

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月11日(11.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/133403 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
B29C 41/24 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
B32B 23/20 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055896
- (22) 国際出願日: 2015年2月27日(27.02.2015)
- (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 2014-043334 2014年3月5日(05.03.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩橋 伸卓(IWAHASHI Nobutaka); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 実藤 竜二(SANETO Ryuji); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 福重 裕一(FUKUSHIGE Yuuichi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地

富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡辺 健太(WATANABE Kenta); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

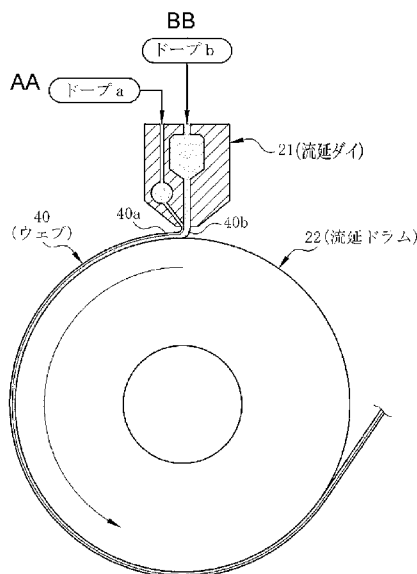
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: HARD COAT FILM, POLARIZING PLATE COMPRISING SAME, IMAGE DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING HARD COAT FILM

(54) 発明の名称: ハードコートフィルム、これを含む偏光板および画像表示装置、ならびにハードコートフィルムの製造方法

[図3]



- 21 Casting die
22 Casting drum
40 Web
AA Dope a
BB Dope b

(57) Abstract: One embodiment of the present invention relates to a hard coat film which comprises: a first layer from which a polymer of a polymerizable composition containing at least one polyfunctional polymerizable compound having two or more polymerizable groups in each molecule is detected as a main component but an organic solvent-soluble resin is not detected in a composition analysis thereof by Raman spectroscopy; and a second layer which is adjacent to the first layer and has a thickness of more than 15 μm , and from which an organic solvent-soluble resin and a polymer of a polymerizable composition containing at least one polyfunctional polymerizable compound having two or more polymerizable groups in each molecule are detected in the above-mentioned composition analysis. The present invention also relates to a polarizing plate, an image display device and a method for producing a hard coat film.

(57) 要約: 本発明の一態様は、ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂が検出されない第一の層と、第一の層に隣接し、上記組成分析において有機溶剤可溶性樹脂および重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出され、かつ厚さが15 μm 超である第二の層と、を含むハードコートフィルムに関する。更に本発明は、偏光板、画像表示装置、およびハードコートフィルムの製造方法に関する。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ハードコートフィルム、これを含む偏光板および画像表示装置、ならびにハードコートフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハードコートフィルム、このハードコートフィルムを含む偏光板および画像表示装置、ならびにこのハードコートフィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置等の画像表示装置の保護フィルム等として、各種ハードコートフィルムが提案されている（例えば特許文献 1、2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 0 9 - 1 8 6 7 6 0 号公報
特許文献2：特開 2 0 1 2 - 9 6 5 2 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献 1、2 には、ベースフィルム上にハードコート層を有する積層構造のハードコートフィルムが開示されている。一般にハードコートフィルムは、画像表示装置等の耐擦傷性向上に寄与することができる。更に、ハードコートフィルムを積層構造とすることは、ハードコート層により耐擦傷性の更なる向上を達成できる点で有利である。

積層構造を有するハードコートフィルムの作製方法としては、ベースフィルム上に塗布した重合性組成物（ハードコート液）に重合処理を施すことによりハードコート層を形成する方法（以下、「塗布法」と記載する。）が従来知られていた（例えば特許文献 1 参照）。

一方、ハードコートフィルムには、ハードコートフィルムを備えた画像表示装置等を長期間保護するために十分な耐久性を有することが求められる。耐久性の観点からは、積層構造を有するハードコートフィルムでは、層間の剥がれが発生しないことが望まれる。しかるに、従来の塗布法により作製された積層構造を有するハードコートフィルムは、一般にハードコート層とベースフィルムとの密着性が十分ではなく、耐擦傷性と耐久性とを両立するためには更なる改善が求められていた。

これに対し特許文献2には、特許文献2に記載の技術によれば、ハードコート層とベースフィルムとの密着性向上が可能であり、しかも高い鉛筆硬度を示すハードコートフィルムが得られることが記載されている。

[0005] ところでハードコートフィルム等のフィルムの耐擦傷性の試験方法としては、特許文献2に記載の鉛筆硬度試験に加えて、スチールウールを用いた耐擦傷性試験（以下、「SW耐性試験」とも記載する。）を挙げることができる。SW耐性試験は、スチールウールでフィルム表面を繰り返し擦った際のフィルム表面の変化（傷の発生、色味の変化等）によりフィルム耐擦傷性を評価する試験法である。これに対し鉛筆硬度試験は、フィルム表面に鉛筆の芯を押し付けて動かした際の傷の有無を評価する試験である。いずれの試験方法も、フィルム実使用時に起こり得る傷発生要因を疑似的に再現することにより、フィルムの耐擦傷性を評価するものである。両試験方法は疑似的に再現する傷発生要因が異なる。したがって、一方のみで良好な結果を示すフィルムよりも両試験方法において良好な結果を示すフィルムは、実使用時に各種要因による擦り傷が発生しにくい耐擦傷性に優れるフィルムと言える。この点に関し、上述の通り特許文献2には、鉛筆硬度試験において良好な結果を示すハードコートフィルムが得られることが記載されている。しかるに、本発明者らの検討によれば、高い耐久性（詳しくは層間の密着性）とともに、鉛筆硬度試験とSW耐性試験の両試験方法において良好な結果を示す耐擦傷性に優れたハードコートフィルムを得るためには、更なる改善が求められる。

[0006] そこで本発明の目的は、高い耐擦傷性と耐久性とを兼ね備えたハードコートフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、以下のハードコートフィルム：

ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂が検出されない第一の層と、

第一の層に隣接し、上述の組成分析において有機溶剤可溶性樹脂および重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出され、かつ厚さが15.0 μm 超である第二の層と、

を含むハードコートフィルム、

により、上記目的を達成することができることを新たに見出した。

[0008] ラマン分光法による組成分析は、フィルム試料の組成を精度よく分析可能な分析法の1つである。本発明者らは、かかる組成分析において多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつベースフィルムを構成するために一般に用いられる有機溶剤可溶性樹脂が検出されない第一の層が、ハードコートフィルムの耐擦傷性向上、詳しくは、鉛筆硬度試験とSW耐性試験のいずれにおいても良好な結果を示すことができるハードコートフィルムを得ることに寄与すると推察している。

これに対し、上述の特許文献2には、特許文献2に記載のハードコートフィルムは、有機溶剤可溶性樹脂の一種であるセルロースアシレートを、ベースフィルム（特許文献2においてベースフィルムと記載されている。）、ハードコート、およびベースフィルムとハードコートの間に位置する混合層のすべての層に含むことが記載されている。このようなハードコートフィルムには、上記の第一の層（ラマン分光法による組成分析において有機溶剤可溶性樹脂が検出されず、上述の重合体が主成分として検出される層）が存在し

ないことが、鉛筆硬度試験において良好な結果が得られるものの、SW耐性試験により評価される耐擦傷性について更なる改善が求められる理由であると、本発明者らは考えている。

更に上記ハードコートフィルムには、第一の層に隣接する層として、上述の第二の層が含まれる。ここで本発明において2つの層について「隣接」とは、2つの層が、接着層や粘着層を介さずに直接接していることを言うものとする。好ましくは、2つの層が、両層の界面の少なくとも一部において、化学的結合および物理的結合の少なくとも一方により結合していることを言うものとする。なお後述する層に関する「隣接」も、上記と同義である。

本発明者らは、第一の層と隣接する第二の層が、有機溶剤可溶性樹脂とともに第一の層と同様に多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体を含むこと、および15.0 μm 超の厚さを有することが、第一の層と第二の層との密着性向上に寄与すると考えている。

[0009] なお本発明において各層の組成、および各層の厚さは、以下の方法により決定するものとする。

ハードコートフィルムを厚さ方向に切断し、切断面において、ハードコートフィルムの表面から厚さ方向に0.5 μm 間隔ごとに測定箇所をとって、各測定箇所においてラマン(Raman)分光法による組成分析を行う。ここで測定間隔を0.5 μm と規定する理由は、ラマン分光法による測定の空間分解能を考慮したものである。なお組成分析の起点とした表面(1番目の測定箇所)から他方の表面まで0.5 μm 間隔ごとに測定していくと、最終から2番目の測定箇所と測定の終点となる測定箇所(他方の表面上)との間隔が0.5 μm を下回る場合もあるが、これは許容されるものとする。例えば面内方向に1~10 cm程度の一定間隔離れた複数の測定位置において、上記のように厚さ方向において0.5 μm 間隔ごとに測定箇所をとってもよい。組成分析の結果、ハードコートフィルムの表面から厚さ方向に向かう一定領域であって、有機溶剤可溶性樹脂が検出されず、上述の重合体が主成分として検出される測定箇所を含む領域を第一の層と規定する。なお、ハード

コートフィルムの一方の表面から厚さ方向に向かう一定領域および他方の表面から厚さ方向に向かう一定領域の両領域のいずれにおいても、有機溶剤可溶性樹脂が検出されず、上述の重合体が主成分として検出されるハードコートフィルムについては、いずれの一定領域を第一の層と決定してもよい。この場合、他方の一定領域は、後述の更なる第一の層となり得る。

第二の層については、第一の層と隣り合いハードコートフィルム表面からフィルム厚さ方向に向かう方向において第一の層の下方に位置する領域であって、有機溶剤可溶性樹脂および上述の重合体の両方が検出される測定箇所を含む領域を第二の層と規定する。

ラマン分光法による組成分析の詳細については、後述の実施例において詳述する。また、構成成分が未知のハードコートフィルムについては、溶媒抽出等の公知の分離方法によりハードコートフィルムから構成成分を分離し、分離された構成成分を、公知の同定方法により同定することができる。こうして同定された構成成分について、ラマン分光法による組成分析を行うことにより、各層の組成を決定することができる。同定方法としては、NMR法（核磁気共鳴分光法）、IR法（赤外分光法）、MS法（質量分析法）等を挙げることができる。

なお、上記組成分析において「主成分として検出される」とは、上記組成分析により検出される成分中、最も多くを占める成分として検出されることをいう。例えば、第一の層に関しては、ラマン分光法による組成分析における定量結果において、上記重合体の含有量が85質量%以上と定量されることをいい、含有量が100質量%と定量される場合も包含される。

一方、上記組成分析において有機溶剤可溶性樹脂が「検出されない」とは、まったく含まれない場合と、ラマン分光法による検出限界を下回る量で微量含まれる場合と、を包含するものとする。ラマン分光法による検出限界は、例えば1質量%以下である。また、第一の層の厚さは後述のように決定されるため、第一の層において、第二の層との境界付近の微小領域（ラマン分光法における空間分解能を下回る微小領域）についてラマン分光法による組

成分析を行うと有機溶剤可溶性樹脂が検出される可能性もあるが、そのような第一の層も、本発明における第一の層に包含されるものとする。

また、組成分析を行う切断面は、少なくとも1面であり、任意の位置で切断した2箇所以上の複数の切断面であってもよい。一例として、1～10 cm程度の一定間隔離れた位置において切断面を得ることができる。複数の切断面の数は、例えば2～20程度である。また、複数の切断面において組成分析を行う場合には、複数の切断面における分析結果の算術平均値により、各層を規定することとする。

[0010] 第一の層の厚さは、以下のように決定することとする。

ハードコートフィルムの表面から厚さ方向に $0.5\mu\text{m}$ 間隔ごとに行う組成分析において、ハードコートフィルムの表面（1番目の測定箇所）から（ $m-1$ ）番目の測定箇所が、有機溶剤可溶性樹脂が検出されず、上述の重合体が主成分として検出された測定箇所の中で最も他方の表面側（組成分析の終点側）に位置する測定箇所であり、 m 番目の測定箇所において有機溶剤可溶性樹脂および上述の重合体が検出された場合、第一の層の厚さは、 $(m-1) \times 0.5\mu\text{m}$ と決定される。ハードコートフィルム表面（1番目の測定箇所）において有機溶剤可溶性樹脂および上述の重合体が検出された場合には、第一の層の厚さは $0\mu\text{m}$ と決定される。即ち第一の層は存在しないと判定される。

次に、第二の層の厚さは、以下のように決定することとする。

上記 m 番目の測定箇所よりも他方の表面側（組成分析の終点側）に向かう位置の測定箇所であって、有機溶剤可溶性樹脂および上述の重合体の両方が検出される測定箇所の中で m 番目の測定箇所から最も離れている測定箇所（ n 番目の測定箇所）と m 番目の測定箇所の距離を、第二の層の厚さとする。即ち、第二の層の厚さは、 $(n-m) \times 0.5\mu\text{m}$ と決定される。（ $m+1$ ）番目の測定箇所から測定の終点となる測定箇所（即ち、測定を開始した表面とは反対の表面上の測定箇所）までのすべての測定箇所において、有機溶剤可溶性樹脂および上述の重合体が検出された場合、ハードコートフィルム

は、第一の層と第二の層とからなるハードコートフィルムと判定される。この場合、 n 番目の測定箇所は、測定を開始した表面とは反対側の表面上にある。ここで、上述のように最終から 2 番目の測定箇所（ $(n-1)$ 番目の測定箇所）と測定の終点となる測定箇所（他方の表面上； n 番目の測定箇所）との間隔（以下において、 $L \mu m$ と記載する。）が $0.5 \mu m$ を下回る場合には、第二層の厚さは、 $[(n-1)-m] \times 0.5 + L \mu m$ と決定される。

他方、 $(n+1)$ 番目以降の測定箇所において、上述の重合体が検出されず、有機溶剤可溶性樹脂が主成分として検出されるハードコートフィルムは、後述の第三の層を有するハードコートフィルムと判定される。一方、 $(n+1)$ 番目以降の測定箇所において、有機溶剤可溶性樹脂が検出されず、上述の重合体が主成分として検出されるハードコートフィルムは、後述の更なる第一の層を有するハードコートフィルムと判定される。第三の層、更なる第一の層の厚さも、上記と同様に決定するものとする。

[0011] なおハードコートフィルムの表面に一層以上の他の層が積層されている場合には、他の層の存在は、光学顕微鏡、SEM（走査型電子顕微鏡）等の各種顕微鏡による断面観察により確認することができる。上記断面観察により他の層の存在が確認された場合には、他の層とハードコートフィルムとの界面を、上記組成分析の起点または終点とする点以外、先に記載した方法により、各層の組成、および各層の厚さを、決定するものとする。

[0012] 各層の厚さは、少なくとも 1 つの切断面における断面画像において、任意の 1 箇所または 2 箇所以上の複数箇所において測定することとする。切断面を複数得ている場合および／または 1 つの切断面における測定箇所が複数の場合、各層の厚さは複数の測定値の算術平均値として求めることとする。

[0013] ハードコートフィルムにおいて上記分析を行う試料を採取する位置は任意に選ぶことができる。分析対象のハードコートフィルムの面積と、各層の厚さおよび組成の面内ばらつきに応じて、ハードコートフィルム全体の平均的な性質が捉えられるように選ぶことが好ましい。測定試料を採取する位置の

選び方としては、一例として、ハードコートフィルム外側面から1 cm以上内部に位置する領域から測定試料を採取する方法を挙げることができる。ただし、上記は一例であって、本発明を限定するものではない。

後述する他の層についても、上記と同様に規定することとする。

[0014] 本発明において「有機溶剤可溶性」とは、液温25℃の有機溶剤に1質量%以上溶解することを言うものとする。ここでいう有機溶剤とは、例えば、炭素数1以上8以下の有機化合物からなる群から選ばれる一種または複数を任意の割合で混合した組成物で、25℃1気圧において液体であるものを言う。具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル類、およびこれらを任意の割合で混合した組成物が挙げられる。第二の層は、上記の有機溶剤可溶性を示す樹脂（有機溶剤可溶性樹脂）を含む層である。一方、第二の層に有機溶剤可溶性樹脂とともに含まれる前述の重合体は、一般に、重合体としては上記の有機溶剤可溶性を示さないことが多い。他方、重合体を得るために用いる多官能重合性化合物は、一般に、有機溶剤可溶性を示すことが多い。このような重合体を、第一の層には主成分として含み、厚さ15 μm超の第二の層には有機溶剤可溶性樹脂とともに含むハードコートフィルムは、好ましくは、後述の製造方法により製造することができる。

なお、本発明においてハードコートフィルムの製膜のために使用可能な溶

剤は、上記のものに限定されるものではない。

[0015] 一態様では、有機溶剤可溶性樹脂は、セルロースアシレートを含む。

[0016] 一態様では、多官能重合性化合物が有する重合性基は、エチレン性不飽和結合含有基である。

[0017] 一態様では、エチレン性不飽和結合含有基は、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイル基およびメタアクリロイル基からなる群から選ばれる重合性基である。

[0018] 一態様では、上記ハードコートフィルムは、第一の層とは反対側で第二の層と隣接する第三の層を含む。第三の層は、ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体は検出されず、有機溶剤可溶性樹脂が主成分として検出される層である。

[0019] 一態様では、上記ハードコートフィルムは、第一の層と第二の層とからなる。

[0020] 一態様では、上記ハードコートフィルムは、第一の層とは反対側で第二の層と隣接する更なる第一の層を含む。更なる第一の層は、ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂は検出されない層である。

[0021] 一態様では、第二の層の厚さは、 $15.0\mu\text{m}$ 超 $500.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0022] 一態様では、第一の層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0023] 一態様では、上記ハードコートフィルムは、紫外線吸収剤を更に含む。

