

(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10月8日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/152289 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/10 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060248
- (22) 国際出願日: 2015年3月31日(31.03.2015)
- (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 2014-074666 2014年3月31日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: JNC株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目
2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 依田 昌子(YODA, Akiko); 〒2908551 千葉県
市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学
株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 大熊 康之
(OHGUMA, Koji); 〒1008105 東京都千代田区大手
町二丁目2番1号 JNC株式会社内 Tokyo
(JP). 山廣 幹夫(YAMAHIRO, Mikio); 〒2908551 千
葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化
学株式会社市原研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 宮川 貞二, 外(MIYAGAWA, Teiji et al.);
〒1600005 東京都新宿区愛住町19番地 富士
ビル6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, JP, 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
ロッパ (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))

(54) Title: SILICON COMPOUND, COATING AGENT RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: ケイ素化合物、コーティング剤用樹脂組成物、成形体、画像表示装置

(57) Abstract: The present invention is a compound that can improve the scratch resistance of a hard coating or the like and is a coating agent resin composition that includes said compound. A silicon composition according to the present invention is a silicon compound (a) indicated by formula (I) in the description, R₁ being a C3 or C4 alkylene, X being one group selected from among the group comprising formulas (II) and (III) in the description, n being 0 or 1, Y being one group that has a methacrylate group and that is selected from among the group that comprises formulas (IV)-(VI) in the description, and R₂ being hydrogen or a methyl group. When the silicon compound (a) is used along with a curable resin, scratch resistance, presumably imparted by stress relaxation, can be improved remarkably.

(57) 要約: 本願発明は、ハードコート剤等の耐傷付き性を向上させることができる化合物、および当該化合物を含むコーティング剤用樹脂組成物である。本願のケイ素化合物は、明細書の式(I)で示されるケイ素化合物(a)であって、R₁が炭素数3もしくは4のアルキレンであり、Xが、明細書の式(II)~(III)からなる群から選択された一の基であり、nが0もしくは1の整数であり、Yが、明細書の式(IV)~(VI)からなる群から選択された、(メタ)アクリレート基を有する一の基であり、R₂が、水素またはメチル基である。ケイ素化合物(a)を硬化性樹脂とともに用いると、応力緩和によると考えられる耐傷付き性を著しく向上させることができる。



WO 2015/152289 A1

明 細 書

発明の名称：

ケイ素化合物、コーティング剤用樹脂組成物、成形体、画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング剤に用いることができるケイ素化合物およびコーティング剤用樹脂組成物に関し、特に、耐傷付き性を著しく向上させるケイ素化合物、および耐傷付き性を著しく向上させたコーティングが可能な樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、持ち運び可能で屋外でも使用できるLCD（liquid crystal display）端末の普及が目覚しく、スマートフォン、PND（personal navigation device）に代表される携帯端末や、Google Glassに代表されるウェアラブルディスプレイ（wearable display）が例として挙げられる。

これら製品は携帯して使用するため、軽量化する必要がある、部材の一部をガラスからプラスチックへ切り替える方法がとられている。しかし、プラスチック（特にPET、PC、PMMA、シクロオレフィン等）は、軽量かつ透明性の高い特徴を持っているが、耐傷付き性が乏しい。その解決手段として、ハードコート剤による表面処理により、傷付きを防止する方法が広く用いられている。

[0003] 傷付きを防止する方法として、特許文献1には、ガラス基板用の耐擦傷性に優れたコーティング剤であって、ガラスとの密着性および飛散防止性に優れたコーティング剤が開示されている（段落0019）。特許文献2には、深い傷に対しても修復能力を有し、繰り返し修復能力を発現する自己修復層を有する積層体が開示されている（段落0004）。傷の修復は、活性エネルギー線硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を混合させて生成した塗布液を基材層上に塗布し、活性エネルギー線硬化性樹脂を硬化させて塗膜を生成し、塗膜に傷が入った場合に当該塗膜を加熱することにより、塗膜に含まれた熱可塑性

樹脂が軟化して傷を埋めることにより行われる（段落0005）。特許文献3には、ジメチルシリコン（メタ）アクリレートオリゴマーを用いた光硬化性樹脂組成物が開示されている。しかし、水周り部材および機能性パネルに使用する事を目的としており、ディスプレイに要求されるような透明性や低いヘイズ値は考慮されていない。また、長期に渡る撥水性や滑り性を付与させる事を目的としており、応力緩和などによる塗膜の耐傷付き性については考慮されていない（請求項1、段落0008）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2006-290696号公報
特許文献2：特開2013-154631号公報
特許文献3：特開2013-023547号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上記のようなコーティング剤や積層体であっても、耐傷付き性を向上させることは常に求められる。

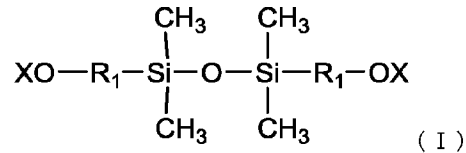
そこで、本発明は、ハードコート剤等の耐傷付き性を向上させることができる化合物、および当該化合物を含むコーティング剤用樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

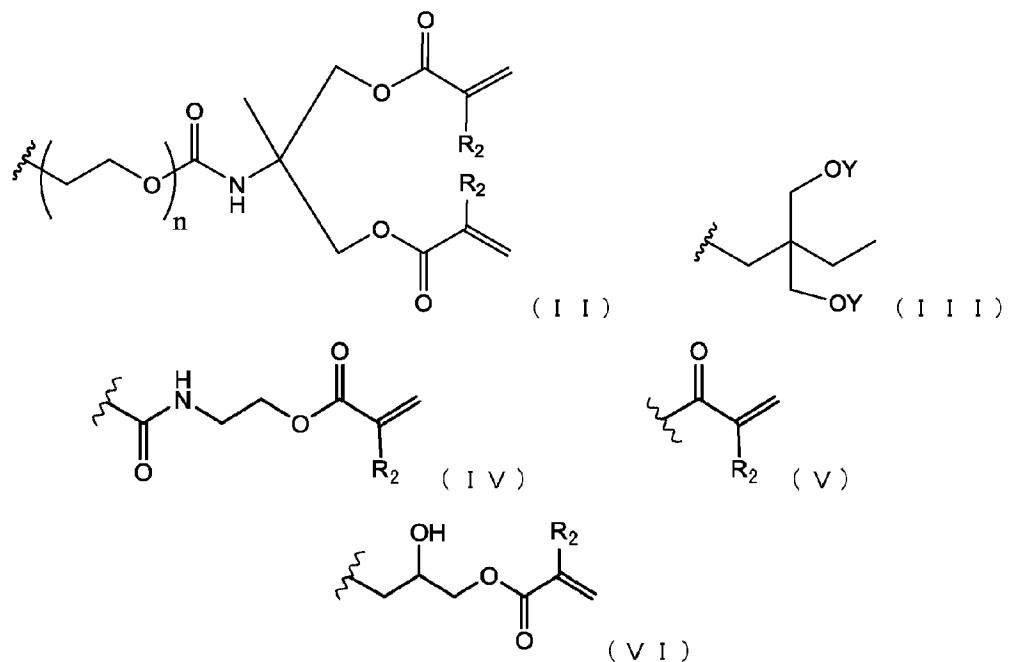
- [0006] 本発明者らは、シリコン化合物の両末端をアクリル変性した化合物（ケイ素化合物）をハードコート剤等に添加すると、耐傷付き性が著しく向上することを見出し、本発明を完成させた。なお、「アクリル変性」とは、（メタ）アクリロイル基を化合物中に導入することをいう。
- [0007] 本発明の第1の態様に係るケイ素化合物は、下記式（I）で示されるケイ素化合物（a）であって、 R_1 が炭素数3もしくは4のアルキレンであり、Xが、下記式（I1）～（I11）からなる群から選択された一の基であり、

n が0もしくは1の整数であり、 Y が、下記式(IV)～(VI)からなる群から選択された、(メタ)アクリレート基を有する一の基であり、 R_2 が、水素またはメチル基である。

[化1]



[化2]



このように構成すると、シリコーン鎖が短いケイ素化合物(a)をハードコート剤等に添加することにより、耐傷付き性を著しく向上させたコーティング剤を得ることができる。これは、ケイ素化合物(a)を硬化性樹脂とともに用いると、ケイ素化合物(a)が短いシリコーン骨格を有するため、ベースの樹脂へ均一に溶解することが可能となること、ケイ素化合物(a)が、滑り性、離型性、可とう性(柔軟性)を有するため、応力緩和によると考えられる耐傷付き性を著しく向上させること、によると考えられる。

[0008] 本発明の第2の態様に係るコーティング剤用樹脂組成物は、上記第1の態様に係るケイ素化合物と；硬化性樹脂(b)とを含有する。

このように構成すると、応力緩和によると考えられる耐傷付き性を著しく向上させたコーティング剤用樹脂組成物を得ることができる。

[0009] 本発明の第3の態様に係るコーティング剤用樹脂組成物は、上記本発明の第2の態様に係るコーティング剤用樹脂組成物において、前記硬化性樹脂（b）が、（メタ）アクリロイル基を少なくとも一つ有する紫外線硬化性樹脂である。

このように構成すると、紫外線照射により、ケイ素化合物（a）が有する（メタ）アクリロイル基と、硬化性樹脂（b）が有する（メタ）アクリロイル基との結合が可能になり、ケイ素化合物（a）が硬化性樹脂（b）に固定化することができる。

[0010] 本発明の第4の態様に係る成形体は、成形体であって、上記本発明の第2の態様または第3の態様に係るコーティング剤用樹脂組成物を硬化させた硬化物と；前記硬化物に覆われた基材とを備える。

このように構成すると、基材の表面を、コーティング剤用樹脂組成物を硬化させた硬化物で保護することができ、成形体の耐傷付き性を著しく向上させることができる。

[0011] 本発明の第5の態様に係る成形体は、上記本発明の第4の態様に係る成形体において、前記成形体と前記基材とのヘイズ値の差が1%以下である。

このように構成すると、成形体を画像表示装置等の画像パネルの表面に設置した場合、画像パネルの表示が見づらくなることなく、画像パネルの表面を保護できる。

[0012] 本発明の第6の態様に係る画像表示装置は、上記本発明の第5の態様に係る成型体と；前記成形体を画面上に設置した画像パネルとを備える。

このように構成すると、画像パネル表面を、耐傷付き性を著しく向上させた成形体で保護することができ、画像表示装置の耐傷付き性を著しく向上させることができる。

発明の効果

[0013] 本発明のケイ素化合物は、シリコン化合物の両末端をアクリル変性した

ケイ素化合物であって、ハードコート剤等の耐傷付き性を著しく向上させることができる化合物である。また、当該化合物を含有させることにより、耐傷付き性が著しく向上したコーティング剤用樹脂組成物を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の第4の実施の形態に係る画像表示装置を例示する図である。

