

(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2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/019757 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/02 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067651
- (22) 国際出願日: 2014年7月2日(02.07.2014)
- (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 2013-166228 2013年8月9日(09.08.2013) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米山 依慶 (YONEYAMA Yoriyoshi); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 木村和資 (KIMURA Kazushi); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 松木 裕一 (MATSUKI Yuichi); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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 LAYER FORMING COMPOSITION AND LAYERED BODY

(54) 発明の名称: ハードコート層形成用組成物および積層体

(57) Abstract: Provided is a hard coat layer forming composition from which a coating film (hard coat layer) obtained by curing has excellent anti-blocking properties. The hard coat layer forming composition contains a polyfunctional (meth)acrylic compound (A) having two or more (meth)acryloyloxy groups in each molecule thereof, a dry nano barium titanate (B) having an average primary particle diameter of 200 nm or less, hydrophobic dry silica (C), a silane coupling agent (D), a photopolymerization initiator (E), an organic solvent (F), and a surfactant (G), the content of the hydrophobic dry silica (C) being 1-15 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the polyfunctional (meth)acrylic compound (A).

(57) 要約: 硬化させて得られる塗膜 (ハードコート層) がアンチブロック性に優れるハードコート層形成用組成物を提供する。このハードコート層形成用組成物は、1分子中に (メタ) アクリロイルオキシ基を2個以上有する多官能 (メタ) アクリル化合物 (A) と、平均1次粒子径が200 nm以下である乾式ナノチタン酸バリウム (B) と、疎水性乾式シリカ (C) と、シランカップリング剤 (D) と、光重合開始剤 (E) と、有機溶剤 (F) と、界面活性剤 (G) と、を含有し、上記疎水性乾式シリカ (C) の含有量が、上記多官能 (メタ) アクリル化合物 (A) 100質量部に対して、1~15質量部である。

WO 2015/019757 A1

明 細 書

発明の名称：ハードコート層形成用組成物および積層体

技術分野

[0001] 本発明はハードコート層形成用組成物および積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、タッチパネル装置、有機ＥＬ表示装置、液晶表示装置、電子ペーパー等の様々な薄型の電子デバイスが実用化されている。

薄型の電子デバイスは、一般的に、PET（ポリエチレンテレフタレート：Polyethylene terephthalate）フィルムなどの基材上に、ITO（スズドープ酸化インジウム：Indium Tin Oxide）などの導電パターン等を形成することによって作製される。

また、ITOなどの導電パターンの骨見え防止（不可視化）のため、基材上に光学調整層（インデックスマッチング層）を設けた積層体を用いることが知られている。

[0003] 例えば、特許文献１の[0069]には、「積層体１０は、基材フィルム１１と第１透明導電層２１との間に設けられた第１インデックスマッチング層２４…をさらに備えていてもよい。…インデックスマッチング層２４…は、…透明導電層２１…よりも高い屈折率を有する高屈折率層２５…と、透明導電層２１…よりも低い屈折率を有する低屈折率層２６…と、を少なくとも１組含んでいる。このようなインデックスマッチング層２４…を設けることにより、積層体１０における光の透過率および反射率を適切に調整することが可能となる。例えば、積層体１０を用いてタッチパネルセンサ８０を作製した場合に、透明導電パターン８１…が設けられている領域と透明導電パターン８１…が設けられていない領域との間における光の透過率および反射率の差が小さくなるよう、インデックスマッチング層２４…を適宜設定することができる」と記載されている。

また、特許文献１の[0022]には、「基材フィルム１１は、…一方の

側の面上に設けられた第１ハードコート層１３…をさらに有していてもよい。第１ハードコート層１３…を設けることにより、擦り傷などに対する基材フィルム１１の耐擦傷性を高めることができる。ハードコート層１３…を構成する材料としては、例えばアクリル樹脂が用いられる」と記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１３－１２６７１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように、タッチパネル等の電子デバイスには、ＰＥＴフィルムなどの基材と、基材上に設けられたハードコート層と、ハードコート層上に設けられたインデックスマッチング層とを有する積層体が用いられ、この積層体のインデックスマッチング層上に、ＩＴＯなどの導電パターンが形成される（例えば、特許文献１を参照）。

[0006] ＰＥＴフィルムなどの基材上にハードコート層を形成した積層体は、その後、インデックスマッチング層を形成する前に、巻き取られる。この巻き取り工程において、積層体どうしのブロッキング（貼り付き）が生じると、諸性能の低下が生じるおそれがある。このため、諸性能の低下を回避する観点から、このような積層体のハードコート層には、貼り付きを防止する性能（アンチブロック性）が要求される。

[0007] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、硬化させて得られる塗膜（ハードコート層）がアンチブロック性に優れたハードコート層形成用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ハードコート層の形成に用いる組成物（ハードコート層形成用組成物）において、多官