[0024] 一態様では、上記ハードコートフィルムは、界面活性剤を更に含む。

[0025] 本発明の更なる態様は、

上記ハードコートフィルムの製造方法であって、

重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一

種含む重合性組成物、有機溶剤可溶性樹脂および有機溶剤を含む組成物（以下、「流延製膜用組成物」とも記載する。）を支持体上に流延してウェブを形成すること、ならびに、

ウェブに重合性化合物の重合処理を施すこと、
を含み、

上記の重合処理によって第一の層となる表層領域を、流延により形成したウェブの少なくとも一方の表層側に設けるウェブ加熱処理を更に含むハードコートフィルムの製造方法、
に関する。

[0026] 一態様では、ウェブ加熱処理により、ウェブの表面に多官能重合性化合物を浸み出させる。

[0027] 一態様では、重合処理は、加熱により行われる。

[0028] 一態様では、重合処理は、光照射により行われる。

[0029] 一態様では、流延は、上記流延製膜用組成物と他の組成物（以下、「共流延用組成物」とも記載する。）とを共流延することにより行われる。

[0030] 一態様では、共流延用組成物は、有機溶剤可溶性樹脂を含み、重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を含まない組成物である。ここで「含まない」とは、組成物を調製するための成分として積極的に添加しないことを意味する。

[0031] 本発明の更なる態様は、偏光子と、上記ハードコートフィルムと、を含む偏光板に関する。

[0032] 本発明の更なる態様は、上記ハードコートフィルムを含む画像表示装置に関する。

[0033] 一態様では、上記画像表示装置は、上述の偏光板を含み、この偏光板に上記ハードコートフィルムを含む。

[0034] 一態様では、上記画像表示装置は、上述の偏光板を、少なくとも視認側に有する。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、耐擦傷性および耐久性に優れるハードコートフィルムを提供することができる。詳しくは、SW耐性試験および鉛筆硬度試験において良好な結果を示すことができ、しかも第一の層と第二の層との密着性に優れるハードコートフィルムを提供することができる。更に、かかるハードコートフィルムを保護フィルムとして用いることにより、高い耐久性を有する偏光板および画像表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の一態様にかかるハードコートフィルムの具体的態様に一例（概略断面図）を示す。

[図2]溶液流延製膜装置（流延支持体：ドラム）の一例の説明図である。

[図3]共流延可能な流延ダイを含む溶液流延製膜装置の一部拡大図である。

[図4]流延室、ピンテンタ、およびこれらの間の渡り部の概要を示す側面図である。

[図5]溶液流延製膜装置（流延支持体：バンド）の一例の説明図である。

発明を実施するための形態

[0037] 以下の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本発明および本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0038] [ハードコートフィルム]

本発明の一態様にかかるハードコートフィルムは、ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂が検出されない第一の層と、

第一の層に隣接し、上記組成分析において有機溶剤可溶性樹脂および重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出され、かつ厚さが15.0 μm 超である第二の層と、を含む。

以下、上記ハードコートフィルムについて、更に詳細に説明する。

[0039] 図1に、本発明の一態様にかかるハードコートフィルムの具体的態様の一例（概略断面図）を示す。なお図中の各層の厚さの関係等の構成は例示であって、本発明はこれら具体的態様に限定されるものではない。

図1（a）に示すハードコートフィルム1は、第一の層11と、第一の層に隣接する第二の層12の2層からなるハードコートフィルムである。図1（b）は、第一の層11と、第一の層に隣接する第二の層12と、第二の層に隣接する第三の層13の3層からなるハードコートフィルムである。図1（c）は、第一の層11と、第一の層に隣接する第二の層12と、第二の層に隣接する更なる第一の層14の3層からなるハードコートフィルムである。

以下、上記ハードコートフィルムに含まれる各層について、順次説明する。

[0040] 第一の層

第一の層は、先に記載した通り、ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂が検出されない層である。多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物に重合処理を施すことにより、架橋構造を有する架橋ポリマー（以下、ポリマーにはホモポリマーとコポリマーが包含されるものとする。）を形成することができる。架橋ポリマーは高い強度を発揮することができるため、架橋ポリマーを主成分として含む第一の層を有する上記ハードコートフィルムは、表面に傷が付きにくい高い耐擦傷性を示すことができる。

[0041] 第一の層では、ラマン分光法による組成分析において、上記重合体が最も多くを占める成分（主成分）として検出される。ラマン分光法による組成分析における定量結果において、上記重合体の含有量は、先に記載した通り、例えば85質量%以上と定量される。ハードコートフィルムの更なる高硬化の観点から、定量される上記重合体の含有量は、90質量%以上であるこ

とが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることが更に好ましい。また、定量される上記重合体の含有量は、例えば99.99質量%以下であるが、上限については特に限定されるものではなく100質量%であってもよい。なお第一の層の層内で、厚さ方向において重合体濃度に濃度勾配があることもある。例えば、第一の層の層内で、第一の層の表面に向かって重合体濃度が少なくとも連続的または断続的に高くなる態様等が、本発明の一態様に包含される。

[0042] (重合体)

第一の層に含まれる重合体を構成する多官能重合性化合物としては、重合性基を1分子中に2つ以上有するものであれば、モノマーであっても、オリゴマーやプレポリマー等の多量体であってもよい。また、重合性化合物には、多官能重合性化合物とともに、1分子中に含まれる重合性基の数が1つである単官能性化合物が含まれていてもよい。単官能性化合物も、モノマーであっても、オリゴマーやプレポリマー等の多量体であってもよい。これら重合性化合物の分子量は、例えば80以上30,000以下であり、100以上10,000以下であることが好ましく、150以上5,000以下であることがより好ましい。本発明において分子量とは、多量体については、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量を言うものとする。なお上記ハードコートフィルムを後述の製造方法により製造する場合、ウェブの少なくとも一方の表層領域に多官能重合性化合物を他の領域に比べ高濃度に存在（偏在）させ第一の層の形成を容易に行うための好ましい手段としては、多官能重合性化合物として比較的分子量の大きな化合物を用いる方法や多官能重合性化合物濃度が比較的高い組成物を流延製膜用組成物として用いる方法を挙げることができる。この点から、一態様では、多官能重合性化合物としては、分子量が250以上のものが好ましく、500以上のものがより好ましく、1000以上のものが更に好ましい。この点に関して多官能重合性化合物の分子量とは、分子量の異なる二種以上の複数の多官能重合性化合物の混合物を含む重合性組成物につ

いては、混合物についての重量平均分子量であってもよい。ただし分子量250未満の多官能重合性化合物を用いて、この多官能重合性化合物を高濃度で含む組成物を用いて流延製膜をすることで、第一の層の形成を容易に行うことができる場合もある。したがって、多官能重合性化合物の分子量は、上記範囲に限定されるものではない。

[0043] 重合性組成物全量100質量%に対する多官能重合性化合物量は、より高硬度のハードコートフィルムを得る観点からは、20質量%以上とすることが好ましく、40質量%以上とすることがより好ましい。重合性組成物全量が多官能重合性化合物の一種以上であってもよい。一方、ハードコートフィルムの脆性の観点からは、重合性組成物全量100質量%に対する多官能重合性化合物量を、99質量%以下とすることが好ましく、95質量%以下とすることがより好ましい。一方、単官能重合性化合物は、多官能重合性化合物と併用してもよく、併用しなくてもよい。併用する場合、単官能重合性化合物は、重合性組成物の粘度を下げ、取り扱いを容易にする観点から、重合性組成物全量100質量%に対して、例えば1～20質量%使用することが好ましい。なお重合性化合物としては、二種以上の多官能重合性化合物や二種以上の単官能重合性化合物を組み合わせることも可能である。

[0044] 重合性基としては、ラジカル重合性基であってもカチオン重合性基であってもよく、ラジカル重合性基が好ましい。エチレン性不飽和結合含有基、エポキシ基、オキセタン基、メチロール基等の重合性基が、反応を良好に進行させて架橋構造を形成するうえで好ましく、エチレン性不飽和結合含有基が更に好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基を挙げることができ、(メタ)アクリロイルオキシ基および(メタ)アクリロイル基がより好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基がいっそう好ましい。なお本発明において、「(メタ)アクリロイルオキシ基」との記載は、アクリロイルオキシ基とメタクリロイルオキシ基の少なくともいずれかの意味で用いるものとする。「(メタ)アクリロイル基」、「(メタ)アクリレー

ト」、「(メタ) アクリル」等も同様である。多官能重合性化合物に含まれる重合性基の数は1分子中に2以上であり、好ましくは2～20の範囲であり、より好ましくは3～12の範囲である。

[0045] 多官能重合性化合物の好ましい一態様としては、エチレン性不飽和結合含有基を1分子中に2つ以上有する多官能性(メタ) アクリレート系化合物を挙げることができる。

具体例として、2官能(メタ) アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAテトラエトキシジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAテトラプロポキシジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。市販品の一例としては、共栄社化学製：ライトアクリレートNP-A(ネオペンチルグリコールジアクリレート、分子量212)等を挙げることができる。

3官能以上の(メタ) アクリレート系化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、イソシアヌル酸変性トリ(メタ) アクリレート等が挙げられる。市販品の一例としては、日本化薬製：KAYARAD DPHA(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、分子量579)、東亜合成製：アロニックスM-309(トリメチロールプロパントリアクリレート、分子量296)等を挙げることができる。

また、上記(メタ) アクリレート系化合物は、分子骨格の一部が変性されているものでもよい。例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、カプロラクトン、イソシアヌル酸、アルキル、環状アルキル、芳香族、ビスフェノール等による変性がなされたものを使用することができる。

[0046] また、多官能重合性化合物としては、ウレタン(メタ) アクリレート、エ

ポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリレート系重合体等を挙げることとできる。これらの中でも、透明性および屈折率の点からウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。ウレタン（メタ）アクリレートは、多価アルコールおよび有機ジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートとの反応によって得ることができる。

[0047] 上記多価アルコールとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス-〔ヒドロキシメチル〕-シクロヘキサン等；上記多価アルコールと多塩基酸（例えば、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等）との反応によって得られるポリエステルポリオール；上記多価アルコールと ϵ -カプロラクトンとの反応によって得られるポリカプロラクトンポリオール；ポリカーボネートポリオール（例えば、1,6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートジオール等）；および、ポリエーテルポリオールを挙げることができる。上記ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA等を挙げることができる。

[0048] 上記有機ポリイソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルイソシアネート等のイソシアネート化合物、これらイソシアネート化合物の付加体、またはこれらイソシアネートの多量体等が挙げられる。

[0049] 上記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ペンタエ

リスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチロールシクロヘキシルモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシカプロラクトン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

中でも、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートであることが、フィルムの一層の高硬度化の面から好ましい。

[0050] 上記ウレタン（メタ）アクリレートは、6官能以上であることが好ましく、6～15官能であることがより好ましい。

[0051] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、日本合成化学工業社製：UV1700B（重量平均分子量2000、10官能）、UV7600B（重量平均分子量1500、6官能）、日本化薬社製：DPHA40H（重量平均分子量7000、10官能）、UX5003（重量平均分子量700、6官能）、根上工業社製：UN3320HS（重量平均分子量5000、15官能）、UN904（重量平均分子量4900、15官能）、UN3320HC（重量平均分子量1500、10官能）、UN3320HA（重量平均分子量1500、6官能）、荒川化学工業社製：BS577（重量平均分子量1000、6官能）、および、新中村化学工業社製：U15HA（重量平均分子量2300、15官能）、U-6LPA（重量平均分子量800、6官能）、等を挙げることができる。

[0052] 多官能重合性化合物としては、1分子中に1つ以上のフッ素原子を含むフッ素含有重合性化合物、1分子中に1つ以上のシロキサン結合を有するシリコン系重合性化合物等を用いることもできる。フッ素含有重合性化合物としては、例えば、特開2013-130865公報段落0077～0103

に記載の各種化合物を用いることができる。一方、シリコン系重合性化合物については、特開2013-130865公報段落0141および特開2012-103689号公報0119～0120を参照できる。

[0053] 上記多官能重合性化合物と併用可能な単官能性化合物としては、特に限定されるものではない。例えば、WO2012/077807A1段落0022に記載の単官能（メタ）アクリレート系化合物、特開2008-178995号公報段落0022に記載のビニル結合を1分子中に1つのみ有する単官能重合性化合物、特開2008-119684号公報段落0022に記載の単官能ラジカル重合性モノマー等を使用することができる。

[0054] 上記重合性化合物は、熱重合性化合物であっても光重合性化合物であってもよい。光照射により重合を行う場合には紫外線吸収性を有する成分の併用は通常行われないが、熱重合により重合処理を行う場合には、紫外線吸収性を有する重合性化合物を用いることもできる。紫外線吸収性基としては、例えばオキシベンゾフェノン骨格を含む基、ベンゾフェノン骨格を含む基、ベンゾトリアゾール骨格を含む基、トリアジン骨格を含む基、サリチル酸エステル骨格、シアノアクリレート骨格、ベンゼン骨格を含む基等が挙げられる。紫外線吸収性基を有する重合性化合物の詳細については、特開2004-67816号公報段落0060～0079を参照できる。

[0055] 上記ハードコート層は、好ましくは後述の製造方法により製造することができる。かかる製造方法では、流延製膜用組成物に含まれていた多官能重合性化合物の一部を、流延により形成されたウェブ内部から表層側へ移行させることができる。こうして多官能重合性化合物を高濃度で含む表層領域（高濃度領域）が形成された後にウェブに重合処理を施すことにより、多官能重合性化合物が重合硬化した表層領域として、第一の層を得ることができる。また、流延製膜用組成物が、多官能重合性化合物とともに単官能化合物を含む場合、単官能重合性化合物の少なくとも一部が表層領域へ移行することがある。そのような場合には、多官能重合性化合物および単官能重合性化合物を含む重合性組成物の重合体を含む第一の層を形成することができる。更に

、後述するように、流延製膜用組成物は、重合開始剤、紫外線吸収剤、界面活性剤等の各種添加剤を含むことができる。これら添加剤も少なくとも一部が表層領域へ移行することがある。そのような場合には、第一の層に、これら添加剤が含まれる。例えば、表面張力の低い添加剤は表層側へ移行して表層領域に高濃度で存在する傾向が強く、このような添加剤としては、ケイ素原子やフッ素原子を分子構造中に含む化合物が挙げられる。第一の層に含まれる添加剤量は、特に限定されるものではない。なお、第一の層には、詳細を後述する有機溶剤可溶性樹脂が含まれることもあるが、含まれるとしても第一の層における含有量は、ラマン分光法による組成分析の検出限界を下回る量である。なお添加剤や重合処理の詳細については、後述する。

[0056] (第一の層の厚さ)

第一の層の厚さは、耐擦傷性向上の観点からは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。一方、ハードコートフィルムを薄膜化することは、このハードコートフィルムを例えば保護フィルムとして有する部材（例えば偏光板、画像表示装置）の薄型化の観点から好ましい。この観点から、第一の層の厚さは、 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $8.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがいっそう好ましい。

[0057] 第二の層

第二の層は、第一の層と隣接する層であって、ラマン分光法による組成分析において有機溶剤可溶性樹脂および上記多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出される、厚さ $15.0\ \mu\text{m}$ 超の層である。

[0058] (第二の層の厚さ)

第二の層の厚さは、 $15.0\ \mu\text{m}$ 超である。本発明者らは、第一の層と隣接する層である第二の層が、上記重合体を含む層であって厚さが $15.0\ \mu\text{m}$ 超であることが、第一の層と第二の層との密着性向上に寄与していると推

察している。更なる密着性向上の観点からは、第二の層の厚さは、16.0 μm 以上であることが好ましく、20.0 μm 以上であることがより好ましい。上限については特に限定されるものではないが、例えば500.0 μm 以下である。また、前述の通り、ハードコートフィルムを薄膜化することは、このハードコートフィルムを例えば保護フィルムとして有する部材（例えば偏光板、画像表示装置）の薄型化の観点から好ましい。この観点からは、第二の層の厚さは、300.0 μm 以下であることが好ましく、200.0 μm 以下であることがより好ましく、100.0 μm 以下であることが更に好ましく、60.0 μm 以下であることがいっそう好ましい。一方、ハードコートフィルムの剛性の観点からは、100.0 μm 以上であることも好ましい。

[0059] (重合体)

第二の層に含まれる重合体は、重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体である。第一の層に含まれる重合体と構成単位が同一の重合体であっても、一部の構成単位が相違する重合体であってもよい。構成単位として含まれる多官能重合性化合物由来の構成単位の少なくとも一部が、第一の層に含まれる重合体と同一である重合体が好ましい。第二の層に含まれる重合体を形成可能な多官能重合性化合物および単官能重合性化合物の詳細は、先に第一の層について記載した通りである。

[0060] 第二の層に含まれる重合体量は、以下に限定されるものではないが、ラマン分光法による組成分析における定量結果において、例えば、5質量%以上80質量%以下である。なお第二の層の層内で、厚さ方向において重合体濃度に濃度勾配があることもある。例えば、第二の層の層内で、第一の層との界面に向かって重合体濃度が少なくとも連続的または断続的に高くなる態様等が、本発明の一態様に包含される。第二の層における重合体量は、第一の層との密着性の観点からは、上記定量結果において、8質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、12質量%以上

であることが更に好ましい。一方、第二の層に含まれる重合体量が少ないと相対的に第二の層の有機溶剤可溶性樹脂の含有量を高めることができる。第二の層に含まれる有機溶剤可溶性樹脂量が多いことは、ハードコートフィルムの脆性の点から好ましい。この点からは、第二の層における重合体量は、上記定量結果において、例えば70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下であることができ、または20質量%以下であってもよい。

