

(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
2021年8月5日(05.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/153607 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/02 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C08G 77/14 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C08J 7/046 (2020.01) *C09D 183/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/002818
- (22) 国際出願日: 2021年1月27日(27.01.2021)
- (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 2020-014038 2020年1月30日(30.01.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高麗 寛人(**KOMA, Hiroto**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 田口 祐介(**TAGUCHI, Yusuke**); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 森 里香(**MORI, Rika**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 小松 聡子(**KOMATSU, Satoko**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (**HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒1020085 東京都千代田区六番町3 六番町SKビル5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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) **Title:** POLYORGANOSILOXANE COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME, HARD COAT COMPOSITION, HARD COAT FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサン化合物およびその製造方法、ハードコート組成物、ならびにハードコーフィルムおよびその製造方法

(57) **Abstract:** A polyorganosiloxane compound according to one embodiment of the present invention is a condensation product of a silane compound, and has a structure represented by (Y-R¹-Si). In the formula, Y represents a glycidyl group; and R¹ represents a chain alkylene group that has from 4 to 16 carbon atoms in the main chain. It is preferable that the weight average molecular weight of this polyorganosiloxane compound is from 500 to 20,000; and it is preferable that the ratio of the T3 structure to the T2 structure, namely, T3/T2 is less than 5. This polyorganosiloxane compound is suitable for use in the formation of a hard coat layer. This hard coat composition may contain a cationic photopolymerization initiator in addition to the polyorganosiloxane compound.

(57) 要約: 本発明の一態様のポリオルガノシロキサン化合物は、シラン化合物の縮合物であり、[Y-R¹-Si]で表される構造を有する。Yはグリシジルオキシ基であり、R¹は主鎖の炭素数が4～16の鎖状のアルキレン基である。ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量が500～20000が好ましく、T3構造とT2構造の比率T3/T2は5未満が好ましい。ポリオルガノシロキサン化合物は、ハードコート層の形成に好適に用いられる。ハードコート組成物は、ポリオルガノシロキサン化合物に加えて、光カチオン重合開始剤を含んでいてもよい。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリオルガノシロキサン化合物およびその製造方法、ハードコート組成物、
ならびにハードコーフィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオルガノシロキサン化合物、ハードコート組成物およびハードコートフィルムに関する。

背景技術

[0002] ディスプレイ、タッチパネル、および太陽電池等のエレクトロニクスデバイスの急速な進歩に伴い、デバイスの薄型化や軽量化、更にはフレキシブル化が要求されている。これらの要求に対して、基板やカバーウインドウ等に用いられているガラス材料のプラスチックフィルム材料への置き換えが検討されている。これらの用途では、プラスチックフィルムに、高い耐熱性や、高温での寸法安定性、高機械強度が求められる。また、近年、曲面ディスプレイ（フレキシブルディスプレイ、フォルダブルディスプレイ）が開発されており、特にカバーウインドウ等に使用されるプラスチックフィルムには、上記特性に加えて、優れた透明性や可撓性（耐屈曲性）が要求されるようになっている。

[0003] ハードコート層を形成する材料として、特許文献1には、光重合性官能基としてエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-143161号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

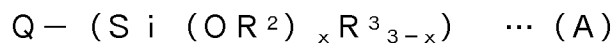
[0005] 特許文献 1 に開示のポリオルガノシロキサン化合物の硬化により得られるハードコート層は、高い硬度を有するものの、ハードコートフィルムを小さな曲率半径で折り曲げた際に、ハードコート層に割れやクラックが生じ易く、フレキシブルディスプレイやフォльдダブルディスプレイ等への適用には課題がある。また、ハードコートフィルムをディスプレイのカバーウインドウ材料として用いる場合には、高い透明性が要求され、透明性（光透過率）にも改善の余地がある。

[0006] 上記に鑑み、本発明は、高い透明性および硬度を有するとともに、優れた耐屈曲性を有するハードコートフィルム、および当該ハードコートフィルムのハードコート層を形成するための硬化性材料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

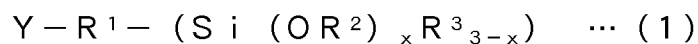
[0007] 本発明者らは、Si 原子とエポキシ基との間に特定の鎖長を有する炭化水素基を有するシラン化合物を縮合することにより得られるポリオルガノシロキサン化合物が、光硬化後に優れた透明性および表面硬度を有するとともに、耐屈曲性にも優れることを見出した。

[0008] 本発明の一態様のポリオルガノシロキサン化合物は、一般式（A）で表されるシラン化合物の縮合物である。ポリシロキサン化合物の重量平均分子量は、500～20000が好ましい。



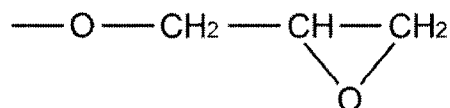
[0009] 一般式（A）において、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 R^3 は、水素原子、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～25のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基からなる群から選択される1価の炭化水素基である。 x は2または3である。

[0010] 上記のシラン化合物として、一般式（1）で表されるシラン化合物を用いることにより、下記の一般式（5）で表される構造を有するポリオルガノシロキサン化合物が得られる。



[0011] 一般式（１）において、 R^2 、 R^3 および x は、一般式（Ａ）と同様である。 R^1 は、主鎖の炭素数が４～１６の鎖状のアルキレン基である。 Y は、下記式で表されるグリシジルオキシ基である。

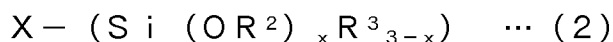
[0012] [化１]



[0013] ポリオルガノシロキサン化合物の Si 原子の総数に対する一般式（５）で表される構造の比率は、３０％以上であってもよい。ポリオルガノシロキサン化合物は、さらに、一般式（６）で表される構造を含んでいてもよい。

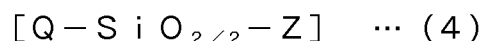
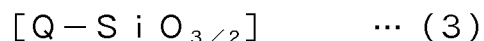


[0014] 上記のシラン化合物として、一般式（１）で表されるシラン化合物に加えて、下記の一般式（２）で表されるシラン化合物を用いることにより、式（５）で表される構造に加えて式（６）で表される構造を有するポリオルガノシロキサン化合物が得られる。



[0015] 一般式（２）および一般式（６）において、 X は、脂環式エポキシ基を含む１価の有機基である。一般式（２）において、 R^2 、 R^3 および x は、一般式（Ａ）と同様である。

[0016] ポリオルガノシロキサン化合物は、一般式（３）で表される構造単位（Ｔ３構造）、および一般式（４）で表される構造単位（Ｔ２構造）を含んでいてもよい。Ｔ３構造とＴ２構造の含有量の比 $T3/T2$ は、５未満が好ましい。



[0017] 一般式（３）および一般式（４）における Q は、一般式（Ａ）と同様である。一般式（４）において、 Z は、水素原子、または炭素数１～１０のアルキル基を有するアルコキシ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２

5のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基からなる群から選択される1価の有機基である。

[0018] シラン化合物の加水分解および縮合反応により、ポリオルガノシロキサン化合物が得られる。シラン化合物の一部または全部として、一般式(1)で表される化合物を用いることにより、式(5)の構造を有するポリオルガノシロキサン化合物が得られる。

[0019] シラン化合物の加水分解および縮合反応は、中性塩触媒の存在下で実施してもよい。中性塩触媒の存在下での反応により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、 T_3/T_2 比が小さくなる傾向があるため、 T_3/T_2 比が5未満である化合物が容易に得られる。

[0020] 中性塩触媒としては、アルカリ金属元素および第2族元素からなる群から選択される元素のイオンと、塩化物イオン、臭化物イオン、およびヨウ化物イオンからなる群から選択されるハロゲン化物イオンとの組合せからなる塩が好ましい。

[0021] シラン化合物の加水分解および縮合反応により得られたポリオルガノシロキサン化合物は、上記の中性塩が残存していてもよい。ポリオルガノシロキサン化合物は、中性塩を1～10000ppm程度含有していてもよい。

[0022] 上記のポリオルガノシロキサン化合物は、光硬化性を有し、ハードコート層の形成に好適に用いられる。本発明の一態様は、上記のポリオルガノシロキサン化合物を含有するハードコート組成物である。ハードコート組成物は、ポリオルガノシロキサン化合物に加えて、光カチオン重合開始剤を含んでもよい。光カチオン重合開始剤は、アンチモンを含有しない非アンチモン系の光カチオン重合開始剤であってもよい。

[0023] 本発明の一態様は、透明樹脂基材の少なくとも一方の主面上に、上記のハードコート組成物の硬化物からなるハードコート層を備えるハードコートフィルムである。ハードコート層の厚みは0.5～100 μ mであってもよい。透明樹脂基材の樹脂材料としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、環状ポリオレフィン、アクリル樹脂、およびセルロ

ース系樹脂等が挙げられる。

- [0024] 透明樹脂基材上に、上記のハードコート組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射してハードコート組成物（上記のポリオルガノシロキサン化合物）を硬化することにより、ハードコートフィルムが形成される。

発明の効果

- [0025] 上記のポリシロキサン化合物の硬化により形成される硬化膜（ハードコート層）は、高い表面硬度および透明性を有するとともに、耐屈曲性に優れる。透明樹脂基材上に当該硬化膜を備えるハードコートフィルムは、小さな曲率半径で屈曲した場合にも、クラックが生じ難く、フレキシブルディスプレイやフォルダブルディスプレイにも好適に使用できる。

