

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7699063号  
(P7699063)

(45)発行日 令和7年6月26日(2025.6.26)

(24)登録日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(51)国際特許分類	F I	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	1 0 1
C 0 8 G 77/08 (2006.01)	C 0 8 G 77/08	
C 0 8 G 77/14 (2006.01)	C 0 8 G 77/14	
C 0 8 J 7/046(2020.01)	C 0 8 J 7/046	B C F H
C 0 9 D 183/06 (2006.01)	C 0 9 D 183/06	
請求項の数 9 (全25頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-574069(P2021-574069)	(73)特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(86)(22)出願日	令和3年1月27日(2021.1.27)	(74)代理人	110000154 弁理士法人はるか国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/002818	(72)発明者	高麗 寛人 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内
(87)国際公開番号	WO2021/153607	(72)発明者	田口 祐介 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内
(87)国際公開日	令和3年8月5日(2021.8.5)	(72)発明者	森 里香 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内
審査請求日	令和6年1月11日(2024.1.11)		
(31)優先権主張番号	特願2020-14038(P2020-14038)		
(32)優先日	令和2年1月30日(2020.1.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

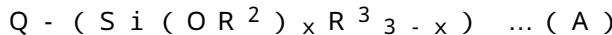
(54)【発明の名称】 ハードコーフィルムおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明樹脂基材の少なくとも一方の主面上に、ハードコート組成物の硬化物からなるハードコート層を備えるハードコートフィルムであって、

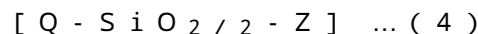
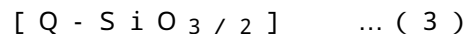
前記ハードコート組成物は、一般式(A)で表されるシラン化合物の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物を含有し、



前記ポリオルガノシロキサン化合物は、

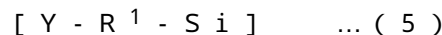
重量平均分子量が500~20000であり、

一般式(3)で表されるT3構造と、一般式(4)で表されるT2構造を含み、



T3構造とT2構造の含有量の比T3/T2が5未満であり、

Si原子の総数に対する一般式(5)で表される構造の比率が60%以上である、



ハードコートフィルム(ただし、前記ハードコート組成物がシリカ微粒子を含むものを除く)：

一般式(5)において、Yはグリシジルオキシ基であり、R<sup>1</sup>は主鎖の炭素数が4~16の鎖状のアルキレン基であり；

一般式(A)において、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1~10のアルキル基であり、R<sup>3</sup>

は、水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基および炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基からなる群から選択される 1 価の炭化水素基であり、Q は 1 価の有機基であり、x は 2 または 3 であり；

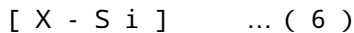
一般式 (A) で表されるシラン化合物は、Q がエポキシ基を含む 1 価の有機基であるものの比率が 90 モル% 以上であり；

一般式 (3) および一般式 (4) において、Q は一般式 (A) と同様であり；

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

【請求項 2】

前記ポリオルガノシロキサン化合物が、さらに、一般式 (6) で表される構造を含み、S i 原子の総数に対する一般式 (6) で表される構造の比率が 1 ~ 40 % である、請求項 1 に記載のハードコートフィルム；



一般式 (6) において、X は、脂環式エポキシ基を含む 1 価の有機基である。

【請求項 3】

前記ハードコート組成物が、アルカリ金属元素および第 2 族元素からなる群から選択される元素のイオンと、塩化物イオン、臭化物イオン、およびヨウ化物イオンからなる群から選択されるハロゲン化物イオンとの組合せからなる中性塩を含み、

前記中性塩の濃度が、前記ポリオルガノシロキサン化合物を基準として、1 ppm ~ 10000 ppm である、請求項 1 または 2 に記載のハードコートフィルム。

【請求項 4】

前記ハードコート組成物が、さらに、光カチオン重合開始剤を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のハードコートフィルム。

【請求項 5】

前記光カチオン重合開始剤がアンチモンを含有しない、請求項 4 に記載のハードコートフィルム。

【請求項 6】

前記ハードコート組成物が粒子を含まない、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のハードコートフィルム。

【請求項 7】

前記ハードコート層の厚みが、0.5 ~ 100 μm である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のハードコートフィルム。