[0061] (有機溶剤可溶性樹脂)

有機溶剤可溶性樹脂とは、前述の定義による有機溶剤可溶性を示す樹脂を言うものとする。第二の層では、有機溶剤可溶性樹脂として一種のみを用いてもよく、二種以上の異なる有機溶剤可溶性樹脂を任意の割合で混合して用いてもよい。第二の層における有機溶剤可溶性樹脂量は、以下に限定されるものではないが、ラマン分光法による組成分析における定量結果において、例えば、5質量%以上95質量%以下である。ハードコートフィルムの脆性の観点からは、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上であり、いっそう好ましくは50質量%以上である。一方、第二の層の上記重合体量が多いことはハードコートフィルムの硬度の観点から好ましいが、第二の層に含まれる有機溶剤可溶性樹脂量が多いと相対的に第二の層における上記重合体量は少なくなる。この点から、ラマン分光法による組成分析における定量結果において、第二の層の有機溶剤可溶性樹脂含有量は、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは85質量%以下であり、更に好ましくは80質量%以下であり、いっそう好ましくは70質量%以下である。

[0062] 有機溶剤可溶性樹脂の一例としては、透明性に優れることから画像表示装置等の保護フィルム材料として好適な(i)セルロースアシレートを挙げることができる。また、他の例としては、積層構造を有するハードコートフィルムのベースフィルム材料として通常使用される各種熱可塑性樹脂、例えば、(ii)(メタ)アクリル系樹脂、(iii)ポリカーボネート系樹脂、(iv)ポリスチレ

ン系樹脂、(v)環状ポリオレフィン系樹脂、(vi)グルタル酸無水物系樹脂、(vii)グルタリイミド系樹脂等を挙げることができる。

以下、上記有機溶剤可溶性樹脂の具体的態様について説明するが、本発明は下記の態様に限定されるものではない。有機溶剤可溶性樹脂としては、前述の規定に該当するものであれば、何ら制限なく用いることができる。

[0063] (i)セルロースアシレート

セルロースアシレートとしては、特に制限はない。セルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基の置換するアシル基の詳細については、特開2012-215812号公報段落0017を参照できる。好ましくは、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基であり、より好ましくはアセチル基、プロピオニル基であり、更に好ましくはアセチル基である。セルロースアシレートのアセチル置換度は、例えば2.00以上であることができ、2.30以上であることが好ましく、2.40以上であることが更に好ましい。光学性能の観点からは、アセチル置換度が2.95以下のセルロースアシレートが好ましく、より好ましくは2.90以下、更に好ましくは2.89以下、いっそう好ましくは2.80以下である。また、後述する共流延による流延製膜によってハードコートフィルムを製造する場合には、共流延用組成物に含まれるセルロースアシレートのアセチル置換度は、ハードコートフィルムの硬度の更なる向上の観点からは2.75以下であることが好ましく、2.45以下であることがより好ましい。同様の観点から、セルロースアシレートの総アシル置換度も、アセチル置換度について上記した範囲にあることが好ましい。なお総アシル置換度およびアセチル置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法に準じて測定することができる。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在している。その他、セルロースアシレートの詳細については、特開2012-215812号公報段落0018～0020も参照できる。

[0064] (ii) (メタ) アクリル系樹脂

(メタ) アクリル系樹脂は、メタクリル系樹脂とアクリル系樹脂の両方を

含む概念である。また、（メタ）アクリル系樹脂には、アクリレートエステルとメタクリレートエステルとの共重合体も含まれる。（メタ）アクリル系樹脂の繰り返し構造単位は、特に限定されない。（メタ）アクリル系樹脂は、繰り返し構造単位として（メタ）アクリル酸エステル単量体由来の繰り返し構造単位を有することが好ましい。

[0065] （メタ）アクリル系樹脂は、繰り返し構造単位として、更に、水酸基含有単量体、不飽和カルボン酸および下記一般式（201）で表される単量体から選ばれる少なくとも1種を重合して得られる繰り返し構造単位を含んでいてもよい。

[0066] 一般式（201）



[0067] 一般式（201）中、 R^{201} は水素原子またはメチル基を表し、 X は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}^{202}$ 基、または $\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{203}$ 基を表し、 R^{202} および R^{203} は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の有機残基を表す。

[0068] （メタ）アクリル酸エステルは、特に限定されない。詳細については、特開2013-099875号公報段落0034を参照できる。

[0069] 水酸基含有単量体も、特に限定されない。詳細については、特開2013-099875号公報段落0035を参照できる。

[0070] 不飽和カルボン酸も、特に限定されない。詳細については、特開2013-099875号公報段落0036を参照できる。

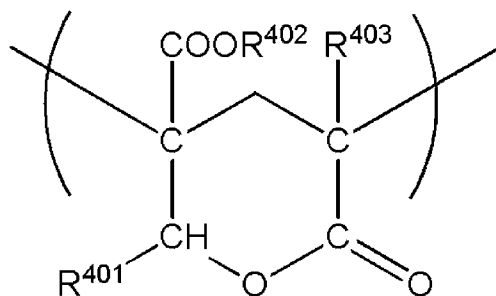
[0071] 一般式（201）で表される単量体の詳細については、特開2013-099875号公報段落0037を参照できる。

[0072] （メタ）アクリル系樹脂は、1つ以上のラクトン環構造を含んでいてもよい。ラクトン環構造の一態様としては、下記一般式（401）で示されるラクトン環構造を挙げることができる。

[0073]

[化1]

一般式(401):



[0074] 一般式(401)中、 R^{401} 、 R^{402} および R^{403} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～20の有機残基を表し、有機残基は酸素原子を含有していてもよい。ここで、炭素原子数1～20の有機残基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などが好ましい。

[0075] ラクトン環含有(メタ)アクリル系樹脂の構造中における上記一般式(401)で示されるラクトン環構造の含有割合は、好ましくは5～90質量%、より好ましくは10～70質量%、更に好ましくは10～60質量%、特に好ましくは10～50質量%である。ラクトン環構造の含有割合を5質量%以上とすることにより、樹脂の耐熱性、および表面硬度が向上する傾向にあり、ラクトン環構造の含有割合を90質量%以下とすることにより、樹脂の成形加工性が向上する傾向にある。

[0076] ラクトン環含有(メタ)アクリル系樹脂の製造方法については、特に制限はない。例えば、重合工程によって分子鎖中に水酸基とエステル基とを有する重合体(p)を得た後に、得られた重合体(p)を加熱処理することによりラクトン環構造を重合体に導入すること(ラクトン環化縮合工程)により、ラクトン環含有(メタ)アクリル系樹脂を得ることができる。ラクトン環含有(メタ)アクリル系樹脂の好ましい物性等の詳細については、特開2012-250535号公報段落0040～0047を参照できる。

[0077] また、(メタ)アクリル系樹脂の重量平均分子量 M_w は80000以上で

あることが好ましい。(メタ)アクリル樹脂の質量平均分子量 M_w が80000以上であれば、機械的強度が高く、フィルム製造時のハンドリング適性に優れる。この観点から、(メタ)アクリル系樹脂の重量平均分子量 M_w は100000以上であることが好ましい。なお本発明において平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によりポリスチレン換算で測定される値とする。

[0078] (メタ)アクリル系樹脂としては、市販品または公知の合成方法により合成されたものを使用することができる。市販品としては、これらに限定されるものではないが、例えば、デルペット60N、80N(旭化成ケミカルズ製)、ダイヤナールBR80、BR85、BR88、BR102(三菱レイヨン製)、KT75(電気化学工業製)等が挙げられる。

[0079] (iii)ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂としては、特に限定されるものではない。例えば、市販品をそのまま、または市販品に適宜剥離力や靱性を制御するべく添加剤を添加したものをを用いることができる。市販品の具体例としては、これらに限定されるものではないが、パンライトL-1225L、L-1250Y、K-1300Y、AD-5503(帝人化成製)、ノバレックス7020R、7022R、7025R、7027R、7030R(三菱エンジニアリングプラスチックス製)等が挙げられる。

[0080] (iv)ポリスチレン系樹脂

ポリスチレン系樹脂としては、市販品をそのまま、または適宜剥離力や靱性を制御するべく添加剤を添加したものをを用いることができる。また、物性制御のため、ポリスチレンに、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、無水マレイン酸などが共重合されたものをを用いてもよい。市販品の具体例としては、これらに限定されるものではないが、PSJポリスチレンG9401、G9305、SGP-10(ポリスチレンジャパン製)、ハイブランチXC-540HB、XC-520、ディックスチレンCR-250、CR-

350、CR-450（DIC製）、スチレン-アクリロニトリル共重合体としては、セビアンN020SF、050SF、070SF、080SF（ダイセルポリマー製）、スチレン-無水マレイン酸共重合体としては、XIRAN SZ28110、SZ26180、SZ26120、SZ26080、SZ23110、SZ15170、SZ08250（ポリスコープポリマーズB. V. 製）等が挙げられる。

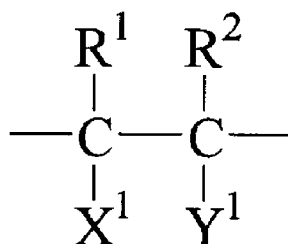
[0081] (v)環状ポリオレフィン系樹脂

環状ポリオレフィン系樹脂とは、環状オレフィン構造を有する樹脂を言うものとする。

環状オレフィン構造を有する樹脂の例としては、（１）ノルボルネン系重合体、（２）単環の環状オレフィンの重合体、（３）環状共役ジエンの重合体、（４）ビニル脂環式炭化水素重合体、および（１）～（４）の水素化物等を挙げることができる。より具体的態様としては、下記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位を少なくとも１種以上含む付加（共）重合体である環状ポリオレフィン系樹脂、および必要に応じ、一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種以上を更に含む付加（共）重合体である環状ポリオレフィン系樹脂を挙げることができる。また、一般式（ⅠⅠ）で表される環状繰り返し単位を少なくとも１種含む開環（共）重合体も挙げることができる。

[0082] [化2]

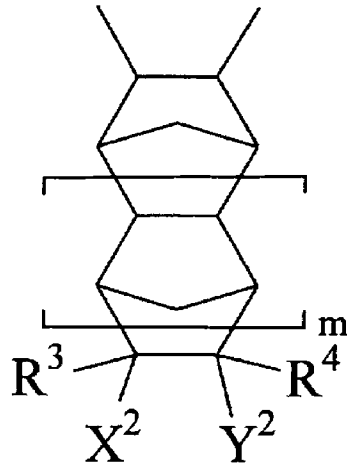
一般式（Ⅰ）



[0083]

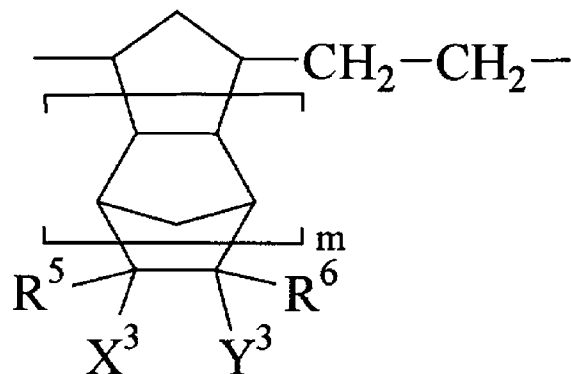
[化3]

一般式 (II)



[0084] [化4]

一般式 (III)



[0085] 一般式 (I) ~ (III) 中、 m は 0 ~ 4 の範囲の整数を表す。 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 $X^1 \sim X^3$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 $-(CH_2)_nCOOR^{11}$ 、 $-(CH_2)_nOCOR^{12}$ 、 $-(CH_2)_nNCO$ 、 $-(CH_2)_nNO_2$ 、 $-(CH_2)_nCN$ 、 $-(CH_2)_nCONR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nNR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nW$ 、または、 X^1 と Y^1 もしくは X^2 と Y^2 もしくは X^3 と Y^3 から構成された $(-CO)_2O$ 、 $(-CO)_2NR^{15}$ を示す。なお、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、

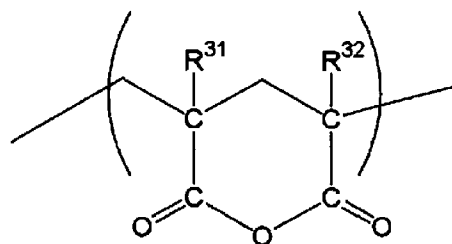
それぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、Z は炭化水素基またはハロゲンで置換された炭化水素基を表し、W は $S i R^{16}_p D_{3-p}$ (R^{16} は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基、D はハロゲン原子、 $-O C O R^{16}$ または $O R^{16}$ 、p は 0 ～ 3 の整数を示す)、n は 0 ～ 10 の範囲の整数を示す。 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に水素原子または $-C H_3$ であることが好ましく、 X^3 、および Y^3 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子、または $-C O O C H_3$ であることが好ましい。その他の基については、上記の中から適宜選択することが好ましい。ノルボルネン系重合体は、市販品としては、J S R からアートン (A r t o n) G またはアートン F との商品名で発売されている。また、日本ゼオンからは、ゼオノア (Z e o n o r) Z F 14、Z F 16、ゼオネックス (Z e o n e x) 250 またはゼオネックス 280 との商品名で市販されている。ノルボルネン系重合体として、これら市販品を用いることも、もちろん可能である。ノルボルネン系重合体および環状ポリオレフィン系樹脂の詳細については、特開 2013-029792 号公報段落 0032 および 0033 も参照できる。

[0086] (vi) グルタル酸無水物系樹脂

グルタル酸無水物系樹脂とは、グルタル酸無水物単位を有する重合体である樹脂を表す。グルタル酸無水物単位を有する重合体は、下記一般式 (101) で表されるグルタル酸無水物単位 (以下、グルタル酸無水物単位と呼ぶ) を有することが好ましい。

[0087] [化5]

一般式 (101) :



[0088] 一般式 (101) 中、 R^{31} 、 R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素

数 1 ～ 20 の有機残基を表す。なお、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。R³¹、R³²は、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表す。

[0089] グルタル酸無水物単位を有する重合体の詳細については、特開 2012-250535 号公報段落 0052 ～ 0065 を参照できる。

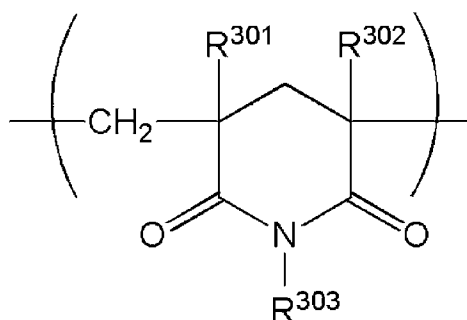
[0090] (vii) グルタリイミド系樹脂

グルタリイミド系樹脂とは、グルタリイミド単位を有する重合体である樹脂を表す。

[0091] グルタリイミド系樹脂は、側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂である。側鎖に置換または非置換イミド基を有することによって光学特性や耐熱性などの点で好ましい特性バランスを発現できる。グルタリイミド系樹脂としては、少なくとも下記一般式 (301) :

[0092] [化6]

一般式 (301)



で表されるグルタリイミド単位（式中、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³は、それぞれ独立に水素または炭素数 1 ～ 12 個の非置換のまたは置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。）を有することが好ましい。

[0093] グルタリイミド系樹脂を構成する好ましいグルタリイミド単位としては、R³⁰¹、R³⁰²がそれぞれ独立に水素またはメチル基であり、R³⁰³がメチル基またはシクロヘキシル基である。樹脂に含まれるグルタリイミド単位は、単一の種類でもよく、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³が異なる複数の種類が含まれていてもよい。

- [0094] グルタリイミド系樹脂には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル構成単位が含まれていることが好ましい。別の好ましい構成単位としては、N-メチルメタクリルアミドや、N-エチルメタクリルアミドのような、N-アルキルメタクリルアミドが挙げられる。これらのグルタリイミド単位以外の構成単位は単独の種類でもよく、複数の種類が含まれていてもよい。
- [0095] グルタリイミド系樹脂の一般式（301）で表されるグルタリイミド単位の含有量は、耐熱性および透明性の観点から、グルタリイミド系樹脂の総繰り返し単位を基準として、20～95質量%の範囲であることが好ましい。より好ましくは50～90質量%、更に好ましくは、60～80質量%である。
- [0096] その他の共重合可能な成分については、特開2005-189623号公報段落0030を参照できる。また、グルタリイミド系樹脂の合成方法等の詳細については、特開2005-189623号公報段落0031を参照できる。グルタリイミド系樹脂の重量平均分子量は、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の範囲であることが好ましい
- [0097] 後述するように、流延製膜用組成物は、重合開始剤、紫外線吸収剤、界面活性剤等の各種添加剤を含むことができる。第二の層は、これら添加剤の一種以上を任意に含むことができる。第二の層に含まれる添加剤量は、特に限定されるものではない。添加剤の詳細は後述する。
- [0098] 上記ハードコートフィルムは、一態様では、以上説明した第一の層と第二の層の二層から構成される。図1（a）は、そのような二層構成のハードコートフィルムの一例の概略断面図である。
- 一方、上記ハードフィルムは、第一の層と第二の層に加えて、一層以上の他の層を含むことができる。第一の層は、先に説明した重合体が、ラマン分光法による組成分析において主成分として検出される層である。このような重合体を主成分として高濃度に含む層を有することがハードコートフィルム

の耐擦傷性向上に寄与していると、本発明者らは推察している。したがって、耐擦傷性向上に寄与すると推察される第一の層は、ハードコートフィルムの最表層として存在することが好ましい。そのため他の層は、第二の層と、第一の層とは反対側で隣接することが好ましい。

[0099] (第三の層)