能（メタ）アクリル化合物に併用させて、特定の粒子径を有する乾式チタン酸バリウムと、特定量の疎水性乾式シリカと、特定の添加剤とを配合することで、得られる塗膜のアンチブロック性が良好になることを見出し、本発明を完成させた。

良好なアンチブロック性は、疎水性乾式シリカに代えて親水性乾式シリカや湿式コロイダルシリカを添加した場合や、乾式チタン酸バリウムの粒子径を外したり湿式にしたりした場合には、得られない効果であった。

[0009] すなわち、本発明は、以下の（１）～（９）を提供する。

（１）１分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を２個以上有する多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）と、平均１次粒子径が２００ｎｍ以下である乾式ナノチタン酸バリウム（Ｂ）と、疎水性乾式シリカ（Ｃ）と、シランカップリング剤（Ｄ）と、光重合開始剤（Ｅ）と、有機溶剤（Ｆ）と、界面活性剤（Ｇ）と、を含有し、上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）の含有量が、上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）１００質量部に対して、１～１５質量部である、ハードコート層形成用組成物。

（２）上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）が、１分子中に、芳香環および／または１個以上のウレタン結合をさらに有する、上記（１）に記載のハードコート層形成用組成物。

（３）上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）の平均１次粒子径が、５０ｎｍ以下である、上記（１）または（２）に記載のハードコート層形成用組成物。

（４）上記シランカップリング剤（Ｄ）が、後述する式（１）で表される化合物である、上記（１）～（３）のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。

（５）上記界面活性剤（Ｇ）が、塩基性界面活性剤および／またはフッ素系界面活性剤である、上記（１）～（４）のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。

（６）上記乾式ナノチタン酸バリウム（Ｂ）の含有量が、上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）１００質量部に対して、４０～２００質量部であ

る、上記（１）～（５）のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。

（７）上記界面活性剤（Ｇ）の含有量が、上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）１００質量部に対して、０．０１質量部以上である、上記（１）～（６）のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。

（８）基材と、上記基材上に設けられたハードコート層とを備え、上記ハードコート層が、上記（１）～（７）のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物を硬化させて得られる塗膜である、積層体。

（９）上記ハードコート層上に設けられたインデックスマッチング層と、上記インデックスマッチング層上に設けられた導電パターンとを備える、上記（８）に記載の積層体。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、硬化させて得られる塗膜（ハードコート層）がアンチブロック性に優れるハードコート層形成用組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の積層体の具体的態様の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] [ハードコート層形成用組成物]

本発明のハードコート層形成用組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう）は、１分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を２個以上有する多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）と、平均１次粒子径が２００ｎｍ以下である乾式ナノチタン酸バリウム（Ｂ）と、疎水性乾式シリカ（Ｃ）と、シランカップリング剤（Ｄ）と、光重合開始剤（Ｅ）と、有機溶剤（Ｆ）と、界面活性剤（Ｇ）と、を含有し、上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）の含有量が、上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）１００質量部に対して、１～１５質量部である、ハードコート層形成用組成物である。

[0013] 本発明の組成物は、上記乾式ナノチタン酸バリウム（Ｂ）と、特定量の上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）と、上記界面活性剤（Ｇ）とを併用することで、得られる塗膜（ハードコート層）のアンチブロック性に優れる。

これは、上記界面活性剤（G）の存在下で、上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）および上記疎水性乾式シリカ（C）が、ハードコート層の表面に適度な凹凸を形成するためと考えられる。

[0014] 〔多官能（メタ）アクリル化合物（A）〕

上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）は、1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有する化合物であれば特に限定されない。

なお、「（メタ）アクリロイルオキシ基」とは、アクリロイルオキシ基（ $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ ）および／またはメタクリロイルオキシ基（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ ）を意味するものとする。

上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）が1分子中に有する（メタ）アクリロイルオキシ基の数は、本発明の組成物の塗工性および硬化性が優れるという観点から、3個以上が好ましく、4～15個がより好ましい。

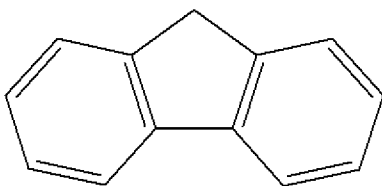
[0015] 〈好適態様〉

上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）の好適態様としては、1分子中に、芳香環および／または1個以上のウレタン結合をさらに有する化合物が挙げられる。

[0016] 《芳香環を有する態様》

上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）が、1分子中に芳香環と2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物である場合、芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、下記式で表されるフルオレン環（フルオレン）などが挙げられ、なかでも、フルオレン環がより好ましい。

[0017] [化1]



[0018] 2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基は、上述したような芳香環に、直接または連結基を介して、結合できる。ここで、連結基としては、例えば

、ヘテロ原子；2価の脂肪族炭化水素基；2価の芳香族炭化水素基；等が挙げられる。

ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などが挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基などが挙げられる。アルキレン基としては、炭素原子数1～6のアルキレン基が挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ヘプタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基が挙げられる。シクロアルキレン基の具体例としては、シクロヘキシレン基などが挙げられる。アルケニレン基の具体例としては、ビニレン基、プロペニレン基などが挙げられる。