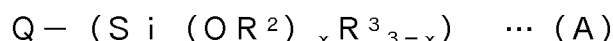
発明を実施するための形態

- [0026] 本発明の一態様は、カチオン重合性を有するポリオルガノシロキサン化合物およびその製造方法である。本発明のさらなる態様は、当該シラン化合物を含むハードコート組成物、ならびに当該ハードコート組成物の硬化物からなるハードコート層を備えるハードコートフィルムおよびその製造方法である。以下、ポリオルガノシロキサン化合物、ハードコート層を形成するためのハードコート組成物およびハードコートフィルムの好ましい形態について順に説明する。なお、本明細書に例示の成分や官能基等は、特記しない限り、単独で用いてもよく、2種以上を併用（併存）してもよい。

- [0027] [ポリオルガノシロキサン化合物]

<シラン化合物>

本発明の一態様のポリオルガノシロキサン化合物は、下記一般式（A）で表されるシラン化合物の縮合物である。



- [0028] R^2 は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。

。

[0029] 一般式 (A) で表されるシラン化合物は、一分子中に 2 個または 3 個の (—OR^2) を有する。 Si—OR^2 が加水分解性を有するため、シラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物が得られる。加水分解性の観点から、 R^2 の炭素数は 3 以下が好ましく、 R^2 がメチル基であることが特に好ましい。

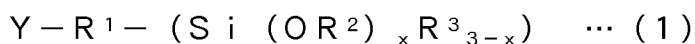
[0030] R^3 は、水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基および炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基からなる群から選択される 1 価の炭化水素基である。炭化水素の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0031] 一般式 (A) において、 x は 2 または 3 であり、 $x = 3$ の場合 (すなわち、 Si 原子に 3 つのアルコキシ基 (またはヒドロキシ基) —OR^2 が結合している場合)、シラン化合物は R^3 を有さない。網目状のポリシロキサン化合物の形成、およびポリシロキサン化合物に含まれるエポキシ基の数を大きくして硬化膜の硬度を高める観点から、一般式 (A) において、 $x = 3$ であることが好ましい。 $x = 2$ のシラン化合物と、 $x = 3$ のシラン化合物を併用してもよい。また、縮合により得られるポリシロキサン化合物の分子量の調整等を目的として、 x が 2 または 3 であるシラン化合物に加えて、 x が 1 であるシラン化合物を用いてもよい。

[0032] 一般式 (A) において、 Q は任意の 1 価の有機基である。 Q がエポキシ基を含むことにより、シラン化合物の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、光カチオン重合性を有する。

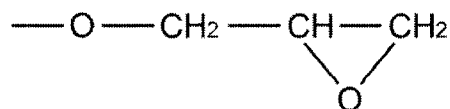
[0033] (長鎖スペーサを有するシラン化合物)

本発明の一態様のポリオルガノシロキサン化合物は、上記のシラン化合物として、下記一般式 (1) で表されるシラン化合物を含む。



[0034] 一般式(1)において、 R^2 、 R^3 および x は、一般式(A)と同様である。 R^1 は、主鎖の炭素数が4～16の鎖状のアルキレン基である。 Y は、下記式で表されるグリシジルオキシ基である。

[0035] [化2]



[0036] 主鎖の炭素数とは、一般式(1)において、 Si 原子とグリシジルオキシ基 Y の酸素原子とを繋いでいる直鎖に含まれる炭素数であり、 R^1 が直鎖アルキレン基である場合、主鎖の炭素数は R^1 の炭素数に等しい。すなわち、一般式(1)のシラン化合物(以下「シラン化合物(1)」と記載する場合がある)は、 Si 原子とグリシジルオキシ基 Y が、両者の間に4～16個の炭素原子を介して結合している化合物である。

[0037] 炭素数4～16の直鎖状のアルキレン基の具体例としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基等が挙げられる。 R^1 は、メチレン($-CH_2-$)の水素原子の一部または全部が、炭素数1～6の置換基により置換されたものでもよい。炭素数1～6の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

[0038] シラン化合物(1)の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、重合性官能基であるエポキシ基と、 Si 原子との間に、特定の鎖長を有するアルキレン基 R^1 が存在するために、エポキシ基の反応により硬化した後も、分子構造が柔軟性を有する。そのため、ポリオルガノシロキサン化合物の硬化物により構成されるハードコート層が優れた可撓性(耐屈曲性)を示す。

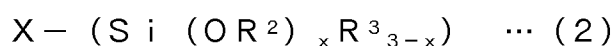
[0039] Si 原子とエポキシ基との距離が大きいほど、すなわちスペーサであるアルキレン基 R¹の主鎖の炭素数が大きく鎖長が長いほど、ハードコート層の耐屈曲性が向上する傾向がある。上記の通り、R¹の主鎖の炭素数は4以上であり、6以上が好ましく、8以上であってもよい。一方、R¹の主鎖の炭素数が過度に大きい場合は、ハードコート層の硬度が不十分となる傾向がある。そのため、R¹の主鎖の炭素数は16以下であり、14以下が好ましく、12以下がより好ましく、10以下であってもよい。

[0040] シラン化合物(1)の具体例としては、4-グリシジルオキシブチルトリメトキシシラン、4-グリシジルオキシブチルメチルジメトキシシラン、4-グリシジルオキシブチルトリエトキシシラン、4-グリシジルオキシブチルメチルジエトキシシラン、5-グリシジルオキシペンチルトリメトキシシラン、5-グリシジルオキシペンチルメチルジメトキシシラン、5-グリシジルオキシペンチルトリエトキシシラン、5-グリシジルオキシペンチルメチルジエトキシシラン、6-グリシジルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6-グリシジルオキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシジルオキシヘキシルトリエトキシシラン、6-グリシジルオキシヘキシルメチルジエトキシシラン、7-グリシジルオキシヘプチルトリメトキシシラン、7-グリシジルオキシヘプチルメチルジメトキシシラン、7-グリシジルオキシヘプチルトリエトキシシラン、7-グリシジルオキシヘプチルメチルジエトキシシラン、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン、8-グリシジルオキシオクチルメチルジメトキシシラン、8-グリシジルオキシオクチルトリエトキシシラン、8-グリシジルオキシオクチルメチルジエトキシシラン、9-グリシジルオキシノニルトリメトキシシラン、9-グリシジルオキシノニルメチルジメトキシシラン、9-グリシジルオキシノニルトリエトキシシラン、9-グリシジルオキシノニルメチルジエトキシシラン、10-グリシジルオキシデシルトリメトキシシラン、10-グリシジルオキシデシルメチルジメトキシシラン、10-グリシジルオキシデシルトリエトキシシラン、10-グリシジルオキシデシルメチルジエトキシシラン、11-

グリシジルオキシウンデシルトリメトキシシラン、１１－グリシジルオキシウンデシルメチルジメトキシシラン、１１－グリシジルオキシウンデシルトリエトキシシラン、１１－グリシジルオキシウンデシルメチルジエトキシシラン、１２－グリシジルオキシドデシルトリメトキシシラン、１２－グリシジルオキシドデシルメチルジメトキシシラン、１２－グリシジルオキシドデシルトリエトキシシラン、１２－グリシジルオキシドデシルメチルジエトキシシラン、１３－グリシジルオキシトリデシルトリメトキシシラン、１３－グリシジルオキシトリデシルメチルジメトキシシラン、１３－グリシジルオキシトリデシルトリエトキシシラン、１３－グリシジルオキシトリデシルメチルジエトキシシラン、１４－グリシジルオキシテトラデシルトリメトキシシラン、１４－グリシジルオキシテトラデシルメチルジメトキシシラン、１４－グリシジルオキシテトラデシルトリエトキシシラン、１４－グリシジルオキシテトラデシルメチルジエトキシシラン、１５－グリシジルオキシペンタデシルトリメトキシシラン、１５－グリシジルオキシペンタデシルメチルジメトキシシラン、１５－グリシジルオキシペンタデシルトリエトキシシラン、１５－グリシジルオキシペンタデシルメチルジエトキシシラン、１６－グリシジルオキシヘキサデシルトリメトキシシラン、１６－グリシジルオキシヘキサデシルメチルジメトキシシラン、１６－グリシジルオキシヘキサデシルトリエトキシシラン、１６－グリシジルオキシヘキサデシルメチルジエトキシシラン、等が挙げられる。

[0041] (他のシラン化合物)

シラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物を得る場合、シラン化合物として、上記のシラン化合物（１）に加えて、他のシラン化合物を用いてもよい。例えば、シラン化合物として下記の一般式（２）で表される化合物を用いてもよい。



[0042] 一般式（２）において、 R^2 、 R^3 および x は、一般式（Ａ）と同様である。Xは、脂環式エポキシ基を含む１価の有機基である。

- [0043] Xとしては、脂環式エポキシ基、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基、脂環式エポキシ基を置換基として有するエチレングリコール基等が挙げられる。Xの脂環式エポキシ基の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシル基が挙げられる。
- [0044] ハードコート層の耐熱性や耐屈曲性等の観点から、Xは、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基が好ましい。一般式(2)において、Xが脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基である場合、Si原子とエポキシ基との間のアルキレン基は、直鎖状でも分枝を有していてもよいが、直鎖アルキレン基が好ましく、炭素数1～5の直鎖アルキレンが好ましく、エチレンが特に好ましい。
- [0045] 一般式(2)のシラン化合物(以下「シラン化合物(2)」と記載する場合がある)の具体例としては、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルメトキシシラン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルジメチルメトキシシラン等が挙げられる。
- [0046] 化合物(1)と脂環式エポキシ基を含むシラン化合物(2)とを併用することにより、ポリオルガノシロキサン化合物を含むハードコート組成物の硬化により形成されるハードコート層の表面硬度が向上する場合がある。また、脂環式エポキシ基は、グリシジル基に比べて光カチオン重合における硬化速度が大きいため、脂環式エポキシ基を含むシラン化合物を併用することにより、ハードコート層の硬化率が高められ、表面のタック性が小さくなり(タックフリー性が高くなり)、ハードコートフィルムの貼り付き(ブロッキング)が抑制される傾向がある。
- [0047] シラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物を得る場合、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)の合計に対するシラン化合物(2)