[図2] (a) は実施例の磨耗痕のイメージ図であり、(b) は比較例の磨耗痕のイメージ図である。

発明を実施するための形態

[0015] この出願は、日本国で2014年3月31日出願された特願2014-074666号に基づいており、その内容は本出願の内容として、その一部を形成する。本発明は以下の詳細な説明によりさらに完全に理解できるであろう。本発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明により明らかとなる。しかしながら、詳細な説明および特定の実例は、本発明の望ましい実施の形態であり、説明の目的のためにのみ記載されているものである。この詳細な説明から、種々の変更、改変が、本発明の精神と範囲内で、当業者にとって明らかであるからである。出願人は、記載された実施の形態のいずれをも公衆に献上する意図はなく、改変、代替案のうち、特許請求の範囲内に文言上含まれないかもしれないものも、均等論下での発明の一部とする。

[0016] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、各図において互いに同一または相当する部分には同一あるいは類似の符号を付し、重複した説明は省略する。また、本発明は、以下の実施の形態に制限されるものではない。

[0017] [ケイ素化合物(a)]

本願の第1の実施の形態に係るケイ素化合物としてのケイ素化合物(a)について説明する。ケイ素化合物(a)の構造は、以下のとおりである。

ケイ素化合物(a)は、シリコーン鎖(主鎖となるシロキサン結合)を含み、その両末端がアクリル変性された化合物である。特に下記式(V11-1)

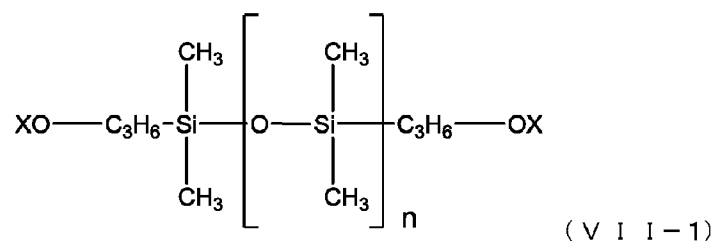
2) において $n = 1$ のシロキサン結合を含むケイ素化合物 (a) が好ましい。両末端は、官能基としての (メタ) アクリロイル基を含み、官能基の数により、2 官能アクリル変性ケイ素化合物、4 官能アクリル変性ケイ素化合物、8 官能アクリル変性ケイ素化合物等に分類することができる。

なお、ケイ素化合物 (a) は、ケイ素化合物 (a) に対して導入する (メタ) アクリロイル基の数を変えてアクリル当量を調整することで、硬化性樹脂 (b) に対する相溶性を調節することができる。また、(メタ) アクリロイル基の数を変更せずに、シリコーン鎖を変えてアクリル当量を調整することでも硬化性樹脂 (b) に対するケイ素化合物 (a) の相溶性を調節することができるため好ましい。

[0018] ケイ素化合物 (a) の骨格となる構造を、下記式 (V I I - 1) に例示する。式 (V I I - 1) において、 n は、1 ~ 20 の整数である。アルキレン ($-C_3H_6-$) は例示であり他のアルキレンであってもよい。X は (メタ) アクリロイル基を有する基である。X において R_2 は、水素またはメチル基である。

なお、シリコーン鎖の n を 1 ~ 20 にすることで、ケイ素化合物 (a) の相溶性を向上させることができ、ヘイズ値を適性値以下に維持できるため好ましい。

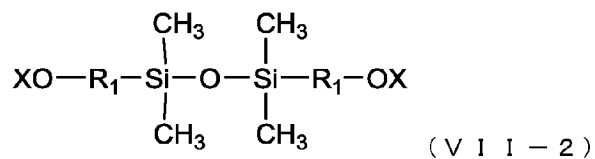
[化3]



[0019] ケイ素化合物 (a) のうち、下記式 (V I I - 2) に示す、 $n = 1$ のシロキサン結合を含むケイ素化合物 (a) が特に好ましい。ケイ素化合物 (a) を相溶性良く硬化性樹脂へ混合することができる。 R_1 は炭素数 3 もしくは 4 のアルキレンである。X はウレタン骨格と末端に (メタ) アクリロイル基とを有する基である。X において、 R_2 は水素またはメチル基であり、 n が 0 も

しくは1の整数である。

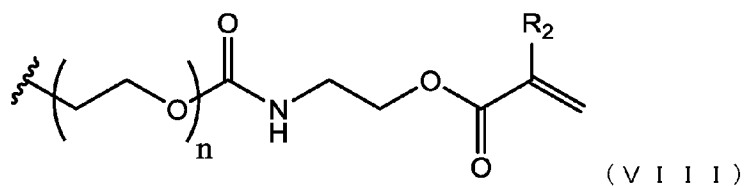
[化4]



[0020] ・2官能アクリル変性ケイ素化合物

Xは、下記式(V I I I)の基である。

[化5]

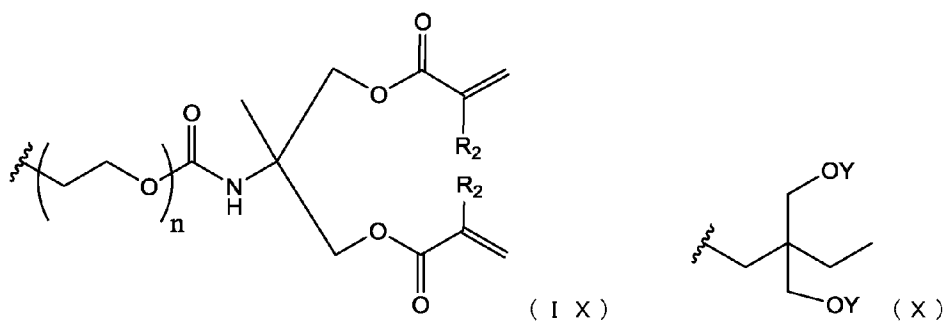


[0021] ・4官能アクリル変性ケイ素化合物

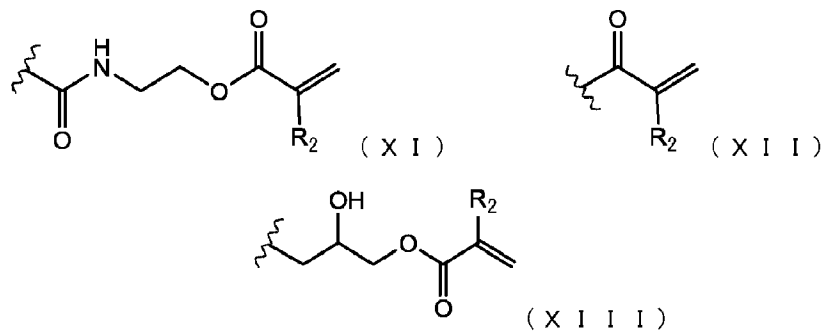
Xは、下記式(I X)または式(X)の基である。

式(X)においてYは、下記式(X I)、式(X I I)、または式(X I I I)の基である。

[化6]



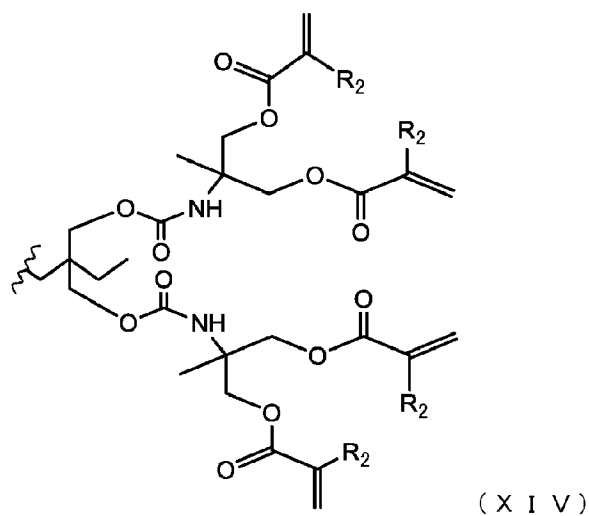
[0022] [化7]



[0023] ・ 8 官能アクリル変性ケイ素化合物

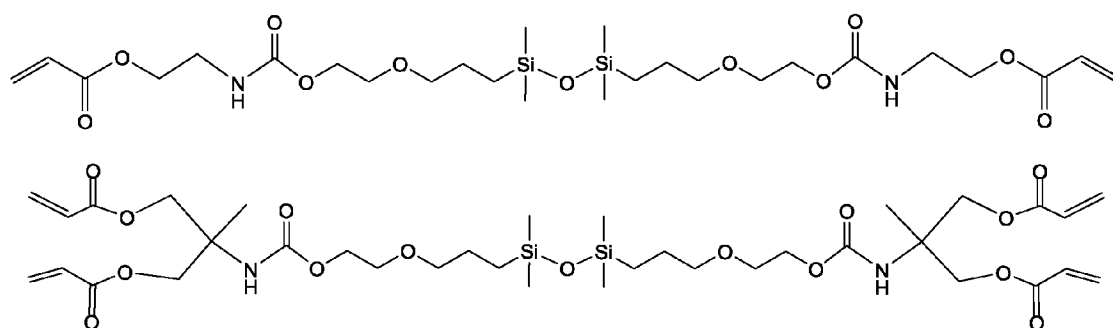
Xは、下記式（X I V）の基である。

[化8]



[0024] 以下に、例として 2 官能アクリル変性ケイ素化合物を示す。式（V I I - 2）において R_1 は炭素数 3 のアルキレンであり、X は式（V I I I）であり R_2 が水素、n が 1 である。さらに、4 官能アクリル変性ケイ素化合物を示す。式（V I I - 2）において R_1 は炭素数 3 のアルキレンであり、X は式（I X）であり R_2 が水素、n が 1 である。

[化9]