2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、アリーレン基、アラルキレン基などが挙げられる。アリーレン基の具体例としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイル基などが挙げられる。アラルキレン基の具体例としては、ベンジレン基などが挙げられる。

このような、1分子中に芳香環と2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物としては、市販品を用いることができ、その具体例としては、フルオレン含有アクリレート（商品名：オグゾールE A-HC936、大阪ガスケミカル社製、重量平均分子量：689、1分子中の（メタ）アクリロイルオキシ基の数：4個）が好適に挙げられる。

[0019] 《ウレタン結合を有する態様》

上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）が、1分子中に1個以上のウレタン結合と2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物である場合、このような化合物は、例えば、イソシアネート化合物とヒドロキシ化合物との反応により得られる。このとき、反応生成物が有する（メタ）ア

クリロイル基の数が2個以上であれば、使用するイソシアネート化合物およびヒドロキシ化合物について、どちらが（メタ）アクリロイルオキシ基を有していてもよく、その反応比率なども特に限定されない。

[0020] イソシアネート化合物は、イソシアネート基を1個以上有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ポリイソシアネートが挙げられる。

ポリイソシアネートとしては、1分子内にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネートであれば特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）などの脂肪族ポリイソシアネート；トランスシクロヘキサ-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（水添XDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）などの脂環式ポリイソシアネート；TDI（例えば、2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI））、MDI（例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（4,4'-MDI）、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（2,4'-MDI））、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート体；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートが好ましく、HDI、IPDI、水添XDI、水添MDIがより好ましい。

[0021] ヒドロキシ化合物が2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する場合、このようなヒドロキシ化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール

トリ（メタ）アクリレートなどのペンタエリスリトールポリ（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）アクリレートなどのポリペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート；等が挙げられ、なかでも、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（DPPA）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）が好ましい。

[0022] 上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）の重量平均分子量は、100～5,000が好ましく、400～2,000がより好ましい。なお、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ィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定するものとする。

[0023] [乾式ナノチタン酸バリウム（B）]

上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）は、平均1次粒子径が200nm以下であり、かつ、乾式であるナノチタン酸バリウムである。乾式ナノチタン酸バリウムを用いても、その平均1次粒子径が200nmを超える場合には、得られる塗膜のアンチブロック性が劣るが、平均1次粒子径が200nm以下である上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）を用いることで、アンチブロック性に優れる。

なお、本発明において、乾式であるとは、粉状（パウダー状）であることを意味する。

[0024] 上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）の平均1次粒子径は、10～200nmが好ましく、10～50nmがより好ましい。なお、上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）の平均1次粒子径は、動的光散乱法に準じて測定されたものである。

上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）は、1種単独で用いてもよく、2種

以上を併用してもよい。

上記乾式ナノチタン酸バリウム（Ｂ）の含有量は、得られる塗膜のアンチブロック性がより優れ、かつ、ヘイズが低くなり、屈折率が高くなるという理由から、上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）１００質量部に対して、４０～２００質量部が好ましく、５０～１２５質量部がより好ましい。

[0025] 〔疎水性乾式シリカ（Ｃ）〕

本発明の組成物は、上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）を、上記多官能（メタ）アクリル化合物（Ａ）１００質量部に対して、１～１５質量部含有する。上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）の含有量が１質量部未満である場合には、得られる塗膜のアンチブロック性が劣るが、上記範囲内とすることで、アンチブロック性が優れる。

[0026] ここで、まず、乾式シリカとしては、例えば、気化させた四塩化ケイ素と水素とを混合させたものを１０００～１２００℃以上の空气中で燃焼させて非常に微細な粒子を得る燃焼法により合成されるものが挙げられる。

上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）は、例えば、このような乾式シリカを、疎水化表面処理剤および水蒸気と不活性のキャリアガスとともに約４００℃に加熱して、乾式シリカ表面の親水性基であるシラノール基を疎水化表面処理剤と反応させて得られるものが挙げられる。ここで、疎水化表面処理剤としては、特に限定されず、例えば、オルガノポリシロキサン、オルガノポリシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等が挙げられる。

上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）の平均１次粒子径は、特に限定されないが、５～２００ｎｍが好ましく、５～５０ｎｍがより好ましい。なお、上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）の平均１次粒子径は、動的光散乱法に準じて測定されたものである。

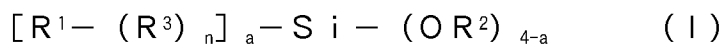
上記疎水性乾式シリカ（Ｃ）としては、市販品を用いることができ、その具体例としては、例えば、アエロジルＲ９７２、同Ｒ９７２Ｖ、同Ｒ９７２ＣＦ、同Ｒ９７４、同Ｒ９７６、同Ｒ８１２、同ＲＸ２００（以上、日本アエロジル社製）が挙げられる。

