

(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 7 月 2 日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/098495 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/12 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
C09D 4/02 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082509
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 9 日(09.12.2014)
- (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 2013-265261 2013 年 12 月 24 日(24.12.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉浦 佳美(SUGIURA Yoshimi); 〒3628577
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1
D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 高橋
佑輔(TAKAHASHI Yusuke); 〒3628577 埼玉県北足
立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株
式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 渡辺 大亮
(WATANABE Daisuke); 〒3628577 埼玉県北足立郡
伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会
社 埼玉工場内 Saitama (JP). 高石 詩織
(TAKAISHI Shiori); 〒4850825 愛知県小牧市大字
下末字流 1 5 1 番地の 1 D I C 株式会社 小
牧工場内 Aichi (JP). 西澤 茂年(NISHIZAWA Shi-
getoshi); 〒4850825 愛知県小牧市大字下末字流 1
- 5 1 番地の 1 D I C 株式会社 小牧工場内
Aichi (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 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: HARD COAT FILM AND INFORMATION DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: ハードコートフィルム及び情報表示装置

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a hard coat film which exhibits excellent scratch resistance and has such a hardness that prevents the formation of a dent or the like even if a touch pen or the like is used for operation. The present invention relates to a hard coat film which is characterized by being obtained by sequentially laminating, on at least one surface of a transparent base, a first hard coat layer (A) containing a filler and a second hard coat layer (B) that is formed using a hard coat agent (b2) which contains an active energy ray-curable compound (b1) having a fluorine atom and a silicon atom.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、例えばタッチペン等を用いて操作した場合であっても凹み等を引き起こさないレベルの硬度を備え、かつ、耐擦傷性に優れたハードコートフィルムを提供することである。本発明は、透明基材の少なくとも一方の面に、フィラーを含有する第一のハードコート層 (A) と、フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物 (b1) を含有するハードコート剤 (b2) を用いて形成された第二のハードコート層 (B) とが順に積層されたものであることを特徴とするハードコートフィルムに関するものである。



WO 2015/098495 A1

明 細 書

発明の名称：ハードコートフィルム及び情報表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、例えば情報表示装置等の製造場面をはじめとする分野で使用可能なハードコートフィルムに関する。

背景技術

[0002] モバイル用コンピュータ、電子手帳、携帯電話等の小型電子端末には、より一層の小型化及び薄型化が求められている。それに伴って、前記小型電子端末に設置される情報表示装置にも小型化及び薄型化が求められている。

[0003] 前記情報表示装置のうち、いわゆるタッチパネル機能が搭載された情報表示装置は、通常、タッチペン等を用いて操作した際に生じうる情報表示部の傷つきや破損等を防止することを目的として、前記情報表示部の上面にハードコートフィルム等を有する場合が多い。

[0004] 前記ハードコートフィルムとしては、例えば、分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート（A）、分子中に2個の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレート（B-1）及び／又はエポキシ（メタ）アクリレート（B-2）及び一次粒径が1 nm以上200 nm以下のコロイダルシリカ（C）を含有するフィルム用の紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物を用いて得られるハードコートフィルムが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

[0005] しかし、前記タッチペン等による操作が繰り返し行われた場合に、前記情報表示部の凹みや傷つき等を引き起こす場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-24168号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、例えばタッチペン等を用いた操作が繰り返された場合であっても、情報表示部の凹み等を引き起こさないレベルの硬度を備え、かつ、耐擦傷性に優れたハードコートフィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、透明基材の少なくとも一方の面に、フィラーを含有する第一のハードコート層（A）と、フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）を含有するハードコート剤（b 2）を用いて形成された第二のハードコート層（B）とが順に積層されたものであることを特徴とするハードコートフィルムに関するものである。

発明の効果

[0009] 本発明のハードコートフィルムは、上記構成を有することで、例えばタッチペン等による操作が繰り返された場合であっても、情報表示部等の凹み等を引き起こさないレベルの硬度を備え、かつ、優れた耐擦傷性を備えたものであるから、例えばスクリーンパネルや電子端末を構成する情報表示装置の製造に使用することが可能である。

[0010] また、本発明のハードコートフィルムは、優れた滑り性や防汚性を長期間保持できることから、スクリーンパネルや電子端末を構成する情報表示装置の製造に使用することが可能である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のハードコートフィルムは、透明基材の少なくとも一方の面に、フィラーを含有する第一のハードコート層（A）と、フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）を含有するハードコート剤（b 2）を用いて形成された第二のハードコート層（B）とが順に積層されたものであることを特徴とする。

[0012] 前記ハードコートフィルムを構成する透明基材としては、一般にハードコートフィルムの基材として使用される各種の樹脂フィルム基材を使用することができる。

- [0013] 前記樹脂フィルム基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ナイロン、アクリル樹脂等を用いて得られる樹脂フィルム基材を使用することができる。なかでも、前記樹脂フィルム基材としては、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、アクリル樹脂を用いて得られる樹脂フィルム基材を使用することが好ましい。
- [0014] 前記透明基材としては、上記樹脂フィルムのみからなる基材を使用してもよいが、前記第一のハードコート層（A）との密着性をより一層向上させるうえで、上記樹脂フィルム基材の表面にプライマー層を有する透明基材を使用することが好ましい。
- [0015] また、前記透明基材としては、前記第一のハードコート層（A）との密着性をより一層向上させるうえで、サンドブラスト法や溶剤処理法等の凹凸化処理、コロナ放電処理、大気圧プラズマ処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン処理、紫外線照射処理、酸化処理などの表面処理が施された透明基材を使用することが好ましい。
- [0016] 前記透明基材としては、 $50\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有するものを使用することが好ましく、 $75\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有するものを使用することが好ましく、 $90\mu\text{m} \sim 130\mu\text{m}$ の範囲の厚さのものを使用することが、薄型で、かつ、カールの発生を防止可能なハードコートフィルムを得るうえでより好ましい。
- [0017] 前記透明基材としては、例えば情報表示装置のディスプレイに適用した際

に、良好な視認性を確保できるレベルの透明性に優れたものを使用する。前記透明基材としては、その全光線透過率が85%以上であるものを使用することが好ましく、88%以上であるものを使用することがより好ましく、90%以上であるものを使用することがさらに好ましい。

[0018] 前記透明基材としては、弾性率が3 GPa～7 GPaの範囲の基材を使用することが好ましく、3 GPa～5 GPaの範囲のフィルム基材を使用することがより好ましい。前記範囲の弾性率を備えた透明基材を使用することによって、フィルム基材の変形に起因したハードコート層の割れを抑制でき、かつ、ハードコートフィルムの表面硬度の低下を抑制することができる。また、前記弾性率を備えた基材を使用することによって、良好な柔軟性を確保できるため、本発明のハードコートフィルムを、緩やかな曲面部に貼付することが可能となる。

[0019] [第一のハードコート層 (A)]

第一のハードコート層 (A) は、前記透明基材の少なくとも一方の面に積層される層であり、フィラーを含有する層である。

[0020] 前記第一のハードコート層 (A) は、本発明のハードコートフィルムに高硬度を付与する。

[0021] 前記第一のハードコート層 (A) は、5 μ m～30 μ mの範囲の厚さであることが好ましく、10 μ m～25 μ mの範囲の厚さであることが、より一層高硬度のハードコートフィルムを得るうえでより好ましい。

[0022] 前記第一のハードコート層 (A) は、フィラーを含有するハードコート剤 (a1) を使用することによって形成することができる。

[0023] 前記ハードコート剤 (a1) としては、例えばフィラーと、活性エネルギー線硬化性化合物とを含有するものを使用することができる。

[0024] 前記フィラーとしては、例えばシリカ、ジルコニア、酸化チタン、五酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、有機ビーズ等を使用することができる。なかでも、前記フィラーとしては、シリカを使用することが、ハードコートフィルムの硬度をより一層向上させるう

えで好ましい。

[0025] 前記シリカとしては、一般に反応性シリカ、非反応性シリカといわれるものを単独または組み合わせ使用することができる。

[0026] 前記反応性シリカとしては、例えばシリカ粒子の表面に（メタ）アクリロイル基等の反応性基を付与したものが挙げられる。

[0027] 前記反応性シリカとしては、ハードコート層（A）の高い透明性と、高硬度とを両立するうえで、ナノメートルオーダーの平均粒子径を有する、一般にコロイダルシリカといわれるものを使用することが好ましく、5 nm～200 nmの範囲の平均粒子径を有するものを使用することがより好ましく、5 nm～100 nmの範囲の平均粒子径を有するものを使用することがさらに好ましい。

[0028] また、前記非反応性シリカとしては、前記したような反応性基を有さないシリカ粒子を使用することができる。前記非反応性シリカの表面には、非反応性の官能基が導入されていてもよい。

[0029] 前記非反応性シリカとしては、前記ハードコート層（A）の高い透明性と高硬度とを両立し、かつ、ハードコートフィルムのカールを防止するうえで、ナノメートルオーダーの平均粒子径を有する、一般にコロイダルシリカといわれるものを使用することが好ましく、5 nm～200 nmの範囲の平均粒子径を有するものを使用することがより好ましく、5 nm～100 nmの範囲の平均粒子径を有するものを使用することがさらに好ましい。