の比率は、モル比で、１％以上、３％以上、５％以上、７％以上または１０％以上であってもよい。エポキシ基を含むシラン化合物として化合物（１）と化合物（２）を用いる場合、化合物（２）の比率は、ポリオルガノシロキサン化合物中のエポキシ基全量に対する脂環式エポキシ基の比率に略等しい。

[0048] ポリオルガノシロキサン化合物が、シラン化合物（２）に由来する脂環式エポキシ基を有することにより、ハードコート層の硬度およびタックフリー性が高められる傾向がある反面、脂環式エポキシ基の含有量が過度に大きい場合は、ハードコート層の柔軟性が低く、耐屈曲性が低下する場合がある。そのため、シラン化合物（１）とシラン化合物（２）の合計に対するシラン化合物（２）の比率は、モル比で、４０％以下が好ましく、３０％以下がより好ましく、２５％以下、２０％以下または１５％以下であってもよい。

[0049] シラン化合物（１）以外のシラン化合物として、エポキシ基を含まないシラン化合物を用いてもよい。エポキシ基を含まないシラン化合物としては、一般式（Ａ）において、Ｑが、炭素数１～１０の置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、炭素数６～２５のアリール基および炭素数７～１２のアラルキル基からなる群から選択される１価の有機基であるものが挙げられる。Ｑが置換を有するアルキル基である場合、置換基としては、チオール基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、フェニル基、シクロヘキシル基、ハロゲン等が挙げられる。

[0050] ハードコート層の表面硬度を高める観点から、ポリオルガノシロキサン化合物の１分子中に含まれるエポキシ基の数は多いほど好ましい。一般式（Ａ）のシラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物を得る場合、シラン化合物（１）およびシラン化合物（２）等のエポキシ基含有シラン化合物に対するエポキシ基を含まないシラン化合物の比率は、モル比で２以下が好ましく、１以下がより好ましく、０．４以下がさらに好ましく、０．２以下が特に好ましく、０であってもよい。また、シラン化合物（１）に対するエポキシ基を含まないシラン化合物の比率は、モル比で２以下が好ましく

、1以下がより好ましく、0.4以下がさらに好ましく、0.2以下が特に好ましく、0であってもよい。

[0051] <ポリオルガノシロキサン化合物の特性>

(分子量)

上記のシラン化合物の $\text{Si}-\text{OR}^2$ 部分の加水分解および縮合により、シラン化合物間に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成され、ポリオルガノシロキサン化合物が生成する。硬化膜（ハードコート層）の硬度を高める観点から、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は500以上が好ましい。また、揮発を抑制する観点からも、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は500以上が好ましい。一方、分子量が過度に大きいと、他の組成物との相溶性の低下等に起因して白濁が生じる場合がある。そのため、ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は20000以下が好ましい。ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は、1000～18000がより好ましく、1500～16000がより好ましく、2000～14000、または2800～12000であってもよい。

[0052] ポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量は、反応に用いる水の量、触媒の種類および量を適切に選択することにより、制御できる。例えば、加水分解反応の際に触媒とともに仕込む水の量が多いほど、重量平均分子量が大きくなる傾向がある。

[0053] (T_3/T_2 比)

一般式(A)のシラン化合物の加水分解縮合により生成するポリオルガノシロキサン化合物は、下記式(3)で表される構造単位と、下記式(4)で表される構造単位を含む。

[0054] $[\text{Q}-\text{SiO}_{3/2}] \quad \dots (3)$

$[\text{Q}-\text{SiO}_{2/2}-\text{Z}] \quad \dots (4)$

[0055] 一般式(3)および一般式(4)において、Qは一般式(A)と同様である。シラン化合物(1)の縮合により生成するポリオルガノシロキサン化合物において、Q-は、上記の $\text{Y}-\text{R}^1$ -である。式(4)におけるZは、水素

原子、または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を有するアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基および炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基からなる群から選択される 1 価の有機基である。

- [0056] 1 価の有機基 Z の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、フェネチル基等が挙げられる。
- [0057] 式 (3) で表される構成単位：[SiO_{3/2}体] は、一般式 (A) において x = 3 である T 単位構造を有するシラン化合物の 3 つのアルコキシ基 (Si-OR²) が、全て縮合反応して、Si-O-Si 結合を形成している構造であり、「T3 構造」と称される。式 (4) で表される構成単位：[SiO_{2/2}体] は、一般式 (A) において x = 3 である T 単位構造を有するシラン化合物の 3 つのアルコキシ基のうち、2 つが縮合反応し Si-O-Si 結合を形成している構造を取っている構造であり、「T2 構造」と称される。
- [0058] 本発明の実施態様のポリオルガノシロキサン化合物は、式 (3) で表される SiO_{3/2}体 (T3 構造) と式 (4) で表される SiO_{2/2}体 (T2 構造) の比率 [SiO_{3/2}体] / [SiO_{2/2}体] が、5 未満であることが好ましい。ポリオルガノシロキサン化合物が、シラン化合物 (1) のアルキレン基 R¹ に由来する長鎖スペーサ構造を有することに加えて、T2 構造に対する T3 構造の比 (以下、「T3 / T2 比」と記載する場合がある) が 5 未満であることにより、ポリオルガノシロキサン化合物の硬化により形成されるハードコート層の耐屈曲性が向上する傾向がある。また、T3 / T2 比が 5 未満であることにより、ハードコート層透明樹脂基材との密着性が向上する傾向がある。
- [0059] ポリオルガノシロキサン化合物の T3 / T2 比は、4 以下がより好ましく

、3.5以下がさらに好ましく、3以下または2.5以下であってもよい。
 $T3/T2$ 比が小さいほど、ハードコート層の耐屈曲性が高く、ハードコートフィルムを屈曲させた際のハードコート層のクラックや割れが抑制される傾向がある。

[0060] $SiO_{3/2}$ 体 ($T3$ 構造) の比率が高いほど、三次元に成長した緻密な網目状のポリシロキサン骨格が形成されやすく、硬度が高められる傾向がある反面、分子構造の柔軟性が低下するために、 $T3$ 構造の比率が5以上の場合は、耐屈曲性が不十分になると考えられる。上記のように、 $T3/T2$ 比が5未満であることにより、ポリシロキサン骨格の形成による優れた機械強度と、 $SiO_{2/2}$ 体 ($T2$ 構造) による柔軟性 (耐屈曲性) とのバランスに優れるため、表面硬度が高くかつ耐屈曲性に優れるハードコート層が形成されると考えられる。

[0061] ポリオルガノシロキサン化合物は、 $SiO_{3/2}$ 体を含まないもの (すなわち $T3/T2$ 比が0) であってもよいが、ハードコート層の表面硬度を高める観点から、 $T3/T2$ 比は0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.5以上または2以上であってもよい。

[0062] 化合物 (1) の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、下記式 (3') で表される $SiO_{3/2}$ 体 ($T3$ 構造) と、下記式 (4') で表される $SiO_{2/2}$ 体 ($T2$ 構造) の比 $[SiO_{3/2}体] / [SiO_{2/2}体]$ が、5未満であることが好ましく、4以下がより好ましく、3.5以下がさらに好ましく、3以下または2.5以下であってもよい。両者の比は、0であってもよいが、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.5以上または2以上であってもよい。

[0063] $[Y-R^1-SiO_{3/2}] \quad \dots (3')$

$[Y-R^1-SiO_{2/2}-Z] \quad \dots (4')$

[0064] 一般式 (3') および一般式 (4') におけるYおよび R^1 は、一般式 (1) と同様である。一般式 (4') におけるZは、一般式 (4) と同様である。

[0065] シラン化合物（１）と他のシラン化合物（例えば、シラン化合物（２）や、エポキシ基を含まないシラン化合物）との縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物においても、式（３'）の $\text{SiO}_{3/2}$ 体と式（４'）の $\text{SiO}_{2/2}$ 体との比は、上記範囲であることが好ましい。

[0066] ポリオルガノシロキサン化合物における $\text{SiO}_{3/2}$ 体および $\text{SiO}_{2/2}$ 体の含有量および割合は、 ^{29}Si -NMR測定により算出できる。 ^{29}Si -NMRにおいて、 $\text{SiO}_{3/2}$ 体の Si 原子と $\text{SiO}_{2/2}$ 体の Si 原子は異なる化学シフトを示すため、NMRスペクトルにおけるそれぞれのシグナルの積分値を求め、両者の比から、 $\text{T}3/\text{T}2$ 比を算出できる。

[0067] $\text{T}3/\text{T}2$ 比は、シラン化合物の加水分解縮合反応に用いる水の量、触媒の種類および触媒の量を調整することにより制御可能である。例えば、触媒量が多いほど、 $\text{T}3/\text{T}2$ 比が大きくなる傾向がある。後述のように、中性塩触媒を用いることにより、 $\text{T}3/\text{T}2$ が小さくなる傾向がある。

[0068] <シラン化合物の加水分解および縮合>

シラン化合物と水とを反応させることにより、シラン化合物の $\text{Si}-\text{OR}^2$ 部分が加水分解し、加水分解物が縮合することにより、ポリシロキサン化合物が得られる。加水分解および縮合反応に必要な水の量は、 Si 原子に結合した $-\text{OR}^2$ 基１当量に対して０．３～３当量が好ましく、０．５～２当量がより好ましい。水の量が過度に少ない場合は、加水分解されずに残存する OR^2 基が多く、ポリオルガノシロキサン化合物の分子量が小さいために、ハードコート層の硬度が不足する傾向がある。水の量が過度に多い場合は、加水分解および縮合反応の反応速度が大きく、高分子量の縮合物が生成し、ハードコート層の透明性や柔軟性が低下する傾向がある。