上記疎水性乾式シリカ（C）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記疎水性乾式シリカ（C）の含有量は、上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）100質量部に対して、1～15質量部であり、上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）への上記疎水性乾式シリカ（C）の分散性が良好となる、本発明の組成物の塗工性が良好となる、得られる塗膜の透明性やヘイズ等の光学特性が優れる等の理由から、1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

[0027] [シランカップリング剤（D）]

上記シランカップリング剤（D）としては、特に限定されないが、1分子中に1個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤が好ましく、本発明の組成物の塗工性および硬化性が優れるという観点から、下記式（I）で表される化合物が好ましい。



式（I）中、 R^1 はそれぞれ独立に（メタ）アクリロイルオキシ基であり、 R^2 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基であり、 $1 \leq a < 4$ であり、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭化水素基であり、 n は0または1である。

R^2 である炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などが挙げられ、なかでも、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。

なお、 R^2 である炭素数1～20のアルキル基が有していてもよい置換基としては、特に限定されず、例えば、炭素数1～4の低級アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、カーボネート基、ウレタン基

、スルホニル基、アルコキシ基、エステル基、ハロゲン原子などが挙げられる。

R³である2価の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～6のアルキレン基が挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ヘプタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基が挙げられる。

式(1)で表される上記シランカップリング剤(D)の具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記シランカップリング剤(D)の含有量は、上記多官能(メタ)アクリル化合物(A)と上記乾式ナノチタン酸バリウム(B)および上記疎水性乾式シリカ(C)との相溶性に優れるという観点から、上記多官能(メタ)アクリル化合物(A)100質量部に対して、1～30質量部が好ましく、1～15質量部がより好ましい。

[0028] [光重合開始剤(E)]

上記光重合開始剤(E)は、ビニル系官能基を光によって重合させ得るものであれば特に限定されず、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチュウラムモノサルファイド、ベンゾイン類、ベンゾインメチルエーテル、チオキサントン類、プロピオフェノン類、ベンジル類、アシルホスフィンオキシド類などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、光安定性、光開裂の高効率性、相溶性、低揮発、低臭気という観点から、アルキルフェノン系光重合開始剤であるのが好ましい。

アルキルフェノン系光重合開始剤としては、具体的には、例えば、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシー2-メチ

ルー 1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等が挙げられる。

上記光重合開始剤(E)の含有量は、本発明の組成物の硬化性が優れるという観点から、上記多官能(メタ)アクリル化合物(A)100質量部に対して、1~10質量部が好ましく、2~5質量部がより好ましい。

[0029] [有機溶剤(F)]

上記有機溶剤(F)としては、特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ドデシルベンゼン、メチルナフタレンなどの芳香族炭化水素類；メチレンクロライド、クロロホルム、エチレンクロライド、クロロベンゼンなどのハロゲン化物；THF(テトラヒドロフラン)、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、ヘキサメチレンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、プロピルセルソルブ、ブチルセルソルブなどのグリコールエーテル類；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記有機溶剤(F)の含有量は、上記多官能(メタ)アクリル化合物(A)と上記乾式ナノチタン酸バリウム(B)および上記疎水性乾式シリカ(C)との相溶性に優れるという観点から、上記多官能(メタ)アクリル化合物(A)100質量部に対して、100~500質量部が好ましく、200~400質量部がより好ましい。

[0030] [界面活性剤(G)]

上記界面活性剤(G)としては、特に限定されず、従来公知のものを使用

できる。上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）と上記疎水性乾式シリカ（C）とを用いても、さらに上記界面活性剤（G）を使用しない場合には、得られる塗膜のアンチブロック性が劣るが、上記界面活性剤（G）を使用することで、アンチブロック性が優れる。

このような上記界面活性剤（G）としては、アンチブロック性の効果がより優れるという理由から、塩基性界面活性剤およびフッ素系界面活性剤が好適に挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、上記塩基性界面活性剤は、酸塩基反応を利用して、酸性である上記乾式ナノチタン酸バリウム（B）を、得られる塗膜の表面で安定させると考えられる。

また、上記フッ素系界面活性剤は、含有するフッ素が疎水性であることから、塗膜の表面（大気との界面）に移動して配置され、この移動を駆動力として、上記疎水性乾式シリカ（C）等も、最表面に配置されるものと考えられる。

[0031] 〈塩基性界面活性剤〉

上記塩基性界面活性剤は、分子内に塩基性基を有する界面活性剤であり、塩基性基としては、例えば、アミン基、アミノ基、アミド基、ピロリドン基、イミン基、イミノ基、ウレタン基、四級アンモニウム基、アンモニウム基、ピリジノ基、ピリジウム基、イミダゾリノ基、イミダゾリウム基などが挙げられる。