【請求項 8】

上記透明樹脂基材が、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、環状ポリオレフィン、アクリル樹脂、およびセルロース系樹脂からなる群より選択される 1 種以上の樹脂材料を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のハードコートフィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のハードコートフィルムの製造方法であって、

透明樹脂基材上に、前記ハードコート組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して、前記ハードコート組成物を硬化することにより前記ハードコート層を形成する、ハードコートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオルガノシロキサン化合物を含むハードコート組成物の硬化物であるハードコート層を備えるハードコートフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ、タッチパネル、および太陽電池等のエレクトロニクスデバイスの急速な

10

20

30

40

50

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

【0003】

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

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2019-143161号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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

20

【0006】

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

【課題を解決するための手段】

【0007】

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

30

【0008】

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



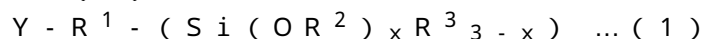
【0009】

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

40

【0010】

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



【0011】

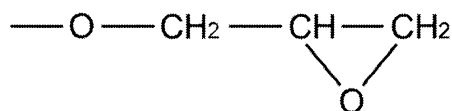
一般式(1)において、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびxは、一般式(A)と同様である。R<sup>1</sup>は、主鎖の炭素数が4~16の鎖状のアルキレン基である。Yは、下記式で表されるグリシジル

50

オキシ基である。

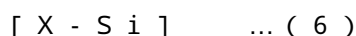
【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



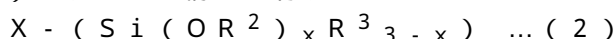
【 0 0 1 3 】

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



【 0 0 1 4 】

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

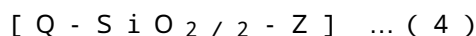
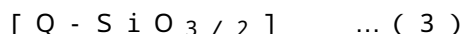


【 0 0 1 5 】

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

【 0 0 1 6 】

ポリオルガノシロキサン化合物は、一般式 ( 3 ) で表される構造単位 ( T 3 構造 )、および一般式 ( 4 ) で表される構造単位 ( T 2 構造 ) を含んでいてもよい。T 3 構造と T 2 構造の含有量の比 T 3 / T 2 は、5 未満が好ましい。



【 0 0 1 7 】

一般式 ( 3 ) および一般式 ( 4 ) における Q は、一般式 ( A ) と同様である。一般式 ( 4 ) において、Z は、水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を有するアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリアル基および炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基からなる群から選択される 1 価の有機基である。

【 0 0 1 8 】

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

【 0 0 1 9 】

シラン化合物の加水分解および縮合反応は、中性塩触媒の存在下で実施してもよい。中性塩触媒の存在下での反応により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、T 3 / T 2 比が小さくなる傾向があるため、T 3 / T 2 比が 5 未満である化合物が容易に得られる。

【 0 0 2 0 】

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

【 0 0 2 1 】

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

【 0 0 2 2 】

上記のポリオルガノシロキサン化合物は、光硬化性を有し、ハードコート層の形成に好

10

20

30

40

50

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

【0023】

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

10

【0024】

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

【発明の効果】

【0025】

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

20

【発明を実施するための形態】

【0026】

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

【0027】

[ポリオルガノシロキサン化合物]

<シラン化合物>

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



【0028】

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

40

【0029】

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

【0030】

R<sup>3</sup>は、水素原子、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～25のアリール基および炭素数7～12のアラルキル基からなる群から選択される1価の炭化水素基である。炭化水素の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブ

50

チル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0031】

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

10

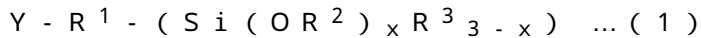
【0032】

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

【0033】

(長鎖スパーサを有するシラン化合物)

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



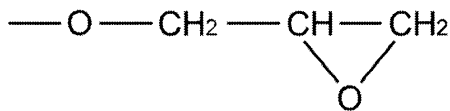
20

【0034】

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

【0035】

【化2】



30

【0036】

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

【0037】

炭素数4~16の直鎖状のアルキレン基の具体例としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基等が挙げられる。R<sup>1</sup>は、メチレン(-CH<sub>2</sub>-)の水素原子の一部または全部が、炭素数1~6の置換基により置換されたものでもよい。炭素数1~6の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