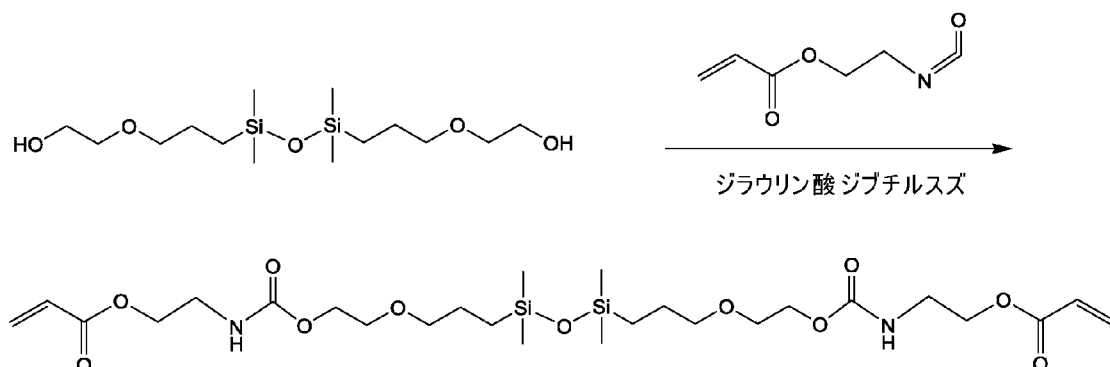


[0025] 本願のケイ素化合物（a）の合成方法を以下に例示する。

ケイ素化合物（a）は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物（例えば JNC（株）製サイラプレーン FM4401）を、スズ触媒（例えばジラウリン酸ジブチルスズ）の存在下で、アクリロイルオキシエチルイソシアナート（例えば昭和電工（株）製カレンズ AO1）等の（メタ）アクリロイル基を

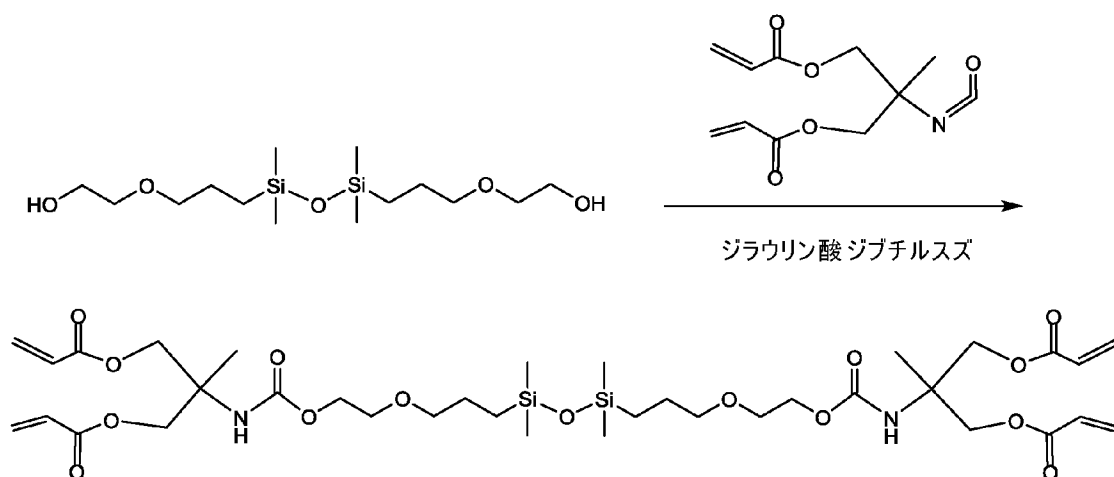
有するイソシアナートと反応させることによって、2官能アクリル変性ケイ素化合物を得ることができる。

[化10]



[0026] または、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物（例えばJNC（株）製サイラプレーンFM4401）を、スズ触媒（例えばジラウリン酸ジブチルスズ）の存在下で、1, 1' -（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアナート（例えば昭和電工（株）製カレンズBEI（商品名））等の（メタ）アクリロイル基を有するイソシアナートと反応させることによって4官能アクリル変性ケイ素化合物を得ることができる。

[化11]



[0027] または、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを、白金触媒の存在下で、トリメチロールプロパンアリルエーテル等と反応させ両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物を得る。

次に、両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物をスズ触媒（例えばジラウ

リン酸ジブチルスズ)の存在下で、1, 1' - (ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアナート(例えば昭和電工(株)製カレンズBEI)等の(メタ)アクリロイル基を有するイソシアナートと反応させることによって8官能アクリル変性ケイ素化合物を得ることができる。

[0028] なお、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物の製造方法については、特許第3661807号公報を参照することができる。

また、両末端ヒドロキシル変性ケイ素化合物と(メタ)アクリロイル基を有するイソシアナートとの反応に使用する触媒としては、アミン系触媒(例えばトリエチレンジアミン)、カルボキシレート触媒(例えばナフテン酸鉛、酢酸カリウム)、トリアルキルホスフィン触媒(例えばトリエチルホスフィン)、チタン系触媒(例えばチタンノルマルブトキシド)なども使用することができる。

[0029] [コーティング剤用樹脂組成物]

本願の第2の実施の形態に係るコーティング剤用樹脂組成物は、上記のAクリル変性したケイ素化合物(a)を含有する樹脂組成物である。本願のコーティング剤用樹脂組成物は、硬化性樹脂(b)を含有するコーティング液にケイ素化合物(a)を加えることにより、容易に調製することができる。例えば、特許第5375100号公報に記載の方法により調製されたコーティング液に、ケイ素化合物(a)、必要に応じて、硬化性樹脂(b)に適した重合開始剤、混合を促進するための溶媒等を加えることにより本願のコーティング剤用樹脂組成物を得ることができる。

[0030] 溶媒としては、例えば、エーテル系溶媒(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、ハロゲン化炭化水素系溶媒(塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなど)、ケトン系溶媒(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、アルコール系溶媒(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなど)、ニトリル系溶媒(アセトニトリル

、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど）、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート系溶媒（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アミド系溶媒（N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド）、ハイドロクロロフルオロカーボン系溶媒（H C F C－1 4 1 b、H C F C－2 2 5）、ハイドロフルオロカーボン（H F C s）系溶媒（炭素数2～4、5および6以上のH F C s）、パーフルオロカーボン系溶媒（パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン）、脂環式ハイドロフルオロカーボン系溶媒（フルオロシクロペンタン、フルオロシクロブタン）、酸素含有フッ素系溶媒（フルオロエーテル、フルオロポリエーテル、フルオロケトン、フルオロアルコール）、芳香族系フッ素溶媒（ α ， α ， α －トリフルオロトルエン、ヘキサフルオロベンゼン）、水が含まれる。これらを単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0031] ケイ素化合物（a）は、ケイ素化合物（a）と硬化性樹脂（b）の総量を100wt%とした場合に、0.5～40wt%含有させることが好ましい。2官能アクリル変性ケイ素化合物では、0.5wt%以上20wt%未満が好ましく、5～10wt%が特に好ましい。4官能アクリル変性ケイ素化合物では、0.5～30wt%が特に好ましく、8官能アクリル変性ケイ素化合物では0.5～40wt%が特に好ましい。官能基数が多くなると、溶解性が上昇するため添加量を多くすることができる。

[0032] ・硬化性樹脂（b）

硬化性樹脂（b）としては、活性エネルギー線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を挙げることができる。硬化方法の容易性から活性エネルギー線硬化性樹脂がより好ましく、紫外線硬化性樹脂が特に好ましい。

なお、本明細書において、活性エネルギー線とは、活性種を発生する化合物を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線をいう。このような活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線などの光エネルギー線や、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線などの放射線が挙げられる。中でも、特に紫外線が好ましい。

[0033] ・ 活性エネルギー線硬化性樹脂

活性エネルギー線硬化性樹脂としては、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、（メタ）アクリレートモノマー、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂などのラジカル重合が可能な不飽和結合を有する樹脂を挙げることができる。これらの樹脂を単独で用いてもよいし、複数の樹脂を組み合わせ用いてもよい。中でも、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂が好ましい。ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、ウレタン構造により強靱な塗膜が得られやすく、同時に柔軟性を備える。

[0034] ウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、ポリイソシアナートとポリヒドロキシ化合物あるいは多価アルコール類とを反応させた後、さらに水酸基含有（メタ）アクリル化合物および必要に応じて水酸基含有アリルエーテル化合物を反応させることによって得ることができるラジカル重合性不飽和基含有オリゴマーが挙げられる。

前記ポリイソシアナートとしては、具体的には 2, 4-トリレンジイソシアナートおよびその異性体、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ナフタリレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、バーノック D-750、クリスボン NK（商品名：大日本インキ化学工業（株）製）、デスモジュール L（商品名：住友バイエルウレタン（株）製）、コロネート L（商品名：日本ポリウレタン工業（株）製）、タケネート D102（商品名：三井武田ケミカル（株）製）、イソネート 143L（商品名：三菱化学（株）製）などが挙げられる。

前記ポリヒドロキシ化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオールなどが挙げられ、具体的にはグリセリン-エチレンオキシド付加物、グリセリン-プロピレンオキシド付加物、グリセリン-テトラヒドロフラン付

加物、グリセリンーエチレンオキシドープロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパンーエチレンオキシド付加物、トリメチロールプロパンープロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパンーテトラヒドロフラン付加物、トリメチロールプロパンーエチレンオキシドープロピレンオキシド付加物、ジペンタエリスリトールーエチレンオキシド付加物、ジペンタエリスリトーループロピレンオキシド付加物、ジペンタエリスリトールーテトラヒドロフラン付加物、ジペンタエリスリトールーエチレンオキシドープロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

前記多価アルコール類としては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、ビスフェノールAとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドとの付加物、1,2,3,4-テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2-シクロヘキサングリコール、1,3-シクロヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、パラキシレングリコール、ビスシクロヘキシル-4,4-ジオール、2,6-デカリングリコール、2,7-デカリングリコールなどが挙げられる。

前記水酸基含有（メタ）アクリル化合物としては、特に限定されるものではないが、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0035] ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂としては、（1）飽和多塩基酸および／または不飽和多塩基酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシ

ル基のポリエステルに α , β -不飽和カルボン酸エステル基を含有するエポキシ化合物を反応して得られる(メタ)アクリレート、(2)飽和多塩基酸および/または不飽和多塩基酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシル基のポリエステルに水酸基含有アクリレートを反応させて得られる(メタ)アクリレート、(3)飽和多塩基酸および/または不飽和多塩基酸と多価アルコールから得られる末端水酸基のポリエステルに(メタ)アクリル酸を反応して得られる(メタ)アクリレートが挙げられる。