上記塩基性界面活性剤としては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、SOLSPERSEシリーズの13240、13940、24000SC、24000GR、26000、31845、32000、32500、32550、34750、35100、35200、37500（以上、日本ルーブリゾール社製）、アジスパーPB821、同PB822、同PB881（以上、味の素社製）等が挙げられる。

[0032] 〈フッ素系界面活性剤〉

上記フッ素系界面活性剤は、フッ素を含有する界面活性剤であり、例えば、末端、主鎖および側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル基および／またはフルオロアルキレン基を有する化合物が挙げられる。

上記フッ素系界面活性剤としては、市販品を用いることができ、具体的には、例えば、BM-1000、BM-1100（以上、BM CHEMIE社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471、同F476（以上、大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC-170C、同FC-171、同FC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム社製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子社製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成社製）、フタージェントFT-100、同FT-110、同FT-140A、同FT-150、同FT-250、同FT-251、同FT-300、同FT-310、同FT-400S、同FTX-218、同FT-251（以上、ネオス社製）等が挙げられる。

[0033] 上記界面活性剤（G）の含有量は、得られる塗膜のアンチブロック性の効果がより優れ、かつ、外観が良好となるという理由から、上記多官能（メタ）アクリル化合物（A）100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、0.01～0.1質量部がより好ましい。

[0034] 〔その他の添加剤〕

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記必須成分以外に、例えば、老化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、分散剤、酸化防止剤、消泡剤、艶消し剤、光安定剤、染料、顔料などの添加剤をさらに含有できる。

[0035] 〔製造方法〕

本発明の組成物の製造方法は、特に限定されず、例えば、反応容器に上述

した必須成分および任意成分を入れ、減圧下で混合ミキサー等のかくはん機を用いて十分に混合する方法が挙げられる。

[0036] [用途等]

本発明の組成物（ハードコート層形成用組成物）を、基材の少なくとも片面上に塗布した後に硬化させることにより、塗膜であるハードコート層が形成され、基材の片面上にハードコート層が設けられた積層体が得られる。

ここで、基材としては、例えば、PET樹脂等からなるフィルムが挙げられるが、これに限定されない。

本発明の組成物を塗布する方法は、特に限定されず、例えば、はけ塗り、流し塗り、浸漬塗り、スプレー塗り、スピコート等の公知の塗布方法を採用できる。

このとき、本発明の組成物の塗布量としては、特に限定されないが、例えば、硬化時の塗膜の膜厚が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度となる量が挙げられる。

また、本発明の組成物の硬化は、紫外線により行なうことができる。本発明の組成物を硬化させる際に使用する紫外線の照射量としては、特に限定されないが、速硬化性、作業性の観点から、例えば、 $100 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が挙げられる。本発明の組成物を紫外線照射により硬化させる際の温度は、例えば、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ である。紫外線を照射する装置としては、特に限定されず、従来公知のものを使用できる。

[0037] 次に、本発明の組成物（ハードコート層形成用組成物）を用いた積層体について、図1に基いてより詳細に説明する。

図1は、本発明の積層体の具体的態様の一例を模式的に示す断面図である。

[0038] 図1に示すように、積層体1は、PETフィルム等の基材11を有する。基材11の厚さは、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度である。基材11の片面（上側の面）上には、本発明の組成物を硬化させて得られる塗膜であるハードコート層13が形成されている。ハードコート層13の厚さは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。なお、基材11の他方の片面（下側の面）には、図示しないハード

コート層が形成されていてもよい。

そして、図1に示すように、ハードコート層13の上側には、厚さが10～500nm程度であるインデックスマッチング層15を介して、電極となるITO層17が形成されている。インデックスマッチング層15は、エッチング処理後のITO層17の導電パターンを見えにくくするための層であり、ITO層17よりも屈折率の高い高屈インデックスマッチング層15aと、ITO層17よりも屈折率の低い低屈インデックスマッチング層15bとで構成されている。

このような積層体1は、例えば、タッチパネル装置などの薄型の電子デバイスに用いられ、電子デバイスの部品を構成する。

このような積層体1は、その製造工程において、巻き取られたり重ねられたりするが、このとき、ハードコート層13は、本発明の組成物を硬化させて得られる塗膜であることから、アンチブロック性に優れるため、貼り付きが防止され、工程内不良を抑制できる。

実施例

[0039] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

[0040] [ハードコート層形成用組成物の製造]

下記第1表に示す成分を同表に示す量（質量部）で用いて、これらを混合してハードコート層形成用組成物（以下、単に「組成物」ともいう）を製造した。

[0041] [塗膜の形成（積層体の製造）]

上記製造された組成物を、基材であるPETフィルム（商品名：ルミラーU-46、東レ社製、厚さ：125 μ m）上に、バーコーターNo. 5で塗装（膜厚：2～3 μ mになるように調整）し、その後、50℃で1時間乾燥して、300mW/cm²、300mJ/cm²の条件下で、組成物にUVを照射して硬化させて、PETフィルム上に塗膜（ハードコート層）が形成された積層体を製造した。

