

(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  
2020年1月30日(30.01.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/022334 A1**

(51) 国際特許分類:

*B32B 27/00* (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)  
*B32B 27/32* (2006.01) *C09D 123/26* (2006.01)  
*C08J 7/04* (2006.01) *C09D 151/06* (2006.01)  
*C09D 4/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/028855

(22) 国際出願日: 2019年7月23日(23.07.2019)

(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 2018-141398 2018年7月27日(27.07.2018) JP  
特願 2018-186209 2018年9月29日(29.09.2018) JP  
特願 2018-186210 2018年9月29日(29.09.2018) JP  
特願 2018-186211 2018年9月29日(29.09.2018) JP  
特願 2019-011083 2019年1月25日(25.01.2019) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 剛生 (SUZUKI Takeo); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 飯尾 成博 (IIO Narihiro); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 猪野 貴士

(INO Takashi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 祐介 (SUGIYAMA Yusuke); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 靖晃 (YOSHIDA Yasuaki); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 拓也 (TAKAHASHI Takuya); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 関口 俊司 (SEKIGUCHI Syunji); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大塚 武史 (OTSUKA Takefumi); 〒1040045 東京都中央区築地4丁目3番12号 秀和 第二 築地レジデンス 210号室 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, JO, 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,

(54) Title: HARD COAT FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ハードコートフィルム及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a hard coat film, wherein tight-adhesiveness to the hard coat layer is excellent when a cyclo-olefin polymer-based film is used as a base material. This hard coat film comprises a hard coat layer containing an ionizing radiation curable resin layered on at least one of the surfaces of the cyclo-olefin polymer-based base material film with a primer layer therebetween. In the primer layer, the polyolefin resin contains an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and a modified polyolefin-based resin that has been graft-modified with a (meth)acrylic acid ester. In the modified polyolefin-based resin, the graft weight of the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid or the derivative thereof is 0.4 to 7% by weight, when the modified polyolefin-based resin is 100% by weight.

(57) 要約: 本発明は、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性に優れたハードコートフィルムを提供する。本発明のハードコートフィルムは、シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面にプライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されている。このプライマー層は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び(メタ)アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有する。この変性ポリオレフィン系樹脂は、変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4~7重量%である。

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))

## 明 細 書

発明の名称：ハードコートフィルム及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、光学部材に用いられるハードコートフィルム及びその製造方法に関する。更に詳しくは、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）表示装置、液晶表示装置（ＬＣＤ）、プラズマ表示装置等のパネルディスプレイ、タッチパネル等の表示装置部品等の保護フィルムとして使用することができるハードコートフィルムに関する。

### 背景技術

[0002] たとえば液晶表示装置（ＬＣＤ）等の液晶ディスプレイの表示面には、取り扱い時に傷が付いて視認性が低下しないように耐擦傷性を付与することが要求されている。そのため、基材フィルムにハードコート層を設けたハードコートフィルムを利用して、ディスプレイの表示面の耐擦傷性を付与することが一般的に行われている。近年、表示画面上で表示を見ながら指やペン等でタッチすることでデータや指示を入力できるタッチパネルの普及により、このような光学部材に用いるハードコートフィルムに対する機能的要求はさらに高まっている。

[0003] ところで、シクロオレフィンポリマーフィルムは、基材フィルムとして透明性、耐熱性、寸法安定性、低吸湿性、低複屈折性、及び光学的等方性に優れるため、このような光学部材用途への利用が期待されており、このシクロオレフィンフィルム上にハードコート層を設けることが提案されている。しかし、このシクロオレフィンポリマーフィルムは、アクリルフィルムやポリエステルフィルムと異なりフィルム表面に極性基の数が少ないため、シクロオレフィンポリマーフィルムを基材として用いた場合、ハードコート層との密着性が劣るという問題点があった。

そこで、従来、シクロオレフィンポリマーフィルムにハードコート層との易接着性を付与する方法が特許文献１、特許文献２等の開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-147304号公報

特許文献2：特開2006-110875号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 従来、シクロオレフィンポリマーフィルムにハードコート層との易接着性を付与する方法として、特許文献1では、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が開示されているが、これらの方法では、シクロオレフィンポリマーフィルムとハードコート層の密着性は不十分であるという問題点があった。

[0006] また、特許文献2では、シクロオレフィンポリマーフィルム上にオレフィン系樹脂からなるアンカーコート剤を塗設する方法が開示されている。このアンカーコート処理により、シクロオレフィンポリマーフィルムとハードコート層の密着性はある程度改善されるが、未だ不十分であるという問題点があった。さらには耐熱条件下ではハードコート層表面にクラックが発生しやすい問題点もあった。このような特定の材質のアンカーコート処理を行っても、基材フィルムとハードコート層の密着性の改善は不十分であった。

したがって、従来のハードコートフィルムでは、シクロオレフィンポリマーフィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性の改善が大きな課題となっていた。

[0007] そこで、本発明は、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用い、特にハードコート層との密着性に優れたハードコートフィルム及びその製造方法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] 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、プライマー層に特定の樹脂を用いることによりハードコート層との密着性を改善でき

ることを見出した。

すなわち、本発明は上記課題を解決するため以下の構成を有するものである。

[0009] (第1の発明)

シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、前記プライマー層は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び(メタ)アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有し、前記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲であることを特徴とするハードコートフィルム。

[0010] (第2の発明)

前記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が40,000～150,000の範囲であることを特徴とする第1の発明に記載のハードコートフィルム。

(第3の発明)

前記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が60℃～90℃の範囲であることを特徴とする第1の発明に記載のハードコートフィルム。

[0011] (第4の発明)

前記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が-30℃～-10℃の範囲であることを特徴とする第1の発明に記載のハードコートフィルム。

(第5の発明)

前記ポリオレフィン樹脂は、プロピレン-エチレン系共重合体であることを特徴とする第1乃至第4の発明のいずれかに記載のハードコートフィルム。

[0012] (第6の発明)

シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマ

一層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、前記プライマー層は、プロピレンーエチレン系共重合体が、 $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有していることを特徴とするハードコートフィルム。

（第 7 の発明）

前記プロピレンーエチレン系共重合体におけるプロピレン成分とエチレン成分の比率（重量％）は、プロピレン成分／エチレン成分＝60／40～92／8の範囲であることを特徴とする第 6 の発明に記載のハードコートフィルム。

[0013] （第 8 の発明）

前記 $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、及び（メタ）アクリル酸から選ばれる 1 種以上の化合物であることを特徴とする第 1 乃至第 7 の発明のいずれかに記載のハードコートフィルム。

（第 9 の発明）

前記ハードコート層は、前記電離放射線硬化型樹脂として、1 分子中に 3 個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートを含むことを特徴とする第 1 乃至第 8 の発明のいずれかに記載のハードコートフィルム。

[0014] （第 10 の発明）

シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層を有するハードコートフィルムの製造方法であって、前記シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性され、変性ポリオレフィン系樹脂を 100 重量部とした場合に、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその

誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲である変性ポリオレフィン系樹脂を含有するプライマー層用塗料を塗布し、乾燥してプライマー層を形成し、次いで、該プライマー層上に、電離放射線硬化型樹脂を含むハードコート層用塗料を塗布し、乾燥してハードコート層を形成した後、電離放射線照射を施すことを特徴とするハードコートフィルムの製造方法。

[0015] (第11の発明)

前記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が40,000～150,000の範囲であることを特徴とする第10の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法。

(第12の発明)

前記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が60℃～90℃の範囲であることを特徴とする第10の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[0016] (第13の発明)

前記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が-30℃～-10℃の範囲であることを特徴とする第10の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法。

(第14の発明)

前記ポリオレフィン樹脂は、プロピレン-エチレン系共重合体であることを特徴とする第10乃至第13の発明のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[0017] (第15の発明)

シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層を有するハードコートフィルムの製造方法であって、前記シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プロピレン-エチレン系共重合体が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び(メタ)アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有するプライマー層用塗料を塗布し、乾燥してプライマー層を形成し、次いで、該プライマー層上に、電離放射線硬化型樹脂

を含むハードコート層用塗料を塗布し、乾燥してハードコート層を形成した後、電離放射線照射を施すことを特徴とするハードコートフィルムの製造方法。

(第16の発明)

前記プロピレンーエチレン系共重合体におけるプロピレン成分とエチレン成分の比率(重量%)は、プロピレン成分/エチレン成分=60/40~92/8の範囲であることを特徴とする第15の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[0018] (第17の発明)

前記 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、及び(メタ)アクリル酸から選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする第10乃至第16の発明のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの製造方法。

(第18の発明)

前記ハードコート層は、前記電離放射線硬化型樹脂として、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートを含むことを特徴とする第10乃至第17の発明のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの製造方法。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用い、特にハードコート層との密着性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。

## 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「〇〇~△△」とは、特に断りのない限り、「



〇〇以上△△以下」を意味するものとする。

[0021] [ハードコートフィルム]

上記第1の発明にあるとおり、本発明のハードコートフィルムは、シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、前記プライマー層は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有し、前記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、前記 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲であることを特徴とするハードコートフィルムである。

[0022] また、本発明のハードコートフィルムは、上記第2の発明にあるとおり、前記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が40,000～150,000の範囲であることを特徴とする第1の発明に記載のハードコートフィルムである。

[0023] また、本発明のハードコートフィルムは、上記第3の発明にあるとおり、前記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が60℃～90℃の範囲であることを特徴とする第1の発明に記載のハードコートフィルムである。

[0024] また、本発明のハードコートフィルムは、上記第4の発明にあるとおり、前記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が-30℃～-10℃の範囲であることを特徴とする第1の発明に記載のハードコートフィルムである。

[0025] また、本発明のハードコートフィルムは、上記第6の発明にあるとおり、シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、前記プライマー層は、プロピレン-エチレン系共重合体が、 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を

含有していることを特徴とするハードコートフィルムである。

以下、これらのハードコートフィルムの構成を詳しく説明する。

[0026] [基材フィルム]