[0030] 前記フィラーとしては、前記反応性シリカと非反応性シリカとを組み合わせ使用することが好ましく、前記反応性シリカと前記非反応性シリカとは、[反応性シリカ／非反応性シリカ]の質量割合0.5～1.5の範囲となるよう組み合わせ使用することが好ましく、0.6～1の範囲となるよう組み合わせ使用することが、第一のハードコート層（A）の硬度及び本発明のハードコートフィルムの硬度をより一層向上できるためより好ましい。

[0031] また、前記ハードコート層（A）の形成に使用できる前記ハードコート剤（a1）としては、前記ハードコート剤（a1）に含まれていてもよい後述

するウレタン（メタ）アクリレート及び3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートの合計100質量部に対して、フィラーを100質量部～300質量部の範囲で含有するものを使用することが好ましく、150質量部～280質量部の範囲で含有するものを使用することが、より一層高硬度で、かつ、より一層優れた耐擦傷性を備えたハードコートフィルムを得るうえでより好ましい。

[0032] 前記ハードコート層（A）の形成に使用可能なハードコート剤（a1）としては、前記フィラーの他に活性エネルギー線硬化性化合物を含有するものを使用することができる。

[0033] 前記活性エネルギー線硬化性化合物としては、例えばウレタン（メタ）アクリレート、前記ウレタン（メタ）アクリレート以外の3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート等を使用することができる。なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレート的一方又は両方をいい、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基とメタクリロイル基の一方または両方をいう。

[0034] 前記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば脂肪族ポリイソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリレートとを反応させて得られた4個以上の（メタ）アクリロイル基を有するものを使用することができる。

[0035] 前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2-メチルー1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、2-メチルー1,5-ジイソシアナトシクロヘキサン等の脂環式ポリイソシアネート、及び、それらの3量化物（3量体）等を使用することができる。

[0036] 前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、前記したなかでもヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシ

アネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）及びこれらの３量体からなる群より選ばれる１種以上を使用することが、ハードコート層（Ａ）及びハードコートフィルムの硬度をより一層高めるうえで好ましい。

[0037] 前記脂肪族ポリイソシアネートと反応させることのできる前記水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、好ましくは４個以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレートを製造するうえで、（メタ）アクリロイル基を２個以上有するものを使用することが好ましい。

[0038] 前記水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等を、単独または２種以上組み合わせ使用することができる。

[0039] 前記水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、前記したなかでも、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）アクリレートをすることが、ハードコート層（Ａ）の硬度及び本発明のハードコートフィルムの硬度をより一層高めるうえで好ましい。

[0040] 前記脂肪族ポリイソシアネートと前記水酸基を有する（メタ）アクリレートとの反応は、常法のウレタン化反応により行うことができる。また、前記ウレタン化反応の進行を促進するために、ウレタン化触媒の存在下でそれらをウレタン化反応させることが好ましい。

[0041] 前記ウレタン化触媒としては、例えば、ピリジン、ピロール、トリエチル

アミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等のアミン化合物；トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン等のリン化合物；ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、オクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫等の有機錫化合物、オクチル酸亜鉛等の有機亜鉛化合物などが挙げられる。

[0042] 本発明で使用可能な前記ハードコート剤（a 1）は、前記ウレタン（メタ）アクリレートとして、1種のウレタン（メタ）アクリレートを含有するものを使用してもよく、2種以上のウレタン（メタ）アクリレートを含有するものを使用してもよい。例えば、前記ハードコート剤（a 1）としては、ヘキサメチレンジイソシアネートと任意の水酸基を有するアクリレートとを反応させて得られたウレタンアクリレート、及び、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体（3量化物）と任意の水酸基を有するアクリレートとを反応させて得られたウレタンアクリレートを組み合わせ含有するものを使用することが、ハードコート層（A）の硬度及び本発明のハードコートフィルムの硬度をより一層高めるうえで好ましい。

[0043] 前記ハードコート剤（a 1）としては、その不揮発分の全量に対して前記ウレタン（メタ）アクリレートを1質量%～80質量%の範囲で含有するものを使用することが好ましく、1質量%～50質量%の範囲で含有するものを使用することが好ましい。

[0044] 前記ハードコート剤（a 1）としては、前記したフィラー及びウレタン（メタ）アクリレートの他に、必要に応じて、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートを含有するものを使用することができる。

[0045] 前記多官能（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、

トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、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トリ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を、単独または２種以上組み合わせ使用することができる。

[0046] 前記多官能（メタ）アクリレートとしては、前記したなかでも、ハードコート層（Ａ）及びハードコートフィルムの硬度をより一層高めるうえで、その（メタ）アクリロイル基当量が $50\text{ g/eq.} \sim 200\text{ g/eq.}$ の範囲のものを使用することが好ましく、 $70\text{ g/eq.} \sim 150\text{ g/eq.}$ の範囲のものを使用することがより好ましく、 $80\text{ g/eq.} \sim 120\text{ g/eq.}$ の範囲のものを使用することがさらに好ましい。前記多官能（メタ）アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（アクリロイル基当量： 88 g/eq. ）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（アクリロイル基当量： 118 g/eq. ）等を使用することが好ましい。

[0047] 前記ウレタン（メタ）アクリレートと前記多官能（メタ）アクリレートとの質量割合〔前記ウレタン（メタ）アクリレート／前記多官能（メタ）アクリレート〕は、 $90/10 \sim 10/90$ の範囲で使用することが好ましく、 $80/20 \sim 20/80$ の範囲で使用することがより好ましく、 $75/25 \sim 25/75$ の範囲で使用することがさらに好ましい。

[0048] 前記ハードコート剤（a 1）としては、前記したもののほかに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、１個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート、２個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート等のその他の（メタ）アクリレートを含有するものを使用してもよい。その他の（メタ）アクリレートを使用する場合、その他の（メタ）アクリレートの使用量は、前記ウレタン（メタ）アクリレート及び前記多官能（メタ）アクリレートの合計１００質量部に対して、４０質量部以下

であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましい。

[0049] 前記ハードコート剤(a1)としては、前記したものほかに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば重合禁止剤、表面調整剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、有機顔料、無機顔料、顔料分散剤等を、単独または2種以上組み合わせ使用することができる。

[0050] 一方、前記ハードコート剤(a1)を用いて形成される第一のハードコート層(A)の表面には、後述する第二のハードコート層(B)が積層されるため、それらの層間の密着性を低下させる成分は、できるだけ含有しないことが好ましい。具体的には、前記ハードコート剤(a1)は、後述するフッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物(b1)を含有しないものであることが好ましい。

[0051] 前記第一のハードコート層(A)は、例えば前記透明基材の片面または両面に、前記ハードコート剤(a1)を塗布し、乾燥した後、活性エネルギー線を照射することによって形成される。

[0052] 前記活性エネルギー線としては、例えば紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線が挙げられる。活性エネルギー線として紫外線を使用する場合、前記ハードコート剤(a1)として光重合開始剤や光増感剤を含有するものを使用することが好ましい。一方、活性エネルギー線として電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線を用いる場合、前記ハードコート剤(a1)として光重合開始剤や光増感剤を含有しないものを使用してもよい。

[0053] 前記光重合開始剤としては、分子内開裂型光重合開始剤及び水素引き抜き型光重合開始剤が挙げられる。分子内開裂型光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ

ー2ープロピル) ケトン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー2ーモルホリノ(4ーチオメチルフェニル) プロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルホリノフェニル)ーブタノン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン；2, 4, 6ートリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6ートリメチルベンゾイル)ーフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル等が挙げられる。

[0054] 一方、水素引き抜き型光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、
 α ーベンゾイル安息香酸メチルー4ーフェニルベンゾフェノン、4, 4'ージクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4ーベンゾイルー4'ーメチルージフェニルスルフィド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'ーテトラ(tーブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'ージメチルー4ーメトキシベンゾフェノン、2, 4, 6ートリメチルベンゾフェノン、4ーメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2ーイソプロピルチオキサントン、2, 4ージメチルチオキサントン、2, 4ージエチルチオキサントン、2, 4ージクロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物；ミヒラーケトン、4, 4'ージエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系化合物；10ーブチルー2ークロロアクリドン、2ーエチルアンスラキノン、9, 10ーフェナンスレンキノン、カンファーキノン、1ー[4ー(4ーベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]ー2ーメチルー2ー(4ーメチルフェニルスルホニル)プロパンー1ーオン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0055] また、前記光増感剤としては、例えば、ジエタノールアミン、Nーメチルジエタノールアミン、トリブチルアミン等の3級アミン化合物、 α ートリルチオ尿素等の尿素化合物、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、sーベ

ンジルイソチウロニウム－p－トルエンスルホネート等の硫黄化合物などが挙げられる。

[0056] これらの光重合開始剤及び光増感剤は、前記ハードコート剤（a 1）に含まれるウレタン（メタ）アクリレート及び多官能（メタ）アクリレートの合計100質量部に対して、各々0.05質量部～20質量部の範囲で使用する事が好ましく、0.5質量部～15質量部の範囲で使用する事がより好ましい。