40

【0038】

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

50

可撓性（耐屈曲性）を示す。

【 0 0 3 9 】

S i 原子とエポキシ基との距離が大きいほど、すなわちスパーサであるアルキレン基 R<sup>1</sup> の主鎖の炭素数が大きく鎖長が長いほど、ハードコート層の耐屈曲性が向上する傾向がある。上記の通り、R<sup>1</sup> の主鎖の炭素数は 4 以上であり、6 以上が好ましく、8 以上であってもよい。一方、R<sup>1</sup> の主鎖の炭素数が過度に大きい場合は、ハードコート層の硬度が不十分となる傾向がある。そのため、R<sup>1</sup> の主鎖の炭素数は 16 以下であり、14 以下が好ましく、12 以下がより好ましく、10 以下であってもよい。

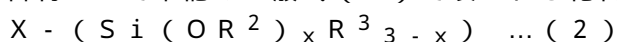
【 0 0 4 0 】

シラン化合物（1）の具体例としては、4 - グリシジルオキシブチルトリメトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルメチルジメトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルトリエトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルメチルジエトキシシラン、5 - グリシジルオキシペンチルトリメトキシシラン、5 - グリシジルオキシペンチルメチルジメトキシシラン、5 - グリシジルオキシペンチルトリエトキシシラン、5 - グリシジルオキシペンチルメチルジエトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルトリエトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルメチルジエトキシシラン、7 - グリシジルオキシヘプチルトリメトキシシラン、7 - グリシジルオキシヘプチルメチルジメトキシシラン、7 - グリシジルオキシヘプチルトリエトキシシラン、7 - グリシジルオキシヘプチルメチルジエトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルメチルジメトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルトリエトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルメチルジエトキシシラン、9 - グリシジルオキシノニルトリメトキシシラン、9 - グリシジルオキシノニルメチルジメトキシシラン、9 - グリシジルオキシノニルトリエトキシシラン、9 - グリシジルオキシノニルメチルジエトキシシラン、10 - グリシジルオキシデシルトリメトキシシラン、10 - グリシジルオキシデシルメチルジメトキシシラン、10 - グリシジルオキシデシルトリエトキシシラン、10 - グリシジルオキシデシルメチルジエトキシシラン、11 - グリシジルオキシウンデシルトリメトキシシラン、11 - グリシジルオキシウンデシルメチルジメトキシシラン、11 - グリシジルオキシウンデシルトリエトキシシラン、11 - グリシジルオキシウンデシルメチルジエトキシシラン、12 - グリシジルオキシドデシルトリメトキシシラン、12 - グリシジルオキシドデシルメチルジメトキシシラン、12 - グリシジルオキシドデシルトリエトキシシラン、12 - グリシジルオキシドデシルメチルジエトキシシラン、13 - グリシジルオキシトリデシルトリメトキシシラン、13 - グリシジルオキシトリデシルメチルジメトキシシラン、13 - グリシジルオキシトリデシルトリエトキシシラン、13 - グリシジルオキシトリデシルメチルジエトキシシラン、14 - グリシジルオキシテトラデシルトリメトキシシラン、14 - グリシジルオキシテトラデシルメチルジメトキシシラン、14 - グリシジルオキシテトラデシルトリエトキシシラン、14 - グリシジルオキシテトラデシルメチルジエトキシシラン、15 - グリシジルオキシペンタデシルトリメトキシシラン、15 - グリシジルオキシペンタデシルメチルジメトキシシラン、15 - グリシジルオキシペンタデシルトリエトキシシラン、15 - グリシジルオキシペンタデシルメチルジエトキシシラン、16 - グリシジルオキシヘキサデシルトリメトキシシラン、16 - グリシジルオキシヘキサデシルメチルジメトキシシラン、16 - グリシジルオキシヘキサデシルトリエトキシシラン、16 - グリシジルオキシヘキサデシルメチルジエトキシシラン、等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

（他のシラン化合物）

シラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物を得る場合、シラン化合物として、上記のシラン化合物（1）に加えて、他のシラン化合物を用いてもよい。例えば、シラン化合物として下記的一般式（2）で表される化合物を用いてもよい。