まず、上記ハードコートフィルムの基材フィルムについて説明する。

本発明において、ハードコートフィルムの基材フィルムとしては、透明性、耐熱性、寸法安定性、低吸湿性、低複屈折性、及び光学的等方性等に優れるシクロオレフィンポリマー系フィルムを用いる。具体的には、シクロオレフィン類単位がポリマー骨格中に交互に又はランダムに重合し分子構造中に脂環構造を有するものであり、ノルボルネン系化合物、単環の環状オレフィン、環状共役ジエンおよびビニル脂環式炭化水素から選択される少なくとも一種の化合物を含んでなる共重合体であるシクロオレフィンコポリマーフィルム又はシクロオレフィンポリマーフィルムが対象となり何れかを適宜選択し使用できる。

[0027] また、本発明において、上記シクロオレフィンポリマー系フィルムの厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、機械的強度、ハンドリング性、表示装置の薄膜化等の観点から、 $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、更に好ましくは $20\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の範囲である。

[0028] また、上記シクロオレフィンポリマー系フィルムの耐熱性については、ハードコートフィルム用途に用いる場合には、試料に温度変化を与えた時にその熱変化を測定する熱重量測定（TG）法や示差走査熱量測定（DSC）法等で測定されるガラス転移温度が、 $120^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 程度のフィルムの使用が好ましい。

[0029] 本発明において、上記シクロオレフィンポリマー系フィルムの片面にプライマー層を介してハードコート層を形成する場合には、ハードコート層が形成されないシクロオレフィンポリマー系フィルムの裏面には、シクロオレフィンポリマー系フィルム巻取りの圧着防止やハードコート層を形成時のフィルムの走行性向上を目的に、シクロオレフィンポリマー系フィルム製膜時に、共押し出し法でシクロオレフィンポリマー系フィルムとの離型性に優れる

ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、或いはポリエステル樹脂を保護層として積層したフィルムとしてもよい。また、裏面に弱粘着層が形成されているポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、或いはポリエステル樹脂等の保護フィルムを貼着したものをを用いることも可能である。

[0030] 上記シクロオレフィンポリマー系フィルムとしては、例えば、市販されているゼオノア（商品名：日本ゼオン株式会社製）、オプティカ（商品名：三井化学株式会社製）、アートン（商品名：J S R株式会社製）、コゼック（商品名：倉敷紡績株式会社製）等が挙げられる。

[0031] [プライマー層]

次に、上記ハードコートフィルムのプライマー層について説明する。

本発明のハードコートフィルムにおいては、上記プライマー層は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有し、この変性ポリオレフィン系樹脂は、変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲であることが重要である。

[0032] 本発明のハードコートフィルムは、基材フィルムとハードコート層の間にプライマー層を用いており、このプライマー層が上記の変性ポリオレフィン系樹脂を含有し、この変性ポリオレフィン系樹脂は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が特定の範囲のものであることにより、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性を向上させることができる。

[0033] 上記の変性ポリオレフィン系樹脂は、低極性基材であるポリプロピレンと、アクリル樹脂やウレタン樹脂等の高極性樹脂を主成分とする上塗り層との間のプライマー層として、双方に対して密着性が良好であることがわかっている。本発明の基材フィルム（シクロオレフィンポリマー系フィルム）は、ポリプロピレンと同様にオレフィン系の低極性基材であり、また、ハードコート層は高極性のアクリル系樹脂が主成分であるため、上記の変性ポリオレ

フィン系樹脂は、基材フィルムとハードコート層との間のプライマー層樹脂として好適であると考えられる。

[0034] 本発明における上記プライマー層を構成する主成分の樹脂は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂である。

[0035] 上記のポリオレフィン樹脂（以下、単に「成分（A）」と呼ぶこともある。）は、共重合型のポリオレフィン樹脂であることが好ましく、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ペンテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、等の $\alpha$ オレフィン共重合型ポリプロピレンが挙げられる。

[0036] この中でも、プロピレン-エチレン系共重合体（主にプロピレン成分とエチレン成分からなる共重合体）が好ましく、この場合のプロピレン成分とエチレン成分の比率（重量％）は、ハードコート層の密着性の観点から、プロピレン成分／エチレン成分＝60／40～92／8の範囲であることが好ましく、特に好ましくは、プロピレン成分／エチレン成分＝85／15～90／10の範囲である。

[0037] プロピレン-エチレン系共重合体におけるプロピレン成分とエチレン成分の比率が上記の範囲外、つまり、例えばプロピレン成分の比率が92重量％を超える（エチレン成分が8重量％未満）場合、または、プロピレン成分の比率が60重量％未満（エチレン成分が40重量％を超える）の場合は、ハードコート層との密着性向上効果が十分に得られない場合がある。

[0038] 本発明においては、上記の共重合型のポリオレフィン樹脂は、上記の例示した2成分からなる共重合体に限定されるものではない。たとえば、プロピレン成分とエチレン成分以外の共重合成分として、例えばブテン成分などが含まれている3成分からなる共重合体であってもよい。この場合のブテン成分の比率は、全体の15重量％以下であることが望ましい。

[0039] 上記共重合型ポリオレフィン樹脂における各成分（共重合成分）の比率は

、オルトジクロロベンゼン ( $d_4$ ) を測定溶媒として、 $120^{\circ}\text{C}$  にて  $^1\text{H-NMR}$  (プロトン核磁気共鳴) 分析を実施することによって測定することが可能である。

この成分 (A) としての共重合型ポリオレフィン樹脂は、公知の合成方法で得ることが可能である。

なお、後述の実施例を含む本発明では、上記成分 (A) としての共重合型ポリオレフィン樹脂における各成分の比率は、上記の測定法によって測定された値をいうものとする。

[0040] また、上記の  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (以下、単に「成分 (B)」と呼ぶこともある。) としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、(メタ) アクリル酸などが例示され、特に無水マレイン酸が好ましい。これらの化合物から選ばれる1種以上の化合物であればよく、この場合、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸1種以上と、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の誘導体1種以上の組み合わせであってもよい。

[0041] 本発明者らは、上記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、上記成分 (B) のグラフト重量が0.4~7重量%である変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができることを見出した。この成分 (B) のグラフト重量は、得られる変性ポリオレフィン系樹脂の酸 (不飽和カルボン酸) 変性度に影響するものである。

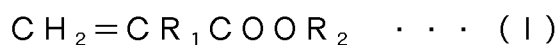
[0042] また、上記の変性ポリオレフィン系樹脂中の上記成分 (B) のグラフト重量は、上記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、0.4~7重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.6~6.5重量%の範囲である。成分 (B) のグラフト重量が0.4重量%以上であることにより、得られる変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いて、ハー

ドコート層との密着性を向上させることが可能である。また、成分（Ｂ）のグラフト重量が７重量％以下であることにより、グラフト未反応物が多量に発生することを抑止することができる。なお、上記成分（Ｂ）のグラフト重量％は、変性ポリオレフィン系樹脂を１００重量％とした場合に、実際にポリマー鎖にグラフトした成分（Ｂ）ユニットの百分率である。

[0043] 成分（Ｂ）のグラフト重量％は、公知の方法で測定することができる。例えば、アルカリ滴定法或いはフーリエ変換赤外分光法によって求めることができる。

[0044] また、上記の（メタ）アクリル酸エステル（以下、単に「成分（Ｃ）」と呼ぶこともある。）は、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルであり、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0045] 上記成分（Ｃ）は、下記一般式（１）で示される（メタ）アクリル酸エステルを含むことが好ましく、下記一般式（１）で示される（メタ）アクリル酸エステルであることがより好ましい。



[0046] 一般式（１）中、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表し、特にメチル基であることが好ましい。 $\text{R}_2$ は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を表す。ここで、 $n$ は８～１８の整数を表し、８～１５の整数であることが好ましく、８～１４の整数であることが

より好ましく、8～13の整数であることが更に好ましい。一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレートが好ましく、ラウリルメタクリレート、オクチルメタクリレートがより好ましい。

[0047] これにより、上記の変性ポリオレフィン系樹脂を合成する際に、成分(C)のホモ重合体の発生を抑止し、ポリオレフィン樹脂(成分(A))と、成分(B)、成分(C)との間の高効率なグラフト反応を実現することができるため、得られる変性ポリオレフィン系樹脂の溶剤溶解性、溶液の低温安定性などを向上させることができる。なお、一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルは単独でも複数種でも任意の割合で混合して使用することができる。

[0048] 上記の変性ポリオレフィン系樹脂中の上記成分(C)のグラフト重量は、上記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、0.1～10重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.5～7重量%の範囲である。成分(C)のグラフト重量が0.1重量%以上であることにより、高効率なグラフト反応を実現することができるため、溶剤溶解性、溶液の低温安定性などを良好に保持することができる。また、極性部位をポリマー中に導入することによってハードコート層との密着性改善に寄与する。また、成分(C)のグラフト重量が10重量%以下であることにより、グラフト未反応物の発生を防止することができる。なお、上記成分(C)のグラフト重量%は、変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、実際にポリマー鎖にグラフトした成分(C)ユニットの百分率である。

[0049] 成分(C)のグラフト重量%は、公知の方法で測定することができる。例えば、フーリエ変換赤外分光法或いは<sup>1</sup>H-NMR(プロトン核磁気共鳴)分析によって求めることができる。

[0050] 本発明では、本発明の効果を損なわない範囲で、上記成分(B)、(C)以外のグラフト成分を併用してもよい。使用可能なグラフト成分としては、例えば、(メタ)アクリル酸、成分(C)以外の(メタ)アクリル酸誘導体

(例えば、N-メチル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等)が挙げられる。本発明の変性ポリオレフィン系樹脂中の成分(B)、(C)以外のグラフト成分は、単独であってもよいし、或いは複数種の組み合わせで併用してもよく、この成分(B)、(C)以外のグラフト成分の合計のグラフト重量が成分(B)、(C)の合計のグラフト重量を超えないことが好ましい。