[0057] [第二のハードコート層（B）]

前記第二のハードコート層（B）は、本発明のハードコートフィルムを構成する前記第一のハードコート層（A）の表面に積層された層である。

[0058] 前記第二のハードコート層（B）は、本発明のハードコートフィルムに優れた滑り性を付与し、その結果、優れた耐擦傷性を付与する。

[0059] 前記第二のハードコート層（B）は、500nm～15μmの範囲の厚さである事が好ましく、1μm～10μmの範囲の厚さである事が、薄型化と優れた耐擦傷性とを両立したハードコートフィルムを得るうえでより好ましい。

[0060] 前記第二のハードコート層（B）は、フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）を含有するハードコート剤（b 2）を使用することによって形成することができる。前記ハードコート剤（b 2）を用いることによって、高硬度と優れた耐擦傷性とを両立したハードコートフィルムを得ることができる。

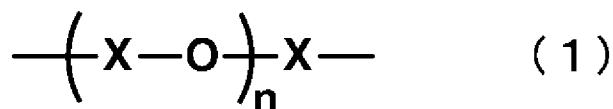
[0061] 前記ハードコート剤（b 2）としては、フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）を含有するものを使用することができる。これにより、高硬度と優れた耐擦傷性とを両立し、さらには、耐汚染性や耐指紋性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。

[0062] 前記活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）としては、例えばフルオロカーボン鎖、シロキサン鎖、または、ハイドロカーボン鎖等を有する化合物のうち、フッ素原子とケイ素原子とを有するものを使用することができる。

[0063] 具体的には、前記活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）としては、フルオロカーボン鎖としてポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖を有し、かつ、シクロポリシロキサン構造を有するものを使用することが好ましく、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖の両末端に2価の連結基を介してシクロポリシロキサン構造が結合し、前記シクロポリシロキサン構造に2価の連結基を介して（メタ）アクリロイル基が結合した構造を有する化合物（b 1-1）を使用することが好ましい。

[0064] 前記化合物（b 1-1）が有するポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖としては、炭素原子数1～3個の2価フッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有するものが挙げられる。炭素原子数1～3個の2価フッ化炭素基は、1種類であっても2種類以上の組み合わせであってもよく、具体的には、下記構造式（1）で表されるものが挙げられる。

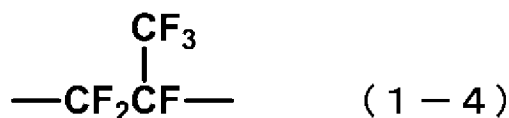
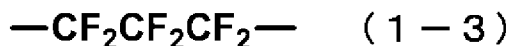
[0065] [化1]



[0066] （上記一般式（1）中、Xは下記式（1-1）～（1-5）であり、Xが下記式（1-1）～（1-5）のいずれか1種類のものであってもよいし、また、下記式（1-1）～（1-5）のうち、2種類以上のものがランダム状又はブロック状に存在していてもよい。また、nは繰り返し単位を表す2～200の整数である。）

[0067]

[化2]



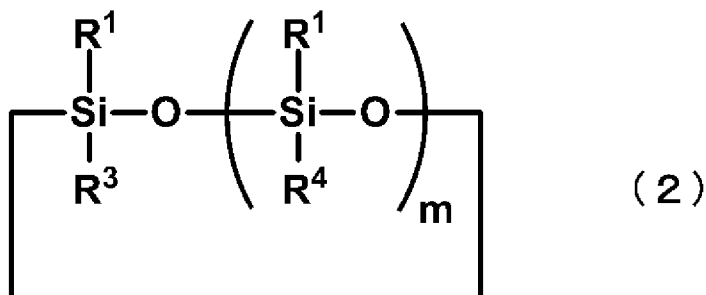
[0068] 前記ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖としては、前記したなかでも、前記式（1-1）で表されるパーフルオロメチレン基と、前記式（1-2）で表されるパーフルオロエチレン基とによって構成されるポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖であることが、ハードコートフィルムの防汚性をより一層向上させるうえで好ましい。

[0069] 前記式（1-1）で表されるパーフルオロメチレン基と、前記式（1-2）で表されるパーフルオロエチレン基とのモル比率〔前記式（1-1）で表されるパーフルオロメチレン基／前記式（1-2）で表されるパーフルオロエチレン基〕は、1／10～10／1の範囲であることが好ましい。また、前記一般式（1）中のnの値は、2～200の範囲であることが好ましく、10～100の範囲であることがより好ましく、20～80の範囲であることがさらに好ましい。

[0070] 前記化合物（b1-1）が有するシクロポリシロキサン構造としては、例えば、下記一般式（2）で表される構造が挙げられる。

[0071]

[化3]



[0072] (上記一般式(2)中、 R^1 はメチル基であり、 R^3 はポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖と結合する2価の有機基であり、 R^4 は(メタ)アクリロイル基を有する1価の有機基である。また、 m は2～5の整数である。)

[0073] 前記シクロポリシロキサン構造としては、前記したなかでも、上記一般式(2)中の m が3であるシクロテトラシロキサン構造であることが好ましい。

[0074] 前記ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖とシクロポリシロキサン構造とを結合する2価の連結基としては、2価の有機基であれば特に限定されないが、例えば、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

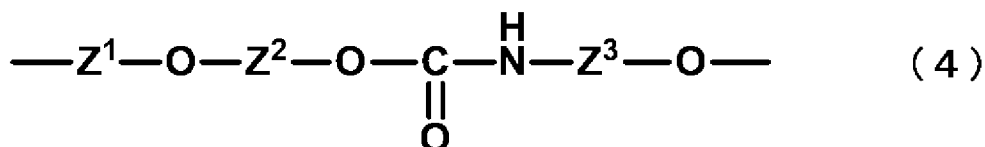
[0075] [化4]



[0076] (上記一般式(3)中、 Y は炭素原子数1～6のアルキレン基である。)

[0077] また、前記シクロポリシロキサン構造と(メタ)アクリロイル基とを結合する2価の連結基としては、2価の有機基であれば特に限定されないが、例えば、下記一般式(4)で表されるものが挙げられる。

[0078] [化5]



[0079] (上記一般式(4)中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキレン基である。)

[0080] 前記化合物(b1-1)は、例えば、下記の(1)～(3)の工程を経る

ことによって製造することができる。

(1) ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にアリル基を有する化合物とヒドロシリル基を有するシクロポリシロキサン化合物とを白金系触媒存在下で反応させ、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にシクロポリシロキサン構造を有する化合物を得る工程。

(2) 前記工程(1)で得られた化合物とアリルオキシアルカノールとを白金系触媒存在下で反応させ、前記工程(1)で得られた化合物のシクロポリシロキサン構造部位に水酸基を付加する工程。

(3) 前記工程(2)で付加した水酸基にイソシアネート基を有する(メタ)アクリレートとを反応させ、(メタ)アクリロイル基を導入する工程。

[0081] 前記方法で得られた化合物(b 1-1)等の活性エネルギー線硬化性化合物(b 1)は、前記ハードコート剤(b 2)の不揮発分の全量に対して0.05質量%~5質量%の範囲で含まれることが好ましく、0.1質量%~2質量%の範囲で含まれることが、より一層優れた表面硬度と耐擦傷性とを両立するうえでより好ましい。

[0082] 前記第二のハードコート層(B)の形成に使用可能なハードコート剤(b 2)としては、前記フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物(b 1)の他に、必要に応じてその他の活性エネルギー線硬化性化合物を使用することができる。

[0083] 前記その他の活性エネルギー線硬化性化合物としては、例えばウレタン(メタ)アクリレート、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート等を使用することができる。

[0084] 前記ウレタン(メタ)アクリレートとしては、前記第一のハードコート層(A)の形成に使用可能なハードコート剤(a 1)に使用可能なものとして例示したウレタン(メタ)アクリレートと同様のものを使用することができる。

[0085] また、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートとしては、前記第一のハードコート層(A)の形成に使用可能なハー

ドコート剤（a 1）に使用可能なものとして例示した3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートと同様のものを使用することができる。

[0086] 前記ハードコート剤（b 2）としては、前記したものほかに、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、重合禁止剤、表面調整剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤を、単独または2種以上組み合わせ使用することができる。

[0087] 前記第二のハードコート層（B）は、前記方法で形成した第一のハードコート層（A）の表面の一部または全部に、前記ハードコート剤（b 2）を塗布し、乾燥した後、活性エネルギー線を照射することによって形成することができる。

[0088] 前記活性エネルギー線としては、例えば紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線が挙げられる。活性エネルギー線として紫外線を使用する場合、前記ハードコート剤（b 2）として光重合開始剤や光増感剤を含有するものを使用することが好ましい。一方、活性エネルギー線として電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線を用いる場合、前記ハードコート剤（b 2）として光重合開始剤や光増感剤を含有しないものを使用してもよい。

[0089] 前記光重合開始剤及び光増感剤としては、前記第一のハードコート層（A）の形成に使用可能なハードコート剤（a 1）に使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。なお、前記活性エネルギー線として電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等の電離放射線を用いる場合には、前記光重合開始剤や光増感剤を使用する必要はない。