10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

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

## 【 0 0 4 3 】

$X$ としては、脂環式エポキシ基、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基、脂環式エポキシ基を置換基として有するエチレングリコール基等が挙げられる。 $X$ の脂環式エポキシ基の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシル基が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

ハードコート層の耐熱性や耐屈曲性等の観点から、 $X$ は、脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基が好ましい。一般式(2)において、 $X$ が脂環式エポキシ基を置換基として有するアルキル基である場合、 $Si$ 原子とエポキシ基との間のアルキレン基は、直鎖状でも分枝を有していてもよいが、直鎖アルキレン基が好ましく、炭素数1~5の直鎖アルキレンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

10

## 【 0 0 4 5 】

一般式(2)のシラン化合物(以下「シラン化合物(2)」と記載する場合がある)の具体例としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルジメチルメトキシシラン等が挙げられる。

20

## 【 0 0 4 6 】

化合物(1)と脂環式エポキシ基を含むシラン化合物(2)とを併用することにより、ポリオルガノシロキサン化合物を含むハードコート組成物の硬化により形成されるハードコート層の表面硬度が向上する場合がある。また、脂環式エポキシ基は、グリシジル基に比べて光カチオン重合における硬化速度が大きいため、脂環式エポキシ基を含むシラン化合物を併用することにより、ハードコート層の硬化率が高められ、表面のタック性が小さくなり(タックフリー性が高くなり)、ハードコートフィルムの貼り付き(ブロッキング)が抑制される傾向がある。

## 【 0 0 4 7 】

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

30

## 【 0 0 4 8 】

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

40

## 【 0 0 4 9 】

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

50

ゲン等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ハードコート層の表面硬度を高める観点から、ポリオルガノシロキサン化合物の1分子中に含まれるエポキシ基の数は多いほど好ましい。一般式(A)のシラン化合物の縮合によりポリオルガノシロキサン化合物を得る場合、シラン化合物(1)およびシラン化合物(2)等のエポキシ基含有シラン化合物に対するエポキシ基を含まないシラン化合物の比率は、モル比で2以下が好ましく、1以下がより好ましく、0.4以下がさらに好ましく、0.2以下が特に好ましく、0であってもよい。また、シラン化合物(1)に対するエポキシ基を含まないシラン化合物の比率は、モル比で2以下が好ましく、1以下がより好ましく、0.4以下がさらに好ましく、0.2以下が特に好ましく、0であってもよい。

10

【 0 0 5 1 】

<ポリオルガノシロキサン化合物の特性>

(分子量)

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

20

【 0 0 5 2 】

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

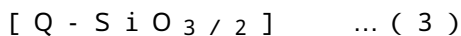
【 0 0 5 3 】

(T3/T2比)

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

30

【 0 0 5 4 】



【 0 0 5 5 】

一般式(3)および一般式(4)において、Qは一般式(A)と同様である。シラン化合物(1)の縮合により生成するポリオルガノシロキサン化合物において、Q-は、上記の $Y-R^1$ -である。式(4)におけるZは、水素原子、または炭素数1~10のアルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~25のアリール基および炭素数7~12のアラルキル基からなる群から選択される1価の有機基である。

40

【 0 0 5 6 】

1価の有機基Zの具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、フェネチル基等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

式(3)で表される構成単位： $[SiO_{3/2}体]$ は、一般式(A)において $x=3$ であるT単位構造を有するシラン化合物の3つのアルコキシ基( $Si-OR^2$ )が、全て縮合

50

反応して、Si-O-Si結合を形成している構造であり、「T3構造」と称される。式(4)で表される構成単位： $[SiO_2/2体]$ は、一般式(A)において $x = 3$ であるT単位構造を有するシラン化合物の3つのアルコキシ基のうち、2つが縮合反応しSi-O-Si結合を形成している構造を取っている構造であり、「T2構造」と称される。

【0058】

本発明の実施態様のポリオルガノシロキサン化合物は、式(3)で表される $SiO_3/2$ 体(T3構造)と式(4)で表される $SiO_2/2$ 体(T2構造)の比率 $[SiO_3/2体]/[SiO_2/2体]$ が、5未満であることが好ましい。ポリオルガノシロキサン化合物が、シラン化合物(1)のアルキレン基 $R^1$ に由来する長鎖スペーサ構造を有することに加えて、T2構造に対するT3構造の比(以下、「T3/T2比」と記載する場合がある)が5未満であることにより、ポリオルガノシロキサン化合物の硬化により形成されるハードコート層の耐屈曲性が向上する傾向がある。また、T3/T2比が5未満であることにより、ハードコート層透明樹脂基材との密着性が向上する傾向がある。

