の式で表される光重合開始剤

【化15】



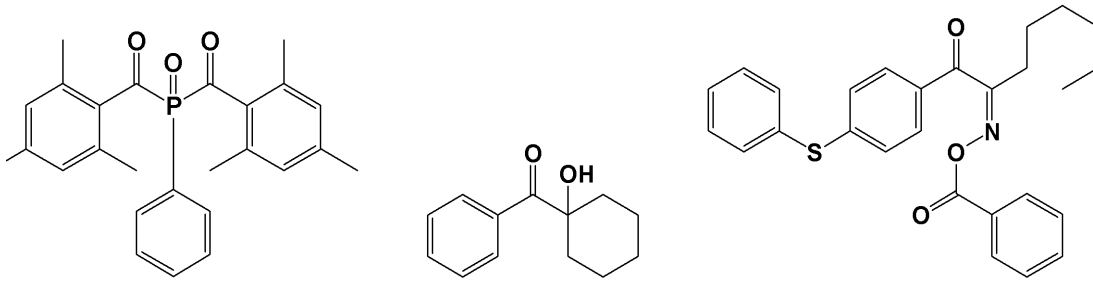
【0098】

Irg 819：下記左側の式で表される光重合開始剤

I r g 1 8 4 : 下記真ん中の式で表される光重合開始剤

O X E 0 1 : 下記右側の式で表される光重合開始剤

【化 1 6】



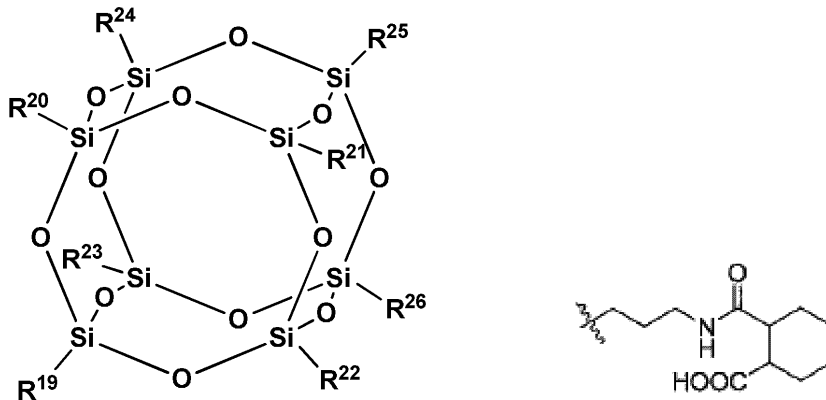
10

【 0 0 9 9】

シルセスキオキサン 1 : 下記左側の式で表され、 $R^{19} \sim R^{26}$ の全てがアクリロイルオキシ基であるシルセスキオキサン

シルセスキオキサン 2 : 下記左側の式で表され、 $R^{19} \sim R^{26}$ の 30 モル % が下記右側の式で表される基であり、 $R^{19} \sim R^{26}$ の 70 モル % がアクリロイルオキシ基であるシルセスキオキサン