[0069] シラン化合物の加水分解反応および縮合反応においては、シラン化合物（１）やシラン化合物（２）に含まれるエポキシ基の開環による失活を抑制することが好ましい。エポキシ基の開環を抑制する観点から、中性または塩基性条件下で反応を実施することが好ましい。特に、シラン化合物の縮合物として得られるポリオルガノシロキサン化合物の $\text{T}3/\text{T}2$ 比を小さくする観

点から、中性塩触媒の存在下で加水分解および縮合反応を行うことが好ましい。

[0070] 中性塩とは、強酸と強塩基との正塩であり、具体的には、アルカリ金属元素および第2属元素からなる群から選択される元素のイオン（カチオン）と、塩化物イオン、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンからなる群から選択されるハロゲン化物イオン（アニオン）との塩である。

[0071] 中性塩の具体例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム等が挙げられる。

[0072] 上記の様に、中性塩触媒を用いることにより、T3/T2比の小さいポリオルガノシロキサン化合物が得られる。また、酸触媒や塩基触媒は、触媒自身が、種々の物質と求電子的・求核的に反応するのに対して、中性塩は、反応容器や保管容器の金属や樹脂材料に対する浸食性が低いため、製造・保管設備の材質の制約が少ないとの利点を有する。

[0073] シラン化合物の縮合反応に一般的に用いられている塩基性触媒がハードコート組成物中に残存している場合、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）から発生する酸をクエンチして重合反応を阻害する場合がある。これに対して、中性塩触媒を用いることにより、重合阻害を抑制できる。そのため、シラン化合物の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物や、ハードコート組成物に中性塩触媒が残存していてもよく、反応後の触媒の除去や中和等の工程を省略可能であり、中性塩触媒の使用は、製造工程の簡略化や収率向上に寄与し得る。

[0074] 触媒の使用量は特に限定されない。触媒の使用量が多いほど、シラン化合物の加水分解および縮合反応が促進される傾向がある。一方、触媒の使用量が過度に多いと、縮合物の透明性が損なわれたり、精製が煩雑となる場合がある。中性塩触媒の使用量は、シラン化合物の加水分解性シリル基（ -OR^2

) 1 モルに対して、0.000001～0.1 モルが好ましく、0.000005～0.01 モルがより好ましい。

[0075] 上記の様に、シラン化合物の加水分解および縮合反応により得られたポリオルガノシロキサン化合物には、中性塩触媒が残存していてもよい。ポリオルガノシロキサン化合物中に残存する中性塩（触媒）の量は、1 ppm 以上であってもよく、10 ppm 以上、50 ppm 以上または100 ppm 以上であってもよい。ハードコート層の透明性の観点から、ポリオルガノシロキサン化合物中に残存する塩基性触媒の量は、10000 ppm 以下が好ましく、5000 ppm 以下がより好ましく、3000 ppm 以下がさらに好ましく、1000 ppm 以下、800 ppm 以下または500 ppm 以下であってもよい。

[0076] シラン化合物の加水分解および縮合反応においては、希釈溶媒、および加水分解により発生するアルコール等を還流しながら反応を実施してもよい。希釈溶媒は、水との相溶性を示すものが好ましく、水溶性のアルコールまたはエーテル化合物が好ましい。シラン化合物は、中性塩や加水分解に用いる水との相溶性が低いものが多いため、希釈溶媒により溶液として相溶系として反応させることが好ましい。

[0077] 希釈溶媒の沸点は、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましい。希釈溶媒の沸点が過度に低いと、低温で希釈溶媒が還流状態となるため、反応速度が低下する場合がある。反応後の希釈溶媒の除去性の観点から、希釈溶媒の沸点は200℃以下が好ましい。

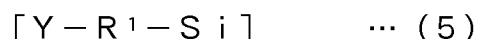
[0078] 希釈溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0079] シラン化合物の加水分解および縮合反応の反応温度は、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましい。反応温度

が40℃以上であれば、中性塩の触媒活性が高いため、反応時間を短縮できる。シラン化合物の有機基の副反応を抑制する観点から、反応温度は200℃以下が好ましい。

[0080] 硬化物（ハードコート層）における架橋点密度を高めて、硬度を向上させる観点から、シラン化合物の加水分解および縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、エポキシ基の残存率が高い方が好ましい。エポキシ基の残存率、すなわち、原料であるシラン化合物に含まれるエポキシ基のモル数に対する、縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物におけるエポキシ基のモル数の割合は、20%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、80%以上が特に好ましく、90%以上または95%以上であってもよい。エポキシ基の残存率は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により求められる。

[0081] 上記の様に、一般式（A）で表されるシラン化合物の加水分解および縮合反応により、ポリオルガノシロキサン化合物が得られる。加水分解および縮合反応では、エポキシ基の開環等の副反応を除いて、Si原子に結合した1価の有機基Qは反応しないため、ポリオルガノシロキサン化合物では、シラン化合物における $[\text{Q-Si}]$ の構造部分が保持されている。したがって、シラン化合物（1）の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、下記の一般式（5）で表される構造（以下、「構造（5）」と記載する場合がある）を有する。



[0082] 一般式（5）におけるYおよび R^1 は、一般式（1）と同様である。ポリオルガノシロキサン化合物における構造（5）の含有量は、上記の一般式（3'）の構造の含有量と一般式（4'）の構造の含有量との合計に略等しい。

[0083] ポリオルガノシロキサン化合物のSi原子の総数に対する構造（5）の数の比率は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、70%以上が特に好ましく、80%以上、85%以上、90%以上または95%以上であってもよい。

[0084] 一般式（A）で表されるシラン化合物は、1分子あたり1個のSiを有するから、N分子のシラン化合物の縮合により生成するポリオルガノシロキサン化合物はN個のSi原子を含む。加水分解および縮合反応の際にエポキシ基が反応せずに残存している場合は、n個のシラン化合物（1）からn個の構造（5）が生成する。したがって、シラン化合物の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物において、原料として用いたシラン化合物におけるシラン化合物（1）の割合（モル比： n/N ）は、ポリオルガノシロキサン化合物におけるSi原子の数に対する構造（5）の比率に略等しい。

[0085] シラン化合物として、シラン化合物（1）に加えてシラン化合物（2）を用いた場合、ポリオルガノシロキサン化合物は、上記の構造（5）に加えて、下記の一般式（6）で表される構造（以下、「構造（6）」と記載する場合がある）を有する。



一般式（6）におけるXは、一般式（2）と同様である。

[0086] ポリオルガノシロキサン化合物のSi原子の総数に対する構造（6）の数の比率は、1%以上、3%以上、5%以上、7%以上または10%以上であってもよく、40%以下、30%以下、25%以下、20%以下または15%以下であってもよい。

[0087] ポリオルガノシロキサン化合物のSi原子の総数に対するエポキシ基の数の比率は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、70%以上が特に好ましく、80%以上、85%以上、90%以上または95%以上であってもよい。エポキシ基の総数に対するグリシジルオキシ基の数の比率は、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上または100%であってもよい。エポキシ基の総数に対する脂環式エポキシ基の数の比率は、1%以上、3%以上、5%以上、7%以上または10%以上であってもよく、40%以下、30%以下、25%以下、20%以下または15%以下であってもよい。これらの比率は、ポリオルガノシロキサン化合物の原料と

して用いるシラン化合物の組成（化合物の比率）に応じて、任意の範囲に調整可能である。

[0088] [ハードコート組成物]

本発明の一態様であるハードコート組成物は、上記のポリオルガノシロキサン化合物を必須成分として含有する組成物である。ハードコート組成物は、ポリオルガノシロキサン化合物に加えて、光カチオン重合開始剤を含むことが好ましく、その他の成分を含んでいてもよい。

[0089] 機械強度に優れるハードコート硬化膜を形成する観点から、ハードコート組成物中の上記ポリオルガノシロキサン化合物の含有量は、固形分（不揮発分）の合計100重量部に対して、40重量部以上が好ましく、50重量部以上がより好ましく、60重量部以上がさらに好ましい。

[0090] <光カチオン重合開始剤>

光カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）である。光酸発生剤から生成した酸により、上記のポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基の開環および重合反応が進行し、分子間架橋が形成されハードコート材料が硬化する。

[0091] 光酸発生剤としては、トルエンスルホン酸または四フッ化ホウ素等の強酸；スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンニウム塩等のオニウム塩類；鉄－アレン錯体類；シラノール－金属キレート錯体類；ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類等のスルホン酸誘導体；有機ハロゲン化合物類等が挙げられる。

[0092] 上記の光酸発生剤の中で、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物を含有するハードコート組成物における安定性が高いことから、芳香族スルホニウム塩または芳香族ヨードニウム塩が好ましい。これらのカウンターアニオンとしては、フルオロフォスフェート系アニオン、フルオロアンチモネート系アニオン、フルオロボレート系アニオン等が挙げられる。これら

のカウンターアニオンを含む光酸発生剤を用いた場合、光硬化速度が大きく、透明樹脂基材との密着性に優れるハードコート層が得られやすい。

[0093] 中でも、SbF₆等のアンチモン系のアニオンに比べて、環境負荷が低く、環境や人体への影響が少ないカウンターアニオンとして、フルオロフォスフェート系アニオンやフルオロボレート系アニオン等が好ましい。これらの非アンチモン系のカウンターアニオンを含む光酸発生剤を用いた場合、ハードコート層の硬度が向上する傾向がある。また、ハードコート層（ハードコートフィルム）が高温高湿環境に晒された場合でも、光酸発生剤の残存物がブリードアウトし難く、ヘイズの上昇による透明性の低下が抑制される傾向がある。