そのような他の層の一態様としては、ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出されず、かつ有機溶剤可溶性樹脂が主成分として検出される層(第三の層)を挙げることができる。図1(b)は、第一の層、第二の層および第三の層がそれぞれ隣接配置されているハードコートフィルムの一例の概略断面図である。第三の層は、いわゆるベースフィルム(支持体)として機能することができる層である。ハードコートフィルムに第三の層が含まれることは、ハードコートフィルムの脆性改良の観点から好ましい。

[0100] 第三の層に含まれる有機溶剤可溶性樹脂は、第二の層に含まれる有機溶剤可溶性樹脂と同種の樹脂であっても異種の樹脂であってもよい。ここで同種の樹脂とは、樹脂の構成単位のうち1つ以上が同じ構造(但し主鎖が同じであればよく、側鎖の置換基が異なっている場合を包含するものとする。)樹脂を言うものとし、異種の樹脂とは、樹脂の構成単位として同じ構造を含まないことを言うものとする。同種の樹脂は、平均分子量や重合度が異なってもよい。第二の層と第三の層との密着性の観点からは、第二の層と第三の層は、同種の樹脂を含むことが好ましい。例えば、第二の層と第三の層がともにセルロースアシレートを含むハードコートフィルムを、好ましい一態様として挙げることができる。

[0101] 第三の層に含まれる有機溶剤可溶性樹脂は、一種単独であることもあり、二種以上の異なる種類の有機溶剤可溶性樹脂が含まれることもある。第三の層に含まれる有機溶剤可溶性樹脂の詳細は、先に記載した通りである。第三の層の有機溶剤可溶性樹脂の含有量は、ラマン分光法による組成分析におけ

る定量結果において、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは95質量%以上であり、いっそう好ましくは98質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0102] 第三の層の厚さは、例えば1.0 μm であり、また5.0 μm 以上であってもよいが、特に限定されるものではない。先に記載した通り、ハードコートフィルムを薄膜化することは、このハードコートフィルムを例えば保護フィルムとして有する部材（例えば偏光板、画像表示装置）の薄型化の観点から好ましい。この観点から、第三の層の厚さは、80.0 μm 以下であることが好ましく、70.0 μm 以下であることがより好ましい。第三の層にも、後述する各種添加剤の一種以上が任意の量で含まれることもある。

[0103] （更なる第一の層）

上記ハードコートフィルムは、第二の層の両面に、第二の層と隣接する第一の層を有することもできる。即ち、上記ハードコートフィルムの一態様は、第一の層と、第一の層に隣接する第二の層と、第二の層に隣接する更なる第一の層を有するハードコートフィルムである。そのようなハードコートフィルムの一例の概略断面図を、図1（c）に示す。更なる第一の層の詳細は、先に第一の層について記載した通りである。

[0104] （ハードコートフィルムの総厚）

上記ハードコートフィルムは、以上説明した層を有する積層フィルムである。ハードコートフィルムの総厚は、例えば16.0 μm 以上である。また、ハードコートフィルムの総厚は、例えば300.0 μm 以下であり、このハードコートフィルムを例えば保護フィルムとして有する部材（例えば偏光板、画像表示装置）の薄型化の観点からは80.0 μm 以下であることが好ましい。ハードコートフィルムの総厚は、公知の膜厚測定法、例えば触針式膜厚計による膜厚測定法により求めることができる。複数箇所で測定する場合のハードコートフィルムの総厚は、複数の測定値の算術平均値とする。または、光学顕微鏡、SEM（走査型電子顕微鏡）等の各種顕微鏡による断面観察により、ハードコートフィルムの総厚を求めてもよい。測定箇所の決定

等の詳細については、先の各層の厚さの測定に関する記載を参照することができる。また、後述の実施例も参照できる。

[0105] [ハードコートフィルムの製造方法]

本発明の更なる態様は、上記ハードコートフィルムの製造方法であって、重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物および有機溶剤可溶性樹脂を含む組成物（流延製膜用組成物）を支持体上に流延してウェブを形成すること、ならびに、

ウェブに重合性化合物の重合処理を施すこと、
を含み、

上記重合処理によって第一の層となる表層領域を、流延により形成したウェブの少なくとも一方の表層側に設けるウェブ加熱処理を更に含む。

以下、上記製造方法について、更に詳細に説明する。

[0106] (流延製膜用組成物)

上記製造方法に用いる流延製膜用組成物は、重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物、有機溶剤可溶性樹脂および有機溶剤を含む。多官能重合性化合物、その他任意に含まれ得る重合性化合物、および有機溶剤可溶性樹脂の詳細は、先に記載した通りである。

[0107] 流延製膜用組成物に含まれる有機溶剤としては、一般に流延製膜に用いられる有機溶剤を何ら制限なく用いることができる。例えば、先に有機溶剤可溶性に関して提示した各種有機溶剤の一種またはこれらの二種もしくは三種を任意の割合で混合した混合溶剤であるが、これらに限定されるものではない。

[0108] また、一態様では、有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類の他、メチルセ

ロソルブ、ジメチルイミダゾリノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、ニトロエタン、塩化メチレン、アセト酢酸メチルなどが挙げられる。1, 3-ジオキソラン、THF、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸メチルおよびメチレンクロライドが好ましい。二種以上の溶剤を混合した混合溶剤においては、上記例示した有機溶剤が最も多くの割合（例えば混合溶剤全量100質量%に対して50質量%以上99質量%未満）を占める主溶剤であることが好ましい。

[0109] 混合溶剤に主溶剤とともに含まれる有機溶剤（副溶媒）としては、炭素原子数1～4のアルコールが好ましい。炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルの一種または二種以上を挙げることができる。副溶媒は、混合溶剤全量100質量%に対して、例えば1質量%以上50質量%未満、好ましくは1質量%以上40質量%以下の割合で混合溶剤に含まれ得る。なお有機溶剤可溶性樹脂としてセルロースアシレートを用いる場合、セルロースアシレートは水酸基やエステル、ケトン等の水素結合性の官能基を含むため、有機溶剤は、溶剤全量100質量%に対して5～30質量%、より好ましくは7～25質量%、更に好ましくは10～20質量%のアルコールを含有することが、支持体からのウェブの剥離が容易となり好ましい。なお流延製膜用組成物には、有機溶剤に加えて少量の水が含まれていてもよい。水を含む場合、溶剤全量100質量%に対する水の含有量は、例えば0.1～5質量%、好ましくは0.1～3質量%、より好ましくは0.2～2質量%とすることができる。

[0110] 流延製膜用組成物全量を100質量%として、溶剤全量の占める割合は、例えば60～95質量%の範囲であり、好ましくは70～85質量%の範囲である。上記範囲で溶剤を含む流延製膜用組成物は、溶剤の揮発による濃度・組成の変化や固形分の析出を起こしにくく、また、安定した流延に適した

粘度が得られるため、好ましい。

[0111] 流延製膜用組成物における有機溶剤可溶性樹脂の含有量は、流延製膜用組成物全量を100質量%として、例えば1～40質量%の範囲である。流延の容易性の観点からは、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、流延のための送液の容易性の観点からは、35質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

[0112] 重合性組成物全量100質量%に対する多官能重合性化合物量、および任意に含まれ得る単官能重合性化合物量の詳細については、先に記載した通りである。流延製膜用組成物における重合性化合物量は、有機溶剤可溶性樹脂の全量を100質量%として10質量%以上とすることが好ましく、30質量%以上とすることがより好ましく、50質量%以上とすることがより好ましく、70質量%以上とすることが更に好ましい。また、有機溶剤可溶性樹脂の全量を100質量%として300質量%以下とすることが好ましく、200質量%以下とすることがより好ましい。上記範囲で重合性組成物を含む流延製膜用組成物からハードコートフィルムを得ることは、フィルム硬度および脆性改良の観点から好ましい。

[0113] 前述のように、上記製造方法では、ウェブ表層領域に多官能重合性化合物を偏在させて重合処理を施すことにより、第一の層、および任意に設けられる更なる第一の層を形成することができる。本発明者らの検討によれば、流延製膜用組成物中の多官能重合性化合物量が多いほど、ウェブを加熱することにより多官能重合性化合物を表層領域に偏在させることが容易になる傾向がある。この点から、一態様では、流延製膜用組成物中の多官能重合性化合物量は、組成物全量を100質量%として、5質量%以上とすることが好ましく、10質量%以上とすることがより好ましく、15質量%以上とすることが更に好ましい。また、流延製膜用組成物中の多官能重合性化合物量は、溶解性の観点からは、組成物全量を100質量%として、40質量%以下とすることが好ましく、35質量%以下とすることがより好ましく、30質量

%以下とすることが更に好ましい。

[0114] 流延製膜用組成物には、上記成分に加えて各種添加剤を任意に添加することができる。そのような添加剤の具体例としては、(i)紫外線吸収剤、(ii)界面活性剤、(iii)重合開始剤を挙げることができる。以下に詳細を記載するが、流延製膜用組成物に添加可能な添加剤は、これらに限定されるものではない。

[0115] (i)紫外線吸収剤

紫外線吸収剤は、ハードコートフィルムの耐久性の改善に寄与することができる。中でも表面保護フィルムとして使用されるハードコートフィルムが紫外線吸収剤を含むことは好ましい。紫外線吸収剤の添加量は、紫外線吸収剤の種類等により適宜設定すればよい。例えば、有機溶剤可溶性樹脂100質量部に対して、1～10質量部の紫外線吸収剤を、流延製膜用組成物に添加することができる。紫外線吸収剤については特に制限はない。ハードコートフィルムに通常使用される各種紫外線吸収剤を用いることができる。なお本発明において紫外線とは、200～400nmの波長域の光を言うものとする。紫外線吸収剤は、例えば400nm以下の紫外線を吸収することでハードコートフィルムの耐久性を向上させることができ、中でも紫外線吸収剤を含むことでハードコートフィルムの波長370nmでの透過率が10%以下となることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

紫外線吸収剤としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。紫外線吸収剤の具体例等の詳細については、特開2006-184874号公報段落0109～0190を参照できる。また、高分子紫外線吸収剤も使用可能であり、例えば特開平6-148430号公報に記載のポリマータイプの紫外線吸収剤を用いることができる。特開2012-215812号公報段落0054に記載の紫外線吸収剤の使

用も可能である。また、後述の実施例で用いる紫外線吸収剤は、好ましい紫外線吸収剤の一つである。

[0116] なお後述の重合処理を紫外線照射により行う場合には重合のために照射した紫外線が紫外線吸収剤に吸収されるため重合反応の反応効率が低下するため、紫外線吸収剤を含む流延製膜用組成物を用いる場合には、重合処理は加熱により行うか紫外線以外の光照射により行うことが好ましい。

[0117] (ii)界面活性剤

界面活性剤としては、特に制限はなく、市販品または公知の方法で合成可能な各種界面活性剤を用いることができる。具体例としては、下記に限定されるものではないが、シリコン系化合物およびフッ素系化合物を挙げることができる。

[0118] シリコン系化合物の好ましい例としては、ジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む化合物鎖の末端および側鎖の少なくとも一方に置換基を有するものが挙げられる。

ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中には、ジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基またはこれらの基を含む基が挙げられる。分子量に特に制限はないが、10万以下であることが好ましく、5万以下であることが特に好ましく、3000～30000であることが最も好ましい。ここで分子量とは、重量平均分子量を言うものとする。後述のフッ素系化合物についても同様である。シリコン系化合物のシリコン原子含有量には特に制限はないが、18.0質量%以上であることが好ましく、25.0～37.8質量%であることがより好ましく、30.0～37.0質量%であることが更に好ましい。

好ましいシリコン系化合物の例としては、信越化学製X-22-174

DX、X-22-2426、X-22-164B、X22-164C、X-22-170DX、X-22-176D、X-22-1821（以上商品名）；チッソ製FM-0725、FM-7725、DMS-U22、RMS-033、RMS-083、UMS-182（以上商品名）などが挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

[0119] フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。フルオロアルキル基は、炭素数1～20であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～10であり、直鎖（例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等）であっても、分岐構造（例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等）であっても、脂環式構造（好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等）であってもよい。また、エーテル結合を有していてもよい（例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等）。フルオロアルキル基は、同一分子中に複数含まれていてもよい。

[0120] フッ素系化合物は、更に、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基等の置換基を1つまたは複数個含んでいてもよい。また、フッ素系化合物は、フッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はない。フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限はないが、20質量%以上であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましく、40～70質量%であることが更に好ましい。

好ましいフッ素系化合物の例としては、ダイキン化学工業製R-2020、M-2020、R-3833、M-3833（以上商品名）；DIC製メガファックF-784、F-171、F-172、F-179A、F-11

4、F-251、F-281、F-410、F-430、F-444、F-477、F-510、F-511、F-552、F-553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-562、F-563、F-563、F-567、F-567、F-569、F-570、F-571、R-40、R-41、R-43、R-94、RS-72-K、RS-72-K、RS-76-E、RS-76-NS、RS-90、ディフェンサMCF-300（以上商品名）等を挙げるができる。

[0121] 界面活性剤は、表面平滑性に優れたハードコートフィルムを得ることに寄与すると本発明者らは考えている。これは、界面活性剤がレベリング性を発揮することによるものであると推察される。

[0122] また、防塵性、帯電防止等の特性を付与する目的で、公知のカチオン系界面活性剤またはポリオキシアルキレン系化合物等の防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。これら防塵剤、帯電防止剤は、前述のシリコーン系化合物やフッ素系化合物に、その構造単位が含まれていてもよい。好ましい化合物の例としては、DIC製メガファックF-150；東レダウコーニング製SH-3748等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0123] 界面活性剤は、一種単独で用いてもよく、二種以上任意の割合で組み合わせて用いてもよい。流延製膜用組成物における界面活性剤量は特に限定されるものではないが、例えば、流延製膜用組成物中の固形分100質量部に対して、0.001～10質量部とすることができる。

[0124] (iii)重合開始剤

重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であってもカチオン重合開始剤であってもよい。併用される重合性化合物の種類に応じて適切な重合開始剤を選択すればよい。上記の通り、重合性化合物が有する重合性基としてはラジカル重合性基が好ましいため、ラジカル重合開始剤の使用が好適である。また、重合開始剤としては、ハードコートフィルムの製造工程において施す重合処

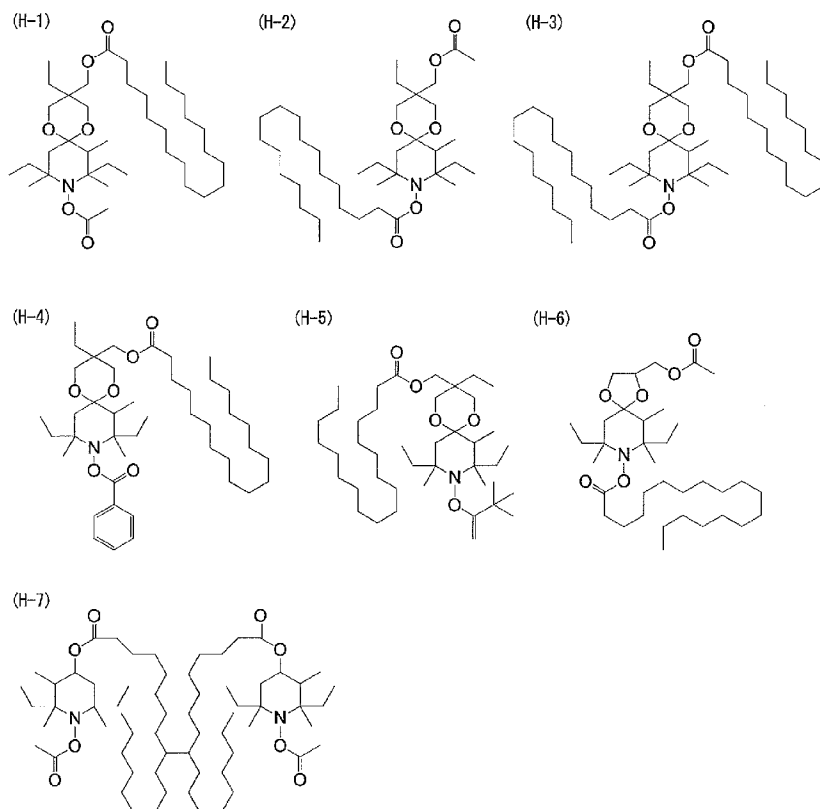
理の種類（加熱、光照射）に応じて、熱重合開始剤または光重合開始剤のいずれかを選択すればよい。なお重合処理を施すことにより重合性化合物に含まれる重合性基がラジカルを発生し開始剤として機能する場合もある。そのような場合には、流延製膜用組成物に重合開始剤を添加することなく重合性化合物の重合反応を進行させることができる。

[0125] 熱重合開始剤の構造については、特に限定されるものではない。熱重合開始剤の具体的態様としては、アゾ化合物、ヒドロキシルアミンエステル化合物、有機過酸化物、過酸化水素等を挙げることができる。有機過酸化物の具体例については、特許第5341155号公報段落0031に記載のものを挙げることができる。

[0126] アゾ化合物は、少なくとも1つのアゾ結合を含めばよく、アゾ結合とともに各種置換基を含むことができる。具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルイソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド等のアゾニトリル化合物、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)等のアゾエステル化合物、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等のアゾアミド化合物、2, 2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]ジヒドロシクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等のアゾイミダゾリン化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン等のアゾアルキル化合物、更にはアゾアミジン化合物、アゾ結合を有する繰り返し単位を含むポリマーの使用も可能である。アゾ化合物は、レドックス分解や誘発分解が生じにくい点等で好ましい熱重合開始剤である。

[0127] また、ヒドロキシルアミンエステル化合物としては、特表2012-521573号公報に記載の式Iで表されるヒドロキシルアミンエステル化合物を挙げることができる。具体的な化合物を以下に示す。ただしこれらに限定されるものではない。