[0042] [評価]

上記製造した積層体を用いて、以下の評価を行なった。結果を下記第1表に示す。

[0043] [塗膜物性]

〈全光線透過率〉

ヘイズメーター（HM-150、村上色彩技術研究所製）を用いて、JIS K 7361に準じて、上記製造した積層体の全光線透過率を測定した。

[0044] 〈ヘイズ〉

ヘイズメーター（HM-150、村上色彩技術研究所製）を用いて、JIS K 7105に準じて、上記製造した積層体のヘイズを測定した。ヘイズは2.0以下が好ましい。

[0045] 〈屈折率〉

上記製造した積層体について、JIS K 7105:1981に準拠する測定法でATAGO社製アッペリフレクトメータを用いて、ナトリウムのスペクトルのD線589.6nmにおける屈折率を測定した（測定範囲：1.3～1.71）。

なお、積層体に、さらにインデックスマッチング層およびITO層（導電パターン）を形成した場合、ハードコート層に、基材であるPETフィルムの屈折率に近似した高い屈折率（約1.66）を持たせることで、インデックスマッチング層による導電パターンの骨見え防止効果がより優れる。このため、測定される屈折率は、1.63～1.67が好ましい。

[0046] 〈アンチブロック性〉

まず、上記製造した積層体から、複数枚の個片サンプル（50mm×50mm）を切り出した。次に、2枚の個片サンプルを、一方の個片サンプルのハードコート層と、他方の個片サンプルのPETフィルムとが接する向きで重ねて擦り合わせ、アンチブロック性を評価した。

アンチブロック性の評価基準は、2枚の個片サンプルが貼り付かず互によく滑る場合には「○」、一部が貼り付いたが数回強くこすり合わせると滑

り始めた場合には「△」、2枚の個片サンプルが貼り付いた場合には「×」とした。「○」または「△」であれば、アンチブロック性に優れるものとして評価できる。

[0047]

[表1]

第1表

	実施例														比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6
(A) ウレタンアクリレート フルオレン含有アクリレート	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(B) 乾式ナノチタン酸バリウム1 乾式ナノチタン酸バリウム2 乾式ナノチタン酸バリウム(大) 湿式ナノチタン酸バリウム	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	150.0	50.0	100.0	150.0	250.0	10.0	100.0	100.0	100.0		100.0	100.0	100.0
(C) 疎水性乾式シリカ1 疎水性乾式シリカ2 疎水性乾式シリカ3	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0	10.0	10.0	3.0	3.0	15.0			3.0	3.0	3.0	0.5
親水性乾式シリカ 湿式コロイダルシリカ															3.0	3.0				
(D) シランカップリング剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(E) 光重合開始剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(F) 有機溶剤	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0
(G) フッ素系界面活性剤 塩基性界面活性剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
塗膜 物性	90.9	90.8	91.2	90.6	91.1	90.3	90.5	90.9	91.0	90.3	90.2	88.6	90.7	90.3	80.9	90.9	86.5	87.2	90.7	90.8
全光線透過率(%T)	1.2	1.0	0.9	1.0	0.9	0.7	1.2	1.6	0.8	1.3	1.6	37.2	0.7	6.4	60.8	1.1	40.3	51.0	1.3	0.9
ヘイズ(%)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	×	×	×	×	×
アンチブロック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	×	×	×	×	×
屈折率	1.66	1.65	1.66	1.65	1.64	1.65	1.66	1.67	1.64	1.64	1.63	1.64	1.59	1.62	1.65	1.64	1.69	1.70	1.64	1.66

[0048] 上記第1表に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

・ウレタンアクリレート：ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）とジペンタエリスリトールペンタアクリレート（DPPE）とを反応させて得られるウレタンアクリレート（DPPE中の全活性水素基濃度に対するHDI中のイソシアネート基濃度の当量比＝0.6、重量平均分子量：944、1分子中の（メタ）アクリロイルオキシ基の数：8～10個）

・フルオレン含有アクリレート：オグゾールEA-HC936（大阪ガスケミカル社製、重量平均分子量：689、1分子中の（メタ）アクリロイルオキシ基の数：4個）

[0049] ・乾式ナノチタン酸バリウム1：BT-HP9DX（共立マテリアル社製、平均1次粒子径：150nm）

・乾式ナノチタン酸バリウム2：BTO-02ORF（戸田工業社製、平均1次粒子径：20nm）

・乾式ナノチタン酸バリウム（大）：パルセラムAKBT-L（日本化学工業社製、平均1次粒子径：500nm）

・湿式ナノチタン酸バリウム：開発品（平均1次粒子径：30nm）

[0050] ・疎水性乾式シリカ1：アエロジルR972CF（日本アエロジル社製、平均1次粒子径：16nm）

・疎水性乾式シリカ2：アエロジルR974（日本アエロジル社製、平均1次粒子径：12nm）

・疎水性乾式シリカ3：アエロジルR976（日本アエロジル社製、平均1次粒子径：7nm）

・親水性乾式シリカ：アエロジル130（日本アエロジル社製、平均1次粒子径：16nm）

・湿式コロイダルシリカ：MEK-AC-5101（日産化学工業社製、平均1次粒子径：70nm）

[0051] ・シランカップリング剤：KBM-503（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社製）