[0094] 光硬化速度が大きく、アンチモン系化合物を含有しない非アンチモン系の光酸発生剤の具体例としては、ジフェニル（4-フェニルチオフェニル）スルホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロフォスフェートのフッ素原子の一部または全部をパーフルオロアルキル基で置換したヘキサフルオロフォスフェート誘導体、トリフェニルスルホニウム・テトラキスペンタフルオロフェニルボレート等が挙げられる。

[0095] ハードコート組成物中の光カチオン重合開始剤の含有量は、ポリオルガノシロキサン化合物100重量部に対して、0.05～10重量部が好ましく、0.1～5重量部がより好ましく、0.2～2重量部がさらに好ましい。

[0096] <反応性希釈剤>

ハードコート組成物は、反応性希釈剤を含んでいてもよい。反応性希釈剤は、例えば、上記のポリオルガノシロキサン化合物以外のカチオン重合性化合物を含んでいてもよい。光カチオン重合の反応性希釈剤としては、カチオン重合性官能基を有する化合物が用いられる。反応性希釈剤のカチオン重合性官能基としては、エポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタン基、およびアルコキシシリル基が挙げられる。中でも、ポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基との反応性が高いことから、反応性希釈剤としては、エポキシ基を有するものが好ましい。

[0097] ハードコート組成物における反応性希釈剤の含有量は、ポリオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対して、100 重量部以下が好ましく、50 重量部以下がより好ましい。

[0098] <光増感剤>

ハードコート組成物は、光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）の感光性向上等の目的で、光増感剤を含んでいてもよい。光増感剤は、光酸発生剤が、それ自体では吸収できない波長域の光を吸収できるものがより効率的であるため、光酸発生剤の吸収波長域との重なりが少ないものが好ましい。光増感剤としては、アントラセン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、ベンゾイン誘導体等が挙げられる。

[0099] ハードコート組成物における光増感剤の含有量は、上記の光酸発生剤 100 重量部に対して 50 重量部以下が好ましく、30 重量部以下がより好ましく、10 重量部以下がさらに好ましい。

[0100] <粒子>

ハードコート組成物は、表面硬度や耐屈曲性等の膜特性の調整や、硬化収縮の抑制等を目的として粒子を含んでいてもよい。粒子としては、有機粒子、無機粒子、有機無機複合粒子等を適宜選択して用いればよい。有機粒子の材料としては、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、架橋ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、架橋スチレン、ナイロン、シリコーン、架橋シリコーン、架橋ウレタン、架橋ブタジエン等が挙げられる。無機粒子の材料としては、シリカ、チタニア、アルミナ、酸化スズ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化アンチモン等の金属酸化物；窒化珪素、窒化ホウ素等の金属窒素化物；炭酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の金属塩等が挙げられる。有機無機複合フィラーとしては、有機粒子の表面に無機物層を形成したものや、無機粒子の表面に有機物層または有機微粒子を形成したものが挙げられる。

[0101] 粒子の形状としては、球状、粉状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。球状粒子は異方性がなく応力が偏在し難いことから、歪みの発生が抑えら

れ、硬化収縮等に起因するフィルムの反りの抑制に寄与し得る。

[0102] 粒子の平均粒子径は、例えば5 nm～10 μm程度である。ハードコート層の透明性を高める観点から、平均粒子径は1000 nm以下が好ましく、500 nm以下がより好ましく、300 nm以下がさらに好ましく、100 nm以下が特に好ましい。粒子径は、レーザー回折／散乱式の粒子径分布測定装置により測定でき、体積基準のメジアン径を平均粒子径とする。

[0103] ハードコート組成物は、表面修飾された粒子を含んでいてもよい。粒子が表面修飾されることにより、ポリオルガノシロキサン化合物中での粒子の分散性が向上する傾向がある。また、粒子表面がエポキシ基と反応可能な重合性官能基により修飾されている場合は、粒子表面の官能基と上記のポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基とが反応して化学架橋が形成されるため、膜強度の向上が期待できる。

[0104] エポキシ基と反応可能な重合性官能基としては、ビニル基、(メタ)アクリル基、水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、オキセタン基等が挙げられる。中でも、エポキシ基が好ましい。特に、光カチオン重合によるハードコート組成物の硬化の際に、粒子とポリオルガノシロキサン化合物との間に化学架橋を形成できることから、エポキシ基で表面修飾された粒子が好ましい。

[0105] 表面に反応性官能基を有する粒子としては、例えば、表面修飾された無機粒子や、コアシェルポリマー粒子が挙げられる。

[0106] <溶媒>

ハードコート組成物は、無溶媒型でもよく、溶媒を含んでいてもよい。溶媒を含む場合は、透明樹脂基材を溶解させないものが好ましい。一方、透明樹脂基材を膨潤させる程度の溶解性を有する溶媒を用いることにより、透明樹脂基材とハードコート層との密着性が向上する場合がある。溶媒の含有量は、ポリオルガノシロキサン化合物100重量部に対して、500重量部以下が好ましく、300重量部以下がより好ましく、100重量部以下がさらに好ましい。

[0107] <添加剤>

ハードコート組成物は、無機顔料、有機顔料、表面調整剤、表面改質剤、可塑剤、分散剤、湿潤剤、増粘剤、消泡剤等の添加剤を含んでいてもよい。また、ハードコート組成物は、上記のポリオルガノシロキサン化合物以外の熱可塑性または熱硬化性の樹脂材料を含んでいてもよい。ポリオルガノシロキサン化合物および／またはポリオルガノシロキサン化合物以外の樹脂材料が、ラジカル重合性を有する場合、ハードコート組成物は、光カチオン重合開始剤に加えてラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。

[0108] [ハードコートフィルム]

透明樹脂基材上にハードコート組成物を塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥除去した後、活性エネルギー線を照射してハードコート組成物を硬化することにより、ハードコートフィルムが得られる。ハードコート層は、透明樹脂基材の一方の主面のみに形成してもよく、透明樹脂基材の両方の主面に形成してもよい。

[0109] <透明樹脂基材>

透明樹脂基材は、ハードコート層形成の土台となるフィルム基材である。透明樹脂基材の全光線透過率は80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。透明樹脂基材のヘイズは、2%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。

[0110] 透明樹脂基材の厚みは特に限定されず、例えば、1～1000 μm であり、5～500 μm が好ましく、10～200 μm がより好ましく、15～150 μm がさらに好ましい。

[0111] 透明樹脂基材を構成する樹脂材料は、透明樹脂であれば特に限定されない。透明樹脂としては、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（PEN）等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、透明ポリイミド、環状ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂、トリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系樹脂等が挙げられる。

[0112] 中でも、機械強度が高いことから、PET等のポリエステル、および透明ポリイミドが好ましい。ハードコートフィルムがディスプレイのカバーウインドウに用いられる場合、フィルム基材には、優れた耐熱性および機械強度が要求されることから、透明樹脂基材の樹脂材料として、透明ポリイミドが特に好ましい。一般的な全芳香族ポリイミドは黄色または褐色に着色しているのに対して、脂環式構造の導入、屈曲構造の導入、フッ素置換基の導入等により、可視光透過率が高い透明ポリイミドが得られる。

[0113] 透明樹脂基材は、単層でもよく、多層の構成でもよい。例えば、透明樹脂基材は、複数のフィルムが貼り合わせられた積層体でもよく、フィルム基材のハードコート層形成面および／またはハードコート層非形成面に、易接着層、帯電防止層、反射防止層等の機能層が設けられたものであってもよい。また、透明樹脂基材は、一方の主面に、上記のポリオルガノシロキサン化合物以外の材料により形成されたハードコート層を備えていてもよい。

[0114] <ハードコート層の形成>

上記のように、透明樹脂基材上にハードコート組成物を塗布し、硬化することにより、ハードコート層が形成される。ハードコート組成物を塗布する前に、透明樹脂基材の表面に、コロナ処理やプラズマ処理等の表面処理を行ってもよい。また、透明樹脂基材の表面に易接着層（プライマー層）等を設けてもよい。なお、上記のポリオルガノシロキサン化合物を含むハードコート組成物の硬化により形成されるハードコート層は、透明樹脂基材に対する高い密着性を示すため、易接着層等を設けなくてもよい。すなわち、ハードコートフィルムは、透明樹脂基材とハードコート層とが接していてもよい。

[0115] ハードコート組成物に活性エネルギー線を照射することにより、光カチオン重合開始剤から酸が生成し、ポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基が開環およびカチオン重合することにより、硬化が進行する。ハードコート組成物が反応性希釈剤を含んでいる場合は、ポリオルガノシロキサン化合物同士との重合反応に加えて、ポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基と反応性希釈剤との重合反応も生じる。また、ハードコート組成物が表面に反応

性官能基を有する粒子を含有する場合は、粒子表面の官能基とポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基が反応して化学架橋が形成される場合がある。

[0116] 光硬化の際に照射する活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等が挙げられる。硬化反応速度が高くエネルギー効率に優れることから、活性エネルギー線としては、紫外線が好ましい。活性エネルギー線の積算照射量は、例えば50～10000 mJ/cm²程度であり、光カチオン重合開始剤の種類および配合量、ハードコート層の厚み等に応じて設定すればよい。硬化温度は特に限定されないが、通常100℃以下である。