[0128] [化7]



[0129] 光重合開始剤も特に限定されるものではない。アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類が挙げられる。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび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

ンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、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が含まれる。

[0130] 最新UV硬化技術（P. 159, 発行人；高薄一弘, 発行所；技術情報協会, 1991年発行）にも種々の光重合開始剤の例が記載されており、これらも使用可能である。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、BASF製のイルガキュアシリーズ（IrgOXE01、Irg127、Irg651、Irg184、Irg819、Irg907）等が好ましい例として挙げられる。

[0131] また、光重合開始剤として、界面活性作用と光重合開始作用とを有する化合物も使用可能である。そのような化合物としては、例えば、特開2009-035642号公報に界面活性光重合開始剤（D）として記載されている化合物を挙げることができる。詳細については、特開2009-035642号公報段落0077～0094を参照できる。

[0132] 以上記載した重合開始剤は、一種単独で用いてもよく、二種以上を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。重合開始剤は、重合反応を良好に進行させる観点から、重合性組成物を100質量部として0.1質量部以上含まれることが好ましく、0.5質量部以上含まれることが好ましく、1質量部以上含まれることがより好ましい。また、ハードコートフィルムの透明性等の観点からは、重合性組成物100質量部に対して30質量部以下の使用が好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることが更に好ましい。

表面張力の低い重合開始剤（例えばケイ素原子やフッ素原子を分子構造中に含む化合物）は表層側へ移行してフィルム表層領域に偏在する傾向が強い

と考えられる。このことを利用して、表面張力の異なる二種以上の重合開始剤を組み合わせることで、重合処理により第一の層となる表層領域と、表層領域に隣接する内部領域（重合処理により第二の層となる領域）に含まれる重合開始剤の割合を調節し、第一の層と第二の層の硬度・脆性・透明性等を制御することができると、本発明者らは推察している。

[0133] 流延製膜用組成物は、上記成分を同時にまたは任意の順序で混合することにより調製することができる。調製方法は特に限定されるものではなく、流延製膜に関する公知技術を何ら制限なく適用することができる。

[0134] （共流延用組成物）

上記流延製膜用組成物は、この組成物のみを用いて流延製膜を行ってもよい。または、上記流延製膜用組成物を、他の組成物（共流延用組成物）と共流延してもよい。なお以下は本発明者らによる推察であって本発明を何ら限定するものではないが、本発明者らは、本発明の一態様にかかる製造方法により前述の第一の層と第二の層とを少なくとも有するハードコートフィルムが得られる理由を、以下のように推察している。

上記流延製膜用組成物を流延製膜することで得られたウェブを加熱することにより表層領域に多官能重合性化合物を内部領域よりも高濃度に偏在させることができる理由は、加熱によりウェブ表面から溶剤が蒸発し表層領域の溶剤量が内部領域よりも少なくなる結果、ウェブ中で混和していた多官能重合性化合物と有機溶剤可溶性樹脂の相分離が表層領域で優先して発生することにあると、本発明者らは考えている。ここで上記流延製膜用組成物を流延製膜して得られたウェブでは、加熱により両表層側で相分離が優先して発生すると考えられる。その結果、第二の層の一方の面に第一の層、他方の面に更なる第一の層を有するハードコートフィルムを得ることができると、本発明者らは推察している。

一方、上記流延製膜用組成物を他の組成物とともに共流延して得られたウェブは、他の組成物から形成された塗膜と隣接しない表面側の表層領域において相分離による多官能重合性化合物の偏在が発生すると、本発明者らは考

えている。

以上の点から、第一の層と第二の層との二層から構成されるハードコートフィルム、ならびに第一の層、第二の層および第三の層の三層から構成されるハードコートフィルムを得るためには、流延製膜において、上記流延製膜用組成物を他の組成物とともに共流延することが好ましい。より好ましくは、第一の層と第二の層との二層から構成されるハードコートフィルム、ならびに第一の層、第二の層および第三の層の三層から構成されるハードコートフィルムを得るためには、共流延用組成物として、有機溶剤可溶性樹脂を含み、多官能重合性化合物を含まない組成物を用いることができる。このような組成物を共流延用組成物として用いた場合、ウェブ中で上記流延製膜用組成物から形成された塗膜から共流延用組成物から形成された塗膜への成分の移行は生じ得るが、共流延用組成物から形成された塗膜の表層側に、上記流延製膜用組成物から形成された塗膜の表層側ほど高濃度で多官能重合性化合物が偏在した領域は形成されないと考えられる。こうして、第一の層と第二の層との二層から構成されるハードコートフィルム、ならびに第一の層、第二の層および第三の層の三層から構成されるハードコートフィルムを得ることができると、本発明者らは推察している。

[0135] 共流延用組成物の詳細については、多官能重合性化合物を含まないことが好ましい点を除き、流延製膜用組成物に関する前述の記載を適用することができる。その中で、共流延用組成物に含まれる有機溶剤可溶性樹脂としては、前述の(i)セルロースアシレート、(ii)(メタ)アクリル系樹脂、(iii)ポリカーボネート系樹脂、(iv)ポリスチレン系樹脂、(v)環状ポリオレフィン系樹脂、(vi)グルタル酸無水物系樹脂、(vii)グルタリイミド系樹脂が好適に用いることができる。一例として、透明性に優れることから画像表示装置等の保護フィルム材料として好適なセルロースアシレートが好ましく用いられる。

[0136] (流延製膜法によるハードコートフィルムの製膜)

次に、流延製膜法によりハードコートフィルムを製造する具体的態様につ

いて、図面を参照し説明する。ただし以下の具体的態様は例示であって、本発明は下記具体的態様に何ら限定されるものではない。

[0137] 流延製膜法では、組成物（ドープ）を、走行する支持体上に流延してウェブを形成し、形成したウェブを走行させながら加熱処理、重合処理等の各種処理を施すことにより、ハードコートフィルムを製膜することができる。このような流延製膜法に使用可能な、流延支持体としてドラムを用いた装置の一例を、図2に示す。図2に示す溶液流延製膜装置10は、流延室12、ピンテンタ13、乾燥室（加熱室）15、冷却室16、巻取室17を有する。流延室12には、流延ダイ21、流延ドラム22、減圧チャンバ23、および剥取ローラ24が設けられる。

[0138] 流延ダイ21は、ドープ28を流出するものであり、ドープ28が流出するスリット出口は、流延ダイ21の先端に設けられる。二種のドープ（流延製膜用組成物および共流延用組成物）を用いる場合には、流延ダイ21としては、供給された流延製膜用組成物が流れる第1流路と、供給された共流延用組成物が流れる第2流路と、第1流路と第2流路が合流位置で合流し、上記二種の組成物が共に流れる共流路とが内部に形成されている流延ダイを用いる。上記二種の組成物を異なる供給口から独立して供給し、流延ダイ21の内部で両組成物を合流させて流延ダイ21から流出させる。図3は、このような共流延可能な流延ダイ21を含む流延装置の一部拡大図である。図3に示すように、流延ダイ21は、ドープaの流れとドープbの流れとを合流させた後、先端の吐出口から走行する流延ドラム22上に流出させることによって、ドープa由来の流延膜40aとドープb由来の流延膜40bの積層体としてウェブ40が形成される。上記流延製膜用組成物と共流延用組成物は、どちらをドープaとしてもドープbとしてもよい。

[0139] 流延ドラム22は、流延ダイ21の下方に位置し、軸方向が水平となるように配される。そして、流延ドラム22は、周面22aがスリット出口と近接するように配される。更に、流延ドラム22は、軸を中心に回転自在となっている。制御部（図示しない）の制御の下、駆動装置（図示しない）によ

り、流延ドラム 22 が回転すると、流延ドラム 22 の周面 22 a は A 方向へ所定の速度で走行する。流延ダイ 21 のスリット出口から流出したドープ 28 は、周面 22 a 上で延ばされる結果、帯状のウェブ 40 を形成する。流延ダイ 21 および流延ドラム 22 は、ステンレス製であることが好ましく、十分な耐腐食性と強度とを有する点から、SUS316 製であることがより好ましい。

[0140] 流延ドラム 22 には温調装置 43 が接続される。温調装置 43 は、伝熱媒体の温度を調節する温度調節部を内蔵する。温調装置 43 は、温度調節部および流延ドラム 22 内に設けられる流路との間で、所望の温度に調節された伝熱媒体を循環させる。この伝熱媒体の循環により、流延ドラム 22 の周面 22 a の温度を所望の温度に保つことができる。また、図示は省略するが、流延室 12 内の雰囲気に含まれる溶剤を凝縮する凝縮装置、凝縮した溶剤を回収する回収装置を設けることにより、流延室 12 内の雰囲気に含まれる溶剤の濃度を一定の範囲に保つことができる。また、流延室 12 には、流延ドラム 22 上のウェブ 40 に送風するために、温風、冷風、除湿風の任意に温度湿度制御した送風が可能な送風機構（図示しない）を設けてもよい。

[0141] 減圧チャンバ 23 は、流延ダイ 21 よりも A 方向の上流側に配置される。制御部の制御の下、減圧チャンバ 23 は、ドープ 28 によってスリット出口から周面 22 a にかけて形成される流延ビードの上流側の気体を吸引する。これにより、流延ビードの上流側の圧力が流延ビードの下流側の圧力よりも低い状態をつくることができる。流延ビードの上流側および下流側の圧力差は、10Pa 以上 2000Pa 以下であることが好ましい。

[0142] 図 4 に示すように、剥取ローラ 24 は、流延ダイ 21 よりも A 方向の下流側に配される。剥取ローラ 24 は、周面 22 a 上に形成されたウェブ 40 を剥ぎ取って、流延室 12 の下流側へ案内する。

[0143] 剥取ローラ 24 よりも A 方向上流側にはラビリンスシール 45 a が設けられ、剥取ローラ 24 よりも A 方向下流側にラビリンスシール 45 b が設けられる。ラビリンスシール 45 a、45 b は、流延室 12 の内壁面から、流延

ドラム 22 の周面 22 a に向かって伸びるように形成される。ラビリンスシール 45 a、45 b の先端は、周面 22 a に近接するため、溶剤が流延室 12 の外部へ漏れることを防ぐことができる。

[0144] 図 2 に示すように、流延室 12 の下流には、ピンテンタ 13、乾燥室 15、冷却室 16、および巻取室 17 が順に設置されている。流延室 12 とピンテンタ 13 との間の渡り部 50 には、ウェブ 40 を支持する支持ローラ 52 が複数並べられている。支持ローラ 52 は、図示しないモータにより、軸を中心に回転する。支持ローラ 52 は、流延室 12 から送り出されたウェブ 40 を支持して、ピンテンタ 13 へ案内する。なお、図では、渡り部 50 に 2 つの支持ローラ 52 を並べた場合をしているが、本発明はこれに限られず、渡り部 50 に 3 つ以上の支持ローラ 52 を並べてもよい。

[0145] 図 4 に示すように、ピンテンタ 13 は、ウェブ 40 の幅方向の両端を貫通して保持する複数のピン 60 を有する環状の保持部材 61 と、保持装置 61 を循環走行させるプーリ 62 と、ピンプレートにより保持されるウェブ 40 に乾燥風を供給する乾燥風供給機（図示しない）とを有する。ピンテンタ 13 の入り口には、ウェブ 40 の幅方向の両端をピン 60 に噛み込ませるブラシ 65 が設けられる。また、ブラシ 65 よりも搬送方向上流側に、ウェブ 40 の幅方向の両端に冷却風を供給する冷風供給機 66 を設けてもよい。ブラシ 65 の押し付けによって、ピン 60 がウェブ 40 の幅方向の両端を貫通する。そして、ピン 60 により両端を保持されたウェブ 40 は、保持部材 61 の循環走行により、搬送される。

[0146] ピンテンタ 13 と乾燥室 15 との間には耳切装置 75 が設けられている。耳切装置 75 に送り出されたウェブ 40 の幅方向の両端は、ピン 60 によって形成された貫通痕が形成される。耳切装置 75 は、この貫通痕を有する両端部分を切り離す。この切り離された部分は、送風によりカットブロワ（図示しない）およびクラッシャ（図示しない）へ順次に送られて、細かく切断され、ドープ等の原料として再利用、または廃棄される。

[0147] 乾燥室 15 には、多数のローラ 81 が設けられており、これらにウェブ 4

0が巻き掛けられて搬送される。乾燥室15や冷却室16内の雰囲気温度や湿度などは、図示しない空調機により調節されている。乾燥室15ではウェブ40の乾燥処理が行われる。乾燥室15には吸着回収装置83が接続される。吸着回収装置83は、ウェブ40から蒸発した溶剤を吸着により回収する。

[0148] 以上の通り、乾燥室15においてウェブ40の乾燥処理が行われる。また、流延室12およびピンテンタ13の一方または両方においても、乾燥処理が行われることがある。これら乾燥処理における加熱により、ウェブ表層領域に多官能重合性化合物を偏在させることができる。多官能重合性化合物が高濃度に存在する表層領域は、好ましくは上記流延製膜用組成物から形成された塗膜の空気界面側である。上記流延製膜用組成物のみを流延して得られた塗膜では、両面が空気界面側となるため、両表層領域に多官能重合性化合物を偏在させることができる。ここでは、乾燥したウェブ表面に多官能重合性化合物に浸み出すことでウェブ表面が湿潤状態となる現象が観察されることもある。耐擦傷性向上に有効な第一の層を形成する観点からは、製造工程に、ウェブを50～200℃の範囲の加熱温度で2～200分間加熱する加熱処理が含まれることが好ましい。なお本発明において加熱温度とは、加熱されているウェブの温度をいうものとする。また、ウェブは、走行しながら加熱されてもよく、停止した状態で加熱されてもよい。生産性の観点から、ウェブは、通常、走行しながら加熱される。

[0149] 重合性化合物の重合処理を加熱（熱重合）により行う場合、乾燥室15は、熱重合のための加熱処理を行う加熱室の役割も果たすことができる。多官能重合性化合物がウェブ表層領域に偏在する現象は、熱重合反応と連続的に進行させてもよく、多官能重合性化合物をウェブ表層領域に偏在させた後に熱重合反応を進行させてもよい。前者の場合、加熱処理は、ウェブ温度を所定の加熱温度域まで昇温した後に、この加熱温度域にウェブ温度を所定時間保持する一段階加熱処理により行うことができる。一方、後者の場合、加熱処理は、ウェブ温度を所定の第一の加熱温度域まで昇温し、第一の加熱温度

域にウェブ温度を所定時間保持した後、より高温の第二の加熱温度域まで昇温し、第二の加熱温度域にウェブ温度を所定時間保持する二段階加熱処理により行うことができる。前者は、工程の簡略化の観点から好ましく、後者は比較的厚い第一の層の形成の観点から好ましい。なお所定の温度域までの加熱は、連続的に行ってもよく段階的に行ってもよい。昇温速度は特に限定されるものではない。重合処理のための加熱条件は、重合性化合物の種類や重合開始剤の種類に応じて設定すればよく特に限定されるものではない。一例として、熱重合反応を進行させるための加熱処理は、ウェブを140～200℃の加熱温度に2～200分間加熱することにより行うことができる。ただし、多官能重合性化合物を表層領域に偏在させるために行う加熱処理の加熱温度またはこの加熱温度を超える温度とすることが、第一の層の形成の観点から好ましい。なお加熱処理中のウェブ温度は、非接触式の温度計によりモニターすることができる。乾燥室15における加熱は、温風の吹付により行ってもよく、乾燥室の雰囲気温度を制御することにより行ってもよい。重合処理を熱重合により行うことは、乾燥工程と併せて重合処理を行うことができるため工程の簡略化の観点から好ましい。

[0150] 乾燥室15から搬出されたウェブ40は冷却室16へ搬送される。なお冷却室を設けることは必須ではない。冷却室16は、ウェブ40の温度が略室温となるまで、ウェブ40を冷却する。冷却室16および巻取室17の間では、上流側から順に、除電バー91、ナーリング付与ローラ92、および耳切装置93が設けられる。除電バー91は、冷却室16から送り出され、帯電したウェブ40から電気を除く除電処理を行う。ナーリング付与ローラ92は、ウェブ40の幅方向両端に巻き取り用のナーリングを付与する。耳切装置93は、切断後のフィルム70の幅方向両端にナーリングが残るように、ウェブ40の幅方向両端を切断する。

[0151] 光照射により重合処理（光重合）を行う場合には、乾燥室15と巻取り室17との間の任意の位置に光源を配置し、ウェブ40に光照射することにより効果処理を行うことができる。光源としては、例えば紫外線を照射可能

なりV光源を用いることができるが、特に限定されるものではない。具体例としては、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光線等を挙げることができる。また、光照射条件も特に限定されるものではなく、重合性化合物や重合開始剤の種類に応じて決定すればよい。紫外線照射による光重合は、例えば、空气中または不活性気体中で行うことができる。エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物を使用する場合には、重合の誘導期を短くするために酸素濃度が少ない雰囲気中で重合処理を行うことが好ましい。例えば、照射する紫外線の照射強度は、 $1 \sim 1000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 程度、照射量は $10 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度とすることができる。

[0152] 巻取室17には、プレスローラ96と巻き芯97を有する巻取機98とが設置されており、巻取室17に送られたウェブ40は、プレスローラ96によって押し付けられながら巻き芯97に巻き取られ、ロール状となる。

[0153] 溶液流延製膜法の一実施形態のその他詳細については、特開2011-178043号を参照できる。なお上記では流延支持体としてドラムを用いる態様を例に説明したが、流延支持体は、ドラムに限定されるものではない。例えばドラムに代えて、少なくとも2つのバックアップローラに支持されて長手方向に搬送されるベルトを流延支持体としてもよい。通常、流延膜を冷却することによりゲル化させる、いわゆる冷却流延方式の場合には、流延支持体はドラムとすることが多い。これに対して、流延膜を冷却することなく乾燥処理のみでゲル化を促進する、いわゆる乾燥流延方式の場合には、流延支持体はベルトとすることが多い。