[0051] 本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、上記のポリオレフィン樹脂(成分(A))に少なくとも上記成分(B)及び(C)をグラフト重合することで得ることができる。この変性ポリオレフィン系樹脂の合成方法は、公知の方法で行うことが可能であり、製造の際にはラジカル発生剤(以下、単に「成分(D)」と呼ぶこともある。)を用いてもよい。例えば、成分(A)、(B)及び(C)の混合物を、トルエン等の有機溶剤に加熱溶解し、これに成分(D)を添加する溶液法、或いは、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等の混練機を使用して、成分(A)、(B)、(C)及び(D)を添加し、加熱下で熔融混練反応により変性ポリオレフィン系樹脂を得る方法が挙げられる。後者の方法の場合、成分(A)、(B)、(C)及び(D)は一括添加しても、逐次添加してもよい。

[0052] 上記成分(D)としてのラジカル発生剤は、公知のラジカル発生剤の中より適宜選択することができるが、特に有機過酸化物系化合物が好ましい。この有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,4-ビス[(*t*-ブチルパーオキシ)イソプロピル]ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオ



キシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等が挙げられ、中でもジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド及びジラウリルパーオキサイドが好ましい。成分(D)は、単独のラジカル発生剤でもよいし、複数種のラジカル発生剤の組み合わせであってもよい。

[0053] グラフト重合反応における成分(D)の添加量は、成分(B)の添加量および成分(C)の添加量の合計(重量)に対し、1~100重量%であることが好ましく、より好ましくは、10~50重量%である。成分(D)の添加量が1重量%以上であることにより、十分なグラフト効率を保持することができる。また、成分(D)の添加量が100重量%以下であることにより、変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)の低下を防止することができる。

[0054] 本発明では、プライマー層に用いる上記変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が40,000~150,000の範囲であることが好ましい。本発明者らは、上記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4~7重量%の範囲であり、さらに好ましくは、得られた上記変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が40,000~150,000の範囲であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができることを見出した。上記変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が40,000以上であることにより、得られる変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いて、ハードコート層との密着性を向上させることが可能である。また、上記変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が150,000以下であることにより、十分な溶剤溶解性を得ることができる。

[0055] 本発明では、上記変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は

、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（標準物質：ポリスチレン）によって測定し、算出された値をいうものとする。

[0056] また、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、その融点（ $T_m$ ）が例えば  $60^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。本発明者らは、上記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲であり、さらに好ましくは、得られた上記変性ポリオレフィン系樹脂の融点（ $T_m$ ）が $60^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができることを見出した。融点（ $T_m$ ）が $60^{\circ}\text{C}$ 以上であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いて、ハードコート層との密着性を向上させることが可能である。また、融点（ $T_m$ ）が $90^{\circ}\text{C}$ を超えると、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層用塗料に使用して、基材フィルム上に塗膜を形成させる際、造膜性が劣るため、上記変性ポリオレフィン系樹脂の融点（ $T_m$ ）は $90^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。

[0057] 本発明では、変性ポリオレフィン系樹脂の融点（ $T_m$ ）は、例えば、示差走査型熱量計（DSC）を用い、JIS K 7121-1987に準拠した条件で測定することが可能である。具体的には、例えば以下の条件で行うことができる。

[0058] JIS K 7121-1987に準拠し、DSC測定装置（セイコー電子工業社製）を用い、約5mgの試料を $150^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱融解状態を保持後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温して $-50^{\circ}\text{C}$ で安定保持した後、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $150^{\circ}\text{C}$ まで昇温して融解した時の融解ピーク温度を測定し、当該温度を $T_m$ として評価する。

[0059] また、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、そのガラス転移点（ $T_g$ ）が例えば $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。本発明者らは、上記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -

不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲であり、さらに好ましくは、得られた上記変性ポリオレフィン系樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）が $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ の範囲であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができることを見出した。ガラス転移点（ $T_g$ ）が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いて、ハードコート層との密着性を向上させることが可能である。また、ガラス転移点（ $T_g$ ）が $-30^{\circ}\text{C}$ 未満であると、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層用塗料に使用した場合、基材フィルム上に形成したプライマー層の塗膜が軟質過ぎることで、プライマー層の上に積層したハードコート層にクラックが発生しやすくなるため、ガラス転移点（ $T_g$ ）は $-30^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましい。

[0060] 本発明では、変性ポリオレフィン系樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）は、（示差走査型熱量計（DSC））を用い、JIS K 7121-1987に準拠した条件で測定して得られた数値をいうものとする。具体的には、例えば以下の条件で行うことができる。

[0061] JIS K 7121-1987に準拠し、DSC測定装置（セイコー電子工業社製）を用い、約5mgの試料を $150^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱融解状態を保持後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温して $-50^{\circ}\text{C}$ で安定保持した後、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $150^{\circ}\text{C}$ まで昇温してDSC曲線のベースラインとガラス転移の変曲点の接線との交点を $T_g$ として評価する。

[0062] 本発明では、上記プライマー層を構成する樹脂として上記の特定の変性ポリオレフィン系樹脂を用いるが、本発明の作用効果を損なわない範囲で、他の樹脂、例えば、スチレンアクリル系樹脂、メチルメタクリレート樹脂などのアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、イソシアネート系樹脂、繊維素系樹脂などを併用してもよい。

[0063] このプライマー層には、フィルム面同士のブロッキング防止の観点から、

無機または有機微粒子を含むことができる。

無機微粒子としては、アルミナ、酸化亜鉛、シリカ、酸化チタン、酸化セリウム等の微粒子を例示することができ、有機微粒子としては、アクリル、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物、ポリエチレン、スチレンアクリル、ポリエステル等の微粒子を例示することができる。粒子径としては、例えば0.05  $\mu\text{m}$  ~ 0.20  $\mu\text{m}$  の微粒子の使用が好ましい。

[0064] また、上記プライマー層には、表面特性の調整や、塗工性の改善を目的にレベリング剤の配合が可能であり、例えばフッ素系、アクリル系、シロキサン系、及びそれらの付加物或いは混合物などの公知のレベリング剤を使用可能である。配合量は、例えば表面特性の調整や塗工性に応じて適宜決定される。

[0065] また、上記プライマー層に添加するその他の添加剤として、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、消泡剤、防汚剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤等を必要に応じて配合してもよい。

[0066] 本発明における上記プライマー層の塗膜厚みは、特に制約されるわけではないが、基材フィルム及びハードコート層との密着性、或いはハードコート層の鉛筆硬度などに悪影響を及ぼさない範囲の0.1  $\mu\text{m}$  ~ 5.0  $\mu\text{m}$  の範囲が好適である。なお、プライマー層の塗膜厚みは、マイクロメーターで実測することにより測定可能である。

[0067] 本発明において、上記プライマー層は、プライマー層を形成する樹脂に、必要に応じて、無機又は有機微粒子、レベリング剤、その他の添加剤等を適当な有機溶媒に溶解、分散した塗料（プライマー層用塗料）を上記シクロオレフィンポリマー系フィルム（基材フィルム）上に塗工、乾燥して形成される。この場合の有機溶媒としては、含有される上記樹脂の溶解性に応じて適宜選択でき、少なくとも固形分（樹脂、その他添加剤）を均一に溶解或いは分散できる溶媒であること、及び塗工時の作業性、乾燥性の観点から、たとえば沸点が50℃~160℃の有機溶媒の使用が好ましい。そのような有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、*n*-ヘプタン等の芳香族系溶

剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、ブタノール系等のアルコール系溶剤等の公知の有機溶媒を単独或いは適宜数種類組み合わせて使用することも可能である。

[0068] 本発明において、上記のプライマー層用塗料を基材フィルム上に塗工する方法としては、グラビア塗工、マイクログラビア塗工、ファウンテンバー塗工、スライドダイ塗工、スロットダイ塗工、スクリーン印刷法、スプレーコート法等の公知の塗工方式で塗工することができる。シクロオレフィンポリマー系フィルム上に塗工された塗料は、乾燥条件（乾燥炉内温度、炉内風速、乾燥時間など）を適宜調節しながら、通常50～120℃程度の温度で乾燥し溶剤を除去し、塗膜を形成させる。

[0069] [ハードコート層]

次に、上記ハードコートフィルムのハードコート層について説明する。

本発明において、上記ハードコート層に含まれる樹脂としては、被膜を形成する樹脂であれば特に制限なく用いることができるが、特にハードコート層の表面硬度（鉛筆硬度、耐擦傷性）を付与し、また、紫外線の露光量によって架橋度合を調節することが可能であり、ハードコート層の表面硬度の調節が可能になるという点で電離放射線硬化型樹脂を用いることが好ましい。

[0070] 本発明に用いる電離放射線硬化型樹脂は、紫外線（以下、「UV」と略記する。）や電子線（以下、「EB」と略記する。）を照射することによって硬化する透明な樹脂であれば、特に限定されるものではないが、塗膜硬度及びハードコート層が3次元的な架橋構造を形成するために1分子内に3個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するUVまたはEBにて硬化可能な多官能アクリレートからなるものが好ましい。分子内に3個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するUVまたはEB硬化可能な多官能アクリレー

トの具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（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、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等を挙げることができる。なお、多官能アクリレートは単独で使用するだけでなく、2種以上の複数を混合し使用してもよい。

[0071] さらに、本発明に用いる電離放射線硬化型樹脂は、重量平均分子量（ $M_w$ ）が700～3600の範囲内であるポリマーを用いることが好ましく、重量平均分子量700～3000の範囲のものがより好ましく、重量平均分子量700～2400がさらに好ましい。重量平均分子量が700未満であると、UVやEB照射により硬化した際の硬化収縮が大きく、ハードコートフィルムがハードコート層面側に反りかえる現象（カール）が大きくなり、その後の加工工程を経るに不具合が生じ、加工適性が悪い。また、重量平均分子量が3600を超えると、ハードコート層の柔軟性が高まるが、硬度が不足するため適さない。

[0072] また、本発明に用いる電離放射線硬化型樹脂は、重量平均分子量が1500未満である場合は、1分子中の官能基数は3個以上10個未満であることが望ましい。また、上記電離放射線硬化型樹脂の重量平均分子量が1500以上である場合は、1分子中の官能基数は3個以上20個以下であることが望ましい。上記範囲内であれば、耐熱条件下（100℃で5分間保存）でのクラックの発生を抑えつつ、カールが抑制でき、適切な加工適性を維持できる。