- ・光重合開始剤：イルガキュア 184（BASF ジャパン社製）
- ・有機溶剤：シクロヘキサノン
- ・フッ素系界面活性剤：フタージェント FTX-218（ネオス社製）
- ・塩基性界面活性剤：SOLSPERSE 32500（日本ルーブリゾール社製）

[0052] 上記第 1 表に示す結果から明らかなように、実施例 1～14 は、アンチブロック性が優れていた。

[0053] また、実施例 3 と、実施例 12 および 13 とを対比すると、乾式ナノチタン酸バリウム 1 の配合量が 40～200 質量部の範囲を外れる実施例 12 および 13 よりも、この範囲内である実施例 3 の方が、アンチブロック性により優れていた。なお、実施例 12 はヘイズが高く、実施例 13 は屈折率がやや低かった。

また、実施例 3，10 および 14 を対比すると、疎水性乾式シリカ 1 の配合量が 1～10 質量部の範囲を外れる実施例 14 よりも、この範囲内である実施例 3 および 10 の方が、アンチブロック性により優れていた。なお、実施例 14 は、ヘイズが高く、屈折率がやや低かった。

[0054] これに対して、疎水性乾式シリカ 1～3 を使用せずに親水性乾式シリカを用いた比較例 1 は、アンチブロック性が劣り、ヘイズが高かった。

また、疎水性乾式シリカ 1～3 を使用せずに湿式コロイダルシリカを用いた比較例 2 は、アンチブロック性が劣っていた。

また、乾式ナノチタン酸バリウム 1 または 2 を使用せずに、平均 1 次粒子径が 200 nm を超える乾式ナノチタン酸バリウム（大）を用いた比較例 3 は、アンチブロック性が劣り、ヘイズが高かった。

また、乾式ナノチタン酸バリウム 1 または 2 を使用せずに、湿式ナノチタン酸バリウムを用いた比較例 4 は、アンチブロック性が劣り、ヘイズが高く、屈折率も高すぎた。

また、フッ素系界面活性剤または塩基性界面活性剤を使用しなかった比較例 5 は、アンチブロック性に劣っていた。

また、疎水性乾式シリカ 1 の配合量が 1 未満であった比較例 6 は、アンチブロック性に劣っていた。

符号の説明

- [0055] 1 : 積層体
- 1 1 : 基材
- 1 3 : ハードコート層
- 1 5 : インデックスマッチング層
- 1 5 a : 高屈インデックスマッチング層
- 1 5 b : 低屈インデックスマッチング層
- 1 7 : ITO 層 (導電パターン)

請求の範囲

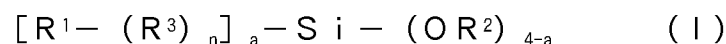
【請求項1】 1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有する多官能（メタ）アクリル化合物（A）と、平均1次粒子径が200nm以下である乾式ナノチタン酸バリウム（B）と、疎水性乾式シリカ（C）と、シランカップリング剤（D）と、光重合開始剤（E）と、有機溶剤（F）と、界面活性剤（G）と、を含有し、

前記疎水性乾式シリカ（C）の含有量が、前記多官能（メタ）アクリル化合物（A）100質量部に対して、1～15質量部である、ハードコート層形成用組成物。

【請求項2】 前記多官能（メタ）アクリル化合物（A）が、1分子中に、芳香環および／または1個以上のウレタン結合をさらに有する、請求項1に記載のハードコート層形成用組成物。

【請求項3】 前記疎水性乾式シリカ（C）の平均1次粒子径が、50nm以下である、請求項1または2に記載のハードコート層形成用組成物。

【請求項4】 前記シランカップリング剤（D）が、下記式（I）で表される化合物である、請求項1～3のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。



（式（I）中、 R^1 はそれぞれ独立に（メタ）アクリロイルオキシ基であり、 R^2 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基であり、 $1 \leq a < 4$ であり、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭化水素基であり、 n は0または1である。）