[0154] 次に、流延支持体としてベルトを用いる態様について、具体的態様に基づき説明する。ただし本発明は、下記具体的態様に限定されるものではない。

[0155] 図5に、流延支持体としてバンドを用いた装置の一例を示す。図5に示す溶液製膜設備100は、流延装置112と、クリップテンタ113と、乾燥室115と、冷却室116と、巻取装置117とを備える。

[0156] 流延装置112は、ダイユニット121と、バンド122と、第1ローラ

１２３および第２ローラ１２４と、流延室１２５とを有する。ダイユニット１２１は、フィードブロック１２８と流延ダイ１２９とから構成される。二種の組成物（ドープ）を用いる場合の流延ダイの構成については、先に記載した通りである。フィードブロック１２８に供給されてきたドープ１３１を流延ダイ１２９から連続的に流出する。

[0157] バンド１２２は、環状に形成された無端の流延支持体であり、第１ローラ１２３および第２ローラ１２４の周面に巻き掛けられる。第１ローラ１２３は、円形の側面の中心に回転軸１２３aを備え、この回転軸１２３aはモータ１３２により周方向に回転する。これにより、第１ローラ１２３は周方向に回転する。モータ１３２は、コントローラ１３３により駆動を制御され、これにより回転軸１２３aの回転速度が制御される。第１ローラ１２３の回転により、バンド１２２は長手方向に走行する。第２ローラ１２４は、円形の側面の中心に回転軸１２４aを備え、巻き掛けられたバンド１２２の走行に伴い回転軸１２４aを回転中心にして回転する。なお、本実施形態では、第１ローラ１２３の回転によりバンド１２２を走行させているが、バンド１２２の走行は、第１ローラ１２３と第２ローラ１２４との少なくともいずれか一方を周方向に回転させればよい。

[0158] 走行しているバンド１２２上に、流延ダイ１２９から連続してドープ１３１を流出することにより、バンド１２２上にウェブ１３６が連続的に形成される。

[0159] 本実施形態では、図５に示すように、第１ローラ１２３に巻き掛けられたバンド１２２の巻き掛け領域の下流端と流延ダイ１２９の流出口とが対向するように、流延ダイ１２９を配してある。しかし、流延ダイ１２９の位置はこれに限定されない。例えば、第１ローラ１２３から第２ローラ１２４に向かうバンド１２２に流出口が対向するように流延ダイ１２９を配してもよい。

[0160] 第１ローラ１２３の回転方向におけるダイユニット１２１の上流には、空気を吸引する減圧チャンバ１４７が配される。減圧チャンバ１４７が空気を

吸引することにより、流延ダイ１２９からバンド１２２に至るドーブ、すなわちビードよりも第１ローラ１２３の回転方向における上流側のエリアが減圧される。これにより、ビードの形状が安定する。

[0161] 第１ローラ１２３と第２ローラ１２４とは、周面温度を制御する温調機（図示しない）を備える。第１ローラ１２３と第２ローラ１２４との周面温度を制御することにより、バンド１２２の温度が制御される。バンド１２２の温度の制御により、ウェブ１３６の温度が制御され、ウェブ１３６の乾燥速度が調整される。

[0162] 第１ローラ１２３の近傍には、剥取ローラ１３８が配される。剥取ローラ１３８は、長手方向が第１ローラ１２３の回転軸１２３aと略平行となるように配される。この剥取ローラ１３８は、剥ぎ取られたウェブ１３６を支持し、これにより、ウェブ１３６がバンド１２２から剥ぎ取られる剥取位置を一定に保持する。

[0163] 流延室１２５は、ダイユニット１２１、第１ローラ１２３、第２ローラ１２４、バンド１２２、剥取ローラ１３８を収容しており、これにより、ウェブ１３６から蒸発した溶剤が下流側のクリップテンタ等へ拡散することを防ぐことができる。流延室１２５から流延室１２５の下流のクリップテンタ１１３への渡りには、ウェブ１３６を下方から支持してクリップテンタ１１３へ案内するローラ１４２が設けられる。

[0164] クリップテンタ１１３は、ウェブ１３６の幅方向における各側部を把持する複数のクリップ（図示しない）を有し、このクリップが軌道（図示しない）上を走行する。クリップの走行により、ウェブ１３６は搬送される。ウェブ１３６の搬送路の上方と下方との少なくともいずれか一方には、送風機（図示しない）が配される。送風機からの乾燥風の流出により、ウェブ１３６は搬送されながら乾燥が進行する。

[0165] 軌道をウェブ１３６の幅方向に変位させることにより、ウェブ１３６を幅方向に広げたり、狭めたりしてもよい。例えば、ウェブ１３６を幅方向に広げ、その拡幅率を大きくすることができる。また、例えば、幅を一定に保持

する等して、拡幅率を0（ゼロ）もしくは小さく抑えることもできる。また、送風機からの乾燥風の温度を制御することにより、ウェブ136の温度を制御することもできる。なお、クリップテンタ113では、幅を一定に保持したり拡幅した場合には、その後に幅を狭めることで、ウェブ136の応力緩和を行うことが好ましく、応力緩和後にクリップテンタ113から次工程にウェブ136を送ることが好ましい。

[0166] クリップテンタ113を出たウェブ136の両側端部には、通常、クリップテンタ113のクリップによる保持跡が形成される。そこで、クリップテンタ113の下流には耳切装置143を設けることが好ましい。耳切装置143は、案内されてくるウェブ136のクリップによる保持跡を含む両側部を切り離す。これにより、乾燥室115およびその下流における搬送を安定化することができる。ウェブ136から切り離された両側部は、風によりクラッシャ146に送られて破碎され、ドープ131等の原料として再利用、または廃棄される。

[0167] 乾燥室115には、多数のローラ115aが設けられており、これらにウェブ136が巻き掛けられて搬送される。乾燥室115内の雰囲気温度や湿度などは、図示しない空調機により調節されており、ウェブ136は乾燥装置115を通過する間に乾燥が進められる。乾燥室における加熱については、図2に示す態様について記載した通りである。また、重合処理を光照射により行う場合、乾燥室115と後述する巻き取り装置117との間において行われる重合処理についても、先に図2に示す態様について記載した通りである。

[0168] 乾燥室115の下流には、乾燥室115よりも内部の温度を低くした冷却室116を配することもできる。これにより、ウェブ136は、冷却室116の内部を通過する間に冷却され、例えば室温程度になる。

[0169] 冷却室116の下流側には、ナーリング付与ローラ対162が設けられており、これによりウェブ136の両側部にナーリングが付与される。

[0170] 巻取装置117には巻芯152がセットされ、巻取装置117はこの巻芯

152を回転することにより、案内されてくるウェブ136をロール状に巻き取る。

[0171] 以上、本発明の一態様にかかるハードコートフィルムの製造方法を、具体的態様を示しつつ説明した。ただし前述のハードコートフィルムは、かかる製造方法により製造されるものに限定されるものではない。先に記載した第一の層および第二の層を含む限り、どのような製造方法により製造されたものであっても、本発明の一態様にかかるハードコートフィルムに包含される。

[0172] (ハードコートフィルムに積層可能な層)

上記ハードコートフィルムは、その一方または両方の表面に、一層以上の他の層を積層して積層フィルムとすることもできる。第一の層の表面上に一層以上の他の層が設けられる場合、他の層の厚さ（二層以上の場合には総厚）は、耐擦傷性や密着性の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることがいっそう好ましい。下限については、例えば $0.05\mu\text{m}$ 以上である。なお上記の他の層の厚さは、公知の膜厚測定方法により求めることができる。他の層としては、特に限定されるものではなく、防眩層、高屈折率層、低屈折率層等の公知の層を挙げることができる。防眩層については、例えば特開2013-101331号公報段落0181～0182、高屈折率層および低屈折率層については、例えば特開2013-101331号公報段落0183～0186を参照できる。

[0173] [偏光板]

本発明の更なる態様は、上記ハードコートフィルムと、偏光子と、を含む偏光板に関する。本発明の一態様にかかるハードコートフィルムは、偏光板保護フィルムとして機能することができる。中でも上記ハードコートフィルムを、第一の層または更なる第一の層が偏光板の最表層となるように偏光板保護フィルムとして配置することが、耐擦傷性に優れる偏光板を得るうえで好ましい。

[0174] 偏光板は、通常、偏光子が2枚の保護フィルムの間に配置される。本発明の一態様にかかるハードコートフィルムは、2枚の保護フィルムの少なくとも一方または両方であることができる。また、液晶表示装置には、通常、液晶セルを挟んで2枚の偏光板（視認側偏光板、バックライト側偏光板）が配置される。本発明の一態様にかかる偏光板は、2枚の偏光板のいずれに用いてもよく、一態様では、視認側偏光板として用いられる。視認側偏光板に含まれる2枚の保護フィルムは、一方が視認側、他方が液晶セル側に配置される。この場合、本発明の一態様にかかるハードコートフィルムは、視認側保護フィルム、液晶セル側保護フィルムのいずれに用いてもよく、一態様では、視認側保護フィルムとして用いられる。バックライト側偏光板に含まれる2枚の保護フィルムは、一方がバックライト側、他方が液晶セル側に配置される。この場合、本発明の一態様にかかるハードコートフィルムは、バックライト側保護フィルム、液晶セル側保護フィルムのいずれに用いてもよく、一態様では、バックライト側保護フィルムとして用いられる。

[0175] 上記偏光板に含まれる偏光子としては、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬して延伸したもの等を用いることができる。偏光子の詳細については、例えば特開2011-136503号段落0117を参照できる。

[0176] 一態様では、偏光板に含まれる2枚の保護フィルムの一方が上記ハードコートフィルムであり、他方が光学補償フィルムであることもできる。光学補償フィルムとしては、公知のフィルムを用いることができる。

[0177] [画像表示装置]

本発明の更なる態様は、上記ハードコートフィルムを含む画像表示装置に関する。

画像表示装置としては、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、陰極管表示装置（CRT）等の各種画像表示装置を挙げることができる。

[0178] 一態様では、上記ハードコートフィルムは、画像表示装置の表示面外側に

配置される保護フィルムであることができる。第一の層または更なる第一の層が最表層となるように配置することが、画像表示装置の耐擦傷性向上の観点から好ましい。

[0179] また、一態様では、画像表示装置は、偏光板を必須の構成部材として含む液晶表示装置であることができる。この場合、上記ハードコートフィルムは、偏光板の保護フィルムとして含まれることが好ましい。そのような偏光板の詳細は、先に記載した通りである。

[0180] 液晶表示装置の液晶セルは、TNモード、VAモード、OCBモード、IPSモード、ECBモード等の各種駆動モードの液晶セルであることができる。

[0181] 本発明の一態様によれば、鉛筆硬度試験およびSW耐性試験の両試験において良好な結果を示す耐擦傷性に優れたハードコートフィルムであって、第一の層と第二の層との密着性も優れるハードコートフィルムを提供することができる。このようなハードコートフィルムを保護フィルムとして組み込むことにより、長期間優れた耐擦傷性を維持することができる画像表示装置の提供が可能となる。

実施例

[0182] 以下に実施例に基づき本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

以下に記載の流延製膜工程におけるウェブの温度は、非接触の温度計により常時モニターした。

また、以下の実施例、比較例で作製したハードコートフィルムの評価に当たっては、ハードコートフィルムの四方の外側面からそれぞれ1 cm以上離れた位置から、20 cm四方のハードコートフィルムを切り出して測定試料とした。

ハードコートフィルムの総厚は、上記測定試料の縦横を5 cm間隔で4等

分する線の、9つの格子点を測定箇所とし、各測定箇所において触針式膜厚計により測定した値の算術平均値として求めた。

[0183] 以下の実施例および比較例は、図2に示す溶液流延製膜装置の構成を簡略化した試験用製膜装置を用いて実施した。共流延を行った実施例および比較例では、流延ダイとして、図3に示す構成の流延ダイを用いた。試験用製膜装置は、流延ドラムを備え、流延ドラムからはぎ取られたフィルムが乾燥室（加熱室）に搬送されて加熱される。乾燥室以外は開放系とした。加熱時間は、乾燥室の搬送距離を変更することにより制御した。

[0184] [実施例1]

＜流延製膜用組成物（重合性化合物含有セルロースアシレートドーパ）の調製＞

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、ドーパAを調製した。

[0185] -----

（固形分）

セルロースアセテート（アセチル置換度2.86，重合度350）100質量部

多官能重合性化合物 100質量部

（10官能ウレタンアクリレート（日本合成化学製UV-1700B）、重量平均分子量2000）

固形分濃度（組成物全量100質量%に対して） 24質量%

（溶剤組成比：溶剤全量100質量%に対して、括弧内はセルロースアセテート100質量部に対する含有量）

メチレンクロライド 79質量%（500質量部）

メタノール 20質量%（127質量部）

1-ブタノール 1質量%（6質量部）

[0186] ＜共流延用組成物（セルロースアシレートドーパ）の調製＞

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、ドープBを調製した。

[0187] -----

(固形分)

セルロースアセテート (アセチル置換度 2.86, 重合度 350)

固形分濃度 (組成物全量 100 質量% に対して) 24 質量%

(溶剤組成比: 溶剤全量 100 質量% に対して、括弧内はセルロースアセテート 100 質量部に対する含有量)

メチレンクロライド 79 質量% (625 質量部)

メタノール 20 質量% (158 質量部)

1-ブタノール 1 質量% (8 質量部)

[0188] <セルロースアシレートフィルムの流延製膜>

上記のドープA、Bを、図3に示すドープaとしてドープA、ドープbとしてドープBを用い、空気面側から支持体面側に向かってA、Bの順序になるように、それぞれが膜厚 (設定膜厚) 30 μm 相当になるように流量を調節して、流延ダイから表面温度 5 $^{\circ}\text{C}$ のドラム支持体上に共流延してウェブを形成した。その後、ドラム支持体上で 40 $^{\circ}\text{C}$ の除湿風を当て、ドラム支持体からウェブを剥ぎとった。

走行するウェブに乾燥室において乾燥風をあて 140 $^{\circ}\text{C}$ の加熱温度で 20 分間加熱し、溶剤を乾燥させるとともに、ウェブ中の上記多官能重合性化合物を空気面側の表面から浸み出させた。上記多官能重合性化合物が浸み出していることは、乾燥後のウェブの表面に目視でべたつき (湿潤状態) が見られることにより確認した。更にウェブを走行させながら乾燥室において 190 $^{\circ}\text{C}$ の加熱温度で 20 分間加熱した。上記多官能重合性化合物は、約 170 $^{\circ}\text{C}$ 以上において重合性基がラジカルを発生することで重合反応が開始される。加熱温度は、乾燥風の温度設定により制御した。こうして形成されたハードコートフィルムの総厚は 60 μm であった。

なおハードコートフィルムの製膜とは別に、ウェブ表面に浸み出す成分の分析のために、上記と同様に140℃の加熱温度での20分間の加熱までの処理を行いウェブ表面に浸み出した成分をアセトンで拭き取りNMRおよびFT-IR分析（フーリエ変換赤外分光分析）を行ったところ、浸み出した成分が上記の多官能重合性化合物であることが確認された。

[0189] <各領域における重合体およびセルロースアセテートの検出、ならびに各領域の厚さ測定>

実施例および比較例で作製したハードコートフィルムについて、後述のラマン分光法による組成分析により、流延時空気面側表面から厚さ方向に向かって、領域1、領域2、領域3を特定および各領域の厚みの決定を行った。領域1は、多官能重合性化合物の重合体が主成分として検出され、セルロースアセテートが検出されない領域である。領域2は、領域1に隣接し、上記重合体およびセルロースアセテートがともに検出される領域である。領域3は、領域1と反対の界面で領域2と隣接する領域である。

[0190] (1) ラマン分光法による組成分析

組成分析は、共焦点ラマン顕微鏡（東京インスツルメンツ製：NanoFINDER 30）を用いて行った。励起波長は785 nm、レーザーパワーは18 mWであり、100倍の対物レンズを使用した。積算時間は120秒とした。

先に記載したようにハードコートフィルムから切り出した20 cm四方の測定試料において、5 cm間隔で測定試料を切断して得られた3つの切断面において、それぞれ5 cm間隔で厚さ方向における測定位置を決定した。こうして9つの測定位置が決定される。各測定位置において、流延時の空気面側表面からフィルム厚さ方向0.5 μm間隔の測定箇所（実施例1については121箇所）で上記ラマン顕微鏡を用いたラマン分光法（顕微ラマン分光法）による組成分析を行い、各測定箇所において上記多官能重合性化合物の重合体および上記セルロースアセテートの含有量を測定した。実施例1で作製したハードコートフィルムについては、流延時の空気面側表面から4.5

μm 以下の測定箇所では、上記重合体の含有量は100質量%であり、セルロースアセテートは検出されなかった。これに対し、空気面側表面から5.0 μm の測定箇所では、上記重合体の含有量は19質量%であり、空気面側表面から流延時支持体側表面へと向かうにしたがって上記重合体の含有量は漸減し、支持体面側表面上の測定箇所では10質量%であり、上記重合体以外にセルロースアセテートが検出された。

[0191] 以上より、実施例1で作製したハードコートフィルムにおいて、領域1（第一の層）は膜厚5.0 μm 、領域2（第二の層）は膜厚55.0 μm 、と判定した。

後述の実施例、比較例についても同様に組成分析および断面観察を行った。

[0192] [実施例2]