[0073] また、上記ハードコート層に含まれる樹脂としては、上述の電離放射線硬化型樹脂の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、アクリル、スチレンーアクリル、繊維素等の熱可

塑性樹脂や、フェノール樹脂、ウレア樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ、珪素樹脂等の熱硬化性樹脂をハードコート層の硬度、耐擦傷性を損なわない範囲内で配合してもよい。

[0074] また、上記ハードコート層に無機酸化物微粒子を含有させ、表面硬度（耐擦傷性）の更なる向上を図ることも可能である。この場合、無機酸化物微粒子の平均粒子径は5～50 nmの範囲であることが好ましく、更に好ましくは平均粒子径10～20 nmの範囲である。平均粒子径が5 nm未満であると、十分な表面硬度を得ることが困難である。一方、平均粒子径が50 nmを超えると、ハードコート層の光沢、及び透明性が低下し易く、また、可撓性も低下するおそれがある。

[0075] 本発明において、上記無機酸化物微粒子としては、例えばアルミナやシリカなどを挙げることができる。これらの中でも、アルミニウムを主成分とするアルミナは高硬度を有するため、シリカよりも少ない添加量で効果を得られることから特に好適である。

[0076] 本発明において、無機酸化物微粒子の含有量は、ハードコート層3の電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して0.1～10.0重量部であることが好ましい。無機酸化物微粒子の含有量が0.1重量部未満であると、表面硬度（耐擦傷性）の向上効果が得られ難い。一方、含有量が10.0重量部を超えると、ヘイズが上昇するため好ましくない。

[0077] 上記ハードコート層を形成するためのハードコート塗料には、光重合開始剤を含むことができる。そのような光重合開始剤としては、市販のOmni rad 651やOmni rad 184（いずれも商品名：IGM Resins社製）などのアセトフェノン類、また、Omni rad 500（商品名：IGM Resins社製）などのベンゾフェノン類を使用できる。

[0078] 上記ハードコート層には、塗工性の改善を目的にレベリング剤の使用が可能であり、たとえばフッ素系、アクリル系、シロキサン系、及びそれらの付加物或いは混合物などの公知のレベリング剤を使用可能である。配合量は、ハードコート層の樹脂の固形分100重量部に対し0.03重量部～3.0

重量部の範囲での配合が可能である。また、タッチパネル用途等において、タッチパネル末端のカバーガラス（ＣＧ）、透明導電部材（ＴＳＰ）、液晶モジュール（ＬＣＭ）等との接着を目的に光学透明粘着剤ＯＣＲを用いた対接着性が要求される場合には、表面自由エネルギーの高い（凡そ $40\text{ mN/m}$ 以上）アクリル系レベリング剤やフッ素系のレベリング剤の使用が好ましい。

[0079] 上記ハードコート層に添加するその他の添加剤として、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、消泡剤、表面張力調整剤、防汚剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤等を必要に応じて配合してもよい。

[0080] 上記ハードコート層は、上述の電離放射線硬化型樹脂の他に、光重合開始剤、その他の添加剤等を適当な溶媒に溶解、分散したハードコート塗料を上記プライマー層上に塗工、乾燥した後、ＵＶ又はＥＢ等の電離放射線を照射することにより、光重合が起こりハード性に優れるハードコート層を得ることができる。溶媒としては、配合される上記樹脂の溶解性に応じて適宜選択でき、少なくとも固形分（樹脂、光重合開始剤、その他添加剤等）を均一に溶解あるいは分散できる溶媒であればよい。そのような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、*n*-ヘプタンなどの芳香族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール系等のアルコール系溶剤等の公知の有機溶媒を単独或いは適宜数種類組み合わせて使用することもできる。

[0081] 上記ハードコート層を形成するハードコート塗料の塗工方法については、特に限定はないが、グラビア塗工、マイクログラビア塗工、ファウンテンバー塗工、スライドダイ塗工、スロットダイ塗工、スクリーン印刷法、スプレーコート法等の公知の塗工方式で塗設した後、通常 $50\sim120^{\circ}\text{C}$ 程度の温



度で乾燥する。

[0082] 上記ハードコート層の塗膜厚さは、特に制約されるわけではないが、例えば  $1.0\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、更に好ましくは  $1.5\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$  の範囲である。塗膜厚さが  $1.0\ \mu\text{m}$  未満では、必要な耐擦傷性の低下、及び鉛筆硬度が低下するため好ましくない。また、塗膜厚さが  $5.0\ \mu\text{m}$  を超えた場合は、カールが強く発生しやすく製造工程などで取扱い性が低下するため好ましくない。なお、ハードコート層の塗膜厚さは、マイクロメーターで実測することにより測定可能である。

[0083] [ハードコートフィルムの製造方法]

本発明は、以上説明した構成のハードコートフィルムの製造方法についても提供する。

すなわち、本発明のハードコートフィルムの製造方法は、シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層を有するハードコートフィルムの製造方法であって、前記シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性され、前記変性ポリオレフィン系樹脂を 100 重量%とした場合に、前記  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が 0.4～7 重量%の範囲である変性ポリオレフィン系樹脂を含有するプライマー層用塗料を塗布し、乾燥してプライマー層を形成し、次いで、該プライマー層上に、電離放射線硬化型樹脂を含むハードコート層用塗料を塗布し、乾燥してハードコート層を形成した後、電離放射線照射を施すことを特徴とするハードコートフィルムの製造方法である（上記第 10 の発明）。

[0084] また、本発明のハードコートフィルムの製造方法は、前記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が 40,000～150,000 の範囲であることを特徴とする第 10 の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法である（上記第 11 の発明）。

- [0085] また、本発明のハードコートフィルムの製造方法は、前記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が $60^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする第10の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法である（上記第12の発明）。
- [0086] また、本発明のハードコートフィルムの製造方法は、前記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする第10の発明に記載のハードコートフィルムの製造方法である（上記第13の発明）。
- [0087] また、本発明のハードコートフィルムの製造方法は、シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層を有するハードコートフィルムの製造方法であって、前記シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プロピレンーエチレン系共重合体が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有するプライマー層用塗料を塗布し、乾燥してプライマー層を形成し、次いで、該プライマー層上に、電離放射線硬化型樹脂を含むハードコート層用塗料を塗布し、乾燥してハードコート層を形成した後、電離放射線照射を施すことを特徴とするハードコートフィルムの製造方法である（上記第15の発明）。
- [0088] 上記の変性ポリオレフィン系樹脂に関する詳細は前記したとおりである。また、上記のプライマー層用塗料およびハードコート層用塗料の調製や、これらの塗料の塗工方法、塗工膜の乾燥方法等についても前記したとおりである。また、上記ハードコート層形成後の電離放射線（UV、EB等）の照射量は、ハードコート層に十分なハード性を持たせるに必要な照射量であればよく、電離放射線硬化型樹脂の種類等に応じて適宜設定することができる。
- [0089] また、上記のポリオレフィン樹脂は、たとえばプロピレンーエチレン系共重合体であることが好ましい。
- [0090] また、上記の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、マレイ

ン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、及び（メタ）アクリル酸から選ばれる１種以上の化合物であることが好ましい。

[0091] 以上詳細に説明したように、本発明によれば、シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層され、このプライマー層は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有し、この変性ポリオレフィン系樹脂は、変性ポリオレフィン系樹脂を１００重量%とした場合に、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が０．４～７重量%の範囲であることにより、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。

[0092] また、さらに、上記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が４０，０００～１５０，０００の範囲であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができる。

[0093] また、さらに、上記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が６０℃～９０℃の範囲であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができる。

[0094] また、さらに、上記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が－３０℃～－１０℃の範囲であることにより、この変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いることで、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層との密着性をよりいっそう向上させることができる。

## 実施例

[0095] 次に、実施例を挙げて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、特に断りのない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

[0096] 以下の実施例 1～7 は、上記第 1 の発明及び第 2 の発明に対応する実施例である。

### [実施例 1]

#### <変性ポリオレフィン系樹脂 1 の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 60,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、ラウリルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 50,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.2 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 2.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 1 を得た。なお、無水マレイン酸のグラフト重量はアルカリ滴定法により測定し、ラウリルメタクリレートのグラフト重量は、 $^1\text{H-NMR}$  により測定した。また、重量平均分子量（ $M_w$ ）は前述のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（標準物質：ポリスチレン）によって測定し、算出された値であり、融点（ $T_m$ ）およびガラス転移点（ $T_g$ ）は前述の示差走査型熱量計（DSC）により測定した値である。以下の実施例等においても同様の方法により測定した。

[0097] <プライマー層塗料の調製>

上記のようにして製造した変性ポリオレフィン系樹脂 1 を、酢酸ブチル／

トルエン＝85／15（重量％）にて固形分濃度（塗料濃度）が5.5％となるまで希釈しプライマー層塗料を調製した。

[0098] ＜ハードコート層塗料の調製＞

ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「ARTRESIN UN-908（商品名）」（固形分100％、（メタ）アクリロイルオキシ基数：9、重量平均分子量：3600、根上工業株式会社製）100部を主剤とし、Omni-rad 184（光重合開始剤、IGM Resins社製）3.5部と、TINUVIN 292（ヒンダードアミン系光安定化剤、BASF社製）2.5部と、レベリング剤メガファックRS75（フッ素系レベリング剤、DIC株式会社製）0.3部を酢酸ブチル／n-プロピルアルコール＝50／50（重量部）で紫外線硬化型樹脂の塗料中の固形分濃度が35％となるまで希釈し十分攪拌してハードコート層塗料を調製した。

[0099] ＜ハードコートフィルムの作製＞

シクロオレフィンフィルムとして厚さ40 $\mu$ mのゼオノアフィルムZF14（日本ゼオン株式会社製）の片面に、上記のプライマー層塗料を、バーコーター（＃4）を用いて塗工し、100℃の乾燥炉で、炉内の風速1m／秒とし、60秒間熱風乾燥させて乾燥固化し、塗膜厚み0.4 $\mu$ mのプライマー層を形成させ、プライマー層塗布フィルムを得た。