[0090] 前記ハードコート剤（b 2）を硬化させる際に使用する活性エネルギー線及びその光源等としては、前記第一のハードコート層（A）を形成する際に使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。

[0091] 本発明のハードコートフィルムは、例えば（i）前記透明基材の少なくとも一方の面に、前記ハードコート剤（a 1）を用いて第一のハードコート層

(A) を形成する工程、(i i) 前記ハードコート層(A) の表面の一部または全部に、前記ハードコート剤(b 2) を用いて第二のハードコート層(B) を形成する工程を経ることによって製造することができる。

[0092] なお、前記ハードコート剤(a 1) 及びハードコート剤(b 2) として活性エネルギー線硬化型化合物を含有するものを使用する場合、未硬化または半硬化状態のハードコート層(A') の表面に、未硬化または半硬化状態のハードコート層(B') を形成した後、活性エネルギー線を照射することによって、ハードコート層(A) 及びハードコート層(B) を一括して硬化させることもできる。

[0093] はじめに、前記工程(i) について説明する。

[0094] 前記工程(i) により第一のハードコート層(A) を形成する方法は、具体的には、前記透明基材の片面または両面の一部または全部に前記ハードコート剤(a 1) を塗布及び乾燥し、硬化させる方法が挙げられる。

[0095] 前記透明基材の片面または両面の一部または全部に前記ハードコート剤を塗布する方法としては、例えばダイコート、マイクログラビアコート、グラビアコート、ロールコート、コンマコート、エアナイフコート、キスコート、スプレーコート、かけ渡しコート、ディップコート、スピナーコート、ホイーラーコート、刷毛塗り、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコートなどの方法が挙げられる。

[0096] 前記硬化方法としては、例えば前記ハードコート剤(a 1) が活性エネルギー線硬化性型化合物を含有するものであれば、前記ハードコート剤(a 1) を塗布し乾燥した塗布面に活性エネルギー線を照射し硬化させる方法が挙げられる。

[0097] 前記活性エネルギー線としては、例えば紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線が挙げられる。

[0098] 前記活性エネルギー線を照射する装置としては、例えば紫外線であれば、その発生源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極ランプ(フュージョンランプ)、ケミカルラン

プ、ブラックライトランプ、水銀ーキセノンランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、太陽光、LEDなどが挙げられる。

[0099] 本発明のハードコートフィルムを製造する際には、前記した方法によって、透明基材の表面に第一のハードコート層（A）を形成した後、第二のハードコート層（B）を順に積層する工程を行ってもよいが、ハードコート層（A）とハードコート層（B）との界面で高い密着性を得るうえで、透明基材の表面に前記ハードコート剤（a 1）を塗布し乾燥した後、活性エネルギー線を照射しない、または、完全硬化に十分な量の活性エネルギー線を照射しないことで、未硬化または半硬化状態のハードコート層（A'）形成し、次いで、後述するハードコート層（B）を順に積層しハードコートフィルムを製造してもよい。この場合、前記ハードコート層（A'）は、前記ハードコート層（B）を形成する際に照射される活性エネルギー線によって本硬化され、ハードコート層（A）を形成することができる。

[0100] 前記ハードコート層（A）の表面は、前記ハードコート層（B）と積層した際の層間密着性をより一層向上するうえで、コロナ処理、プラズマ処理などが施されていてもよい。

[0101] 次に、前記工程（i i）について説明する。

[0102] 前記工程（i i）は、前記工程（i）で形成したハードコート層（A）または前記ハードコート層（A'）の表面に、前記ハードコート剤（b 2）を塗布及び乾燥し、硬化させる工程である。

[0103] 前記ハードコート剤（b 2）を塗布する方法としては、例えばダイコート、マイクログラビアコート、グラビアコート、ロールコート、コンマコート、エアナイフコート、キスコート、スプレーコート、かけ渡しコート、ディップコート、スピナーコート、ホイラーコート、刷毛塗り、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコートなどの方法が挙げられる。

[0104] 前記硬化方法としては、例えば前記ハードコート剤（b 2）が活性エネルギー

ギー線硬化型化合物を含有するものであれば、前記ハードコート剤（b 2）を塗布し乾燥した塗布面に活性エネルギー線を照射し硬化させる方法が挙げられる。

[0105] 前記活性エネルギー線としては、例えば紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線が挙げられる。

[0106] 前記活性エネルギー線を照射する装置としては、例えば紫外線であれば、その発生源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極ランプ（フュージョンランプ）、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀－キセノンランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、太陽光、LEDなどが挙げられる。

[0107] また、前記ハードコート剤（b 2）を、未硬化または半硬化状態のハードコート層（A'）の表面に塗布などした場合には、前記ハードコート剤（b 2）の塗布面に活性エネルギー線を照射することによって、前記ハードコート層（A）と前記ハードコート層（B）とを形成することが、前記層間の密着性をより一層向上させ、より一層優れた耐擦傷性と、優れた防汚性などの効果を長期間持続可能とするうえで好ましい。

[0108] 本発明のハードコートフィルムとしては、それを構成する透明基材の他方の面（前記第一のハードコート層（A）及び第二のハードコート層（B）が積層された面の反対側の面）に、第三のハードコート層を有するものを使用することが、カールを防止するうえで好ましい。

[0109] 前記第三のハードコート層は、 $2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲の厚さであることが好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲の厚さであることが、カールの発生を抑制するうえでより好ましい。

[0110] 前記第三のハードコート層の厚さは、前記第一のハードコート層（A）及び第二のハードコート層（B）の厚さの合計に対して、 $\pm 50\%$ 程度の厚さであることが、カールの発生を抑制するうえで好ましい。

[0111] 前記第三のハードコート層は、第三のハードコート剤を塗布及び乾燥し、

硬化させることによって形成することができる。

前記第三のハードコート剤としては、前記第一のハードコート層（A）の形成に使用可能なものとして例示したハードコート剤（a 1）と同様のものを使用することができる。また、前記第三のハードコート剤としては、前記第一のハードコート層（A）の形成に使用可能なものとして例示したハードコート剤（a 1）のうち、フィラーを含有しないものを使用することができる。

[0112] 本発明のハードコートフィルムは、その片面または両面の一部または全部に、加飾層や粘着剤層を有していてもよい。前記加飾層が設けられた本発明のハードコートフィルムは、加飾フィルムとして使用することができる。また、前記粘着剤層が設けられた本発明のハードコートフィルムは、保護フィルムとして使用することができる。

[0113] 前記加飾層または粘着剤層は、前記ハードコートフィルムを構成することができる前記第三のハードコート層の表面の一部または全部に設けられることが好ましい。

[0114] 前記加飾層としては、例えば文字、図形、記号をはじめ、隠ぺい性やデザインを付与することを目的とした額縁状の縁取りなどによって構成されるものが挙げられる。

[0115] [加飾層]

本発明のハードコートフィルムには、加飾層を設けて加飾フィルムとして使用してもよい。加飾層は、前記ハードコートフィルムに一般的な印刷により設けることができる。印刷方法は、例えば、シルク印刷、スクリーン印刷、熱転写印刷、グラビア印刷などが挙げられる。

[0116] 加飾層は、ハードコートフィルムに各種の意匠性を付与するものであれば特に制限されず、例えば、情報表示パネルとして使用する際の情報表示部の周囲に視認される文字や図形、あるいは、情報表示部に額縁状に設けられる黒色の縁取り状の加飾層などが挙げられる。

[0117] 加飾層の厚さとしては、30 μm 以下が好ましく、15 μm 以下がより好

ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。当該厚さの加飾層とすることで好適な意匠性を得やすくなる。

[0118] 加飾層は、ハードコートフィルムの片面または両面の任意の箇所に設けることができるが、また、情報表示装置のディスプレイ用に使用する場合には、通常は情報表示部以外の箇所に設けられる。

[0119] [粘着剤層]

本発明のハードコートフィルムは、粘着剤層を設けて保護フィルムとして使用してもよい。前記粘着層はハードコートフィルムに粘着テープを貼り合わせるか、ハードコートフィルムを構成するハードコート層（B）とは反対面に直接粘着剤層を塗布することで設けることができる。

[0120] 前記粘着剤層の厚さは、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $8\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。本発明において、粘着剤層の厚さを当該範囲とすることで、接着信頼性に優れ、またハードコートフィルムの表面硬さを著しく損なわず維持することができる。

[0121] 本発明に用いる粘着剤層に使用される粘着剤には、公知のアクリル系、ゴム系、シリコン系などの粘着樹脂を使用することができる。そのなかでも、アクリル系重合体を含有するアクリル系粘着剤を使用することが、干渉縞低減、フィルム基材との密着性、透明性、耐候性などをより一層向上するうえで好ましい。

[0122] 前記アクリル系重合体としては、（メタ）アクリル単量体を重合して得られるものを使用することができる。前記（メタ）アクリル単量体としては、例えば（メタ）アクリレートが挙げられ、炭素原子数2～14のアルキル基を有する（メタ）アクリレートを含むものを使用することが好ましい。

[0123] 前記炭素原子数2～14のアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルア

クリレート、*n*-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソノニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられる。