【化 1 7】



20

30

【 0 1 0 0】

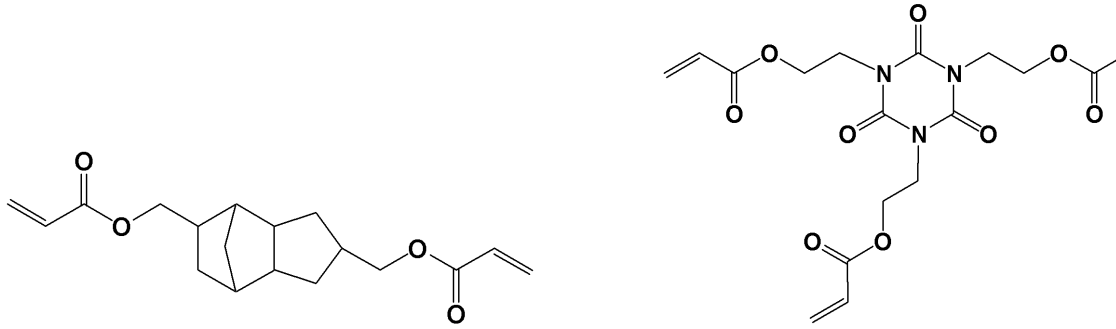
トリシクロデカン系 : 下記一段目左側の式で表される化合物

イソシアヌル酸系 1 : 下記一段目右側の式で表される化合物

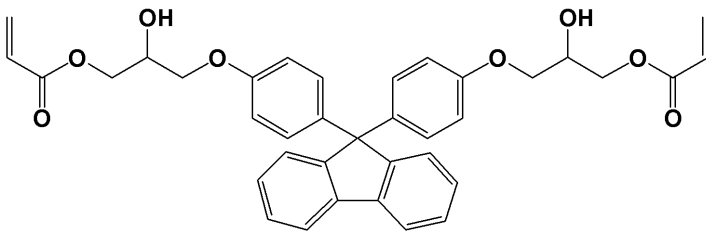
フルオレン系 : 下記二段目の式で表される化合物

イソシアヌル酸系 2 : 下記三段目の式で表され、X がアクリロイルオキシ基を示す化合物

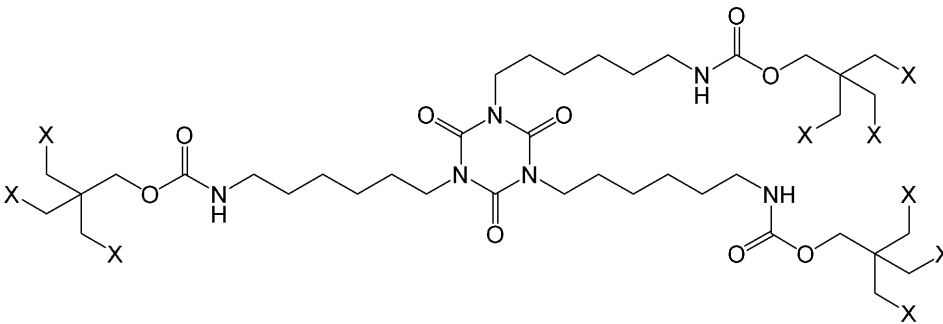
【化 1 8】



10



20



30

【 0 1 0 1】

〔製膜方法〕

得られた硬化性組成物を厚み 100 μm の PET フィルム上に滴下し、アプリケーションで塗布して、硬化性組成物膜を得た。その後、この硬化性組成物膜に対し、高圧水銀灯露光機（ORC 社）又は LED ライト（波長 395 nm）で露光を行い、厚み 50 μm の硬化膜を得た。この硬化膜を上記 PET フィルムから剥離し、以下の評価を行った。これらの評価結果を表 1 に記す。

【 0 1 0 2】

〔表面硬度〕

JIS K 5600-5-4 に従って、上記硬化膜の鉛筆硬度を測定した。以下の基準に従って表面硬度を評価した。

40

（極めて良好）：上記鉛筆硬度が 7H 以上であった。

（良好）：上記鉛筆硬度が 4H ~ 6H であった。

×（不良）：上記鉛筆硬度が 3H 以下であった。

【 0 1 0 3】

〔透明性〕

透過率計 MCPD（大塚電子製）を用いて、上記硬化膜の 400 nm における透過率を測定した。以下の基準に従って透明性を評価した。

（極めて良好）：上記透過率が 95% 以上であった。

（良好）：上記透過率が 90% 以上 95% 未満であった。

50

× (不良) : 上記透過率が 90 % 未満であった。

【 0 1 0 4 】

〔 屈曲性及び靱性 〕

半径 n (単位 mm、 n は 1 以上の整数) のステンレス棒を用意した。用意した各ステンレス棒に上記硬化膜を巻き付けた。当該硬化膜を割ることなく巻きつけることができたステンレス棒のうち、最小半径を有するものを特定した。以下の基準に従って屈曲性及び靱性を評価した。

(極めて良好) : 上記最小半径が 2 mm 以下であった。

(良好) : 上記最小半径が 3 mm ~ 5 mm であった。

× (不良) : 上記最小半径が 6 mm 以上であった。

【 0 1 0 5 】

【表 1】

	(A)	(B 1)	(B 2)	(B 3)	露光方法	表面硬度	透明性	屈曲性・靱性
実施例 1	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	トリシクロテ ⁺ カン系 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 2	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 3	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	フルオレン系 (49)	—	LED	○	◎	◎
実施例 4	化合物 2 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	トリシクロテ ⁺ カン系 (49)	—	LED	○	◎	◎
実施例 5	化合物 2 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 6	化合物 2 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	フルオレン系 (49)	—	LED	○	◎	◎
実施例 7	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	高圧水銀灯	◎	◎	◎
実施例 8	化合物 2 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	高圧水銀灯	◎	◎	◎
比較例 1	化合物 1 (2)	—	イソシアヌ酸系 1 (49)	DPHA (49)	LED	○	◎	×
比較例 2	化合物 2 (2)	—	イソシアヌ酸系 1 (49)	DPHA (49)	LED	○	◎	×
比較例 3	Irg819 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	LED	×	×	○
比較例 4	Irg184 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	高圧水銀灯	×	◎	×
比較例 5	OXE01 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	高圧水銀灯	×	○	×
比較例 6	Irg819 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	LED	○	×	○
比較例 7	Irg184 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	高圧水銀灯	○	◎	○
比較例 8	OXE01 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	高圧水銀灯	○	○	○
実施例 9	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 2 (49)	トリシクロテ ⁺ カン系 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 10	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 2 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 11	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (69)	イソシアヌ酸系 1 (29)	—	LED	◎	◎	○
実施例 12	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (29)	イソシアヌ酸系 1 (69)	—	LED	○	◎	◎
実施例 13	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 2 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 14	化合物 1 (2)	シルセスキオキサン 2 (49)	イソシアヌ酸系 2 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 15	化合物 3 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	トリシクロテ ⁺ カン系 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 16	化合物 3 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	イソシアヌ酸系 1 (49)	—	LED	◎	◎	◎
実施例 17	化合物 3 (2)	シルセスキオキサン 1 (49)	フルオレン系 (49)	—	LED	○	◎	◎

10

20

30

40

表 1 から分かる通り、本発明に係る硬化性組成物から得られるハードコート層は、屈曲性、韌性、表面硬度、及び透明性に優れ、ハードコート材に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 8 F	20/36	(2006.01)	C 0 8 F	20/30
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 8 F	20/36
C 0 9 D	4/02	(2006.01)	C 0 9 D	7/12
C 0 9 D	133/04	(2006.01)	C 0 9 D	4/02
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	C 0 9 D	133/04
			B 3 2 B	27/30
				A

(72)発明者 塩田 大

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB24 BA02 CA01 CA05 EA03
 4F100 AK25A AK42 AT00B BA02 EH46A EJ08A EJ52A GB41 JK12
 4J011 AA05 QA12 QA18 QA21 QA43 QA46 SA78 UA01 VA01 WA02
 4J038 CG001 CG011 CG121 JB27 JB36 JC21 JC22 KA04 KA06 LA06
 MA07 NA01 NA11 PA17 PA19 PB09 PC03 PC08
 4J100 AL66P AL67P BA02P BA03P BA81P BC28P BC43P CA01 CA03 CA23
 DA48 DA50 DA62 JA32