[0100] 次に、上記のプライマー層塗布フィルムのプライマー層上に、上記のハードコート層塗料を、バーコーター（＃6）を用いて塗工し、80℃の乾燥炉で1分間熱風乾燥させ、塗膜厚み2.5 $\mu$ mの塗工層を形成した。これを、塗工面より60mmの高さにセットされたUV照射装置を用い、UV照射量180mJ／cm<sup>2</sup>にて硬化させてハードコート層を形成し、本実施例のハードコートフィルムを作製した。なお、上記プライマー層及びハードコート層の塗膜の形成厚みは、Thin-Film Analyzer F20（商品名）（FILMETRICS社製）を用いて測定した。

[0101] [実施例2]

＜変性ポリオレフィン系樹脂2の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 1.0 重量部、オクチルメタクリレート 1.2 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 70,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 0.8 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 1.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 2 を得た。

[0102] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 1 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 2 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 2）を作製した。

[0103] [実施例 3]

<変性ポリオレフィン系樹脂 3 の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 2.5 重量部、ラウリルメタクリレート 1.8 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 70,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 2.2 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 1.6 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 3 を得た。

## [0104] ＜ハードコートフィルムの作製＞

実施例 1 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 3 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 3）を作製した。

## [0105] [実施例 4]

## ＜変性ポリオレフィン系樹脂 4 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 73 重量%、エチレン成分 27 重量%、重量平均分子量 200,000、 $T_m = 80^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、オクチルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 90,000、 $T_m = 80^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -29^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.1 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 2.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 4 を得た。

## [0106] ＜ハードコートフィルムの作製＞

実施例 1 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 4 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 4）を作製した。

## [0107] [実施例 5]

## ＜変性ポリオレフィン系樹脂 5 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 80 重量%、エチレン成分 20 重量%、重量平均分子量 170,000、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、オクチルメタクリレート 2.6 重

量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量80,000、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -29^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.2重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が2.1重量%の変性ポリオレフィン系樹脂5を得た。

[0108] <ハードコートフィルムの作製>

実施例1のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂5に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルム（実施例5）を作製した。

[0109] [実施例6]

<変性ポリオレフィン系樹脂6の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分89重量%、エチレン成分11重量%、重量平均分子量300,000、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸4.2重量部、ラウリルメタクリレート2.6重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量140,000、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -25^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.1重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系樹脂6を得た。

[0110] <ハードコートフィルムの作製>

実施例1のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂6に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルム（実施例6）を作製した。

[0111] [実施例7]



### <変性ポリオレフィン系樹脂 7 の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体（プロピレン成分 57 重量%、エチレン成分 31 重量%、1-ブテン成分 12 重量%、重量平均分子量 220,000、 $T_m = 85^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 8.0 重量部、オクチルメタクリレート 8.0 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド 4.5 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 85^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -28^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 6.2 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 6.5 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 7 を得た。

### [0112] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 1 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 7 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 7）を作製した。

[0113] 以下の比較例 1 は、上記第 1 の発明及び第 2 の発明に対する比較例である。

### [比較例 1]

### <変性ポリオレフィン系樹脂（比較例 1）の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 10 重量部、ラウリルメタクリレート 6.5 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド 3.6 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 90,000、 $T_m =$

65℃、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が8.1重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が4.9重量%の変性ポリオレフィン系樹脂（比較例1）を得た。

[0114] <ハードコートフィルムの作製>

実施例1のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂（比較例1）に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルム（比較例1）を作製した。

[0115] 以上のようにして作製した実施例及び比較例の各ハードコートフィルムを次の項目について評価し、その結果を纏めて表1に示した。

[0116] (1) 密着性

密着性は、JIS-K5600-5-6に準じて評価した。具体的には、各ハードコートフィルムについて、通常条件下、すなわち恒温恒湿条件下（23℃、50%RH）で、基盤目剥離試験治具を用い1mm<sup>2</sup>のクロスカットを100個作製し、積水化学工業株式会社製の粘着テープNo.252をその上に貼り付け、ヘラを用いて均一に押し付け後、60度方向に剥離し、ハードコート層の残存個数を残存率（%）として評価した。ハードコート層の残存率90%（残存個数90個）以上を密着性は合格と判定した。

[0117] (2) 鉛筆硬度

各ハードコートフィルムについて、JIS-K-5600-5-4に準じた試験法により鉛筆硬度を測定した。表面に傷の発生なき硬度を測定した。判定基準については、硬度3B以上は合格とした。

[0118] (3) 耐擦傷性

各ハードコートフィルムについて、JIS-K-5600-5-10に準じた試験法にて、ハードコート層面を、スチールウール#0000を用い、荷重1kgを掛け10往復摩擦し、傷のつき具合を次の基準で評価した。○評価品を耐擦傷性は良好とした。△評価品も製品として使用可能である。

○：傷の発生なし

△：傷が少し発生する

×：傷が無数に発生する

[0119] [表1]

| 表 1   | プライマー層材料       |           |  |                      |           |            |            | 密着性 | 鉛筆硬度 | 耐擦傷性 |
|-------|----------------|-----------|--|----------------------|-----------|------------|------------|-----|------|------|
|       | 樹脂構造           |           |  | 成分(B)グラフト重量<br>(重量%) | Mw<br>(万) | 融点<br>(°C) | Tg<br>(°C) |     |      |      |
|       | 構成成分           | 成分比率(重量%) |  |                      |           |            |            |     |      |      |
|       |                |           |  |                      |           |            |            |     |      |      |
| 実施例 1 | ポリブテン-エチレン     | 88/12     |  | 3. 2                 | 5         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 2 | ポリブテン-エチレン     | 88/12     |  | 0. 8                 | 7         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 3 | ポリブテン-エチレン     | 88/12     |  | 2. 2                 | 7         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 4 | ポリブテン-エチレン     | 73/27     |  | 3. 1                 | 9         | 80         | -29        | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 5 | ポリブテン-エチレン     | 80/20     |  | 3. 2                 | 8         | 72         | -29        | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 6 | ポリブテン-エチレン     | 89/11     |  | 3. 1                 | 14        | 60         | -25        | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 7 | ポリブテン-エチレン-ブテン | 57/31/12  |  | 6. 2                 | 10        | 85         | -28        | 合格  | 合格   | ○    |
| 比較例 1 | ポリブテン-エチレン     | 88/12     |  | 8. 1                 | 9         | 65         | -27        | 不合格 | 測定不可 | ○    |

[0120] 上記表 1 の結果から明らかなように、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂であって、変性ポリオレフィン系樹脂を 100 重量%とした場合に、 $\alpha$ 、 $\beta$  ー不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が本発明の範囲内であり、また、重量平均分子量が本発明の範囲内である変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた実施例のハードコートフィルムによれば、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層の密着性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。また、本発明の実施例によれば、ハードコート層のハード性（鉛筆硬度、耐擦傷性）にも優れたハードコートフィルムを得ることができる。

[0121] 一方、 $\alpha$ 、 $\beta$  ー不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量、重量平均分子量の少なくともいずれかが本発明の範囲外である変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた比較例のハードコートフィルムでは、密着性が劣っており、ハードコート層の密着不良が発生しやすい。なお、比較例のハードコートフィルムにおいては、ハードコート層の密着不良のため、上記の鉛筆硬度試験は適正に評価出来なかった。

[0122] 以下の実施例 8～14 は、上記第 1 の発明及び第 3 の発明に対応する実施例である。

#### [実施例 8]

##### <変性ポリオレフィン系樹脂 8 の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 60,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、ラウリルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 50,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.2 重量%、ラウ

リルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系樹脂8を得た。なお、無水マレイン酸のグラフト重量はアルカリ滴定法により測定し、ラウリルメタクリレートのグラフト重量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は前述のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (標準物質: ポリスチレン) によって測定し、算出された値であり、融点 ( $T_m$ ) およびガラス転移点 ( $T_g$ ) は前述の示差走査型熱量計 (DSC) により測定した値である。以下の実施例等においても同様の方法により測定した。

[0123] <プライマー層塗料の調製>

上記のようにして製造した変性ポリオレフィン系樹脂8を、酢酸ブチル／トルエン＝85／15 (重量%) にて固形分濃度 (塗料濃度) が5.5%となるまで希釈しプライマー層塗料を調製した。

[0124] <ハードコート層塗料の調製>

ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「ARTRESIN UN-908 (商品名)」(固形分100%、(メタ)アクリロイルオキシ基数: 9、重量平均分子量: 3600、根上工業株式会社製) 100部を主剤とし、Omni-rad 184 (光重合開始剤、IGM Resins社製) 3.5部と、TINUVIN 292 (ヒンダードアミン系光安定化剤、BASF社製) 2.5部と、レベリング剤メガファックRS75 (フッ素系レベリング剤、DIC株式会社製) 0.3部を酢酸ブチル／*n*-プロピルアルコール＝50／50 (重量部) で紫外線硬化型樹脂の塗料中の固形分濃度が35%となるまで希釈し十分攪拌してハードコート層塗料を調製した。

[0125] <ハードコートフィルムの作製>

シクロオレフィンフィルムとして厚さ40  $\mu\text{m}$  のゼオノアフィルムZF14 (日本ゼオン株式会社製) の片面に、上記のプライマー層塗料を、バーコーター (#4) を用いて塗工し、100℃の乾燥炉で、炉内の風速1 m/秒とし、60秒間熱風乾燥させて乾燥固化し、塗膜厚み0.4  $\mu\text{m}$  のプライマー層を形成させ、プライマー層塗布フィルムを得た。

[0126] 次に、上記のプライマー層塗布フィルムのプライマー層上に、上記のハードコート層塗料を、バーコーター（＃６）を用いて塗工し、８０℃の乾燥炉で１分間熱風乾燥させ、塗膜厚み２．５μmの塗工層を形成した。これを、塗工面より６０mmの高さにセットされたUV照射装置を用い、UV照射量１８０mJ／cm<sup>2</sup>にて硬化させてハードコート層を形成し、本実施例のハードコートフィルムを作製した。