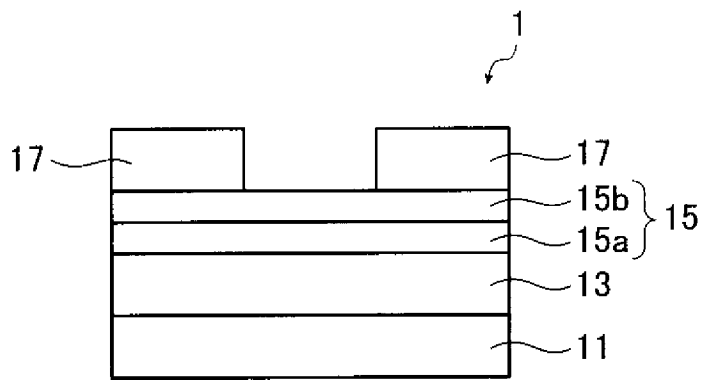
【請求項5】 前記界面活性剤（G）が、塩基性界面活性剤および／またはフッ素系界面活性剤である、請求項1～4のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。

【請求項6】 前記乾式ナノチタン酸バリウム（B）の含有量が、前記多官能（メタ）アクリル化合物（A）100質量部に対して、40～200質量部である、請求項1～5のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。

成物。

- [請求項7] 前記界面活性剤（G）の含有量が、前記多官能（メタ）アクリル化合物（A）100質量部に対して、0.01質量部以上である、請求項1～6のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物。
- [請求項8] 基材と、前記基材上に設けられたハードコート層とを備え、
前記ハードコート層が、請求項1～7のいずれかに記載のハードコート層形成用組成物を硬化させて得られる塗膜である、積層体。
- [請求項9] 前記ハードコート層上に設けられたインデックスマッチング層と、
前記インデックスマッチング層上に設けられた導電パターンとを備える、請求項8に記載の積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/02(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D7/12(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)

C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, B32B27/20, B32B27/30

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-120182 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), claims; paragraphs [0038] to [0150], [0155] to [0156], [0180] to [0183] & US 2010/0104858 A1 & CN 101722691 A	1-9
A	JP 2009-197155 A (Bridgestone Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; paragraphs [0074] to [0087] (Family: none)	1-9
A	JP 2006-096861 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims (Family: none)	1-9

☒ 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
01 October, 2014 (01.10.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-086631 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 May 1984 (18.05.1984), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2011-102373 A (Toray Industries, Inc.), 26 May 2011 (26.05.2011), claims; paragraphs [0021], [0075] to [0078]; example 13 (paragraph [0094]) (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067651

Claim 1 involves all compositions for hardcoat layer formation which comprises "a polyfunctional (meth)acrylic compound (A) having two or more (meth)acryloyloxy groups in the molecule, dry-process barium titanate nanoparticles (B) having an average primary-particle diameter of 200 nm or less, hydrophobic dry-process silica (C), a silane coupling agent (D), a photopolymerization initiator (E), an organic solvent (F), and a surfactant (G)", wherein "the content of the hydrophobic dry-process silica (C) is 1-15 parts by mass per 100 parts by mass of the polyfunctional (meth)acrylic compound (A)". Specifically, claim 1 involves any such composition so long as the composition contains "dry-process barium titanate nanoparticles (B)" regardless of the amount.

However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the compositions described in the description, in which "dry-process barium titanate nanoparticles (B)" are contained in a specific amount per 100 parts by weight of the polyfunctional (meth)acrylic compound (A). Claim 1 hence lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this search has been carried out with respect to the invention of claim 5 which is specifically set forth in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D4/02(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D7/12(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. C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, B32B27/20, B32B27/30

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-120182 A（大日本印刷株式会社）2010.06.03, 特許請求の範囲、【0038】 - 【0150】 【0155】 - 【0156】、【0180】 - 【0183】 &US 2010/0104858 A1 &CN 101722691 A	1-9
A	JP 2009-197155 A（株式会社ブリヂストン）2009.09.03, 特許請求の範囲、【0074】 - 【0087】 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 2006-096861 A（富士写真フイルム株式会社）2006.04.13,	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

0 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

澤村 茂実

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

4 Z

9 1 5 8

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
	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
A	JP 59-086631 A (三井石油化学工業株式会社) 1984. 05. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-102373 A (東レ株式会社) 2011. 05. 26, 特許請求の範囲、【0021】【0075】 - 【0078】、実施例 13 (【0094】) (ファミリーなし)	1-9

請求項 1 は、「1 分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を 2 個以上有する多官能（メタ）アクリル化合物（A）と、平均 1 次粒子径が 2 0 0 n m 以下である乾式ナノチタン酸バリウム（B）と、疎水性乾式シリカ（C）と、シランカップリング剤（D）と、光重合開始剤（E）と、有機溶剤（F）と、界面活性剤（G）」を含有するものであって、「疎水性乾式シリカ（C）の含有量が、前記多官能（メタ）アクリル化合物（A）1 0 0 質量部に対して、1 ～ 1 5 質量部」というあらゆるもの、具体的には「乾式ナノチタン酸バリウム（B）」をその量と無関係に含有しさえすればいかなるものも包含する。

しかし、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された「乾式ナノチタン酸バリウム（B）」を多官能（メタ）アクリル化合物（A）1 0 0 重量部に対して特定の量を備えたもののみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は明細書に具体的に記載される請求項 5 に係る発明について行った。