ポリエステル(メタ)アクリレートの原料として用いられる飽和多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸などの重合性不飽和結合を有していない多塩基酸またはその無水物と、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの重合性不飽和多塩基酸またはその無水物が挙げられる。さらに多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。

[0036] (メタ)アクリレートモノマーとしては、多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物が挙げられる。例えば、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレンポリトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチ

ロールプロパンペンタエトキシトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（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、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ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0037] 不飽和ポリエステル樹脂としては、多価アルコールと不飽和多塩基酸（および必要に応じて飽和多塩基酸）とのエステル化反応による縮合生成物（不飽和ポリエステル）を、重合性モノマーに溶解したものが挙げられる。

前記不飽和ポリエステルとしては、無水マレイン酸などの不飽和酸とエチレングリコールなどのジオールとを重縮合させて製造できる。具体的にはフマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの重合性不飽和結合を有する多塩基酸またはその無水物を酸成分とし、これとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などの多価アルコールをアルコール成分として反応させ、また、必要に応じてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの重合性不飽和結合を有していない多塩基酸またはその無水物も酸成分として加えて製造されるものが挙げられる。

[0038] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂としては、グリシジル基（エポキシ基）を有する化合物と、アクリル酸などの重合性不飽和結合を有するカルボキシル化合物のカルボキシル基との開環反応により生成する重合性不飽和結合を持った化合物（ビニルエステル）を、重合性モノマーに溶解したものが挙

げられる。

前記ビニルエステルとしては、公知の方法により製造されるものであり、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、例えばアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートが挙げられる。

また、各種エポキシ樹脂をビスフェノール（例えばA型）またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸（ハリダイマー270S（商品名）：ハリマ化成（株））などの二塩基酸で反応させ、可撓性を付与してもよい。

原料としてのエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびその高分子量同族体、ノボラック型グリシジルエーテル類などが挙げられる。

- [0039] 活性エネルギー線硬化性樹脂を用いる場合は、必要に応じて硬化剤を添加してもよい。この場合、硬化剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂の全体量に対して、0.1～10wt%が好ましく、0.1～5wt%がより好ましく、0.1～4wt%が特に好ましい。硬化剤としては、活性エネルギー線重合開始剤が利用できる。活性エネルギー線重合開始剤としては、紫外線や可視光線などの活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する化合物であれば特に限定しない。活性エネルギー線重合開始剤として用いられる化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノ、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノ、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、1,4-ジメチルアミノ安息香酸エ

チル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4'-ジ(t-ブチル
 ペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 4, 4'-トリ(t-ブチル
 ペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイ
 ルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-(4'-メトキシスチリル)-
 4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-
 ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジ
 ン、2-(2', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロ
 メチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4, 6-ビ
 ス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシ
 スチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p
 -N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2, 6-ジ(トリクロロメ
 チル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'
 -クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)
 -5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチル
 アミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル
)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3, 3'-カルボ
 ニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-
 4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'
 -ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-
 エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビ
 ス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-
 1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブロモフェニル)
 -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2,
 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テ
 トラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、3-(2-メチル-2-ジメチ
 ルアミノプロピオニル)カルバゾール、3, 6-ビス(2-メチル-2-モ
 ルホリノプロピオニル)-9-n-ドデシルカルバゾール、1-ヒドロキシ
 シクロヘキシルフェニルケトン、ビス(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-

1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムなどがある。これらの化合物は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用することも有効である。中でも、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジ(メトキシカルボニル)-4,4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,4'-ジ(メトキシカルボニル)-4,3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジ(メトキシカルボニル)-3,3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどが好ましい。

[0040] 活性エネルギー線硬化性樹脂は、活性エネルギー線源により、紫外線(UV)または電子線等を照射して硬化させることができる。

一例として、活性エネルギー線硬化性樹脂に紫外線を照射させて用いる場合を説明する。活性エネルギー線硬化性樹脂は、光重合開始剤の存在下で紫外線を照射して重合させることにより硬化するものが好ましい。光重合開始剤としては、例えば、各種のベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、フェニルケトン誘導体、オニウム塩光開始剤、有機金属光開始剤、金属塩カチオン光開始剤、光分解性オルガノシラン、潜在性スルホン酸、酸化ホスフィンなどが挙げられる。光重合開始剤の添加量は、活性エネルギー線硬化性樹脂100重量部に対して、1～5重量部とすることが好ましい。

[0041] ・熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン系樹脂、熱硬化性ポリイミドおよびシリコン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂を単独で用いてもよいし、複数の樹脂を組み合わせ用いてもよい。

具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、可撓性エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂

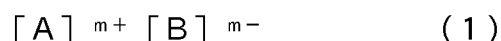
、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、高分子型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等のエポキシ系樹脂、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂等のメラミン系樹脂、イソシアナート基を2個以上持ったポリイソシアナート化合物 ($O=C=N-R-N=C=O$) と、水酸基を2個以上持ったポリオール化合物 ($HO-R'-OH$)、ポリアミン ($H_2N-R''-NH_2$)、または水などの活性水素 ($-NH_2$, $-NH$, $-CONH-$ など) を持った化合物などとの反応により得ることができるウレタン系樹脂等が加工適性上好ましい。

エポキシ系樹脂は耐熱性、接着性、耐薬品性、メラミン系樹脂は耐熱性、硬度、透明性、ウレタン系樹脂は接着性、低温硬化性に優れており、適宜選択して使用することができる。

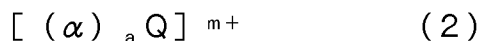
[0042] 熱硬化性樹脂は、所望の硬化温度 ($80 \sim 160^\circ\text{C}$)、時間 ($30 \sim 180$ 秒) で迅速硬化させる必要がある。樹脂の種類に応じて、硬化反応開始剤や硬化反応促進剤を用いてもよい。例えば、エポキシ系樹脂の場合、脂肪族アミンや芳香族アミンのアミン類、ポリアミド樹脂、3級アミンおよび2級アミン、イミダゾール類、ポリメルカプタン、酸無水物類、ルイス酸錯体、メラミン系樹脂の場合、スルホン酸系触媒、ウレタン系樹脂の場合、有機金属系ウレタン化触媒と3級アミン系ウレタン化触媒等を挙げることができる。

[0043] 上記硬化反応開始剤や硬化反応促進剤は、活性エネルギー線照射や熱エネルギーによりカチオン重合を開始させる物質を放出することができる化合物であればよい。かかる硬化反応開始剤の例としては、カルボン酸、アミン、酸無水物化合物や酸発生剤などが含まれ、好ましくはルイス酸を放出するオニウム塩である複塩またはその誘導体である。

[0044] 上記の硬化反応開始剤の代表的なものとしては、下記式 (1) で示される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。



[0045] 上記式(1)において、陽イオン $[A]^{m+}$ はオニウムイオンであることが好ましく、例えば下記式(2)で示される。



上記式(2)において、 α は炭素数が1～60であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでもよい有機基である。 a は1～5の整数である。 a 個の α は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、少なくとも1つの α は、芳香環を有する有機基であることが好ましい。

Q は、S、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N=Nからなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン $[A]^{m+}$ 中の Q の原子価を q としたとき、 $m = a - q$ である(但し、N=Nは原子価0として扱う)。

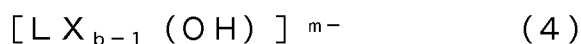
[0046] 一方、陰イオン $[B]^{m-}$ は、ハロゲン化物錯体であるのが好ましく、例えば下記式(3)で示される。



上記式(3)において、 L はハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属(Metalloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。 X はハロゲン原子である。 b は3～7なる整数である。また、陰イオン $[L X_b]^{m-}$ 中の L の原子価を p としたとき、 $m = b - p$ である。

上記式(3)で示される陰イオン $[L X_b]^{m-}$ の具体例には、テトラフルオロボレート(BF_4)、ヘキサフルオロフォスフェート(PF_6)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6$)などが含まれる。

[0047] また陰イオン $[B]^{m-}$ としては、下記式(4)で示されるものも好ましく用いることができる。 L 、 X 、 b は上記と同様である。



[0048] 陰イオン $[B]^{m-}$ の例には、さらに過塩素酸イオン(ClO_4)⁻、トリフルオロメチル亜硫酸イオン(CF_3SO_3)⁻、フルオロスルホン酸イオン(F

SO₃)⁻、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオンなども含まれる。

[0049] 本発明における硬化反応開始剤は、このようなオニウム塩の中でも、下記の(イ)～(ハ)に例示される芳香族オニウム塩であることがさらに好ましい。これらの中から、その1種を単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

(イ) フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートなどのアリールジアゾニウム塩

(ロ) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェートなどのジアリールヨードニウム塩

(ハ) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどのトリアリールスルホニウム塩

[0050] さらに、本発明における硬化反応開始剤は、鉄アレーン錯体またはアルミニウム錯体と、トリフェニルシラノールなどのシラノール類との混合物であってもよい。

鉄アレーン錯体の例には、 $(\eta^5-2, 4\text{-シクロペンタジエン-1-イル})[(1, 2, 3, 4, 5, 6-\eta)-(1\text{-メチルエチル})\text{ベンゼン}]\text{-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート}$ などが含まれ、アルミニウム錯体の例には、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウムなどが含まれる。

[0051] 上記の中でも実用面の観点から、本発明の実施の形態における硬化反応開始剤は、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体であることが好ましい。

[0052] 硬化反応開始剤（好ましくは酸発生剤）の含有量は、エポキシ樹脂が含有するエポキシ基10～300モルに対して、1モルであることが好ましい。

[0053] 硬化樹脂層は、用途に応じて適宜、耐候性、低屈折率特性、高屈折率特性、汚れ防止特性、低摩耗特性、ガスバリア特性、耐傷つき特性を有することが好ましい。このような特性を付与するための下記の添加剤や手法を用いることもできる。

[0054] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール類、ヒドロキシフェニルトリアジン類、ベンゾフェノン類、サリシレート類、シアノアクリレート類、トリアジン類、または、ジベンゾイルレソルシノール類などが挙げられる。これらの紫外線吸収剤を単独で用いてもよいし、複数の紫外線吸収剤を組み合わせ用いてもよい。紫外線吸収剤は、吸収したい紫外線の波長に基づいて種類や組み合わせを適宜選択することが好ましい。