ドープA中のセルロースアシレート100質量部に対する多官能重合性化合物量を表1に示す値とし、ドープA、ドープBの設定膜厚をそれぞれ表1に示す値とした点以外、実施例1と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

得られたハードコートフィルムの表面平滑性を後述する方法で測定した結果、算術平均粗さ $R_a = 303\text{ nm}$ であった。

[0193] [実施例3]

ドープA中のセルロースアシレート100質量部に対する多官能重合性化合物量を表1に示す値とし、ドープA、ドープBの設定膜厚をそれぞれ表1に示す値とした点以外、実施例1と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0194] [比較例1]

ドープA中のセルロースアシレート100質量部に対する多官能重合性化合物量を表1に示す値とし、ドープA、ドープBの設定膜厚をそれぞれ表1に示す値とした点以外、実施例1と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0195] [実施例 4]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、実施例 2 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0196] [実施例 5]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、実施例 3 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0197] [比較例 2]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、比較例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0198] [実施例 6]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、実施例 2 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0199] [実施例 7]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、実施例 3 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0200] [比較例 3]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、比較例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0201] [実施例 8]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、実施例 3 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0202] [比較例 4]

ドープ B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点以外、比較例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0203] [実施例 9]

ドープ A、ドープ B の設定膜厚をそれぞれ表 1 に示す値とした点以外、実施例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。
。

[0204] [比較例 5]

ドープ A 中のセルロースアシレート 100 質量部に対する多官能重合性化合物量を 50 質量部とした点以外、実施例 9 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0205] [比較例 6]

ドープ B を用いず、比較例 5 で用いたドープ A を表 1 に示す設定膜厚で流延した点以外、比較例 5 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0206] [比較例 7]

ドープ A に用いる多官能重合性化合物を、単官能重合性化合物であるメタクリル酸 2-メトキシエチル（三菱レイヨン製）（単官能アクリレート、分子量 144）に変更した点以外、比較例 6 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0207] [実施例 10]

ドープ A に用いる多官能重合性化合物を、新中村化学工業社製 U-6LP A（6 官能ウレタンアクリレート、重量平均分子量 800）を用いた点以外、実施例 2 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0208] [実施例 11]

ドープ A に用いる多官能重合性化合物を、日本化薬製 KAYARAD DPHA（6 官能アクリレート、分子量 579）に変更した点以外、実施例 2 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0209] [実施例 12]

ドープ A に用いる多官能重合性化合物を、東亜合成製アロニックス M-309（3 官能アクリレート、分子量 296）に変更した点以外、実施例 2 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0210] [比較例 8]

ドープ A に用いる多官能重合性化合物を、共栄社化学製ライトアクリレー

トNP-A（2官能アクリレート、分子量212）に変更した点以外、実施例2と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0211] [比較例9]

ドープAに用いる多官能重合性化合物を、単官能重合性化合物であるメタクリル酸2-メトキシエチル（三菱レイヨン製）（単官能アクリレート、分子量144）に変更した点以外、実施例2と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0212] [実施例13]

乾燥室における加熱処理を、走行するウェブに乾燥室において乾燥風をあて190℃の加熱温度で20分間加熱する一段階加熱処理により実施した点以外、実施例2と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0213] [実施例14]

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、ドープAを調製した。こうして調製したドープAを用いた点、および一段階加熱処理を加熱温度180℃で20分間実施した点以外、実施例13と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。下記熱重合開始剤が約180℃で活性化されラジカルを発生することにより、重合反応が開始される。

セルロースアセテート（アセチル置換度2.86，重合度350）100質量部

多官能重合性化合物 150質量部

（10官能ウレタンアクリレート（日本合成化学製UV-1700B）、重量平均分子量2000）

熱重合開始剤* 7.5質量部

メチレンクロライド 625質量部

メタノール 158質量部

1-ブタノール

8質量部

*ヒドロキシルアミンエステル化合物（前述の例示化合物（H-1））

[0214] [実施例15]

ドープAに用いる熱重合開始剤を和光純薬工業製VAm-110:2, 2'-アゾビス（N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド）に変更した点および加熱温度を140℃に変更した点以外、実施例14と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0215] [実施例16]

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、ドープAを調製した。こうして調製したドープAを用いた点、および走行するウェブに乾燥室において乾燥風をあて140℃の加熱温度で20分間加熱した後に乾燥室外でウェブにメタルハライドランプの紫外線照射装置で露光量150mJ/cm²で紫外線を照射し重合処理（光重合）を行った点以外、実施例13と同様の方法により、表1に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

セルロースアセテート（アセチル置換度2.86, 重合度350）100質量部

多官能重合性化合物 150質量部

（10官能ウレタンアクリレート（日本合成化学製UV-1700B）、重量平均分子量2000）

光重合開始剤（BASF製IRGACURE（Irg）819）2.5質量部

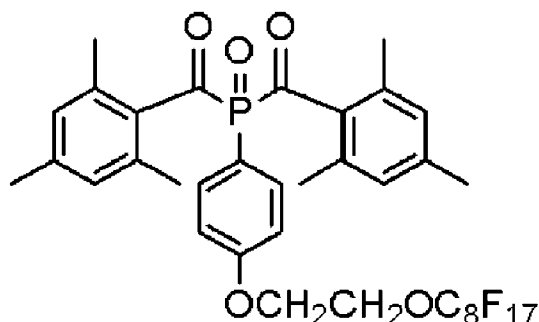
下記フッ素含有光重合開始剤 5.0質量部

メチレンクロライド 625質量部

メタノール 158質量部

1-ブタノール 8質量部

[0216] [化,8]



「0217」 「比較例10」

流延ドラムからはぎ取られたフィルムが乾燥室（加熱室）に搬送されるまでの間にウェブにハロゲンランプの紫外線照射装置で露光量 150 mJ/cm^2 で紫外線を照射し重合処理を行った点、および乾燥室での加熱後の紫外線照射を行わなかった点以外、実施例 16 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0218] [比較例 1 1]

以下の方法により、セルロースアシレートフィルム上にハードコート層を有するハードコートフィルムを作製した。

実施例 1 で用いたドーパ B のみを用い、膜厚（設定膜厚） $60\mu\text{m}$ 相当になるように流量を調節して、流延ダイから表面温度 5°C のドラム支持体上に共流延してウェブを形成した。その後、ドラム支持体上で 40°C の除湿風を当て、ドラム支持体からウェブを剥ぎとった。

走行するウェブに乾燥室において乾燥風をあて140℃の加熱温度で20分間加熱し乾燥させた点以外は実施例1と同様の方法によりセルロースアシレートフィルムを得た。

ハードコート層用塗布液を、下記成分を混合した後、孔径30 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過することにより調製した。

ペンタエリスリトールトリアクリレート／ペンタエリスリトールテトラ
アクリレートの3／2混合物（質量比）

光重合開始剤（BASF社製IRGACURE（Irg）127） 1.5
質量部

酢酸エチル 45.0質量部

作製したセルロースアシレートフィルムの一方向の表面上に、上記ハードコ
ート層用塗布液を、マイクログラビア塗工方式で、搬送速度30m／分の条
件で塗布厚さ5 μ mで塗布した。60℃の雰囲気中で150秒乾燥させた後
、窒素パージ（酸素濃度0.5％以下）しながら、160W／cmの空冷メ
タルハイドランプ（アイグラフィックス製）を用いて、照度400mW／
cm²、照射量150mJ／cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ハー
ドコート層を形成した。

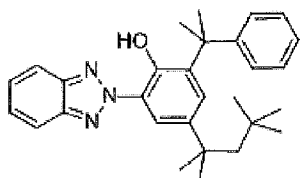
こうしてセルロースアシレートフィルムの空気側表面上にハードコート層
を形成し、ハードコート層付セルロースアシレートフィルムを作製した。

[0219] [実施例17]

ドープBに下記紫外線吸収剤をセルロースアセテート100質量部に対し
て2質量部添加した点以外、実施例2と同様の方法により、表1に示す総厚
のハードコートフィルムを得た。

[0220] [化9]

*紫外線吸収剤（BASF製Tinuvin928）



[0221] [実施例18]

ドープAに上記紫外線吸収剤をセルロースアセテート100質量部に対し
て5質量部添加した点以外、実施例2と同様の方法により、表1に示す総厚
のハードコートフィルムを得た。

[0222] [実施例 19]

ドープ B として実施例 17 で調製したドープ B を用いた点以外、実施例 16 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0223] [実施例 20]

ドープ A に界面活性剤（フッ素系化合物、D I C 製メガファック F-784）をセルロースアセテート 100 質量部に対して 0.1 質量部添加した点以外、実施例 2 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

得られたハードコートフィルムの表面平滑性を後述する方法で測定した結果、算術平均粗さ $R_a = 2 \text{ nm}$ であった。

[0224] [実施例 21]

ドープ B を用いず、実施例 1 で用いたドープ A を表 1 に示す設定膜厚で流延した点以外、実施例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0225] [実施例 22]

ドープ A、ドープ B の設定膜厚をそれぞれ表 1 に示す値とした点以外、実施例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0226] [比較例 12]

<流延製膜用組成物（重合性化合物含有セルロースアシレートドープ）の調製>

下記組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、ドープ A を調製した。

（固形分）

セルロースアセテート（アセチル置換度 2.86，重合度 350）100
質量部

多官能重合性化合物

500 質量部

(6官能アクリレート (日本化薬製 K A Y A R A D D P H A)、重量平均分子量 5 7 9)

固形分濃度 (組成物全量 1 0 0 質量%に対して) 2 4 質量%

(溶剤組成比: 溶剤全量 1 0 0 質量%に対して、括弧内はセルロースアセテート 1 0 0 質量部に対する含有量)

メチレンクロライド 7 9 質量% (1 5 0 1 質量部)

メタノール 2 0 質量% (3 8 0 質量部)

1-ブタノール 1 質量% (1 9 質量部)

[0227] [実施例 2 3]

ドーブ B に用いるセルロースアセテートとして、セルロースアセテート (アセチル置換度 2. 7 1, 重合度 3 5 0) を用いた点以外、実施例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0228] [実施例 2 4]

ドーブ B に用いるセルロースアセテートとして、セルロースアセテート (アセチル置換度 2. 4 3, 重合度 3 5 0) を用いた点以外、実施例 1 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0229] <セルロースアシレートフィルムの流延製膜>

上記ドーブ A を用いた点、ドーブ A、B の設定膜厚を表 1 に示す値とした点、および流延ドラム上で剥ぎ取り前にウェブにハロゲンランプの紫外線照射装置で露光量 5 0 m J / c m²で紫外線を照射し重合処理を行い、更に乾燥室での加熱後に上記紫外線照射装置で露光量 1 0 0 m J / c m²で紫外線を照射し重合処理を行った点以外、実施例 1 6 と同様の方法により、表 1 に示す総厚のハードコートフィルムを得た。

[0230] <各領域における重合体およびセルロースアシレートの検出、ならびに各領域の厚さ測定>

比較例 1 2 で得られたハードコートフィルムについて、前述の方法による組成分析を行った。その結果、流延時の空気面側表面の測定箇所では重合体

(含有量 82 質量%) が検出され、残部としてセルロースアシレートが検出された。即ち、領域 1 は存在せず、流延時空気面側表面は領域 2 と判定された。組成分析の結果、流延時空気面側表面から流延時支持体側表面へと向かうにしたがって重合体含有量は漸減し、流延時空気面側表面から $10.0\ \mu\text{m}$ の測定箇所では 2 質量% (残部: セルロースアセテート)、流延時空気面側表面から $10.5\ \mu\text{m}$ 以上の測定箇所では、重合体は検出されず、セルロースアセテートが含有量 100 質量% の成分として検出された。即ち、流延時空気面側表面から $10\ \mu\text{m}$ 以上の領域が、領域 3 と判定された。

以上より、領域 2 の厚さは $10.0\ \mu\text{m}$ 、領域 3 の厚さは $50.0\ \mu\text{m}$ と判定された。

[0231] 評価方法

(1) 鉛筆硬度試験

ハードコートフィルムを、 25°C 、相対湿度 60% の条件で 2 時間調湿した後、JIS-S6006 が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K5400 が規定する鉛筆硬度評価法に従い、 $500\ \text{g}$ のおもりを用いて各硬度の鉛筆でハードコートフィルム表面を 10 回繰り返し引っ掻き、傷が 5 本以下となる硬度を測定した。なお、JIS-K5400 で定義される傷は塗膜の破れ、塗膜のすり傷であり、塗膜のへこみは対象としないと記載されているが、本評価では、塗膜のへこみも含めて傷と判断する。

(2) SW 耐性試験

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストを行った。

評価環境条件: 25°C 、60% RH

こすり材: 試料と接触するテスターのこすり先端部 ($1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$) にスチールウール (日本スチールウール製、No. 0000) を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離 (片道): $13\ \text{cm}$ 、こすり速度: $13\ \text{cm}/\text{秒}$ 、荷重: $500\ \text{g}$ 、先端部接触面積: $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 、こすり回数: 10 往復。

こすり終えた試料 (光学異方性層側) の裏側に油性黒インキを塗り、反射

光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

- A：変化が認められない。
- B：傷はつかないがわずかに色味の変化がある。
- C：視認困難なわずかな傷がつく。
- D：視認できる傷がつく。

(3) 密着性試験

上記組成分析および光学顕微鏡による断面観察を行った測定試料に対して、J I S D 0 2 0 2 - 1 9 8 8 に準拠するクロスカット試験を実施した。格子状のカットで形成された 1 0 0 試料片のうち、テープの貼り付けおよび剥ぎ取りにより剥離した試料片の数に基づき、以下の基準で密着性を評価した。剥離が生じた測定試料については、前述と同様に光学顕微鏡による断面観察を行ったところ、第一の層と第二の層との界面で剥離が生じていることが確認された。

- A：ゼロ
- B：1～5 試料片
- C：6～1 0 試料片
- D：1 1 試料片～1 0 0 試料片

(4) 表面平滑性の評価

実施例 2、実施例 2 0 で作製したハードコートフィルムから、先に記載の方法により測定試料を得た。測定試料の流延時空気界面側表面において、縦横 5 c m 間隔で合計 9 箇所を測定箇所とし、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 1 3 に準拠する算術平均粗さ (R a) 測定を実施した。測定装置には菱化システム製 V e r t S c a n 2 . 0 を用い、6 0 0 μ m 四方の領域の表面形状を測定して R a を求めた。各測定箇所における R a の算術平均を測定試料の R a とした。

[0232] 以上の結果を、先に記載の方法によるハードコートフィルムの組成分析および各領域の厚さ測定の結果とともに、下記表 1 に示す。なお実施例において、下記表 1 に示す領域 1 は第一の層、領域 2 は第二の層、領域 3 は第三の

層または更なる第一の層に相当する。

[0233] [表1-1]

	ドーパA										ドーパB			領域1	領域2	領域3 ⁴⁾	評価結果		
	重合性化合物			添加剤			流延時 設定膜厚			ハード コート フィルム 総厚			製造 プロセス ³⁾				鉛筆 硬度	SW 耐性	密着 (数値は 剥離試験 片数)
	種類	分子量 ¹⁾	添加量 ²⁾	種類	添加量 ²⁾	種類	添加量 ²⁾	種類	添加量 ²⁾	種類	添加量 ²⁾								
実施例 1	多官能	2000	100 質量部	—	—	30 μm	—	—	30 μm	60.0 μm	A	5.0 μm	55.0 μm	なし (0 μm)	4H	A	A 0		
実施例 2	多官能	2000	150 質量部	—	—	20 μm	—	—	40 μm	60.0 μm	A	5.0 μm	35.5 μm	19.5 μm^*	4H	A	A 0		
実施例 3	多官能	2000	300 質量部	—	—	10 μm	—	—	50 μm	60.0 μm	A	4.5 μm	18.5 μm	37.0 μm^*	3H	A	B 4		
比較例 1	多官能	2000	500 質量部	—	—	5 μm	—	—	55 μm	60.0 μm	A	4.5 μm	10.0 μm	45.5 μm^*	2H	A	D 19		
実施例 4	多官能	2000	150 質量部	—	—	20 μm	—	—	60 μm	80.0 μm	A	4.5 μm	35.5 μm	40.0 μm^*	4H	A	A 0		
実施例 5	多官能	2000	300 質量部	—	—	10 μm	—	—	70 μm	80.0 μm	A	4.5 μm	18.5 μm	57.0 μm^*	4H	A	B 5		
比較例 2	多官能	2000	500 質量部	—	—	5 μm	—	—	75 μm	80.0 μm	A	4.0 μm	11.0 μm	65.0 μm^*	2H	A	D 17		
実施例 6	多官能	2000	150 質量部	—	—	20 μm	—	—	20 μm	40.0 μm	A	5.0 μm	35.0 μm	なし (0 μm)	4H	A	A 0		
実施例 7	多官能	2000	300 質量部	—	—	10 μm	—	—	30 μm	40.0 μm	A	5.0 μm	17.0 μm	18.0 μm^*	4H	A	B 5		
比較例 3	多官能	2000	500 質量部	—	—	5 μm	—	—	35 μm	40.0 μm	A	4.5 μm	10.5 μm	25.0 μm^*	2H	A	D 22		
実施例 8	多官能	2000	300 質量部	—	—	10 μm	—	—	15 μm	25.0 μm	A	5.0 μm	20.0 μm	なし (0 μm)	4H	A	B 3		
比較例 4	多官能	2000	500 質量部	—	—	5 μm	—	—	20 μm	25.0 μm	A	5.0 μm	10.0 μm	10.0 μm^*	2H	A	D 23		
実施例 9	多官能	2000	100 質量部	—	—	20 μm	—	—	40 μm	60.0 μm	A	3.0 μm	30.0 μm	27.0 μm^*	3H	A	A 0		

[表1-2]