[0124] 前記の(メタ)アクリレートとしては、前記したなかでも、炭素原子数4～9のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを使用することが好ましく、炭素原子数4～9のアルキル基を有するアルキルアクリレートを使用することがより好ましい。

[0125] 前記炭素原子数4～9のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、*n*-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレート、エチルアクリレートが、好適な粘着力を確保しやすいためさらに好ましい。

[0126] 前記炭素原子数2～14のアルキル基を有する(メタ)アクリレートは、前記(メタ)アクリル単量体の全量に対して90質量%～99質量%の範囲で使用することが好ましく、90質量%～96質量%の範囲で使用することが好適な粘着力を確保しやすいためより好ましい。

[0127] 前記アクリル系重合体としては、例えば水酸基、カルボキシル基、アミド基などの極性基を有するものを使用することができる。

[0128] 前記アクリル系重合体は、例えば水酸基、カルボキシル基、アミド基などの極性基を有する(メタ)アクリル単量体を含有する(メタ)アクリル単量体を重合することによって製造することができる。

[0129] 前記水酸基を有する(メタ)アクリレート単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)ア

クリレート、6-ヒドロキシヘキシル（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、カプロラクトン変性（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）アクリレートなどが挙げられる。これらのなかでも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートを使用することが好ましい。

[0130] 前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アクリル酸又はメタクリル酸の2量体、エチレンオキサイド変性コハク酸アクリレートなどが挙げられる。これらのなかでも、アクリル酸を使用することが好ましい。

[0131] 前記アミド基を有する（メタ）アクリレート単量体としては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-（パーヒドロフタルイミド-N-イル）エチルアクリレートなどが挙げられる。これらのなかでも、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリンを使用することが好ましい。

[0132] 前記その他の極性基を有するビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

[0133] 極性基を有する（メタ）アクリル単量体は、前記アクリル系重合体の製造に使用する（メタ）アクリル単量体の全量に対して0.1質量%～20質量%の範囲で使用するが好ましく、1質量%～13質量%の範囲で使用するがより好ましく、1.5質量%～8重量%の範囲で使用するが、凝集力、保持力、接着性を好適な範囲に調整しやすいためさらに好ましい。

[0134] 前記アクリル系重合体の重量平均分子量は40万～140万であることが好ましく、60万～120万であることが、接着力を特定範囲に調整しやすい

いためより好ましい。

[0135] なお、前記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により測定することができる。より具体的には、GPC測定装置として、東ソー株式会社製「SC8020」を用いて、ポリスチレン換算値により、次のGPC測定条件で測定して求めることができる。

（GPCの測定条件）

- ・サンプル濃度：0.5質量％（テトラヒドロフラン溶液）
- ・サンプル注入量：100 μ L
- ・溶離液：テトラヒドロフラン（THF）
- ・流速：1.0mL/min
- ・カラム温度（測定温度）：40℃
- ・カラム：東ソー株式会社製「TSKgel GMHHR-H」
- ・検出器：示差屈折

[0136] 前記粘着剤としては、より一層凝集力を高めるうえで、前記アクリル系重合体などのほかに、架橋剤を含有するものを使用することが好ましい。

[0137] 前記架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、キレート系架橋剤などが挙げられる。

[0138] 前記架橋剤は、形成される粘着剤層のゲル分率が25質量％～80質量％となる範囲で使用するものが好ましく、ゲル分率が40質量％～75質量％となる範囲で使用するものがより好ましく、50質量％～70質量％となる範囲で使用するものが、保護フィルムを基材に貼付した際の表面鉛筆硬度の低下を抑制することができ、接着性も十分なものとすることができる。なお、本発明におけるゲル分率は、養生後の粘着剤層をトルエン中に浸漬し、24時間放置後に残った不溶分の乾燥後の質量を測定し、元の質量に対して百分率で表したものである。

[0139] 前記粘着剤としては、より一層接着力を高めるうえで、粘着付与樹脂を含有するものを使用することができる。

[0140] 前記粘着付与樹脂は、前記アクリル系重合体100質量部に対して、10

質量部～60質量部の範囲で使用することが好ましい。さらに接着性を重視する場合は、20質量部～50質量部の範囲で添加するのが好ましい。

[0141] 前記粘着剤としては、前記以外に公知慣用の添加剤を含有するものを使用することができる。

[0142] 前記添加剤としては、例えば基材への接着性を向上するために、粘着剤100質量部に対して、0.001質量部～0.005質量部の範囲でシランカップリング剤を添加することが好ましい。さらに、必要に応じて、その他の添加剤として、可塑剤、軟化剤、充填剤、顔料、難燃剤などを添加することもできる。

[0143] [実施態様]

本発明のハードコートフィルムは、好適な耐擦傷性や滑り性および防汚性を有することから各種用途に適用できるが、なかでも、液晶ディスプレイ（LCD）や有機ELディスプレイなどの情報表示装置の情報表示部に好適に適用できる。特に、薄型であっても好適な耐擦傷性や滑り性を実現できることから、電子手帳、携帯電話、スマートフォン、携帯オーディオプレイヤー、モバイルパソコン、タブレット端末などの小型化や薄型化の要請の高い携帯電子端末の情報表示装置の情報表示部を保護する用途に好適である。このような画像表示装置においては、例えば、LCDモジュールや有機ELモジュールなどの画像表示モジュールをその構成中に有し、当該画像表示モジュール上部に当該画像表示モジュールを保護する透明パネルが設けられた構成の画像表示装置においては、当該透明パネルの表面又は裏面に貼り付けて使用することで、傷つき防止や透明パネルが破損した際の飛散防止に有効である。

実施例

[0144] 以下に実施例により本発明をより具体的に説明する。

[0145] （合成例1：ウレタンアクリレート（A1-1）の合成）

攪拌機、ガス導入管、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、ペンタエリスリトールトリアクリレート（以下、「PE3A」と略記する。）及びペン

タエリスリトールテトラアクリレート（以下、「PE4A」と略記する。）の混合物（PE3A／PE4A＝60／40（質量比））549.1質量部、ジブチル錫ジアセテート0.1質量部、ジブチルヒドロキシルエン0.6質量部、p-メトキシフェノール0.1質量部及び酢酸ブチル160質量部を加え、空気を吹き込み、均一に混合しながら徐々に昇温した。60℃に達したところでヘキサメチレンジイソシアネート90.9質量部を加えた後、80℃で5時間反応させ、1分子中に6つのアクリロイル基を有するウレタンアクリレート（A1-1）を含む不揮発分80質量％溶液を得た。なお、この溶液には、不揮発分中にウレタンアクリレート（A1-1）の他にPE4Aが34.3質量％含まれる。

[0146]（合成例2：ウレタンアクリレート（A1-2）の合成）

攪拌機、ガス導入管、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、PE3A及びPE4Aの混合物（PE3A／PE4A＝60／40（質量比））242質量部、p-メトキシフェノール0.23質量部、ジブチル錫ジラウレート0.13質量部及びメチルエチルケトン100質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、75℃に昇温した後、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量化物（イソシアヌレート体）（住化バイエルウレタン株式会社製「デスモジュールN3390BA」、不揮発分90質量％、NCO％：19.6質量％、NCO当量：214g／eq.）107質量部及びメチルエチルケトン50質量部の混合溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、75℃で4時間反応させ、さらにイソシアネート基を示す2250cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、1分子中に9つのアクリロイル基を有するウレタンアクリレート（A1-2）を含む不揮発分67.8質量％溶液を得た。なお、この溶液には、不揮発分中にウレタンアクリレート（A1-2）の他にPE4Aが28.6質量％含まれる。

[0147]（合成例3：ウレタンアクリレート（A1-3）の合成）

攪拌機、ガス導入管、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、酢酸ブチル254質量部、イソホロンジイソシアネート222質量部、p-メトキシフ

エノール 0.5 質量部及びジブチル錫ジアセテート 0.5 質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した後、PE3A及びPE4Aの混合物（PE3A／PE4A＝75／25（質量比））795質量部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で3時間反応させ、さらにイソシアネート基を示す 2250 cm^{-1} の赤外線吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、1分子中に6つのアクリロイル基を有するウレタンアクリレート（A1-3）を含む不揮発分80質量％溶液を得た。なお、この溶液には、不揮発分中にウレタンアクリレート（A1-3）の他にPE4Aが19.5質量％含まれる。

[0148]（合成例4：ウレタンアクリレート（A1-4）の合成）

攪拌機、ガス導入管、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、酢酸ブチル 250質量部、ノルボルナンジイソシアネート 206質量部、p-メトキシフェノール 0.5質量部及びジブチル錫ジアセテート 0.5質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した後、PE3A及びPE4Aの混合物（PE3A／PE4A＝75／25（質量比））795質量部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で3時間反応させ、さらにイソシアネート基を示す 2250 cm^{-1} の赤外線吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、1分子中に6つのアクリロイル基を有するウレタンアクリレート（A1-4）を含む不揮発分80質量％溶液を得た。なお、この溶液には、不揮発分中にウレタンアクリレート（A1-4）の他にPE4Aが19.9質量％含まれる。