[0117] ハードコート層の厚みは、0.5 μ m以上が好ましく、2 μ m以上がより好ましく、3 μ m以上がさらに好ましく、5 μ m以上が特に好ましく、10 μ m以上、20 μ m以上または30 μ m以上であってもよい。ハードコート層の厚みが大きいほど、表面硬度が高くなる傾向がある。一方、透明性や耐屈曲性の観点から、ハードコート層の厚みは、100 μ m以下が好ましく、80 μ m以下がより好ましく、70 μ m以下であってもよい。

[0118] ハードコートフィルムの総厚みは、例えば、1～1000 μ mであり、10～500 μ mが好ましく、15～250 μ mがより好ましく、20～200 μ mがさらに好ましい。ハードコートフィルムにおける、ハードコート層の厚みと透明樹脂基材の厚みとの比率（ハードコート層厚み／透明樹脂基材厚み）は、特に限定されず、例えば、1／10～10／1の間から適宜選択すればよい。

[0119] [ハードコートフィルムの特性]

上記のハードコート組成物の硬化により形成されるハードコート層は、透明樹脂基材との密着性に優れる。また、ハードコート組成物は、ポリオルガノシロキサン化合物がエポキシ基の開環および重合反応により架橋されたポリマーマトリクスを有するため、ガラスに匹敵する表面硬度を実現し得る。ハードコートフィルムのハードコート層形成面の表面硬度（鉛筆硬度）は、

H B以上が好ましく、H以上がより好ましく、2 H以上がさらに好ましく、3 H以上または4 H以上であってもよい。

[0120] ハードコートフィルムは、上記のように高い表面硬度を有し、かつ耐屈曲性にも優れる。ハードコートフィルムは、ハードコート層形成面を外側にして円筒マンドレル試験を行った際に、ハードコート層にクラックが生じるマンドレル直径が、8 mm以下であることが好ましく、6 mm以下であることがより好ましく、4 mm以下、または2 mm以下であってもよい。

[0121] ハードコートフィルムの全光線透過率は80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、88%以上がさらに好ましい。また、ハードコートフィルムのヘイズは1.5%以下が好ましく、0.9%以下がより好ましく、0.6%以下がさらに好ましく、0.5%以下が特に好ましい。

[0122] ハードコートフィルムを、温度60℃、湿度90%の環境に24時間静置する湿熱試験を実施した際の、ヘイズの変化量 $\Delta H a z e$ は、0.3%以下が好ましく、0.2%以下がより好ましく、0.1%以下がさらに好ましい。前述のように、非アンチモン系の光カチオン重合開始剤（光酸発生剤）を用いることにより、残存物等のブリードアウトが生じ難く、耐湿熱試験によるヘイズの上昇が抑制される傾向がある。

[0123] [ハードコートフィルムの応用]

ハードコートフィルムは、ハードコート層上、または透明樹脂基材のハードコート層非形成面には、各種の機能層を設けてもよい。機能層としては、反射防止層、防眩層、帯電防止層、透明電極等が挙げられる。また、ハードコートフィルムには、透明粘着剤層が付設されてもよい。

[0124] 本発明のハードコートフィルムは、透明性が高く、機械強度に優れるため、画像表示パネルの表面に設けられるカバーウインドウや、ディスプレイ用透明基板、タッチパネル用透明基板、太陽電池用基板等に好適に用いることができる。本発明のハードコートフィルムは、透明性および機械強度に加えて、耐屈曲性にも優れることから、特に、曲面ディスプレイやフレキシブルディスプレイ等のカバーウインドウや基板フィルムとして好適に使用できる

。

実施例

[0125] 以下に、ポリオルガノシロキサン化合物およびハードコードフィルムの製造例を示して、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

[0126] [ポリオルガノシロキサン化合物の合成]

<合成例 1>

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン（信越化学工業製「KBM-4803」）67.4 g（220 mmol）およびメタノール11.6 gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム0.010 g（0.1 mmol）を水11.9 g（660 mmol）とメタノール4.7 gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、70℃に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターによりメタノールおよび水を除去して、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物1を得た。

[0127] <合成例 2>

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン69.0 g（225 mmol）、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製「SILQUEST A-186」）6.2 g（25 mmol）、および1-メトキシ-2-プロパノール（PGME）15.3 gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム0.012 g（0.125 mmol）を水13.5 g（750 mmol）とメタノール5.4 gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80℃に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物2を得た。

[0128] <合成例 3～5>

8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシランと2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの比率を表1に示すように変更したこと以外は合成例2と同様にして、ポリオルガノシロキサン化合物3～5を得た。

[0129] <合成例 6>

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン66.5g(270mmol)およびPGME16.5gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム0.039g(0.405mmol)を水9.7g(539mmol)とメタノール5.8gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80℃に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、ポリオルガノシロキサン化合物6を得た。

[0130] <合成例 7>

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製「KBM-403」)63.8g(270mmol)およびPGME16.5gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム0.013g(0.135mmol)を水14.6g(810mmol)とメタノール5.8gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80℃に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、ポリオルガノシロキサン化合物7を得た。

[0131] <合成例 8>

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン46.0g(150mmol)およびPGME9.2gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、炭酸カリウ

ム0.0052 g (0.0375 mmol) を水8.1 g (450 mmol) とメタノール3.2 g との混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80℃に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物8を得た。

[0132] <合成例9>

縮合触媒（炭酸カリウム）の量を0.0104 g (0.075 mmol) に変更したこと以外は合成例8と同様にして縮合反応および溶媒の留去を行い、ポリオルガノシロキサン化合物9を得た。

[0133] [化合物の評価]

合成例1～9で得られたポリオルガノシロキサン化合物1～9について、下記の方法により、重量平均分子量 M_w 、 T_3/T_2 比、およびエポキシ基の残存率を測定した。残存触媒量は、反応におけるシラン化合物と触媒の仕込み量に基づいて計算した。

[0134] <重量平均分子量 M_w >

東ソー製のGPC装置「HLC-8220GPC」（カラム：TSK gel GMHXL×2本、TSK gel G3000HXL、TSK gel G2000HXL）を用い、THFを溶媒として測定を行い、ポリスチレン換算の重量平均分子量を算出した。

[0135] < T_3/T_2 比>

アジレント製のNMR（600 MHz）を用いて、 ^{29}Si -NMRスペクトルを測定し、 $\text{SiO}_{3/2}$ 体（ T_3 構造）と $\text{SiO}_{2/2}$ 体（ T_2 構造）との比率 T_3/T_2 （モル比）を求めた。

[0136] <エポキシ基の残存率>

ブルカー製のNMR（400 MHz）を用い、重アセトンに溶媒として、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、エポキシ基の残存量を求めた。ポリオルガノシロキサン化合物1～9は、いずれもエポキシ基の残存率が95%以上であった。

[0137] 合成例 1 ～ 9 における原料（シラン化合物）の使用量、および縮合触媒の種類、ならびにポリオルガノシロキサン化合物の評価結果（触媒含有量、 $T3/T2$ 比および重量平均分子量 M_w ）を、表 1 に示す。

[0138] [表1]

合成例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
シラン化合物 (mol%)	8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン	100	90	80	70	60	-	-	100	100
	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン	-	10	20	30	40	100	-	-	-
	3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	-	-	-	-	-	-	100	-	-
縮合触媒		MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
触媒含有量 [ppm]		191	207	211	219	225	814	288	147	294
$T3/T2$		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.3	2.2	6.8	8.5
M_w		4500	4350	4200	4060	3910	3000	4000	7500	8500

[0139] 縮合触媒として中性塩触媒である塩化マグネシウムを用いた合成例 1 ～ 7 のポリオルガノシロキサン化合物は、 $T3/T2$ 比が 5 未満であったのに対して、炭酸カリウムを用いた合成例 8, 9 では、ポリオルガノシロキサン化合物の $T3/T2$ 比が 5 を超えていた。これらの結果から、中性塩触媒を用いてシラン化合物の縮合反応を行うことにより、 $SiO_{3/2}$ 体 ($T3$ 構造) の比率が小さいポリオルガノシロキサン化合物が得られることが分かる。

[0140] [ハードコート組成物の調製]

<ハードコート組成物 1>

合成例 1 で得られたポリオルガノシロキサン化合物 1 (100 重量部) に、光カチオン重合開始剤として非アンチモン化合物であるトリアリールスルホニウム・ $P(Rf)_nF_{6-n}$ 塩 (サンアプロ製「CPI-200K」) のプロピレンカーボネート 50% 溶液 : 0.5 重量部、およびレベリング剤としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのキシレン/イソブタノール 52% 溶液 (BYK 製「BYK-300」) : 0.125 重量部を配合して、ハードコート組成物 1 を得た。なお、上記の配合量は、各成分の固形分である。

[0141] <ハードコート組成物 2～5、7～9>

ポリオルガノシロキサン化合物 1 に代えて、ポリオルガノシロキサン化合物 2～5、7～9 を用い、光カチオン重合開始剤およびレベリング剤を配合して、ハードコート組成物を調製した。組成物の調製の際に、溶液の粘度を調整するために、希釈溶媒として P G M E を配合した（配合量は表 2 参照）。

[0142] <ハードコート組成物 6>

合成例 6 で得られたポリオルガノシロキサン化合物 6（100 重量部）に、光カチオン重合開始剤としてジフェニル（4-フェニルチオフェニル）スルホニウム・SbF₆（サンアプロ製「CPI-101A」）のプロピレンカーボネート 50% 溶液：0.2 重量部、レベリング剤（BYK 製「BYK-300」）：0.25 重量部、および希釈溶媒として P G M E：99.3 重量部を配合して、全固形分濃度 50 重量%のハードコート組成物 6 を得た。なお、上記の配合量は、各成分の固形分である。