10

【0059】

ポリオルガノシロキサン化合物のT3/T2比は、4以下がより好ましく、3.5以下がさらに好ましく、3以下または2.5以下であってもよい。T3/T2比が小さいほど、ハードコート層の耐屈曲性が高く、ハードコートフィルムを屈曲させた際のハードコート層のクラックや割れが抑制される傾向がある。

【0060】

$SiO_3/2$ 体(T3構造)の比率が高いほど、三次元に成長した緻密な網目状のポリシロキサン骨格が形成されやすく、硬度が高められる傾向がある反面、分子構造の柔軟性が低下するために、T3構造の比率が5以上の場合は、耐屈曲性が不十分になると考えられる。上記のように、T3/T2比が5未満であることにより、ポリシロキサン骨格の形成による優れた機械強度と、 $SiO_2/2$ 体(T2構造)による柔軟性(耐屈曲性)とのバランスに優れるため、表面硬度が高くかつ耐屈曲性に優れるハードコート層が形成されると考えられる。

20

【0061】

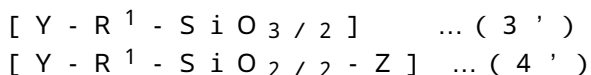
ポリオルガノシロキサン化合物は、 $SiO_3/2$ 体を含まないもの(すなわちT3/T2比が0)であってもよいが、ハードコート層の表面硬度を高める観点から、T3/T2比は0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.5以上または2以上であってもよい。

30

【0062】

化合物(1)の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、下記式(3')で表される $SiO_3/2$ 体(T3構造)と、下記式(4')で表される $SiO_2/2$ 体(T2構造)の比 $[SiO_3/2体]/[SiO_2/2体]$ が、5未満であることが好ましく、4以下がより好ましく、3.5以下がさらに好ましく、3以下または2.5以下であってもよい。両者の比は、0であってもよいが、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.5以上または2以上であってもよい。

【0063】



40

【0064】

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

【0065】

シラン化合物(1)と他のシラン化合物(例えば、シラン化合物(2)や、エポキシ基を含まないシラン化合物)との縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物においても、式(3')の $SiO_3/2$ 体と式(4')の $SiO_2/2$ 体との比は、上記範囲であることが好ましい。

【0066】

50

ポリオルガノシロキサン化合物における  $\text{SiO}_{3/2}$  体および  $\text{SiO}_{2/2}$  体の含有量および割合は、 $^{29}\text{Si}$ -NMR測定により算出できる。 $^{29}\text{Si}$ -NMRにおいて、 $\text{SiO}_{3/2}$  体の  $\text{Si}$  原子と  $\text{SiO}_{2/2}$  体の  $\text{Si}$  原子は異なる化学シフトを示すため、NMRスペクトルにおけるそれぞれのシグナルの積分値を求め、両者の比から、 $T3/T2$  比を算出できる。

【0067】

$T3/T2$  比は、シラン化合物の加水分解縮合反応に用いる水の量、触媒の種類および触媒の量を調整することにより制御可能である。例えば、触媒量が多いほど、 $T3/T2$  比が大きくなる傾向がある。後述のように、中性塩触媒を用いることにより、 $T3/T2$  が小さくなる傾向がある。

10

【0068】

<シラン化合物の加水分解および縮合>

シラン化合物と水とを反応させることにより、シラン化合物の  $\text{Si}-\text{OR}^2$  部分が加水分解し、加水分解物が縮合することにより、ポリシロキサン化合物が得られる。加水分解および縮合反応に必要な水の量は、 $\text{Si}$  原子に結合した  $-\text{OR}^2$  基 1 当量に対して 0.3 ~ 3 当量が好ましく、0.5 ~ 2 当量がより好ましい。水の量が過度に少ない場合は、加水分解されずに残存する  $\text{OR}^2$  基が多く、ポリオルガノシロキサン化合物の分子量が小さいために、ハードコート層の硬度が不足する傾向がある。水の量が過度に多い場合は、加水分解および縮合反応の反応速度が大きく、高分子量の縮合物が生成し、ハードコート層の透明性や柔軟性が低下する傾向がある。