[0149]（合成例5：ウレタンアクリレート（A1-5）の合成）

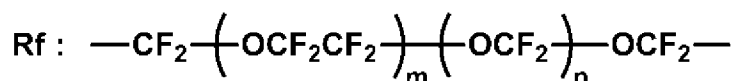
攪拌機、ガス導入管、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、酢酸ブチル 254質量部、イソホロンジイソシアネート 222質量部、p-メトキシフェノール 0.5質量部及びジブチル錫ジアセテート 0.5質量部を仕込み、空気を吹き込みながら、70℃に昇温した後、ビス（2-アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート 369質量部とPE3A及びPE4Aの混合物（PE3A／PE4A＝75／25（質量比））398質

量部とを１時間かけて滴下した。滴下終了後、 70°C で３時間反応させ、さらにイソシアネート基を示す 2250 cm^{-1} の赤外線吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、１分子中に４～６つのアクリロイル基を有するウレタンアクリレート（Ａ１－５）を含む不揮発分８０質量％溶液を得た。なお、この溶液には、不揮発分中にウレタンアクリレート（Ａ１－５）の他にＰＥ４Ａが１０．１質量％含まれる。

[0150]（合成例６：フッ素化合物（Ｂ１－１）の合成）

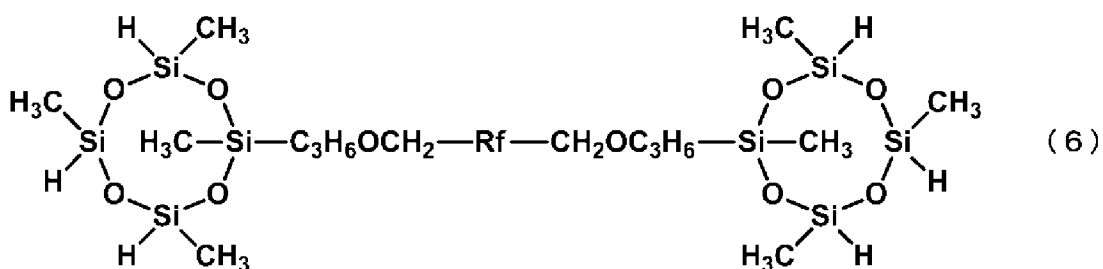
攪拌機及び冷却管を備えたフラスコに、乾燥窒素雰囲気下で、下記式（５）で表される両末端にアリル基を有するパーフルオロポリエーテル５００質量部、*m*-キシレンヘキサフロライド７００質量部及びテトラメチルシクロテトラシロキサン３６１質量部を仕込み、攪拌しながら 90°C まで昇温した。ここに塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液０．４４２質量部（Ｐｔ単体として 1.1×10^{-6} モル含有。）を仕込み、内温を 90°C 以上に維持したまま４時間攪拌した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで原料のアリル基が消失したのを確認した後、溶剤や過剰のテトラメチルシクロテトラシロキサンを減圧留去し、活性炭処理を行うことで、下記式（６）で表される無色透明の液体であるパーフルオロポリエーテル化合物（１）を得た。

[0151] [化6]



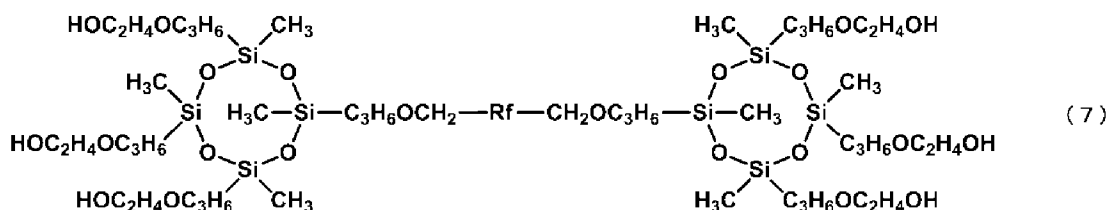
[0152]（式中、*m*/*n*は０．９であり、*m*及び*n*の合計は平均で４．５である。）

[0153] [化7]



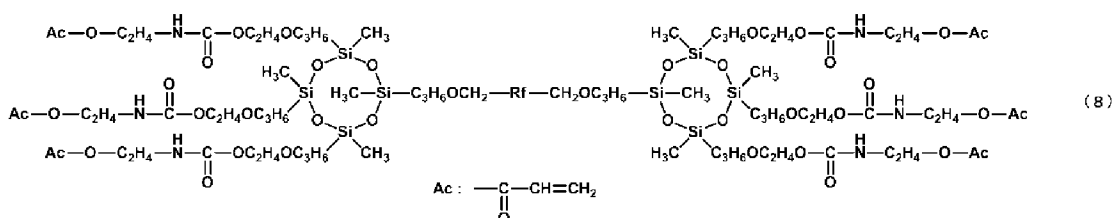
[0154] 乾燥空気雰囲気下で、上記で得られたパーフルオロポリエーテル化合物（1）50質量部、2-アリルオキシエタノール7.05質量部、m-キシレンヘキサフロライド50質量部及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液0.0442質量部（Pt単体として 1.1×10^{-7} モル含有。）を混合し、100℃で4時間攪拌した。¹H-NMRスペクトル及び赤外線吸収スペクトルでSi-H基が消失したのを確認した後、溶剤と過剰の2-アリルオキシエタノールを減圧留去し、活性炭処理を行うことで、下記式（7）で表される淡黄色透明の液体であるパーフルオロポリエーテル化合物（2）を得た。

[0155] [化8]



[0156] 乾燥空気雰囲気下で、上記で得られたパーフルオロポリエーテル化合物（2）50質量部、テトラヒドロフラン50質量部及び2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート9質量部を混合し、50℃に加熱した。次いで、ジオクチル錫ラウレート0.05質量部を加え、50℃で24時間攪拌した。加熱終了後、80℃、0.27kPaで減圧留去することで、下記式（8）で表される淡黄色のペースト状であるフッ素化合物（B1-1）を得た。このフッ素化合物（B1-1）に、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンの混合溶剤（メチルエチルケトン／メチルイソブチルケトン＝1／3（質量比））を加え、不揮発分20質量%のフッ素化合物（B1-1）溶液を調製した。

[0157] [化9]



[0158] (調製例1)

合成例1で得られたウレタンアクリレート(A1-1)を含む溶液62質量部(ウレタンアクリレート(A1-1)32.6質量部、PE4A 17質量部を含む。)、合成例2で得られたウレタンアクリレート(A1-2)を含む溶液18.3質量部(ウレタンアクリレート(A1-2)8.9質量部、PE4A 3.5質量部を含む。)、PE4A及びPE3Aの混合物(PE4A/PE3A=60/40(質量比))38質量部、反応性コロイダルシリカ(日産化学工業株式会社製「MEK-AC-2140Z」、不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液;以下「反応性シリカ(C1-1)」と略記する。)287.5質量部(反応性シリカ(C1-1)として115質量部)、非反応性コロイダルシリカ(日産化学工業株式会社製「MEK-ST40」、不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液;以下「非反応性シリカ(C2-1)」と略記する。)312.5質量部(非反応性シリカ(C2-1)として125質量部)、光重合開始剤(BASFジャパン株式会社製「イルガキュア184」、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン;以下、「光重合開始剤(D-1)」と略記する。)10.9質量部及び光重合開始剤(BASFジャパン株式会社製「イルガキュア754」、オキシフェニル酢酸2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルとの混合物;以下、「光重合開始剤(D-2)」と略記する。)1.6質量部を均一に攪拌した後、メチルエチルケトンで希釈して、不揮発分40質量%のハードコート剤(a1-1)を調製した。

[0159] (調製例2)

調製例1で用いた反応性シリカ(C1-1)の不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液の配合量を287.5質量部から500質量部(反応性シリカ(C1-1)として200質量部)に変更し、非反応性シリカ(C2-1)を配合しなかった以外は、調製例1と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(a1-2)を調製した。

[0160] (調製例3)

調製例1で用いた非反応性シリカ(C2-1)の不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液の配合量を312.5質量部から500質量部(非反応性シリカ(C2-1)として200質量部)に変更し、反応性シリカ(C1-1)を配合しなかった以外は、調製例1と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(a1-3)を調製した。

[0161] (調製例4)

調製例1で用いた反応性シリカ(C1-1)の不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液の配合量を287.5質量部から312.5質量部(反応性シリカ(C1-1)として125質量部)に変更し、非反応性シリカ(C2-1)の不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液の配合量を312.5質量部から287.5質量部(非反応性シリカ(C2-1)として115質量部)に変更した以外は、調製例1と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(a1-4)を調製した。

[0162] (調製例5)

調製例1で用いた反応性シリカ(C1-1)の不揮発分40質量%のメチルエチルケトン分散液の配合量を287.5質量部から187.5質量部(反応性シリカ(C1-1)として75質量部)に変更した以外は、調製例1と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(a1-5)を調製した。

[0163] (調製例6)

調製例1で用いた反応性シリカ(C1-1)及び非反応性シリカ(C2-1)を配合しなかった以外は、調製例1と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(a1-6)を調製した。

[0164] (調製例7)