[0143] <ハードコート組成物 10>

光カチオン重合開始剤として、ジフェニル（4-フェニルチオフェニル）スルホニウム・SbF₆（サンアプロ製「CPI-101A」）のプロピレンカーボネート 50% 溶液を用いたこと、および希釈溶媒として 24.2 重量部の P G M E を配合したこと以外は、ハードコート組成物 1 の調製と同様に、全固形分濃度 80 重量%のハードコート組成物 10 を得た。

[0144] [ハードコートフィルムの作製]

<ハードコートフィルム 1>

WO 2020/004236 の実施例 12 の透明ポリイミドフィルム（厚み 50 μm ）の一方の面に、ハードコート組成物 1 を、加熱後の膜厚が 10 μm となるようにバーコーターを用いて塗布し、120℃で10分間加熱した。その後、高圧水銀ランプを用いて、波長 250～390 nm の積算光量が 1000 mJ/cm² となるように紫外線を照射してハードコート組成物を硬化させて、透明ポリイミドフィルムの一方向の面に厚み 10 μm のハードコ

ート層を備えるハードコートフィルム 1 を得た。

[0145] <ハードコートフィルム 2～5>

ハードコート（HC）層の厚みが表 1 に示す値となるようにハードコート組成物の塗布厚みを変更した。それ以外はハードコートフィルム 1 の作製と同様、ハードコート組成物 1 を用いて、透明ポリイミドフィルム的一方の面にハードコート層を形成して、ハードコートフィルム 2～5 を作製した。

[0146] <ハードコートフィルム 6>

ハードコート組成物 6 を、乾燥膜厚（加熱後の膜厚）が $50\text{ }\mu\text{m}$ となるようにバーコーターを用いて塗布し、作製例 1 と同様に加熱および硬化を行い、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層を備えるハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムのハードコート層非形成面に、ハードコート組成物 1 を、乾燥膜厚が $50\text{ }\mu\text{m}$ となるようにバーコーターを用いて塗布し、加熱および硬化を行い、透明ポリイミドフィルムの両面に厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層を備えるハードコートフィルム 6 を作製した。

[0147] <ハードコートフィルム 7>

透明ポリイミドフィルムに代えて、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ製「ルミラー 50U48」）を用いたこと以外は、ハードコートフィルム 3 の作製と同様にして、PET フィルムの一方の面に厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層を備えるハードコートフィルム 7 を作製した。

[0148] <ハードコートフィルム 8>

ハードコート組成物 1 に代えて、アンチモン系光カチオン重合開始剤を含むハードコート組成物 10 を用いたこと以外は、ハードコートフィルム 3 の作製と同様にして、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のハードコート層を備えるハードコートフィルム 8 を作製した。

[0149] <ハードコートフィルム 9～16>

ハードコート組成物 1 に代えて、ハードコート組成物 2～9 を用いたこと

以外は、ハードコートフィルム3の作製と同様にして、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み50 μ mのハードコート層を備えるハードコートフィルム9～16を作製した。

[0150] [ハードコートフィルムの評価]

上記のハードコートフィルム1～16について、下記の方法により評価を行った。

[0151] <表面硬度および密着性>

JIS K5600-5-4:1999に従い、750gの荷重にてハードコート層形成面の鉛筆硬度を測定した。両面にハードコート層を備えるハードコートフィルム6については、ハードコート組成物1（ポリオルガノシロキサン化合物1）を用いて形成したハードコート層側の面について評価を実施した。硬度Hの鉛筆を用いて試験を行った際に、ハードコート層に剥がれが無かったものを密着性OK、ハードコート層に剥がれがみられたものを密着性NGとした。密着性がNGであったフィルム15, 16については、表面硬度の評価を行わなかった。

[0152] <マンドレル試験>

JIS K5600-5-1:1999に従い、ハードコート層形成面を外側として、タイプ1の試験機を用いて円筒型マンドレル試験を行った。ハードコートフィルム6については、ハードコート組成物1を用いて形成したハードコート層側の面を外側として試験を行った。マンドレルの径 ϕ が小さいほど、耐屈曲性に優れることを示す。

[0153] <全光線透過率およびヘイズ>

スガ試験機製のヘイズメーター「HZ-V3」を用いて、JIS K7361-1:1999およびJIS K7136:2000に記載の方法により測定した。なお、測定にはD65光源を用い、全光線透過率は、ハードコートフィルムへの平行入射光束に対する全透過光束（平行光線成分および拡散光線成分）の割合として算出した。

[0154] <湿熱試験によるヘイズ変化>

ハードコートフィルムを、温度 60℃、湿度 90% に設定された恒温恒湿槽内に 24 時間静置した後、上記の方法でヘイズを測定し、湿熱試験前後のヘイズの変化量 $\Delta \text{H a z e}$ ($=$ [湿熱試験後のハードコートフィルムのヘイズ] $-$ [湿熱試験前のハードコートフィルムのヘイズ]) を算出した。

[0155] <表面タック性>

ハードコート層形成面を上側（ハードコートフィルム 6 では、ハードコート組成物 1 を用いて形成したハードコート層を上側）にして、ハードコートフィルムを水平な机の上に置き、ハードコート層上に厚み 75 μm の PET フィルムを載置し、10 N / cm^2 の荷重で 1 秒間押し付けた。除荷後に目視にてハードコート層と PET フィルムとの貼り付き（ブロッキング）の有無を確認し、全く貼り付きが生じていないものを A、貼り付きが生じているがその面積が荷重をかけた領域の 30% 以内であるものを B、30% より大きい領域で貼り付きが生じていたものを C とした。

[0156] ハードコートフィルム 1 ~ 16 の作製に用いたハードコート組成物の組成、ハードコート層およびハードコートフィルムの厚み、ならびにハードコートフィルムの評価結果を表 2 に示す。なお、表 2 における組成は、ポリオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対する重合開始剤、レベリング剤および溶媒の配合量を重量部で表している。

[0157]

[表2]

ハードコートフィルム		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
透明樹脂基材		PI						PET	PI								
ハード コート 組成物	シロキサン化合物			1					1	2	3	4	5	6	7	8	9
	重合 開始剤			0.5					-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	2	2
	CPI-101A			-					0.5	-	-	-	-	0.2	-	-	-
	レベリング剤			0.125					0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.25	0.125	0.125	0.125
	溶剤			-					24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	99.3	24.2	99.6	99.6
HC厚み		[μm]	10	30	50	60	75	50	50	50							
裏面HC厚み		[μm]			-			50	-	-							
総厚み		[μm]	60	80	100	110	125	150	100	100							
評価	密着性	-	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG
	鉛筆硬度	-	H	H	4H	4H	4H	4H	HB	4H	4H	4H	4H	7H	4H	-	-
	マンドレル試験 φ	[mm]	2	2	3	4	6	4	4	4	6	12	25	32	10	16	16
	全光線透過率	[%]	90.6	90.6	90.6	90.5	90.4	91.4	91.9	90.3	90.2	90.5	90.4	90.2	90.5	90.6	90.6
	ヘイズ	[%]	0.07	0.08	0.10	0.10	0.08	0.51	0.99	0.37	0.05	0.12	0.07	0.27	0.35	0.13	0.14
ΔHaze		[%]	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.08	N.D.	0.58	0.10	0.07	0.08	0.02	0.00	0.10	0.11
表面タック性		-	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B	B	B

- [0158] ハードコートフィルム14は、プロピレン基を介してSi原子とグリシジルオキシ基が結合しているシラン化合物（3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン）の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物7を用いてハードコート層を形成したものである。このハードコートフィルム14は、マンドレル試験の結果が10mmであり、ハードコート層の耐屈曲性が十分ではなかった。
- [0159] ハードコートフィルム13は、エチレン基を介してSi原子と脂環式エポキシ基が結合しているシラン化合物（2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン）の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物6を用いてハードコート層を形成したものである。このハードコートフィルム13は、ハードコート層表面のタック性が改善していたものの、マンドレル径が32mmであり、ハードコート層の耐屈曲性が劣っていた。
- [0160] ハードコートフィルム1～5は、オクチレン基を介してSi原子とグリシジルオキシ基が結合しているシラン化合物（8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン）の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物1を用いてハードコート層を形成したものである。これらのハードコートフィルム1～5では、ハードコート層の厚みが大きくなるほどマンドレル径が大きくなる（耐屈曲性が低下する）傾向がみられたが、ハードコート層の厚みを75μmに増大させてもマンドレル径は6mmであり、優れた耐屈曲性を示した。両面にハードコート層を形成したハードコートフィルム6、およびPETフィルム基材を用いたハードコートフィルム7も、ハードコートフィルム1～5と同様に、優れた耐屈曲性を示した。
- [0161] T3構造の比率が高いポリオルガノシロキサン化合物8,9を用いてハードコート層を形成したハードコートフィルム15,16では、ハードコートフィルム3に比べてマンドレル径が大きく、耐屈曲性が低下していた。また、ハードコートフィルム15,16では、透明ポリイミドフィルムへのハードコート層の密着性が劣っていた。
- [0162] 上記の結果から、炭素数が4以上のアルキレン基を介してSi原子とグリ

シジルオキシ基とが結合したシラン化合物の縮合物であり、T 3 構造の比率が小さい（T 3 / T 2 比が5未満）ポリオルガノシロキサン化合物を用いることにより、硬度、密着性および耐屈曲性に優れるハードコート層を形成できることが分かる。