[0127] [実施例９]

<変性ポリオレフィン系樹脂９の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン成分８８重量％、エチレン成分１２重量％、重量平均分子量１００，０００、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）１００重量部をトルエン４００g中に加熱溶解させた後、系内の温度を１１０℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸１．０重量部、オクチルメタクリレート１．２重量部、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド１重量部をそれぞれ３時間かけて滴下し、さらに１時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量７０，０００、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が０．８重量％、オクチルメタクリレートのグラフト重量が１．０重量％の変性ポリオレフィン系樹脂９を得た。

[0128] <ハードコートフィルムの作製>

実施例８のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂９に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例８と同様にしてハードコートフィルム（実施例９）を作製した。

[0129] [実施例１０]

<変性ポリオレフィン系樹脂１０の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン成分８８重量％、エチレン成分１２重量％、重量平均分子量１００，０００、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）１００重量部をトル

エン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を 110℃ に保持して撹拌しながら、無水マレイン酸 2.5 重量部、ラウリルメタクリレート 1.8 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 70,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 2.2 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 1.6 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 10 を得た。

[0130] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 8 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 10 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 10）を作製した。

[0131] [実施例 11]

<変性ポリオレフィン系樹脂 11 の製造>

撹拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 73 重量%、エチレン成分 27 重量%、重量平均分子量 200,000、 $T_m = 80^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を 110℃ に保持して撹拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、オクチルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 90,000、 $T_m = 80^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -29^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.1 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 2.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 11 を得た。

[0132] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 8 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 11 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 8 と

同様にしてハードコートフィルム（実施例 1 1）を作製した。

[0133] [実施例 1 2]

＜変性ポリオレフィン系樹脂 1 2 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 8 0 重量%、エチレン成分 2 0 重量%、重量平均分子量 1 7 0, 0 0 0、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ ）1 0 0 重量部をトルエン 4 0 0 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4. 2 重量部、オクチルメタクリレート 2. 6 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 8 0, 0 0 0、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -29^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3. 2 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 2. 1 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 1 2 を得た。

[0134] ＜ハードコートフィルムの作製＞

実施例 8 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 1 2 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 1 2）を作製した。

[0135] [実施例 1 3]

＜変性ポリオレフィン系樹脂 1 3 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 8 9 重量%、エチレン成分 1 1 重量%、重量平均分子量 3 0 0, 0 0 0、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ ）1 0 0 重量部をトルエン 4 0 0 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4. 2 重量部、ラウリルメタクリレート 2. 6 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 1 4 0, 0 0 0、 $T_m =$



60℃、 $T_g = -25^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.1重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系樹脂13を得た。

[0136] <ハードコートフィルムの作製>

実施例8のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂13に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例8と同様にしてハードコートフィルム（実施例13）を作製した。

[0137] [実施例14]

<変性ポリオレフィン系樹脂14の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体（プロピレン成分57重量%、エチレン成分31重量%、1-ブテン成分12重量%、重量平均分子量220,000、 $T_m = 85^\circ\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸8.0重量部、オクチルメタクリレート8.0重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド4.5重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量100,000、 $T_m = 85^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -28^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が6.2重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が6.5重量%の変性ポリオレフィン系樹脂14を得た。

[0138] <ハードコートフィルムの作製>

実施例8のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂14に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例8と同様にしてハードコートフィルム（実施例14）を作製した。

[0139] 以下の比較例2は、上記第1の発明及び第3の発明に対する比較例である。

[比較例2]

<変性ポリオレフィン系樹脂（比較例2）の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 10 重量部、ラウリルメタクリレート 6.5 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 3.6 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 90,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 8.1 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 4.9 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂（比較例 2）を得た。

[0140] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 8 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂（比較例 2）に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にしてハードコートフィルム（比較例 2）を作製した。

[0141] 以上のようにして作製した実施例及び比較例の各ハードコートフィルムを前述の実施例 1 等と同様の項目について同様の方法で評価し、その結果を纏めて表 2 に示した。

[0142]

[表2]

| 表2     | プライマー層材料       |          |                      |           |            |            |     | 密着性  | 鉛筆硬度 | 耐擦傷性 |
|--------|----------------|----------|----------------------|-----------|------------|------------|-----|------|------|------|
|        | 樹脂構造           |          | 成分(B)グラフト重量<br>(重量%) | Mw<br>(万) | 融点<br>(°C) | Tg<br>(°C) |     |      |      |      |
|        |                |          |                      |           |            |            |     |      |      |      |
|        |                |          |                      |           |            |            |     |      |      |      |
| 構成成分   | 成分比率(重量%)      |          |                      |           |            |            |     |      |      |      |
| 実施例 8  | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 3. 2                 | 5         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 9  | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 0. 8                 | 7         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 10 | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 2. 2                 | 7         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 11 | プロピレン-エチレン     | 73/27    | 3. 1                 | 9         | 80         | -29        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 12 | プロピレン-エチレン     | 80/20    | 3. 2                 | 8         | 72         | -29        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 13 | プロピレン-エチレン     | 89/11    | 3. 1                 | 14        | 60         | -25        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 14 | プロピレン-エチレン-ブテン | 57/31/12 | 6. 2                 | 10        | 85         | -28        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 比較例 2  | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 8. 1                 | 9         | 65         | -27        | 不合格 | 測定不可 | ○    |      |

[0143] 上記表2の結果から明らかなように、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂

であって、変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、 $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が本発明の範囲内であり、また、融点が本発明の範囲内である変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた実施例のハードコートフィルムによれば、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層の密着性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。また、本発明の実施例によれば、ハードコート層のハード性（鉛筆硬度、耐擦傷性）にも優れたハードコートフィルムを得ることができる。

[0144] 一方、 $\alpha$ 、 $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量、融点の少なくともいずれかが本発明の範囲外である変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた比較例のハードコートフィルムでは、密着性が劣っており、ハードコート層の密着不良が発生しやすい。なお、比較例のハードコートフィルムにおいては、ハードコート層の密着不良のため、上記の鉛筆硬度試験は適正に評価出来なかった。

[0145] 以下の実施例15～21は、上記第1の発明及び第4の発明に対応する実施例である。

#### [実施例15]

##### <変性ポリオレフィン系樹脂15の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン－エチレン共重合体（プロピレン成分88重量%、エチレン成分12重量%、重量平均分子量60,000、 $T_m=65^{\circ}\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110 $^{\circ}\text{C}$ に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸4.2重量部、ラウリルメタクリレート2.6重量部、ジ－*t*－ブチルパーオキサイド2重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量50,000、 $T_m=65^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=-27^{\circ}\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.2重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系

樹脂 15 を得た。なお、無水マレイン酸のグラフト重量はアルカリ滴定法により測定し、ラウリルメタクリレートのグラフト重量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は前述のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (標準物質: ポリスチレン) によって測定し、算出された値であり、融点 ( $T_m$ ) およびガラス転移点 ( $T_g$ ) は前述の示差走査型熱量計 (DSC) により測定した値である。以下の実施例等においても同様の方法により測定した。

[0146] <プライマー層塗料の調製>

上記のようにして製造した変性ポリオレフィン系樹脂 15 を、酢酸ブチル／トルエン＝85／15 (重量%) にて固形分濃度 (塗料濃度) が 5.5% となるまで希釈しプライマー層塗料を調製した。

[0147] <ハードコート層塗料の調製>

ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「ARTRESIN UN-908 (商品名)」(固形分 100%、(メタ)アクリロイルオキシ基数: 9、重量平均分子量: 3600、根上工業株式会社製) 100部を主剤とし、Omni-rad 184 (光重合開始剤、IGM Resins 社製) 3.5部と、TINUVIN 292 (ヒンダードアミン系光安定化剤、BASF 社製) 2.5部と、レベリング剤メガファック RS75 (フッ素系レベリング剤、DIC 株式会社製) 0.3部を酢酸ブチル／*n*-プロピルアルコール＝50／50 (重量部) で紫外線硬化型樹脂の塗料中の固形分濃度が 35% となるまで希釈し十分攪拌してハードコート層塗料を調製した。

[0148] <ハードコートフィルムの作製>

シクロオレフィンフィルムとして厚さ  $40\ \mu\text{m}$  のゼオノアフィルム ZF14 (日本ゼオン株式会社製) の片面に、上記のプライマー層塗料を、バーコーター (#4) を用いて塗工し、 $100^\circ\text{C}$  の乾燥炉で、炉内の風速  $1\ \text{m}/\text{秒}$  とし、60秒間熱風乾燥させて乾燥固化し、塗膜厚み  $0.4\ \mu\text{m}$  のプライマー層を形成させ、プライマー層塗布フィルムを得た。

[0149] 次に、上記のプライマー層塗布フィルムのプライマー層上に、上記のハー

ドコート層塗料を、バーコーター（＃６）を用いて塗工し、８０℃の乾燥炉で１分間熱風乾燥させ、塗膜厚み２．５μmの塗工層を形成した。これを、塗工面より６０mmの高さにセットされたUV照射装置を用い、UV照射量１８０mJ／cm<sup>2</sup>にて硬化させてハードコート層を形成し、本実施例のハードコートフィルムを作製した。

[0150] [実施例１６]

<変性ポリオレフィン系樹脂１６の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン成分８８重量％、エチレン成分１２重量％、重量平均分子量１００，０００、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）１００重量部をトルエン４００g中に加熱溶解させた後、系内の温度を１１０℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸１．０重量部、オクチルメタクリレート１．２重量部、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド１重量部をそれぞれ３時間かけて滴下し、さらに１時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量７０，０００、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が０．８重量％、オクチルメタクリレートのグラフト重量が１．０重量％の変性ポリオレフィン系樹脂１６を得た。

[0151] <ハードコートフィルムの作製>

実施例１５のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂１６に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例１５と同様にしてハードコートフィルム（実施例１６）を作製した。

[0152] [実施例１７]