合成例3で得られたウレタンアクリレート(A1-3)を含む溶液31.3質量部(ウレタンアクリレート(A1-3)20.1質量部、PE4A4.9質量部を含む。)、合成例4で得られたウレタンアクリレート(A1-4)を含む溶液31.3質量部(ウレタンアクリレート(A1-4)20質

量部、PE4A 5質量部を含む。)、合成例5で得られたウレタンアクリレート(A1-5)を含む溶液25質量部(ウレタンアクリレート(A1-5)18質量部、PE4A 2質量部を含む。)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(以下「DPHA」と省略する。)及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート(以下「DPPA」と省略する。)の混合物(DPHA/DPPA=60/40(質量比))30質量部、合成例6で得られたフッ素化合物(B1-1)の20質量%溶液1.5質量部(フッ素化合物(B1-1)として0.3質量部)及び光重合開始剤(D-1)4.5質量部を均一に攪拌した後、酢酸エチルで希釈して、不揮発分40質量%のハードコート剤(b1-1)を調製した。

[0165] (調製例8)

調製例7で用いたフッ素化合物(B1-1)の20質量%溶液に代えて、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の片末端にアクリロイル基を有するフッ素化合物(ダイキン工業株式会社製「オプツールDAC-HP」、不揮発分20質量部;以下、「フッ素化合物(RB-1)」と略記する。)7.5質量部(フッ素化合物(RB-1)として1.5質量部)を用いた以外は、調製例7と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(b1-2)を調製した。

[0166] (調製例9)

調製例7で用いたフッ素化合物(B1-1)を配合しなかった以外は、調製例7と同様に、不揮発分40質量%のハードコート剤(b1-3)を調製した。

[0167] (実施例1)

上記で得られたハードコート剤(a1-1)を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム(東洋紡株式会社製「コスモシャインA4300」、厚さ100 μ m)の片面にワイヤーバー(#40)を用いて塗布して、60℃で1分間乾燥後、空気雰囲気下で紫外線照射装置(アイグラフィックス株式会社製「MIDN-042-C1」、ランプ:120W/cm、高圧水銀灯)を

用いて、照射光量 0.1 J/cm^2 で紫外線を照射して、厚さ $15 \mu\text{m}$ の硬化塗膜（ハードコート層）を有するハードコートフィルム（X-1 a）を得た。

[0168] 次に、前記基材の他方の面に、ハードコート剤（a 1-1）を塗布し、上記（X-1 a）と同様に $15 \mu\text{m}$ の第一のハードコート層を形成することによって、両面ハードコートフィルム（X-1 b）を得た。

[0169] 前記ハードコート剤（b 1-1）を、前記第一のハードコート層の一方の面に、ワイヤーバーを用いて塗布し、 60°C で1分間乾燥後、酸素濃度 5000 ppm 以下の雰囲気下で紫外線照射装置（アイグラフィックス株式会社製「MIDN-042-C1」、ランプ： 120 W/cm 、高圧水銀灯）を用いて、照射光量 0.3 J/cm^2 で紫外線を照射し、厚さ $5 \mu\text{m}$ の第二のハードコート層を形成することによってハードコートフィルム（X-1）を得た。

[0170] （実施例2）

ハードコート剤（a 1-1）をハードコート剤（a 1-2）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X-2）を作製した。

[0171] （実施例3）

ハードコート剤（a 1-1）をハードコート剤（a 1-3）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X-3）を作製した。

[0172] （実施例4）

ハードコート剤（a 1-1）をハードコート剤（a 1-4）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X-4）を作製した。

[0173] （実施例5）

ハードコート剤（a 1-1）をハードコート剤（a 1-5）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X-5）を作製した。

した。

[0174] (実施例6)

第一のハードコート層の厚さを $15\mu\text{m}$ を $10\mu\text{m}$ に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム(X-6)を作製した。

[0175] (実施例7)

上記で得られたハードコート剤(a1-1)を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡株式会社製「コスモシャインA4300」、厚さ $100\mu\text{m}$)の片面にワイヤーバー(#40)を用いて塗布して、 60°C で1分間乾燥後、空気雰囲気下、紫外線照射装置(アイグラフィックス株式会社製「MIDN-042-C1」、ランプ: $120\text{W}/\text{cm}$ 、高圧水銀灯)を用いて、照射光量 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射することによって、厚さ $15\mu\text{m}$ の硬化塗膜(第一のハードコート層)を有するハードコートフィルム(X-1a)を得た。

[0176] 前記ハードコートフィルム(X-1a)を構成する第一のハードコート層の表面に、前記ハードコート剤(b1-1)をワイヤーバーを用いて塗布し、 60°C で1分間乾燥した後、酸素濃度 5000ppm 以下の雰囲気下で紫外線照射装置(アイグラフィックス株式会社製「MIDN-042-C1」、ランプ: $120\text{W}/\text{cm}$ 、高圧水銀灯)を用いて、照射光量 $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射することによって、厚さ $5\mu\text{m}$ の第二のハードコート層が形成されたハードコートフィルム(X-7)を得た。

[0177] (比較例1)

第一のハードコート層の厚さを $15\mu\text{m}$ を $20\mu\text{m}$ に変更し、第二のハードコート層を形成しないこと以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム(X'-1)を作製した。

[0178] (比較例2)

上記で得られたハードコート剤(a1-1)を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム(東洋紡株式会社製「コスモシャインA4300」、厚さ $100\mu\text{m}$)の片面にワイヤーバー(#40)を用いて塗布して、 60°C で1

分間乾燥後、空気雰囲気下で紫外線照射装置（アイグラフィックス株式会社製「M I D N - 0 4 2 - C 1」、ランプ：120W/cm、高圧水銀灯）を用いて、照射光量0.1 J/cm²で紫外線を照射して、厚さ15 μmの硬化塗膜（第三のハードコート層）を形成した。

[0179] 次に、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムの方の面（前記第三のハードコート層が形成された面に対して反対側の面）に、前記ハードコート剤（b1-1）を、ワイヤーバーを用いて塗布し、60℃で1分間乾燥した後、酸素濃度5000 ppm以下の雰囲気下、紫外線照射装置（アイグラフィックス株式会社製「M I D N - 0 4 2 - C 1」、ランプ：120W/cm、高圧水銀灯）を用い、照射光量0.3 J/cm²の紫外線を照射することによって、厚さ5 μmの第二のハードコート層を形成したハードコートフィルム（X' - 2）を得た。

[0180] （比較例3）

ハードコート剤（a1-1）をハードコート剤（a1-6）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X' - 3）を製作した。

[0181] （比較例4）

ハードコート剤（b1-1）をハードコート剤（b1-2）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X' - 4）を製作した。

[0182] （比較例5）

ハードコート剤（b1-1）をハードコート剤（b1-3）に変更すること以外は、実施例1と同様の方法でハードコートフィルム（X' - 5）を製作した。

[0183] [鉛筆硬度の測定]

上記で得られたハードコートフィルムを10 cm角に切り、第二のハードコート層が上面となるようにガラス板上に置き、その4隅をセロハンテープで固定した。前記第二のハードコート層の表面の鉛筆硬度を、J I S K

5600-5-4（1999年版）の規定に基づき、株式会社井元製作所製の塗膜用鉛筆引掻き試験機（手動式）を用いて測定した。

[0184] 傷跡を生じなかった最も硬い鉛筆の硬度をハードコート層の表面の鉛筆硬度として評価した。3H以上の表面硬度を有するハードコートフィルムを、表面硬度に優れていると判定した。なお、第二のハードコート層を設けていない比較例1で得たハードコートフィルムについては、第一のハードコート層を最表面として鉛筆硬度を評価した。

[0185] [耐擦傷性の評価]

上記で得られたハードコートフィルムを30cm×2cmの長方形に切り取ったものを試験片とした。前記試験片を構成する第二のハードコート層が上面となるように平面摩擦試験機（株式会社東洋精機製作所製）に治具を用いて前記試験片を固定し、スチールウール#0000を用いて荷重0.5kg/cm²、ストローク100mm、速度30回/分に、その表面を擦過した。

[0186] 前記試験片の擦過部の傷付き状態を目視で観察し、下記の基準にしたがい耐擦傷性を評価した。○の評価となるハードコートフィルムが、優れた耐擦傷性を有すると判定した。なお、第二のハードコート層を設けていない比較例1で得たハードコートフィルムについては、第一のハードコート層が上面となるよう耐擦傷性を評価した。

[0187] ○：往復10000回の擦過を実施しても傷がつかなかった。

△：往復10000回の擦過を実施したことで、その表面に傷がついたが、往復2000回の擦過では傷がつかなかった。

×：往復2000回の擦過で傷がついた。

[0188] [水接触角の測定]

上記で得られたハードコートフィルムを1cm×5cmの長方形に切り取ったものを試験片とした。前記試験片を構成する第二のハードコート層が上面となるように、前記試験片を両面テープでガラス板に固定した。

[0189] 前記試験片の表面の水接触角を、協和界面科学株式会社製の自動接触角計

「DM-501」を用い、精製水3～3.5 μ Lの水滴を接触させた後、1秒後の接触角を測定した。なお、第二のハードコート層を設けていない比較例1で得たハードコートフィルムについては、第一のハードコート層の表面の水接触角を評価した。