[0055] 酸化防止剤としては、モノフェノール類（2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなど）、ビスフェノール類（2, 2'-

メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－〔β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカンなど）、高分子型フェノール類（１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－〔メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、ビス〔３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド〕グリコールエステル、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、トコフェロールなど）、硫黄系酸化防止剤（ジラウリル－３，３’－チオジプロピオネート、ジミリスチル－３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリルル－３，３’－チオジプロピオネートなど）、ホスファイト類（トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビ（２，４－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔２－ｔ－ブチル－６－メチル－４－〔２－（オクタデシルオキシカルボニル）エチル〕フェニル〕ヒドロゲンホスファイトなど）、およびオキサホスファフェナントレンオキサイド類（９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナントレン－１０

ーオキサイド、10-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなど）を挙げることができる。これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、フェノール系／硫黄系またはフェノール系／リン系と組み合わせて使用することが特に好ましい。市販のフェノール系の酸化防止剤としては、BASF社製のIRGANOX 1010（商品名）やIRGAFOS 168（商品名）をそれぞれ単独で利用することができ、また、これらを混合して利用することもできる。

[0056] 光安定剤（HALS）としては、BASF社製TINUVIN（登録商標）5100（中性タイプの汎用HALS）、TINUVIN292（化合物名：ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバケート、メチル（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバケート）、TINUVIN152（化合物名：2,4-ビス〔N-ブチル-N-（1-シクロヘキシロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノン-4-イル）アミノ〕-6-（2-ヒドロキシエチルアミン）-1,3,5-トリアジン）、TINUVIN144（化合物名：ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）-[[3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート）、TINUVIN123（化合物名：デカン二酸、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-1-（オクチルオキシ）-4-ピペリジニル）エステルの反応生成物（1,1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドおよびオクタン存在下））、TINUVIN111FDL（約50%、TINUVIN622、化合物名：（ブタン二酸ポリマー（4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-イル）エタノール存在下）、約50%、CHIMASSORB119、化合物名：N-N'-N''-N'''-テトラキス（4,6-ビス（ブチル（N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペ

リジン－４－イル）アミノ）トリアジン－２－イル）－４，７－ジアザデカン－１，１０－ジアミン）、または、株式会社アデカ製アデカスタブルＡシリーズ等、具体的には、ＬＡ－５２（（５）－６１１６）、ＬＡ－５７（（５）－５５５５）、ＬＡ－６２（（５）－５７１１）、ＬＡ－６７（（５）－５７５５）を挙げることができる。なお、括弧内は、既存化学物質番号である。

[0057] 低屈折率特性を付与する手法としては、硬化樹脂層中にフッ化マグネシウムなどの無機微粒子や、フルオロシルセスキオキサン、WO2008/072766およびWO2008/072765に記載されているフルオロシルセスキオキサン重合体からなる群から選ばれる化合物や、フッ素原子を含有するアクリレート化合物などを１種以上混合させることが好ましい。

高屈折率特性を付与する手法としては、硬化樹脂層中にジルコニア、チタニア、硫化亜鉛などの金属微粒子や、フルオレン骨格を有するアクリレート化合物およびエポキシ化合物や、硫黄原子を含有するアクリレート化合物およびエポキシ化合物などを１種以上混合させることが好ましい。

高屈折率特性を付与された硬化樹脂層上にITOや銀ナノワイヤーに代表される透明電極材料を塗布し、エッチングによりパターンングすることによって、静電容量方式のタッチパネルに組み込まれる透明電極フィルムに使用することができる。高屈折率特性を付与された硬化樹脂層を用いることで、ITOや銀ナノワイヤーなど透明電極材料の導電パターンを見えにくくすることができる。

また、高屈折率特性を付与された硬化樹脂層に前記低屈折率特性を有する層を積層することにより、反射防止特性を有する第１の硬化樹脂層を得ることができる。

[0058] 汚れ防止特性や低摩擦特性を付与する手法としては、硬化樹脂層中にシリコン化合物、フッ素化合物、フルオロシルセスキオキサン、WO2008/072766およびWO2008/072765に記載されているフルオロシルセスキオキサン重合体からなる群から選ばれる１種以上の化合物を混

合させることが好ましい。

シリコン化合物としては、BYK-UV3500、BYK-UV-3570（いずれも商品名：ビックケミー社製）、TEGO Rad2100、2200N、2250、2500、2600、2700（何れも商品名：デグサ社製）、X-22-2445、X-22-2455、X-22-2457、X-22-2458、X-22-2459、X-22-1602、X-22-1603、X-22-1615、X-22-1616、X-22-1618、X-22-1619、X-22-2404、X-22-2474、X-22-174DX、X-22-8201、X-22-2426、X-22-164A、X-22-164C（いずれも商品名：信越化学工業株式会社製）等を挙げることができる。

フッ素化合物としては、ダイキン工業株式会社製のオプツールDAC、オプツールDAC-HP、R-1110、R-1210、R-1240、R-1620、R-1820、R-2020、R-5210、R-5410、R-5610、R-5810、R-7210、R-7310、メガファックRS-75、メガファックRS-72-K、メガファックRS-76-E、メガファックRS-76-NS、メガファックRS-77、メガファックRS-903-3、メガファックRS-914-2、メガファックRS-761-3（いずれも商品名）等を挙げることができる。

[0059] ガスバリア特性を付与する手法としては、硬化樹脂層中にグラフェンに代表される層状クレイやシリカ、アルミナ、多孔質ガラスなどの無機成分を1以上混合させることが好ましい。

[0060] 耐傷つき性を付与する手法としては、本願のコーティング剤用樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜の表面硬度および耐傷つき性を向上させるために無機微粒子を添加してもよい。具体的な無機微粒子の例として、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、ルチル型酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、フッ化マグネシウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アンチモン、氷晶石、蛍石）、燐灰石、方解石、石膏およびタルクを例示できる

。用いられる無機酸化物の量は、本願の樹脂組成物中の硬化性樹脂（b）に対して、60wt%未満が好ましい。60wt%未満であれば、基材に対する良好な密着性を維持することができる。

また、無機微粒子の平均粒子径は、5nm～2μmが好ましく、塗膜の透明性を考慮すると、5nm～500nmが好ましく、より好ましくは、5nm～50nmである。5nm以上であると、硬化膜の表面硬度および耐傷つき性を向上させることができ、2μm以下であると、硬化膜の透明性に悪影響を及ぼさない。なお、無機微粒子の平均粒子径は、日機装（株）MICROTRAC UPAを使用し、動的光散乱法にて測定する。

[0061] そのほかに必要に応じて、活性エネルギー線増感剤、重合禁止剤、ワックス、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、濡れ性改良剤、帯電防止剤、硬化助剤等の各種添加剤を混合させることができる。

[0062] 活性エネルギー線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂などを混合させて用いると、その樹脂本来の特性（力学物性、表面・界面特性、相溶性など）を改質することができる。

熱可塑性樹脂の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂、超高分子量ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアミド（ナイロン6：デュポン社商品名、ナイロン6，6：デュポン社商品名、ナイロン6，10：デュポン社商品名、ナイロン6，T：デュポン社商品名、ナイロンMXD6：デュポン社商品名など）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2，6-ナフタレンジカルボキシレート、など）、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、フッ素樹脂（ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、など）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリラート（Uポリマー：ユニチカ（株）商品名、ベクトラ

：ポリプラスチック（株）商品名、など）、ポリイミド（カプトン：東レ（株）商品名、AURUM：三井化学（株）商品名、など）、ポリエーテルイミドおよびポリアミドイミドなどが含まれる。

[0063] [成形体]

本発明の第3の実施の形態に係る成形体について説明する。成形体は、上記第2の実施の形態に係るコーティング剤用樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物と、その硬化物に覆われた基材とを備える。よって、基材表面のハードコーティングが可能となり、基材表面の耐傷付き性を著しく向上させることができ、基材表面をキズや汚れから守ることができる。

[0064] ・コーティング

本願のコーティング剤用樹脂組成物のコーティングには、組成物を均一にコーティングするウェットコーティング法を用いることが好ましい。ウェットコーティング法としては、グラビアコート法やダイコート法等を用いることができる。なお、コーティング剤用樹脂組成物は、コーティングに適した状態であることが好ましく、溶媒を含まず、または溶媒との混合物であってもよい。

グラビアコート法は、表面に凸凹の彫刻加工が施されたグラビアロールを塗布液に浸し、グラビアロール表面の凸部に付着した塗布液をドクターブレードで掻き落とし凹部に液を貯めることで正確に計量し、基材に転移させる方式である。グラビアコート法により、低粘度の液を薄くコーティングすることができる。

ダイコート法は、ダイと呼ばれる塗布用ヘッドから液を加圧して押出しながらコーティングする方式である。ダイコート法により、高精度なコーティングが可能となる。さらに、塗布時に液が外気にさらされないため、乾きによる塗布液の濃度変化などが起こりにくい。

[0065] その他のウェットコーティング法としては、スピンコート法、バーコート法、リバースコート法、ロールコート法、スリットコート法、ディッピング法、スプレーコート法、キスコート法、リバースキスコート法、エアナイ

フコート法、カーテンコート法、ロッドコート法などを挙げることができる。コーティングの方法は、これらの方法から必要とする膜厚に応じて適宜選択することができる。

[0066] ・基材

基材には、透明性を有する各種のプラスチックやガラスを用いることができる。透明性を有するプラスチックの材料としては、例えば、ポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂が挙げられる。具体的には、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、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン等が好ましい。シクロオレフィン系樹脂はゼオノア（登録商標）、ゼオネックス（登録商標）：日本ゼオン製、アートン（登録商標）：JSR製、アペル（登録商標）：三井化学製、トパス（登録商標）：ポリプラスチック製が好ましい。なお、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートは、機械的強度、寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等、およびフィルム表面の平滑性やハンドリング性に優れているためより好ましい。ポリカーボネートは、透明性、耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性、燃焼性に優れているためより好ましい。価格・入手の容易さをも考慮すると、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。透明性を有するガラスの材料としては、LCDディスプレイやタッチパネルなどに使用される寸法安定性、光学特性に優れるガラスであれば制限されない。たとえばソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、アルカリバリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルカリホウケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウ酸塩ガラス、

シリカガラス、鉛ガラス等が挙げられる。

[0067] 基材は、上記材料から造られた、光学用保護フィルムで用いる基材フィルムであってもよく、P C、携帯端末、カーナビゲーション、液晶ディスプレイ等の電子機器の表示部やタッチパネル部で用いられる基材であってもよく、カメラ、メガネ、ゴーグル等のレンズであってもよい。