<変性ポリオレフィン系樹脂１７の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン成分８８重量％、エチレン成分１２重量％、重量平均分子量１００，０００、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）１００重量部をトルエン４００g中に加熱溶解させた後、系内の温度を１１０℃に保持して攪拌

しながら、無水マレイン酸 2.5 重量部、ラウリルメタクリレート 1.8 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 70,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 2.2 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 1.6 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 17 を得た。

[0153] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 15 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 17 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 15 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 17）を作製した。

[0154] [実施例 18]

<変性ポリオレフィン系樹脂 18 の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 73 重量%、エチレン成分 27 重量%、重量平均分子量 200,000、 $T_m = 80^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、オクチルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 90,000、 $T_m = 80^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -29^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.1 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 2.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 18 を得た。

[0155] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 15 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 18 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 15 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 18）を作製した。

## [0156] [実施例 19]

## ＜変性ポリオレフィン系樹脂 19 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 80 重量%、エチレン成分 20 重量%、重量平均分子量 170,000、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、オクチルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 80,000、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -29^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.2 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 2.1 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 19 を得た。

## [0157] ＜ハードコートフィルムの作製＞

実施例 15 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 19 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 15 同様にしてハードコートフィルム（実施例 19）を作製した。

## [0158] [実施例 20]

## ＜変性ポリオレフィン系樹脂 20 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 89 重量%、エチレン成分 11 重量%、重量平均分子量 300,000、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、ラウリルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 140,000、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -25^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.1 重量%、



ラウリルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系樹脂20を得た。

[0159] <ハードコートフィルムの作製>

実施例15のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂20に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例15と同様にしてハードコートフィルム（実施例20）を作製した。

[0160] [実施例21]

<変性ポリオレフィン系樹脂21の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体（プロピレン成分57重量%、エチレン成分31重量%、1-ブテン成分12重量%、重量平均分子量220,000、 $T_m=85^{\circ}\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸8.0重量部、オクチルメタクリレート8.0重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド4.5重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量100,000、 $T_m=85^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=-28^{\circ}\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が6.2重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が6.5重量%の変性ポリオレフィン系樹脂21を得た。

[0161] <ハードコートフィルムの作製>

実施例15のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂21に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例15と同様にしてハードコートフィルム（実施例21）を作製した。

[0162] 以下の比較例3は、上記第1の発明及び第4の発明に対する比較例である。

[比較例3]

<変性ポリオレフィン系樹脂（比較例3）の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピ

レン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して撹拌しながら、無水マレイン酸 10 重量部、ラウリルメタクリレート 6.5 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 3.6 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 90,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、 $T_g = -27^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 8.1 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 4.9 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂（比較例 3）を得た。

[0163] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 15 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂（比較例 3）に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 15 と同様にしてハードコートフィルム（比較例 3）を作製した。

[0164] 以上のようにして作製した実施例及び比較例の各ハードコートフィルムを前述の実施例 1 等と同様の項目について同様の方法で評価し、その結果を纏めて表 3 に示した。

[0165]

[表3]

| 表3     | プライマー層材料       |          |                      |           |            |            |     | 密着性  | 鉛筆硬度 | 耐擦傷性 |
|--------|----------------|----------|----------------------|-----------|------------|------------|-----|------|------|------|
|        | 樹脂構造           |          | 成分(B)グラフト重量<br>(重量%) | Mw<br>(万) | 融点<br>(°C) | Tg<br>(°C) |     |      |      |      |
|        |                |          |                      |           |            |            |     |      |      |      |
|        |                |          |                      |           |            |            |     |      |      |      |
| 構成成分   | 成分比率(重量%)      |          |                      |           |            |            |     |      |      |      |
| 実施例 15 | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 3. 2                 | 5         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 16 | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 0. 8                 | 7         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 17 | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 2. 2                 | 7         | 65         | -27        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 18 | プロピレン-エチレン     | 73/27    | 3. 1                 | 9         | 80         | -29        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 19 | プロピレン-エチレン     | 80/20    | 3. 2                 | 8         | 72         | -29        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 20 | プロピレン-エチレン     | 89/11    | 3. 1                 | 14        | 60         | -25        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 実施例 21 | プロピレン-エチレン-ブテン | 57/31/12 | 6. 2                 | 10        | 85         | -28        | 合格  | 合格   | ○    |      |
| 比較例 3  | プロピレン-エチレン     | 88/12    | 8. 1                 | 9         | 65         | -27        | 不合格 | 測定不可 | ○    |      |

[0166] 上記表3の結果から明らかなように、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂

であって、変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が本発明の範囲内であり、また、ガラス転移点が生ずる変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた実施例のハードコートフィルムによれば、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層の密着性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。また、本発明の実施例によれば、ハードコート層のハード性（鉛筆硬度、耐擦傷性）にも優れたハードコートフィルムを得ることができる。

[0167] 一方、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量、ガラス転移点の少なくともいずれかが本発明の範囲外である変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた比較例のハードコートフィルムでは、密着性が劣っており、ハードコート層の密着不良が発生しやすい。なお、比較例のハードコートフィルムにおいては、ハードコート層の密着不良のため、上記の鉛筆硬度試験は適正に評価出来なかった。

[0168] 以下の実施例22～28は、上記第6の発明に対応する実施例である。

#### [実施例22]

##### <変性ポリオレフィン系樹脂22の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分88重量%、エチレン成分12重量%、重量平均分子量60,000、 $T_m=65^\circ\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸4.2重量部、ラウリルメタクリレート2.6重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量50,000、 $T_m=65^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.2重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系樹脂22を得た。なお、無水マレイン酸のグラフト重量はアルカリ滴定法により測定し、ラウ

リルメタクリレートのグラフト重量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。以下の実施例等においても同様の方法により測定した。

[0169] <プライマー層塗料の調製>

上記のようにして製造した変性ポリオレフィン系樹脂22を、酢酸ブチル／トルエン＝85／15（重量％）にて固形分濃度（塗料濃度）が5.5％となるまで希釈しプライマー層塗料を調製した。

[0170] <ハードコート層塗料の調製>

ウレタンアクリレート系紫外線硬化型樹脂「ARTRESIN UN-908（商品名）」（固形分100％、（メタ）アクリロイルオキシ基数：9、重量平均分子量：3600、根上工業株式会社製）100部を主剤とし、Omni rad 184（光重合開始剤、IGM Resins社製）3.5部と、TINUVIN 292（ヒンダードアミン系光安定化剤、BASF社製）2.5部と、レベリング剤メガファックRS75（フッ素系レベリング剤、DIC株式会社製）0.3部を酢酸ブチル／*n*-プロピルアルコール＝50／50（重量部）で紫外線硬化型樹脂の塗料中の固形分濃度が35％となるまで希釈し十分攪拌してハードコート層塗料を調製した。

[0171] <ハードコートフィルムの作製>

シクロオレフィンフィルムとして厚さ40  $\mu\text{m}$ のゼオノアフィルムZF14（日本ゼオン株式会社製）の片面に、上記のプライマー層塗料を、バーコーター（＃4）を用いて塗工し、100℃の乾燥炉で、炉内の風速1 m／秒とし、60秒間熱風乾燥させて乾燥固化し、塗膜厚み0.4  $\mu\text{m}$ のプライマー層を形成させ、プライマー層塗布フィルムを得た。

[0172] 次に、上記のプライマー層塗布フィルムのプライマー層上に、上記のハードコート層塗料を、バーコーター（＃6）を用いて塗工し、80℃の乾燥炉で1分間熱風乾燥させ、塗膜厚み2.5  $\mu\text{m}$ の塗工層を形成した。これを、塗工面より60 mmの高さにセットされたUV照射装置を用い、UV照射量180 mJ／ $\text{cm}^2$ にて硬化させてハードコート層を形成し、本実施例のハードコートフィルムを作製した。

## [0173] [実施例 2 3]

## ＜変性ポリオレフィン系樹脂 2 3 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 1.0 重量部、オクチルメタクリレート 1.2 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 1 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 70,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 0.8 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 1.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 2 3 を得た。

## [0174] ＜ハードコートフィルムの作製＞

実施例 2 2 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 2 3 変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 2 2 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 2 3）を作製した。

## [0175] [実施例 2 4]

## ＜変性ポリオレフィン系樹脂 2 4 の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 88 重量%、エチレン成分 12 重量%、重量平均分子量 100,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を  $110^\circ\text{C}$  に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸 2.5 重量部、ラウリルメタクリレート 1.8 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 1 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 70,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 2.2 重量%、ラウリルメタクリレ

ートのグラフト重量が1.6重量%の変性ポリオレフィン系樹脂24を得た。

[0176] <ハードコートフィルムの作製>

実施例22のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂24に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例22と同様にしてハードコートフィルム（実施例24）を作製した。

[0177] [実施例25]

<変性ポリオレフィン系樹脂25の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分73重量%、エチレン成分27重量%、重量平均分子量200,000、 $T_m=80^{\circ}\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸4.2重量部、オクチルメタクリレート2.6重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量90,000、 $T_m=80^{\circ}\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.1重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン系樹脂25を得た。

[0178] <ハードコートフィルムの作製>

実施例22のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂25に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例22と同様にしてハードコートフィルム（実施例25）を作製した。

[0179] [実施例26]

<変性ポリオレフィン系樹脂26の製造>

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分80重量%、エチレン成分20重量%、重量平均分子量170,000、 $T_m=72^{\circ}\text{C}$ ）100重量部をトル

エン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を 110℃ に保持して撹拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、オクチルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 80,000、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.2 重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が 2.1 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 26 を得た。

[0180] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 22 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 26 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 22 と同様にしてハードコートフィルム（実施例 26）を作製した。

[0181] [実施例 27]

<変性ポリオレフィン系樹脂 27 の製造>

撹拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン成分 89 重量%、エチレン成分 11 重量%、重量平均分子量 300,000、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ ）100 重量部をトルエン 400 g 中に加熱溶解させた後、系内の温度を 110℃ に保持して撹拌しながら、無水マレイン酸 4.2 重量部、ラウリルメタクリレート 2.6 重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 重量部をそれぞれ 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 140,000、 $T_m = 60^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 3.1 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 2.0 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂 27 を得た。