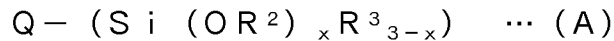
[0163] アンチモン系の光カチオン重合開始剤を用いた組成物 10 を用いてハードコート層を形成したハードコートフィルム 8 は、ハードコートフィルム 3 と同等のマンドレル径（耐屈曲性）を示したが、ハードコートフィルム 3 に比べて表面硬度が低く、湿熱試験後にヘイズの上昇がみられた。これらの結果から、非アンチモン系の光カチオン重合開始剤を用いることにより、アンチモン系の光重合開始剤を用いる場合に比べて、ハードコート層の硬度および耐湿熱性（湿熱試験後の透明性）が向上する傾向があることが分かる。

[0164] ハードコートフィルム 9 ～ 12 では、シラン化合物として、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシランに加えて、脂環式エポキシ基を含むシラン化合物である 2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランを併用して縮合したポリオルガノシロキサン化合物 9 ～ 12 を用いてハードコート層を形成したものである。これらのハードコートフィルム 9 ～ 12 では、ハードコート層表面のタック性が改善しており、脂環式エポキシ基の光カチオン重合性が高いことが、タック性の改善に関与していると考えられる。なお、ハードコートフィルム 9 ～ 12 では、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランの使用量の増大に伴って、耐屈曲性が低下する傾向がみられた。そのため、ハードコート層の耐屈曲性の観点からは、タック性を改善可能な範囲で、脂環式エポキシ基を含むシラン化合物の比率を小さくすることが好ましいといえる。

請求の範囲

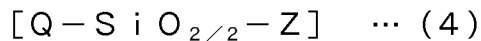
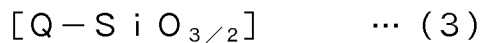
[請求項1]

一般式（A）で表されるシラン化合物の縮合物であり、



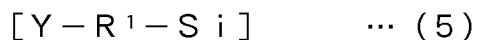
重量平均分子量が500～20000であり、

一般式（3）で表されるT3構造と、一般式（4）で表されるT2構造を含み、



T3構造とT2構造の含有量の比T3/T2が5未満であり、

一般式（5）で表される構造を含む、



ポリオルガノシロキサン化合物：

一般式（A）において、R²は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、R³は、水素原子、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～25のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基からなる群から選択される1価の炭化水素基であり、xは2または3であり；

一般式（A）、一般式（3）および一般式（4）において、Qは任意の1価の有機基であり；

一般式（4）において、Zは、水素原子、または炭素数1～10のアルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～25のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基からなる群から選択される1価の有機基であり；

一般式（5）において、Yはグリシジルオキシ基であり、R¹は主鎖の炭素数が4～16の鎖状のアルキレン基である。

[請求項2]

Si原子の総数に対する前記一般式（5）で表される構造の比率が、30%以上である、請求項1に記載のポリオルガノシロキサン化合物。

[請求項3] さらに、一般式（6）で表される構造を含む、請求項1または2に記載のポリオルガノシロキサン化合物：

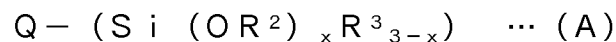


一般式（6）において、Xは、脂環式エポキシ基を含む1価の有機基である。

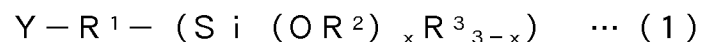
[請求項4] 中性塩を、1 ppm～10000 ppm含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン化合物。

[請求項5] 前記中性塩が、アルカリ金属元素および第2族元素からなる群から選択される元素のイオンと、塩化物イオン、臭化物イオン、およびヨウ化物イオンからなる群から選択されるハロゲン化物イオンとの組合せからなる塩である、請求項4に記載のポリオルガノシロキサン化合物。

[請求項6] 一般式（A）で表されるシラン化合物の加水分解および縮合反応により、ポリオルガノシロキサン化合物を製造する方法であって、



前記一般式（A）で表されるシラン化合物の一部または全部が、一般式（1）で表される化合物であり、



中性塩触媒の存在下で、加水分解および縮合反応を行う、ポリオルガノシロキサン化合物の製造方法。

[請求項7] 前記中性塩触媒が、アルカリ金属元素および第2族元素からなる群から選択される元素のイオンと、塩化物イオン、臭化物イオン、およびヨウ化物イオンからなる群から選択されるハロゲン化物イオンとの組合せからなる塩である、請求項6に記載のポリオルガノシロキサン化合物の製造方法。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン化合物を含有するハードコート組成物。

[請求項9] さらに、光カチオン重合開始剤を含有する、請求項8に記載のハー

ドコート組成物。

- [請求項10] 前記光カチオン重合開始剤がアンチモンを含有しない、請求項9に記載のハードコート組成物。
- [請求項11] 透明樹脂基材の少なくとも一方の主面上に、請求項8～10のいずれか1項に記載のハードコート組成物の硬化物からなるハードコート層を備える、ハードコートフィルム。
- [請求項12] 前記ハードコート層の厚みが、0.5～100 μm である、請求項11に記載のハードコートフィルム。
- [請求項13] 上記透明樹脂基材が、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、環状ポリオレフィン、アクリル樹脂、およびセルロース系樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂材料を含む、請求項11または12に記載のハードコートフィルム。
- [請求項14] 透明樹脂基材上に、請求項8～10のいずれか1項に記載のハードコート組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して、前記ハードコート組成物を硬化する、ハードコートフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/002818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/02(2006.01)i; C08G 77/14(2006.01)i; C08J 7/046(2020.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 183/06(2006.01)i
 FI: C08G59/02; C08J7/046; C09D183/06; C09D7/63; C08G77/14; C09D163/00
 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)

C08G59/02; C08G77/14; C08J7/046; C09D7/63; C09D163/00; C09D183/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 Y	JP 2019-56106 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, paragraphs [0001], [0006], [0024], [0026], [0076]-[0089], table 1	1-3, 6, 8-14 4, 5, 7
Y A	JP 2016-193956 A (KANEKA CORP.) 17 November 2016 (2016-11-17) claims, paragraphs [0046], [0049], [0053]	4, 5, 7 1-3, 6, 8-14
A	WO 2017/110522 A1 (NIKON-ESSILOR CO., LTD.) 29 June 2017 (2017-06-29) entire text	1-14



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

"I" 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

06 April 2021 (06.04.2021)

Date of mailing of the international search report

13 April 2021 (13.04.2021)

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/JP2021/002818

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/002818

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-56106 A	11 Apr. 2019	(Family: none)	
JP 2016-193956 A	17 Nov. 2016	(Family: none)	
WO 2017/110522 A1	29 Jun. 2017	US 2018/0297343 A1 entire text EP 3395918 A1 CN 108368382 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/002818

<Continuation of Box No. III>

Document 1: JP 2019-56106 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11), claims, paragraphs [0001], [0006], [0024], [0026], [0076]-[0089], table 1

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-5 and 8-14

Claims 1-3 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. However, a special technical feature was found in claim 4, which is dependent on claim 1.

Therefore, claims 1-4, and claims 5 and 8-14 referring to any of claims 1-4 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 6 and 7

Claim 6 does not specify groups represented by Q , R^2 , and R^3 in general formula (A) and Y , R^1 , R^2 , and R^3 in general formula (1) in claim 6.

Consequently, claim 6 shares, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of a "condensate of a silane compound".

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1, and thus cannot be said to be a special technical feature. Moreover, there do not exist other identical or corresponding special technical features between these inventions.

Furthermore, claim 6 is not dependent on claim 1.

Therefore, claim 6, and claim 7 referring to claim 6 cannot be classified as invention 1.

Accordingly, claims 6 and 7 are classified as invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/02(2006.01)i; C08G 77/14(2006.01)i; C08J 7/046(2020.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 183/06(2006.01)i FI: C08G59/02; C08J7/046; C09D183/06; C09D7/63; C08G77/14; C09D163/00		
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（IPC）） C08G59/02; C08G77/14; C08J7/046; C09D7/63; C09D163/00; C09D183/06 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利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 Y	JP 2019-56106 A（三洋化成工業株式会社）11.04.2019（2019-04-11） 特許請求の範囲、[0001]、[0006]、[0024]、[0026]、[0076]-[0089]、表1	1-3, 6, 8-14 4, 5, 7
Y A	JP 2016-193956 A（株式会社カネカ）17.11.2016（2016-11-17） 特許請求の範囲、[0046]、[0049]、[0053]	4, 5, 7 1-3, 6, 8-14
A	WO 2017/110522 A1（株式会社ニコン・エシロール）29.06.2017（2017-06-29） 全文	1-14
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 06.04.2021		国際調査報告の発送日 13.04.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

文献１：JP 2019-56106 A（三洋化成工業株式会社）11.04.2019(2019-04-11)

特許請求の範囲、[0001]、[0006]、[0024]、[0026]、[0076]-[0089]、表1

請求の範囲は、以下の２つの発明に区分される。

（発明１）請求項１－５、８－１４

請求項１－３は、文献１により新規性が欠如しているため特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項１の従属請求項である請求項４に特別な技術的特徴が発見された。

したがって、請求項１－４およびこれを引用する請求項５、８－１４は発明１に区分する。

（発明２）請求項６、７

請求項６の一般式（Ａ）中の Q 、 R^2 、 R^3 、および一般式（１）中の Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、どのような基であるのか請求項６には規定されていない。

そうすると、請求項６は、発明１に区分された請求項１と「シラン化合物の縮合物」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項６は請求項１の従属請求項ではない。

よって、請求項６およびこれを引用する請求項７は発明１に区分できない。

したがって、請求項６、７は発明２に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/002818

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-56106	A	11.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2016-193956	A	17.11.2016	(ファミリーなし)	
WO	2017/110522	A1	29.06.2017	US	2018/0297343 A1
				全文	
				EP	3395918 A1
				CN	108368382 A