[0190] [防汚性の評価]

上記で得られたハードコートフィルムを構成する第二のハードコート層の表面に、三菱鉛筆株式会社製のマーカー「ユニ・メディアックス（黒）」を用い、円を描いた。その際、前記マーカーのインクの、前記ハードコート層の表面におけるハジキ度合いを、目視で観察した。なお、第二のハードコート層を設けていない比較例1で得たハードコートフィルムについては、第一のハードコート層の表面の防汚性を評価した。

[0191] ◎：インクが点状にはじいた。

○：インクが点状及び線状にはじいた。

△：インクが線状にはじいた。

×：インクがはじかず、線状の円が描かれた。

[0192] [滑り性の評価]

上記で得られたハードコートフィルムの第二のハードコート層の表面を、ベンコット（旭化成せんい株式会社製）を用いて擦った際の滑りやすさに基づいて、その滑り性を評価した。なお、第二のハードコート層を設けていない比較例1で得たハードコートフィルムについては、第一のハードコート層の表面の滑り性を評価した。

[0193] ◎：よく滑る。

○：滑る。

△：滑りにくい。

×：滑らない。

[0194] [カールの評価方法]

上記ハードコートフィルムを10cm角に切り、25℃の環境下に1日静置した後、平滑な面の上に置いた。

[0195] 前記平滑な面に対して、ハードコートフィルムの4隅の浮き上がりの高さを測定し、その平均値をカールの高さとした。前記平均値をもとに下記評価基準に従って評価した。

[0196] ◎：4隅のカールの高さ（平均値）が2 mm未満

○：4隅のカールの高さ（平均値）が2 mm以上5 mm未満

×：4隅のカールの高さ（平均値）が5 mm以上

[0197] 上記の実施例1～7及び比較例1～5で得られたハードコートフィルムを形成するハードコート剤の組成及び評価結果を表に示す。

[0198] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ハードコートフィルム		X-1	X-2	X-3	X-4
第二のハードコート層 (B)	ハードコート剤	(b1-1)	(b1-1)	(b1-1)	(b1-1)
	厚さ (μm)	5	5	5	5
第一のハードコート層 (A)	ハードコート剤	(a1-1)	(a1-2)	(a1-3)	(a1-4)
	厚さ (μm)	15	15	15	15
基材	厚さ (μm)	100	100	100	100
	厚さ (μm)	100	100	100	100
第三のハードコート層	ハードコート剤	(a1-1)	(a1-2)	(a1-3)	(a1-4)
	厚さ (μm)	15	15	15	15
鉛筆硬度		5H	4H	3H	5H
耐擦傷性		○	○	○	○
水接触角 (°)		108	108	108	108
防汚性		◎	◎	◎	◎
滑り性		◎	◎	◎	◎
カール		○	○	◎	○

[0199] [表2]

表2		実施例5	実施例6	実施例7
ハードコートフィルム		X-5	X-6	X-7
第二のハードコート層 (B)	ハードコート剤	(b1-1)	(b1-1)	(b1-1)
	厚さ (μm)	5	5	5
第一のハードコート層 (A)	ハードコート剤	(a1-5)	(a1-1)	(a1-1)
	厚さ (μm)	15	10	15
基材	厚さ (μm)	100	100	100
	厚さ (μm)	100	100	100
第三のハードコート層	ハードコート剤	(a1-5)	(a1-1)	-
	厚さ (μm)	15	15	-
鉛筆硬度		5H	3H	5H
耐擦傷性		○	○	○
水接触角 (°)		108	108	108
防汚性		◎	◎	◎
滑り性		◎	◎	◎
カール		◎	◎	×

[0200]

[表3]

表3		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ヘッドコートフィルム		X'-1	X'-2	X'-3	X'-4	X'-5
第二のハードコート層 (B)	ヘッドコート剤	-	(b1-1)	(b1-1)	(b1-2)	(b1-3)
	厚さ (μm)	-	5	5	5	5
第一のハードコート層 (A)	ヘッドコート剤	(a1-1)	-	(a1-6)	(a1-1)	(a1-1)
	厚さ (μm)	20	-	15	15	15
第三のハードコート層	基材	厚さ (μm)	100	100	100	100
	ヘッドコート剤	(a1-1)	(a1-1)	(a1-6)	(a1-1)	(a1-1)
コート層	厚さ (μm)	15	15	15	15	15
	鉛筆硬度	5H	H	2H	5H	3H
耐擦傷性		×	○	○	△	×
水接触角 (°)		83	108	108	105	73
防汚性		×	◎	◎	◎	×
滑り性		×	◎	◎	○	×
カール		○	×	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] 透明基材の少なくとも一方の面に、フィラーを含有する第一のハードコート層（A）と、フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物（b 1）を含有するハードコート剤（b 2）を用いて形成された第二のハードコート層（B）とが順に積層されたものであることを特徴とするハードコートフィルム。
- [請求項2] 前記第一のハードコート層（A）が、ウレタン（メタ）アクリレートと、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートと、フィラーとを含有するハードコート剤（a 1）を用いて形成された層であり、前記フィラーが、前記ウレタン（メタ）アクリレートと前記多官能（メタ）アクリレートとの合計100質量部に対して100質量部～300質量部含まれるものである請求項1に記載のハードコートフィルム。
- [請求項3] 前記ウレタン（メタ）アクリレートが、脂肪族ポリイソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリレートとを反応させて得られた1分子中に4個以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレートである請求項2に記載のハードコートフィルム。
- [請求項4] 前記脂肪族ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）及びこれらの3量体からなる群より選ばれる1種以上である請求項3に記載のハードコートフィルム。
- [請求項5] 前記フィラーが、反応性シリカ及び非反応性シリカを含有するものである請求項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] 前記反応性シリカと非反応性シリカとの質量割合が、 $\left[\frac{\text{反応性シリカ}}{\text{非反応性シリカ}}\right] = 0.5 \sim 1.5$ である請求項5に記載のハードコートフィルム。
- [請求項7] 前記第二のハードコート層（B）の表面の水接触角が95°以上であ

る請求項 1 ～ 6 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] 前記フッ素原子及びケイ素原子を有する活性エネルギー線硬化性化合物 (b 1) が、ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の両末端に 2 価の連結基を介してシクロポリシロキサン構造が結合し、前記シクロポリシロキサン構造に 2 価の連結基を介して (メタ) アクリロイル基が結合した構造を有する化合物 (b 1 - 1) 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] 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が、情報表示部の保護に使用された情報表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B27/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i, G09F9/00(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) B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, G02B1/10-1/12, G09F9/00 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.
Y	JP 2000-052472 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 February 2000 (22.02.2000), claims; paragraphs [0012], [0017], [0022] (Family: none)	1-9
Y	JP 2013-216732 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraphs [0001], [0013], [0087] & KR 10-2013-0113379 A & CN 103360805 A & TW 201402729 A	1-9
Y	JP 2001-113649 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 24 April 2001 (24.04.2001), claims 1, 8; paragraph [0001]; examples <particularly, paragraphs [0029], [0030]> (Family: none)	2-4
☒ 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 23 February 2015 (23.02.15)		Date of mailing of the international search report 03 March 2015 (03.03.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-182530 A (JSR Corp.), 19 July 2007 (19.07.2007), paragraph [0090] & KR 10-2006-0121722 A	5-6
A	JP 2003-335984 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 November 2003 (28.11.2003), claim 1; paragraphs [0001], [0014] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-060529 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2003/026881 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), entire text & KR 10-0905683 B1 & TW 225159 B & CN 1558824 A	1-9
A	JP 2013-178573 A (Nitto Denko Corp.), 09 September 2013 (09.09.2013), entire text & US 2009/0244710 A1 & CN 101551474 A & KR 10-2009-0104712 A & TW 200951479 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i, G09F9/00(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. B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, G02B1/10-1/12, G09F9/00

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
Y	JP 2000-052472 A (凸版印刷株式会社) 2000.02.22 特許請求の範囲, 【0012】, 【0017】, 【0022】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2013-216732 A (信越化学工業株式会社) 2013.10.24 特許請求の範囲, 【0001】, 【0013】, 【0087】 & KR 10-2013-0113379 A & CN 103360805 A & TW 201402729 A	1-9

☒ 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 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 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)

岸 進

4 S

3 5 4 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-113649 A (日本化薬株式会社) 2001.04.24 請求項 1, 8, 【0001】, 実施例<特に, 【0029】, 【0030】> (ファミリーなし)	2-4
Y	JP 2007-182530 A (J S R株式会社) 2007.07.19 【0090】 & KR 10-2006-0121722 A	5-6
A	JP 2003-335984 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.11.28 請求項 1, 【0001】, 【0014】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-060529 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.02.26 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2003/026881 A1 (富士写真フイルム株式会社) 2003.04.03 全文 & KR 10-0905683 B1 & TW 225159 B & CN 1558824 A	1-9
A	JP 2013-178573 A (日東電工株式会社) 2013.09.09 全文 & US 2009/0244710 A1 & CN 101551474 A & KR 10-2009-0104712 A & TW 200951479 A	1-9