また、コーティングされる基材は、透明でなくてもよく、電子機器、電気機器、I T関連機器などの筐体であってもよい。このように、基材は、透明、不透明に関わらず、ハードコーティングを必要とするものであればよい。

[0068] ・厚み

基材の厚みは特に制限するものではなく、上記に例示された物品により異なるものである。例えば、光学用保護フィルムの場合は、基材の厚みは好ましくは50～300 μ mであり、より好ましくは80～200 μ mである。基材の厚みが50 μ m以上であると基材の機械的強度が充分となり、基材上にコーティングを形成することが可能になる。また、厚みが300 μ m以下であると、光学用保護フィルムの厚みが厚くなりすぎず、当該フィルムを用いた製品（例えば後述の画像表示装置）がコンパクトである。

基材表面に製膜されたコーティング剤用樹脂組成物の硬化物の厚みも特に制限するものではなく、上記に例示された物品より適宜変更することができる。

[0069] ・ヘイズ値

コーティング剤用樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物を、画像表示装置の画像パネル表面等に使用する場合は、基材と硬化物を備える成形体（例えば光学用保護フィルム）のヘイズ値と、基材のみのヘイズ値との差が1%以下であることが好ましい。すなわち、下記式（5）の関係となる。1%以下であると、硬化物の存在を全く意識することなく、画像パネルの表示を認識することができる。

$$| \text{成形体のヘイズ値} - \text{基材のヘイズ値} | \leq 1\% \quad (5)$$

なお、ヘイズとは、フィルムの透明性に関する指標で、濁度（曇度）を表

す。下記式（６）を用いて、拡散透過光の全光線透過光に対する割合から求めることができる。（ T_d ：拡散透過率 T_t ：全光線透過率）

$$\text{ヘイズ（％）} = T_d / T_t \times 100 \quad (6)$$

[0070] [画像表示装置]

本発明の第３の実施の形態に係る画像表示装置について説明する。画像表示装置は、図１に示すように、第２の実施の形態に係る成形体（例えば光学用保護フィルム１１）と、機械的処理により映し出された像を表示する画像パネル１２とを備える。画像パネル１２には、例えば、ＣＲＴ、ＰＤＰまたはＬＣＤ等のフラットパネルディスプレイを挙げることができる。図１に示すように、画像パネル１２上に、光学用保護フィルム１１の備える基材が下側になるように、光学用保護フィルム１１が載置される。

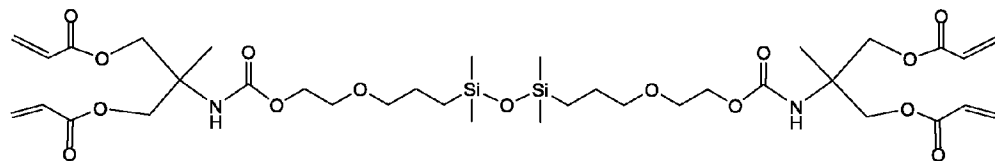
実施例

[0071] [合成例１]

<４官能アクリル変性ケイ素化合物Ａの合成例>

両末端ヒドロキシル変性ケイ素化合物（商品名：サイラプレーンＦＭ４４０１、水酸基当量：１７３ｇ／ｍｏｌ、ＪＮＣ（株）製）５０ｇに、１，１'-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアナート（商品名：カレンズＢＥＩ、昭和電工（株）製）８５．１ｇを添加し、窒素雰囲気下４５℃まで加熱する。ジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）０．０９ｇをメチルエチルケトン（和光純薬（株）製）１．０ｇに溶かした溶液を滴下し、４５℃～５０℃で２時間攪拌する。さらに、ジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）０．０５ｇをメチルエチルケトン（和光純薬（株）製）０．５ｇに溶かした溶液を添加し同温度で２時間攪拌する。その後、反応液を氷冷しメタノール（１７．０ｇ）を滴下する。同温度で３０分攪拌し、４官能アクリル変性ケイ素化合物Ａのメタノール溶液（１５３．３ｇ、固形分濃度７９ｗｔ％）を得る。ケイ素化合物Ａを以下に示す。

[化12]

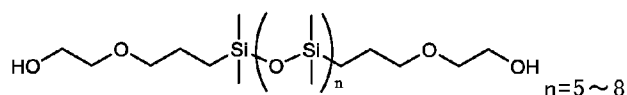


[0072] [合成例 2]

＜両末端ヒドロキシル変性ケイ素化合物 B の合成例＞

両末端ジメチルシリルポリジメチルシロキサン（商品名：サイラプレーン FM1105、重量平均分子量約 500、JNC（株）製）250 g に、2-アリロキシエタノール（シグマアルドリッチ（株）製）81.6 g を添加し、窒素雰囲気下 70 度に加熱する。白金触媒キシレン溶液（商品名：PT-VTSC-3.0X、ユミコアジャパン（株）製、Pt 含有量 3 wt %）4 μ l を滴下する。両末端ジメチルシリルポリジメチルシロキサン（商品名：サイラプレーン FM1105、重量平均分子量約 500、JNC（株）製）80.1 g を反応系内が 100℃ を超えないように滴下する。80 度で 1 時間攪拌した後に室温まで冷却する。その後未反応の 2-アリロキシエタノールを減圧下留去し、両末端ヒドロキシル変性ケイ素化合物 B 130.4 g（収率 93%）を得る。ケイ素化合物 B を以下に示す。

[化13]



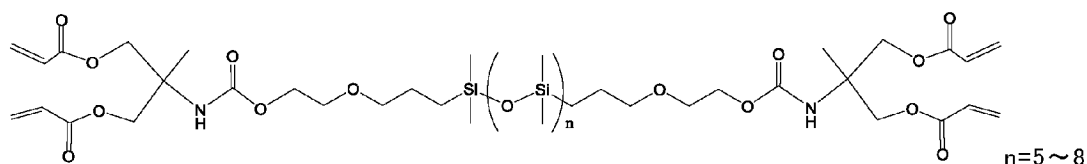
[0073] [合成例 3]

＜4 官能アクリル変性ケイ素化合物 C の合成例＞

両末端ヒドロキシル変性ケイ素化合物 B（60.6 g）に、1, 1'-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアナート（商品名：カレンズ BEI、昭和電工（株）製）69.7 g を添加し、窒素雰囲気下 45℃ まで加熱する。ジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）0.078 g をメチルエチルケトン（和光純薬（株）製）0.53 g に溶かした溶液を滴下し、45℃ ~ 50℃ で 2 時間攪拌する。さらに、ジラウリン酸ジブチルスズ

(東京化成(株)製) 0.041 g をメチルエチルケトン(和光純薬(株)製) 0.52 g に溶かした溶液を添加し、同温度で2時間攪拌する。その後、反応液を氷冷し、メタノール(14.0 g)を滴下する。同温度で30分攪拌し、4官能アクリル変性ケイ素化合物Cのメタノール溶液(145.5 g、固形分濃度81.6 wt %)を得る。ケイ素化合物Cを以下に示す。

[化14]

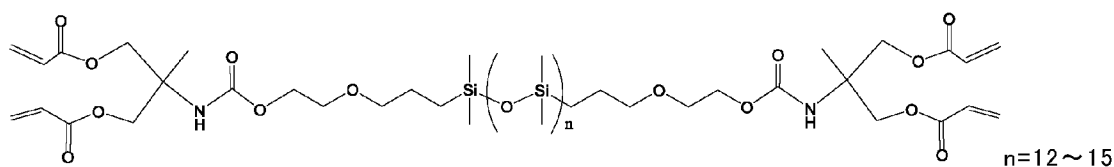


[0074] [合成例4]

<4官能アクリル変性ケイ素化合物Dの合成例>

両末端ヒドロキシル変性ケイ素化合物(商品名:サイラプレーンFM4411、水酸基当量:564 g/mol、JNC(株)製) 9.5 g に、1,1'-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアナート(商品名:カレンズBEI、昭和電工(株)製) 4.85 g およびメチルエチルケトン(和光純薬(株)製) 8.0 g を添加し、窒素雰囲気下45℃まで加熱する。ジラウリン酸ジブチルスズ(東京化成(株)製) 0.006 g をメチルエチルケトン(和光純薬(株)製) 1.03 g に溶かした溶液を滴下し、45℃~50℃で2時間攪拌する。さらに、ジラウリン酸ジブチルスズ(東京化成(株)製) 0.003 g をメチルエチルケトン(和光純薬(株)製) 0.51 g に溶かした溶液を添加し、同温度で2時間攪拌する。その後、反応液を氷冷し、メタノール(0.95 g)を滴下する。同温度で30分攪拌し、4官能アクリル変性ケイ素化合物Dのメチルエチルケトン溶液(24.8 g、固形分濃度55 wt %)を得る。ケイ素化合物Dを以下に示す。

[化15]

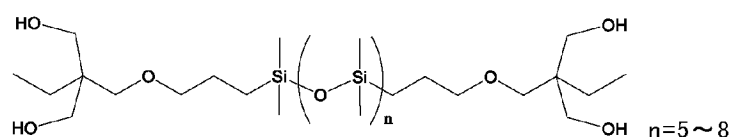


[0075] [合成例5]

＜両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物Eの合成例＞

両末端ジメチルシリルポリジメチルシロキサン（商品名：サイラプレーン FM1105、重量平均分子量約500、JNC（株）製）20.0gにトリメチロールプロパンアリルエーテル（シグマーアルドリッチ（株）製）139.5gを添加し、窒素雰囲気下オイルバスを用いて、70℃まで加熱する。さらに、白金触媒キシレン溶液（商品名：PT-VTSC-3.0X、ユミコアジャパン（株）製、Pt含有量3wt%）4μlを添加する。両末端ジメチルシリルポリジメチルシロキサン（商品名：サイラプレーンFM1105、JNC（株）製）80.1gを反応系内が100℃を超えないように滴下する。滴下後1時間攪拌し、さらに白金触媒キシレン溶液（4μl）を添加し、1時間攪拌した後に室温まで冷却し、目的物を得る。その後、未反応のトリメチロールプロパンアリルエーテルをキャピラリー蒸留（18mmHg、130℃）にて留去し、両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物E 162.5g（収率96%）を得る。ケイ素化合物Eを以下に示す。

[化16]