比較例 5	多官能	2000	50 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	なし (0 μ m)	25.5 μ m	34.5 μ m*	H	D	—
比較例 6	多官能	2000	50 質量部	—	—	60 μ m	—	—	—	0 μ m	60.0 μ m	A	なし (0 μ m)	600 μ m	なし (0 μ m)	H	D	—
比較例 7	単官能	144	50 質量部	—	—	60 μ m	—	—	—	0 μ m	60.0 μ m	A	なし (0 μ m)	600 μ m	なし (0 μ m)	HB	D	—
実施例 10	多官能	800	150 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	3.5 μ m	400 μ m	16.5 μ m*	3H	A	A 0
実施例 11	多官能	579	150 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	2.0 μ m	500 μ m	8.0 μ m*	3H	B	A 0
実施例 12	多官能	296	150 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	1.0 μ m	590 μ m	なし (0 μ m)	2H	B	A 0
比較例 8	多官能	212	150 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	なし (0 μ m)	600 μ m	なし (0 μ m)	H	D	—
比較例 9	単官能	144	150 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	なし (0 μ m)	600 μ m	なし (0 μ m)	HB	D	—
実施例 13	多官能	2000	150 質量部	—	—	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	B-1	4.0 μ m	36.5 μ m	19.5 μ m*	4H	A	A 0
実施例 14	多官能	2000	150 質量部	熱重合 開始剤	7.5 質量部	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	B-2	3.0 μ m	32.0 μ m	25.0 μ m*	3H	A	A 0
実施例 15	多官能	2000	150 質量部	熱重合 開始剤	7.5 質量部	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	B-3	2.0 μ m	32.5 μ m	25.5 μ m*	2H	B	A 0
実施例 16	多官能	2000	150 質量部	光重合 開始剤	7.5 質量部	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	C-1	4.5 μ m	34.5 μ m	21.0 μ m*	4H	A	A 0
比較例 10	多官能	2000	150 質量部	光重合 開始剤	7.5 質量部	20 μ m	—	—	—	40 μ m	60.0 μ m	C-2	なし (0 μ m)	35.5 μ m	24.5 μ m*	3H	D	—
比較例 11	多官能	—	—	—	—	—	—	—	—	60 μ m	65.0 μ m	D	5.0 μ m	1.0 μ m	59.0 μ m*	3H	A	D 20
実施例 17	多官能	2000	150 質量部	—	—	20 μ m	紫外線 吸収剤	2 質量部	—	40 μ m	60.0 μ m	A	5.0 μ m	35.0 μ m	20.0 μ m*	4H	A	A 0

[表1-3]

実施例 18	多官能	2000	150 質量部	紫外線 吸収剤	5 質量部	20 μ m	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	5.0 μ m	35.0 μ m	20.0 μ m*	4H	A	A	0
実施例 19	多官能	2000	150 質量部	光重合 開始剤	7.5 質量部	20 μ m	紫外線 吸収剤	2 質量部	40 μ m	60.0 μ m	C-1	4.5 μ m	35.0 μ m	20.5 μ m*	4H	A	A	0
実施例 20	多官能	2000	150 質量部	界面 活性剤	0.1 質量部	20 μ m	—	—	40 μ m	60.0 μ m	A	5.0 μ m	35.0 μ m	20.0 μ m*	4H	A	A	0
実施例 21	多官能	2000	100 質量部	—	—	60 μ m	—	—	0 μ m	60.0 μ m	A	6.0 μ m	48.5 μ m	5.5 μ m**	4H ⁽⁵⁾ 4H ⁽⁶⁾	A ⁽⁵⁾ A ⁽⁶⁾	A ⁽⁵⁾ A ⁽⁶⁾	0 ⁽⁵⁾ 0 ⁽⁶⁾
実施例 22	多官能	2000	100 質量部	—	—	100 μ m	—	—	100 μ m	200.0 μ m	A	6.5 μ m	137.0 μ m	56.5 μ m*	4H	A	A	0
比較例 12	多官能	579	500 質量部	—	—	5 μ m	—	—	55 μ m	60.0 μ m	C-3	なし (0 μ m)	10.0 μ m	50.0 μ m*	2H	C	A	0
実施例 23	多官能	2000	100 質量部	—	—	30 μ m	—	—	30 μ m	60.0 μ m	A	7.0 μ m	54.0 μ m	なし (0 μ m)	5H	A	A	0
実施例 24	多官能	2000	100 質量部	—	—	30 μ m	—	—	30 μ m	60.0 μ m	A	9.0 μ m	53.0 μ m	なし (0 μ m)	5H	A	A	0

1) 多量体・混合物については重量平均分子量

2) 対セルロースアセテート100質量部

3) フロセスA:流延 → 剥取 → 加熱(140°C) → 加熱(190°C)

フロセスB-1:流延 → 剥取 → 加熱(190°C)

フロセスB-2:流延 → 剥取 → 加熱(180°C)

フロセスB-3:流延 → 剥取 → 加熱(140°C)

フロセスC-1:流延 → 剥取 → 加熱(140°C) → 照射(光重合)

フロセスC-2:流延 → 剥取 → 照射(光重合) → 加熱(140°C)

フロセスC-3:流延 → 剥取 → 照射(光重合) → 剥取 → 加熱(140°C) → 照射(光重合)

フロセスD:流延 → 剥取 → 加熱(140°C) → ハードコート層用塗布液塗布 → 照射(光重合)

4) 領域1と反対の界面で領域2と隣接する領域(領域3)であって、セルロースアセテートが主成分として検出され、重合体が検出されない領域(表1中、*)、または重合体が主成分として検出され

セルロースアセテートが検出されない領域(表1中、**)の厚さ

5) 第一の層表面における評価結果

6) 更なる第一の層表面における評価結果

[0234] 評価結果

実施例と比較例との対比により、実施例で作製された積層構造を有するハードコートフィルムは、鉛筆硬度試験、SW耐性試験の両試験方法において良好な結果を示す（高い耐擦傷性を有する）こと、および第一の層と第二の層との密着性に優れるため積層フィルムの剥離による耐久性低下が抑制されていること、が確認できる。

また、実施例1と実施例23、24との対比により、ドープB中のセルロースアシレートのアセチル置換度を下げることで、形成される第一の層の膜厚が増え、これによって鉛筆硬度が更に向上することも確認された。

[0235] <偏光板の作製>

（偏光板保護フィルムの鹼化処理）

実施例1～20、23、24で得られた各ハードコートフィルムを、2.3 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で3分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.05 mol/Lの硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、更に100℃の温風で乾燥した。このようにして、ハードコートフィルムについて表面の鹼化処理を行った。

[0236] （偏光板の作製）

延伸したポリビニルアルコールフィルムに沃素を吸着させて偏光子を作製した。

鹼化処理したハードコートフィルムを、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、第一の層が最表層に位置するように偏光子の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士フィルム製）に同様の鹼化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記で作製した各ハードコートフィルムを貼り付けてある側とは反対側の偏光子の面に鹼化処理後のセルローストリアセテートフィルムを貼り付けた。

この際、偏光子の透過軸とハードコートフィルムの遅相軸とは平行するように配置した。また、偏光子の透過軸と市販のセルローストリアセテートフ

ィルムの遅相軸については、直交するように配置した。

このようにして実施例 1 ～ 20、23、24 で得たハードコートフィルムを保護フィルムとして含む偏光板を作製した。

[0237] <耐光性の評価>

実施例 2、実施例 17 ～ 19 で作製したハードコートフィルムを備えた偏光板に対して、キセノンランプで 200 時間光照射した。光照射前後で、各偏光板について、分光光度計（日本分光製：VAP-7070）により 380 nm から 780 nm の各波長で単板透過率を測定し、各波長の分光視感度により補正した平均値を以下の基準で評価した。評価結果は、実施例 17 ～ 19 で作製したハードコートフィルムを備えた偏光板は A、実施例 2 で作製したハードコートフィルムを備えたハードコートフィルムは B であった。実施例 17 ～ 19 で作製したハードコートフィルムが紫外線吸収剤を含むことにより偏光子が光照射による影響を受け難くなったことが、評価結果に違いが生じた理由と考えられる。

A：透過率変化が 3 % 未満であった。

B：透過率変化が 3 % 以上 20 % 未満であった。

C：透過率変化が 20 % 以上であった。

[0238] <液晶表示装置の作製>

市販の液晶テレビ（SONY 製：ブラビア J5000）の視認側の偏光板を剥がし、作製した各偏光板を、上記各実施例のハードコートフィルムが液晶セル側と反対側となるように、粘着剤を介して、視認側（観察者側）に一枚ずつ貼り付けて液晶表示装置を得た。

このようにして液晶表示装置を作製した。

作製した液晶表示装置の表示性能は良好であった。

産業上の利用可能性

[0239] 本発明は、液晶表示装置等の各種画像表示装置の製造分野において有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ラマン分光法による組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂が検出されない第一の層と、
第一の層に隣接し、前記組成分析において有機溶剤可溶性樹脂および重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出され、かつ厚さが $15\mu\text{m}$ 超である第二の層と、
を含むハードコートフィルム。
- [請求項2] 前記有機溶剤可溶性樹脂は、セルロースアシレートを含む請求項1に記載のハードコートフィルム。
- [請求項3] 前記多官能重合性化合物が有する重合性基は、エチレン性不飽和結合含有基である請求項1または2に記載のハードコートフィルム。
- [請求項4] 前記エチレン性不飽和結合含有基は、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、アクリロイル基およびメタアクリロイル基からなる群から選ばれる重合性基である請求項3に記載のハードコートフィルム。
- [請求項5] 第一の層とは反対側で第二の層と隣接する第三の層を含み、
前記第三の層は、前記組成分析において重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が検出されず、かつ有機溶剤可溶性樹脂が主成分として検出される層である、請求項1～4のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項6] 第一の層と第二の層とからなる請求項1～4のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項7] 第一の層とは反対側で第二の層と隣接する更なる第一の層を含み、
前記更なる第一の層は、前記組成分析において重合性基を1分子中に

2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物の重合体が主成分として検出され、かつ有機溶剤可溶性樹脂が検出されない層である、請求項1～4のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

[請求項8] 第二の層の厚さは、 $15.0\mu\text{m}$ 超 $500.0\mu\text{m}$ 以下である請求項1～7のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

[請求項9] 前記第一の層の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下である請求項1～8のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

[請求項10] 紫外線吸収剤を更に含む請求項1～9のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

[請求項11] 界面活性剤を更に含む請求項1～10のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載のハードコートフィルムの製造方法であって、

重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を少なくとも一種含む重合性組成物、有機溶剤可溶性樹脂および有機溶剤を含む組成物を支持体上に流延してウェブを形成すること、ならびに、

前記ウェブに前記重合性化合物の重合処理を施すこと、
を含み、

前記重合処理によって第一の層となる表層領域を、前記流延により形成したウェブの少なくとも一方の表層側に設けるウェブ加熱処理を更に含む、前記ハードコートフィルムの製造方法。

[請求項13] 前記形成したウェブの加熱により、前記ウェブの表面に前記多官能重合性化合物を浸み出させることを含む請求項12に記載のハードコートフィルムの製造方法。

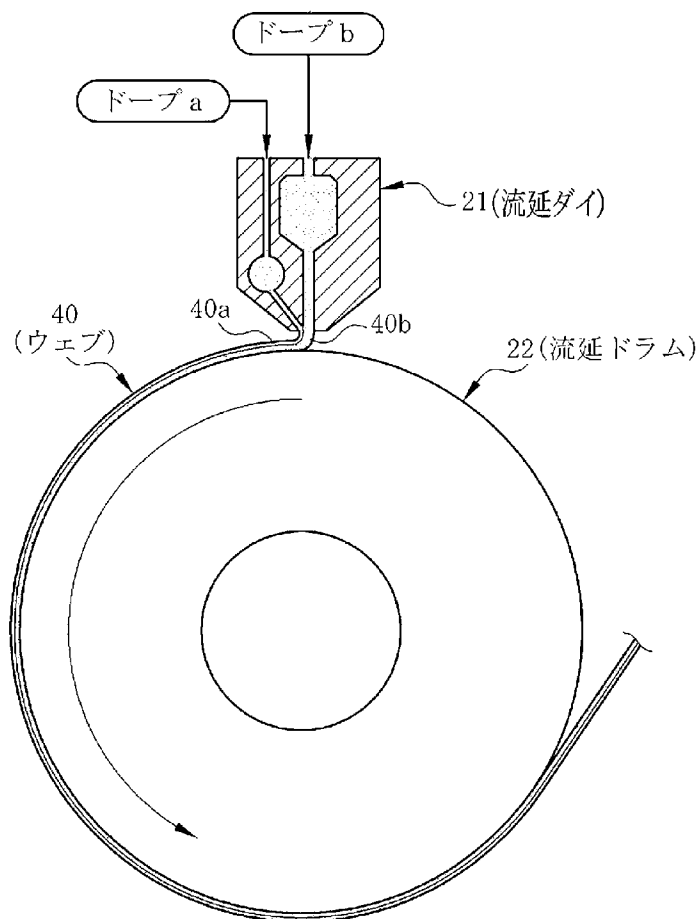
[請求項14] 前記重合処理を、加熱により行う請求項12または13に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[請求項15] 前記重合処理を、光照射により行う請求項12または13に記載のハ

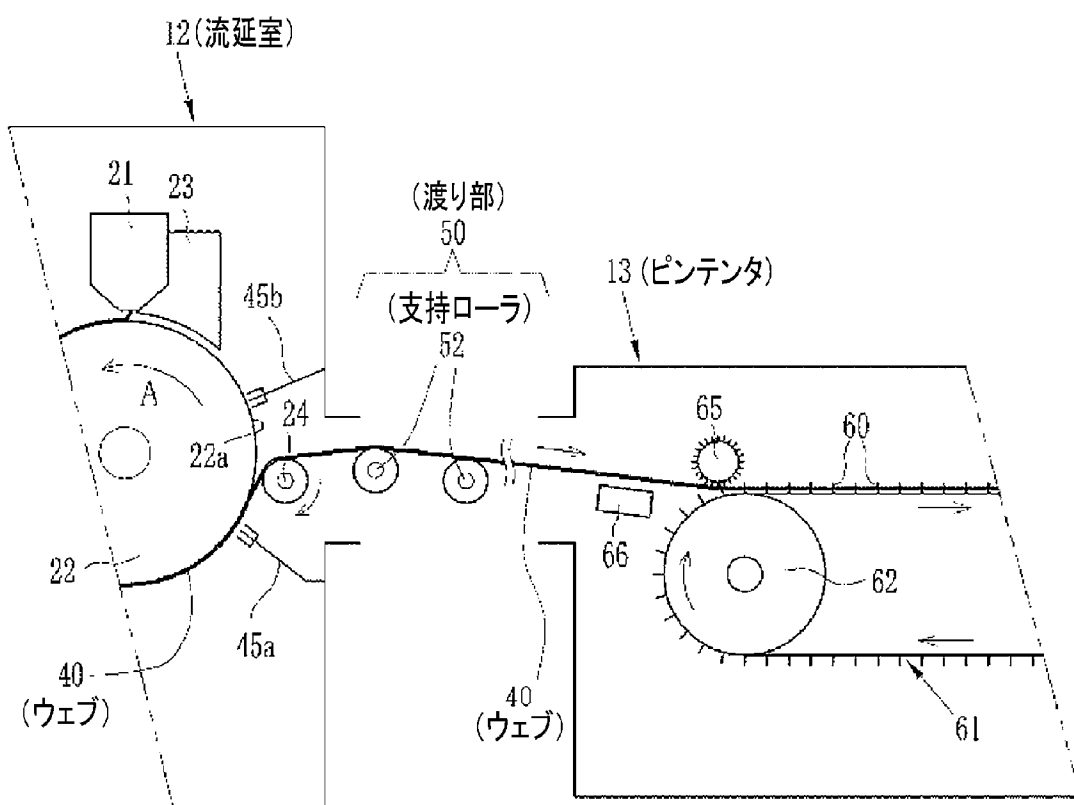
ードコートフィルムの製造方法。

- [請求項16] 前記流延を、前記組成物と他の組成物とを共流延することにより行う請求項12～15のいずれか1項に記載のハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項17] 前記他の組成物は、有機溶剤可溶性樹脂を含み、重合性基を1分子中に2つ以上有する多官能重合性化合物を含まない組成物である請求項16に記載のハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項18] 偏光子と、請求項1～11のいずれか1項に記載のハードコートフィルムと、を含む偏光板。
- [請求項19] 請求項1～11のいずれか1項に記載のハードコートフィルムを含む画像表示装置。
- [請求項20] 請求項18に記載の偏光板を含み、該偏光板に前記ハードコートフィルムを含む請求項19に記載の画像表示装置。
- [請求項21] 前記偏光板を、少なくとも視認側に有する請求項20に記載の画像表示装置。

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B29C41/24(2006.01)i, B32B23/20(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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)

B32B27/00, B29C41/24, B32B23/20, G02B1/10, G02B5/30, G02F1/1335

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-169330 A (Fujifilm Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; paragraphs [0371] to [0372] (Family: none)	1-21
A	JP 2012-96523 A (Fujifilm Corp.), 24 May 2012 (24.05.2012), entire text & CN 102218856 A	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April 2015 (20.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B29C41/24(2006.01)i, B32B23/20(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i,
G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B32B27/00, B29C41/24, B32B23/20, G02B1/10, G02B5/30, G02F1/1335

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-169330 A(富士フイルム株式会社)2007.07.05 請求の範囲、段落 0371-0372 (ファミリーなし)	1 - 2 1
A	JP 2012-96523 A(富士フイルム株式会社)2012.05.24 全文 & CN 102218856 A	1 - 2 1

☐ 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

2 0 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

加賀 直人

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 8 4 3