[0182] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 22 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂 27 に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 2



2と同様にしてハードコートフィルム（実施例27）を作製した。

[0183] [実施例28]

＜変性ポリオレフィン系樹脂28の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体（プロピレン成分57重量%、エチレン成分31重量%、1-ブテン成分12重量%、重量平均分子量220,000、 $T_m=85^{\circ}\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸8.0重量部、オクチルメタクリレート8.0重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド4.5重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量100,000、 $T_m=85^{\circ}\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が6.2重量%、オクチルメタクリレートのグラフト重量が6.5重量%の変性ポリオレフィン系樹脂28を得た。

[0184] ＜ハードコートフィルムの作製＞

実施例22のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂28に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例22と同様にしてハードコートフィルム（実施例28）を作製した。

[0185] 以下の参考例は、上記第6の発明に対する参考例である。

[参考例]

＜変性ポリオレフィン系樹脂（参考例）の製造＞

攪拌機、冷却管、及び滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコ中で、プロピレン-1-ブテン共重合体（プロピレン成分67重量%、1-ブテン成分33重量%、重量平均分子量350,000、 $T_m=75^{\circ}\text{C}$ ）100重量部をトルエン400g中に加熱溶解させた後、系内の温度を110℃に保持して攪拌しながら、無水マレイン酸1.5重量部、ラウリルメタクリレート1.8重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1重量部をそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温まで冷却した後、反応物を

大過剰のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量 130,000、 $T_m = 75^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が 1.3 重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が 1.6 重量%の変性ポリオレフィン系樹脂（参考例）を得た。

[0186] <ハードコートフィルムの作製>

実施例 22 のプライマー層塗料に配合した樹脂を、上記の変性ポリオレフィン系樹脂（参考例）に変更したプライマー層塗料を用いたこと以外は、実施例 22 と同様にしてハードコートフィルム（参考例）を作製した。

[0187] 以上のようにして作製した実施例及び参考例の各ハードコートフィルムを前述の実施例 1 等と同様の項目について同様の方法で評価し、その結果を纏めて表 4 に示した。

[0188] [表4]

| 表 4    | プライマー層材料       |           | 密着性 | 鉛筆硬度 | 耐擦傷性 |
|--------|----------------|-----------|-----|------|------|
|        | 樹脂構成成分         | 成分比率(重量%) |     |      |      |
| 実施例 22 | プロピレン-エチレン     | 88/12     | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 23 | プロピレン-エチレン     | 88/12     | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 24 | プロピレン-エチレン     | 88/12     | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 25 | プロピレン-エチレン     | 73/27     | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 26 | プロピレン-エチレン     | 80/20     | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 27 | プロピレン-エチレン     | 89/11     | 合格  | 合格   | ○    |
| 実施例 28 | プロピレン-エチレン-ブテン | 57/31/12  | 合格  | 合格   | ○    |
| 参考例    | プロピレン-ブテン      | 67/33     | 不合格 | 測定不可 | ○    |

[0189] 上記表 4 の結果から明らかなように、本発明（上記第 6 の発明）の変性ポリオレフィン系樹脂をプライマー層に用いた実施例のハードコートフィルムによれば、シクロオレフィンポリマー系フィルムを基材として用いた場合のハードコート層の密着性に優れたハードコートフィルムを得ることができる。また、本発明の実施例によれば、ハードコート層のハード性（鉛筆硬度、耐擦傷性）にも優れたハードコートフィルムを得ることができる。

[0190] 一方、本発明（上記第6の発明）の変性ポリオレフィン系樹脂とは異なる樹脂をプライマー層に用いた参考例のハードコートフィルムでは、密着性がやや劣っており、ハードコート層の密着不良が発生するおそれもある。なお、参考例のハードコートフィルムにおいては、ハードコート層の密着性が劣る場合、上記の鉛筆硬度試験は適正に評価出来ない。

## 請求の範囲

- [請求項1] シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、
- 前記プライマー層は、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有し、
- 前記変性ポリオレフィン系樹脂を100重量%とした場合に、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量%の範囲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] 前記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が40,000～150,000の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。
- [請求項3] 前記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が60℃～90℃の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。
- [請求項4] 前記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が-30℃～-10℃の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のハードコートフィルム。
- [請求項5] 前記ポリオレフィン樹脂は、プロピレン-エチレン系共重合体であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項6] シクロオレフィンポリマー系基材フィルムの少なくとも片面に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層が積層されたハードコートフィルムであって、
- 前記プライマー層は、プロピレン-エチレン系共重合体が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有していることを特徴とするハードコートフィルム。

- [請求項7] 前記プロピレンーエチレン系共重合体におけるプロピレン成分とエチレン成分の比率（重量％）は、プロピレン成分／エチレン成分＝60／40～92／8の範囲であることを特徴とする請求項6に記載のハードコートフィルム。
- [請求項8] 前記 $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、及び（メタ）アクリル酸から選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項9] 前記ハードコート層は、前記電離放射線硬化型樹脂として、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートを含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項10] シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含むハードコート層を有するハードコートフィルムの製造方法であって、  
前記シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、ポリオレフィン樹脂が、 $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性され、変性ポリオレフィン系樹脂を100重量部とした場合に、前記 $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト重量が0.4～7重量％の範囲である変性ポリオレフィン系樹脂を含むプライマー層用塗料を塗布し、乾燥してプライマー層を形成し、  
次いで、該プライマー層上に、電離放射線硬化型樹脂を含むハードコート層用塗料を塗布し、乾燥してハードコート層を形成した後、電離放射線照射を施すことを特徴とするハードコートフィルムの製造方法。

- [請求項11] 前記変性ポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が40,000～150,000の範囲であることを特徴とする請求項10に記載のハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項12] 前記変性ポリオレフィン系樹脂は、融点が60℃～90℃の範囲であることを特徴とする請求項10に記載のハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項13] 前記変性ポリオレフィン系樹脂は、ガラス転移点が-30℃～-10℃の範囲であることを特徴とする請求項10に記載のハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項14] 前記ポリオレフィン樹脂は、プロピレン-エチレン系共重合体であることを特徴とする請求項10乃至13のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項15] シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プライマー層を介して、電離放射線硬化型樹脂を含有するハードコート層を有するハードコートフィルムの製造方法であって、  
前記シクロオレフィンポリマー系基材フィルム上に、プロピレン-エチレン系共重合体が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び（メタ）アクリル酸エステルでグラフト変性されている変性ポリオレフィン系樹脂を含有するプライマー層用塗料を塗布し、乾燥してプライマー層を形成し、  
次いで、該プライマー層上に、電離放射線硬化型樹脂を含むハードコート層用塗料を塗布し、乾燥してハードコート層を形成した後、電離放射線照射を施すことを特徴とするハードコートフィルムの製造方法。
- [請求項16] 前記プロピレン-エチレン系共重合体におけるプロピレン成分とエチレン成分の比率（重量％）は、プロピレン成分／エチレン成分＝60／40～92／8の範囲であることを特徴とする請求項15に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[請求項17] 前記  $\alpha$ ,  $\beta$  -不飽和カルボン酸又はその誘導体は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、及び（メタ）アクリル酸から選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする請求項10乃至16のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[請求項18] 前記ハードコート層は、前記電離放射線硬化型樹脂として、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートを含むことを特徴とする請求項10乃至17のいずれか一項に記載のハードコートフィルムの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/028855

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i,  
C09D4/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D123/26(2006.01)i,  
C09D151/06(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)

Int.Cl. B32B27/00, B32B27/32, C08J7/04, C09D4/02, C09D5/00, C09D123/26,  
C09D151/06

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2005-281537 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 13 October 2005, claims 1, 2, paragraphs [0013]-[0016], [0039]-[0047], table 1 (Family: none) | 1-18                  |
| A         | JP 2004-284158 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 14 October 2004, entire text (Family: none)                                                        | 1-18                  |
| A         | JP 2004-51804 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 19 February 2004, entire text (Family: none)                                                               | 1-18                  |



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  
02 September 2019 (02.09.2019)

Date of mailing of the international search report  
10 September 2019 (10.09.2019)

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/JP2019/028855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2015/186733 A1 (UNITIKA LTD.) 10 December 2015, entire text & CN 106459524 A & KR 10-2017-0013210 A | 1-18                  |
| A         | JP 2014-240174 A (UNITIKA LTD.) 25 December 2014, entire text (Family: none)                           | 1-18                  |
| A         | JP 10-119204 A (TOHCELLO CO., LTD.) 12 May 1998, entire text (Family: none)                            | 1-18                  |
| E, X      | WO 2019/146622 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 01 August 2019, entire text (Family: none)       | 1-18                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D123/26(2006.01)i, C09D151/06(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（IPC））

Int.Cl. B32B27/00, B32B27/32, C08J7/04, C09D4/02, C09D5/00, C09D123/26, C09D151/06

## 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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2005-281537 A（日本製紙株式会社）2005.10.13,<br>請求項1, 2, [0013] ~ [0016], [0039] ~ [0047]、表1（ファミリーなし） | 1-18           |
| A               | JP 2004-284158 A（大日本印刷株式会社）2004.10.14,<br>全文（ファミリーなし）                                          | 1-18           |
| A               | JP 2004-51804 A（日本ゼオン株式会社）2004.02.19,<br>全文（ファミリーなし）                                           | 1-18           |

☑ 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

02.09.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

團野 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

5279

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                          |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | WO 2015/186733 A1 (ユニチカ株式会社) 2015. 12. 10,<br>全文 & CN 106459524 A & KR 10-2017-0013210 A | 1-18           |
| A                     | JP 2014-240174 A (ユニチカ株式会社) 2014. 12. 25,<br>全文 (ファミリーなし)                                | 1-18           |
| A                     | JP 10-119204 A (東セロ株式会社) 1998. 05. 12,<br>全文 (ファミリーなし)                                   | 1-18           |
| E, X                  | WO 2019/146622 A1 (日本製紙株式会社) 2019. 08. 01,<br>全文 (ファミリーなし)                               | 1-18           |