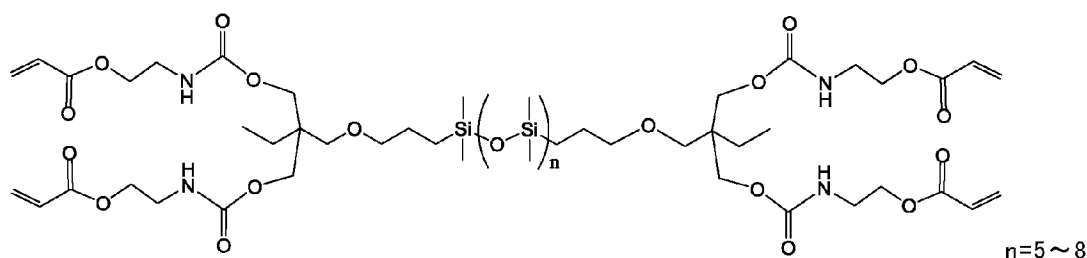
[0076] [合成例6]

＜4官能アクリル変性ケイ素化合物Fの合成例＞

合成例5で合成した両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物E（100g）に、ジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）0.15gをメチルエチルケトン（和光純薬（株）製）1.54gに溶かした溶液を添加し、窒素雰囲気下オイルバスを用いて、40℃まで加熱する。イソシアナート（カレンズAOI、昭和電工（株）製）81.2gを反応系内が50℃を超えないように滴下する。滴下後40度～50℃にて2時間攪拌し、さらにジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）0.076gをメチルエチルケト

ン（和光純薬（株）製）0.81gに溶かした溶液を滴下し、さらに40℃～50℃で2時間攪拌する。その後反応液を氷冷し、メタノール（27.6g）を滴下する。同温度で30分攪拌し、4官能アクリル変性ケイ素化合物Fのメタノール溶液（211g、固形分濃度79wt%）を得る。ケイ素化合物Fを以下に示す。

[化17]

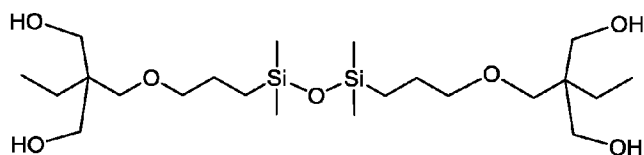


[0077] [合成例7]

＜両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物Gの合成例＞

1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン20gにトリメチロールプロパンアリルエーテル（シグマーアルドリッチ（株）製）519gを添加し、窒素雰囲気下オイルバスを用いて、70℃まで加熱する。さらに、白金触媒キシレン溶液（商品名：PT-VTSC-3.0X、ユミコアジャパン（株）製、Pt含有量3wt%）4μlを添加する。1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン80gを反応系内が100℃を超えないように滴下する。滴下後1時間攪拌し、さらに白金触媒キシレン溶液（4μl）を添加し、1時間攪拌した後に室温まで冷却し、目的物を得る。その後、未反応のトリメチロールプロパンアリルエーテルをキャピラリー蒸留（18mmHg、130℃）にて留去し、両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物G359gを得る。ケイ素化合物Gを以下に示す。

[化18]

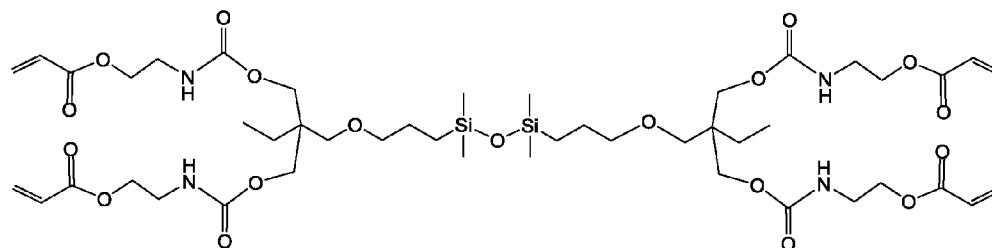


[0078] [合成例8]

＜４官能アクリル変性ケイ素化合物Ｈの合成例＞

合成例７で合成した両末端ジヒドロキシル変性ケイ素化合物Ｇ（１００ｇ）に、ジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）０．２６ｇをメチルエチルケトン（和光純薬（株）製）２．６ｇに溶かした溶液を添加し、窒素雰囲気下オイルバスを用いて、４０℃まで加熱する。イソシアナート（カレンズＡＯＩ、昭和電工（株）製）１４０．３ｇを反応系内が５０℃を超えないように滴下する。滴下後４０度～５０℃にて２時間攪拌し、さらにジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成（株）製）０．１３ｇをメチルエチルケトン（和光純薬（株）製）１．３ｇに溶かした溶液を滴下し、さらに４０℃～５０℃で２時間攪拌する。その後反応液を氷冷し、メタノール（４７．７ｇ）を滴下する。同温度で３０分攪拌し、４官能アクリル変性ケイ素化合物Ｈのメタノール溶液（２９２ｇ、固形分濃度７４ｗｔ％）を得る。ケイ素化合物Ｈを以下に示す。

[化１９]



[0079] [調製例１]

＜コーティング液１の調製＞

特許第５３７５１００号公報に記載の方法により、固形分濃度４０ｗｔ％のコーティング液を調製しこれをコーティング液１とした。コーティング液１は、固形分濃度が４０ｗｔ％であり、固形分中の組成は、多官能ウレタンアクリレート７６ｗｔ％、無機フィラー１９ｗｔ％、ＵＶ硬化剤５ｗｔ％であった。さらに、コーティング液１中に０．２ｗｔ％の防汚添加剤（in liquid）と希釈溶剤としてのＰＧＭ／ＩＰＡを含む。

[0080] [調製例２]

＜コーティング液２の調製＞

調製例 1 と同様の方法にて調製したコーティング液 1（固型分濃度 40 wt %）450.0 g に 4 官能アクリル変性ケイ素化合物 A のメタノール溶液（固形分濃度 79 wt %）25.3 g を添加し、固形分中に 4 官能アクリル変性ケイ素化合物 A が 10 wt % になるようにした。さらにイルガキュア 127（BASF（株）製）1.0 g、メチルイソブチルケトン（和光純薬（株）製）24.7 g を添加し、固形分濃度が 40 wt % になるようにした。攪拌・混合して透明な溶液になったのを確認し、コーティング液 2 とした。

[0081] <コーティング液 3 の調製>

調製例 1 と同様の方法にて調製したコーティング液 1（固型分濃度 40 wt %）450.0 g に 4 官能アクリル変性ケイ素化合物 C のメタノール溶液（固形分濃度 81.6 wt %）24.5 g を添加し、固形分中に 4 官能アクリル変性ケイ素化合物 C が 10 wt % になるようにした。さらにイルガキュア 127（BASF（株）製）1.0 g、メチルイソブチルケトン（和光純薬（株）製）25.5 g を添加し、固形分濃度が 40 wt % になるようにした。攪拌・混合して透明な溶液になったのを確認し、コーティング液 3 とした。

[0082] [実施例 1]

<硬化樹脂層 1 の形成>

基材としてポリカーボネート（製品名：ユーピロン NF2000VU、サイズ：1.5×70×150 mm、三菱ガス化学（株）製）を用いた。調製例 2 で調製したコーティング液 2 を用いて、ポリカーボネート基材へディップコートした。初めにポリカーボネート基材をコーティング液 2 へ垂直に沈め、1 分間浸漬させた後に引き上げ、速度 1 mm/sec でポリカーボネート基材を垂直に引き上げ、乾燥膜厚が 5 μm になるようにし、80℃で 1 分間乾燥した後、高圧水銀灯を用いて両面をそれぞれ 1000 mJ/cm² の光照射条件で塗膜を光硬化させ、硬化樹脂層 1 を形成した。

[0083] [比較例 1]

<硬化樹脂層 2 の形成>

実施例 1 で用いた方法と同様の方法で硬化樹脂層 2 を形成した。

コーティング液 2 の代わりに調製例 1 で調製したコーティング液 1 を用いた事以外は実施例 1 と同様の方法にて硬化樹脂層 2 を形成した。

[0084] [実施例 2]

<硬化樹脂層 3 の形成>

実施例 1 で用いた方法と同様の方法で硬化樹脂層 3 を形成した。

コーティング液 2 の代わりに調製例 3 で調製したコーティング液 3 を用いた事以外は実施例 1 と同様の方法にて硬化樹脂層 3 を形成した。

[0085] <皮膜の試験>

(1) 全光線透過率

硬化樹脂層をヘイズメーター (NDH5000、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。JIS-K-7361 の規格に準拠し実施した。

(2) ヘイズ

硬化樹脂層をヘイズメーター (NDH5000、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。JIS K 7136 の規格に準拠し実施した。

(3) 鉛筆硬度

硬化樹脂層を JIS K 5600 に準拠し、測定を行なった。

(4) 基材密着性試験

塗膜に 1 mm 間隔で縦横それぞれ 11 本の切れ目を付け、100 個のマスを作り、市販のセロハンテープ (セロテープ (登録商標)、CT24、ニチバン (株) 製) をよく密着させ、90 度手前方向に急激に剥がした際の、皮膜が剥離せずに残存した碁盤目の個数を表した。なお、この方法は JIS K 5400 に準拠している。

(5) 接触角および表面自由エネルギー (SFE) 測定

プローブ液体として、蒸留水 (窒素・りん測定用、関東化学 (株) 製)、およびリン酸トリクレジル (99% (GC)、東京化成工業 (株) 製) を用いて接触角を測定し、かつ Kaelble-Uy の理論に従って表面自由エネルギーを算出した。

(6) スチールウール耐磨耗性試験

(株) 井元製作所製耐磨耗試験機「IMC-1557型」を使用した。測定条件は垂直荷重1kg、往復速度30回/分、往復距離100mm、往復回数1000回、5000回、10000回、磨耗布取付部形状は直径10mm。磨耗布としてスチールウール(#0000)を使用した。1000回、5000回、10000回往復後の皮膜の磨耗痕の深さを測定した。ケーエルエーテンコール(株)製の接触式段差計「Alpha-step-1Q」を用いて、磨耗布接触部分と未接触部分の差を磨耗痕深さとして測定した。

[0086] 上記(1)～(6)の結果を表1に示す。

[表1]

表1: 4官能アクリル変性ケイ素化合物

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
添加量(wt%)		10	10	–
シリコン鎖分子量		100	500	–
全光線透過率		91	91	91
ヘイズ		0.3	0.3	0.3
鉛筆硬度		B	B	HB
基材密着性		100/100	100/100	100/100
接触角	H ₂ O	99	100	97
	リン酸トリクレジル	63	64	63
SFE		22	21	22
スチールウール磨耗試験後 (10000回)磨耗痕深さ(nm)		500	600	4300

[0087] 実施例1～実施例2(4官能アクリル変性ケイ素化合物を加えたコーティング液)と比較例1(4官能アクリル変性ケイ素化合物を加えていないコーティング液)を比較すると、4官能アクリル変性ケイ素化合物の添加は、全光線透過率、ヘイズ、基材密着性、SFEにはほとんど影響していないことがわかる。一方で、鉛筆硬度が若干軟らかくなっているものの、スチールウール耐擦傷性試験での磨耗痕深さは極めて浅く、耐傷付き性が著しく向上しているのがわかる。また磨耗痕の形状を観察したところ、実施例の磨耗痕は薄く均一に削れている(図2(a))のに対し、比較例の磨耗痕は鋭角に削れていることが観察された(図2(b))。

[0088] 本明細書中で引用する刊行物、特許出願および特許を含むすべての文献を、各文献を個々に具体的に示し、参照して組み込むのと、また、その内容のすべてをここで述べるのと同じ限度で、ここで参照して組み込む。

[0089] 本発明の説明に関連して（特に以下の請求項に関連して）用いられる名詞および同様な指示語の使用は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、単数および複数の両方に及ぶものと解釈される。語句「備える」、「有する」、「含む」および「包含する」は、特に断りのない限り、オープンエンドターム（すなわち「～を含むが限定しない」という意味）として解釈される。本明細書中の数値範囲の具陳は、本明細書中で特に指摘しない限り、単にその範囲内に該当する各値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことだけを意図しており、各値は、本明細書中で個々に列挙されたかのように、明細書に組み込まれる。本明細書中で説明されるすべての方法は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、あらゆる適切な順番で行うことができる。本明細書中で使用するあらゆる例または例示的な言い回し（例えば「など」）は、特に主張しない限り、単に本発明をよりよく説明することだけを意図し、本発明の範囲に対する制限を設けるものではない。明細書中のいかなる言い回しも、本発明の実施に不可欠である、請求項に記載されていない要素を示すものとは解釈されないものとする。

[0090] 本明細書中では、本発明を実施するため本発明者が知っている最良の形態を含め、本発明の好ましい実施の形態について説明している。当業者にとっては、上記説明を読んだ上で、これらの好ましい実施の形態の変形が明らかとなろう。本発明者は、熟練者が適宜このような変形を適用することを予測しており、本明細書中で具体的に説明される以外の方法で本発明が実施されることを予定している。従って本発明は、準拠法で許されているように、本明細書に添付された請求項に記載の内容の変更および均等物をすべて含む。さらに、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、すべての変形における上記要素のいずれの組み合わせも本発明に包含さ

れる。

符号の説明

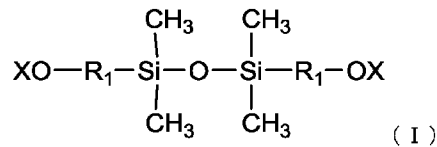
- [0091] 1 0 画像表示装置
- 1 1 光学用保護フィルム
- 1 2 画像パネル

請求の範囲

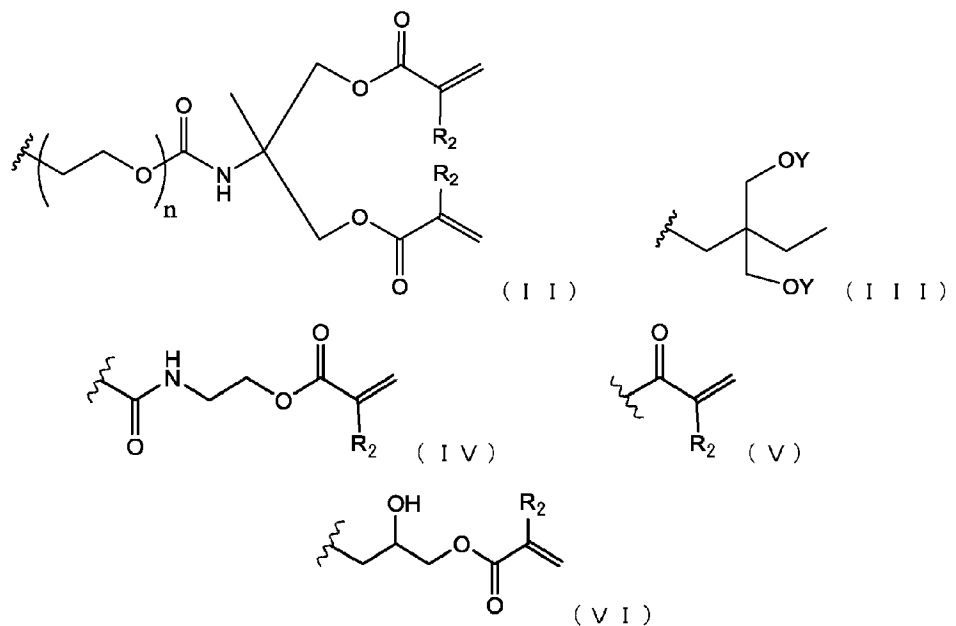
[請求項1]

下記式 (I) で示されるケイ素化合物 (a) であって、
 R_1 が炭素数 3 もしくは 4 のアルキレンであり、
 X が、下記式 (II) ~ (III) からなる群から選択された一の基であり、
 n が 0 もしくは 1 の整数であり、
 Y が、下記式 (IV) ~ (VI) からなる群から選択された、(メタ) アクリレート基を有する一の基であり、
 R_2 が、水素またはメチル基である、
 ケイ素化合物。

[化1]



[化2]



[請求項2]

請求項 1 に記載のケイ素化合物と；
 硬化性樹脂 (b) とを含有する；

コーティング剤用樹脂組成物。

[請求項3] 前記硬化性樹脂（b）が、（メタ）アクリロイル基を少なくとも一つ有する紫外線硬化性樹脂である、

請求項2に記載のコーティング剤用樹脂組成物。

[請求項4] 成形体であって、

請求項2または請求項3に記載のコーティング剤用樹脂組成物を硬化させた硬化物と；

前記硬化物に覆われた基材とを備える；

成形体。

[請求項5] 前記成形体と前記基材とのヘイズ値の差が1％以下である、

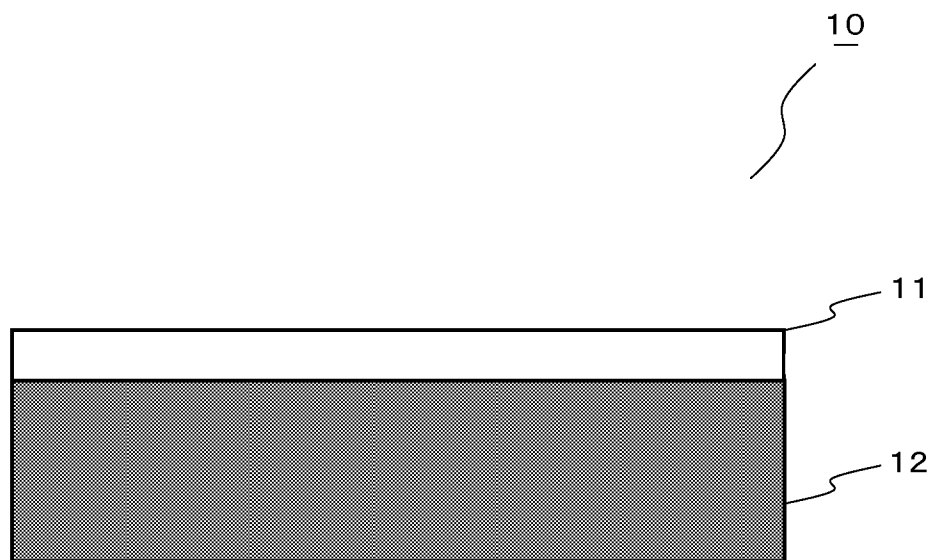
請求項4に記載の成形体。

[請求項6] 請求項5に記載の成型体と；

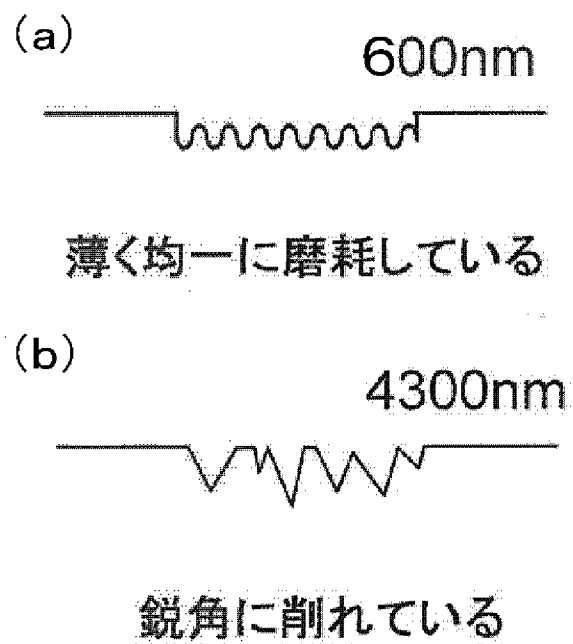
前記成形体を画面上に設置した画像パネルとを備える；

画像表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/10(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D183/04(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)

C07F7/10, B32B27/00, C08J7/04, C09D4/02, C09D183/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101096474 A (Goldschmidt AG TH), 02 January 2008 (02.01.2008), page 2; example 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2013-112776 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims; example 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-19402 A (JSR Corp.), 31 January 2008 (31.01.2008), paragraph [0111] (Family: none)	1-6

☐ 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
12 June 2015 (12.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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. C07F7/10(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D183/04(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. C07F7/10, B32B27/00, C08J7/04, C09D4/02, C09D183/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	CN 101096474 A (Goldschmidt AG TH) 2008.01.02, 第2頁、実施例1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2013-112776 A（信越化学工業株式会社）2013.06.10, 特許請求の範囲、実施例4（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-19402 A（J S R株式会社）2008.01.31, 【0111】（ファミリーなし）	1-6

☐ 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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 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100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松澤 優子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

3 0 3 6