20

【0069】

シラン化合物の加水分解反応および縮合反応においては、シラン化合物(1)やシラン化合物(2)に含まれるエポキシ基の開環による失活を抑制することが好ましい。エポキシ基の開環を抑制する観点から、中性または塩基性条件下で反応を実施することが好ましい。特に、シラン化合物の縮合物として得られるポリオルガノシロキサン化合物の  $T3/T2$  比を小さくする観点から、中性塩触媒の存在下で加水分解および縮合反応を行うことが好ましい。

【0070】

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

30

【0071】

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

【0072】

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

40

【0073】

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

50

に寄与し得る。

【 0 0 7 4 】

触媒の使用量は特に限定されない。触媒の使用量が多いほど、シラン化合物の加水分解および縮合反応が促進される傾向がある。一方、触媒の使用量が過度に多いと、縮合物の透明性が損なわれたり、精製が煩雑となる場合がある。中性塩触媒の使用量は、シラン化合物の加水分解性シリル基 ( - O R <sup>2</sup> ) 1 モルに対して、0 . 0 0 0 0 0 1 ~ 0 . 1 モルが好ましく、0 . 0 0 0 0 0 5 ~ 0 . 0 1 モルがより好ましい。

【 0 0 7 5 】

上記の様に、シラン化合物の加水分解および縮合反応により得られたポリオルガノシロキサン化合物には、中性塩触媒が残存していてもよい。ポリオルガノシロキサン化合物中に残存する中性塩 ( 触媒 ) の量は、1 p p m 以上であってもよく、1 0 p p m 以上、5 0 p p m 以上または 1 0 0 p p m 以上であってもよい。ハードコート層の透明性の観点から、ポリオルガノシロキサン化合物中に残存する塩基性触媒の量は、1 0 0 0 0 p p m 以下が好ましく、5 0 0 0 p p m 以下がより好ましく、3 0 0 0 p p m 以下がさらに好ましく、1 0 0 0 p p m 以下、8 0 0 p p m 以下または 5 0 0 p p m 以下であってもよい。

10

【 0 0 7 6 】

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

20

【 0 0 7 7 】

希釈溶媒の沸点は、4 0 以上が好ましく、5 0 以上がより好ましく、6 0 以上がさらに好ましい。希釈溶媒の沸点が過度に低いと、低温で希釈溶媒が還流状態となるため、反応速度が低下する場合がある。反応後の希釈溶媒の除去性の観点から、希釈溶媒の沸点は 2 0 0 以下が好ましい。

【 0 0 7 8 】

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

30

【 0 0 7 9 】

シラン化合物の加水分解および縮合反応の反応温度は、4 0 以上が好ましく、5 0 以上がより好ましく、6 0 以上がさらに好ましい。反応温度が 4 0 以上であれば、中性塩の触媒活性が高いため、反応時間を短縮できる。シラン化合物の有機基の副反応を抑制する観点から、反応温度は 2 0 0 以下が好ましい。

【 0 0 8 0 】

硬化物 ( ハードコート層 ) における架橋点密度を高めて、硬度を向上させる観点から、シラン化合物の加水分解および縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、エポキシ基の残存率が高い方が好ましい。エポキシ基の残存率、すなわち、原料であるシラン化合物に含まれるエポキシ基のモル数に対する、縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物におけるエポキシ基のモル数の割合は、2 0 % 以上が好ましく、4 0 % 以上がより好ましく、6 0 % 以上がさらに好ましく、8 0 % 以上が特に好ましく、9 0 % 以上または 9 5 % 以上であってもよい。エポキシ基の残存率は、<sup>1</sup> H - N M R 測定により求められる。

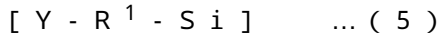
40

【 0 0 8 1 】

上記の様に、一般式 ( A ) で表されるシラン化合物の加水分解および縮合反応により、ポリオルガノシロキサン化合物が得られる。加水分解および縮合反応では、エポキシ基の開環等の副反応を除いて、S i 原子に結合した 1 価の有機基 Q は反応しないため、ポリオルガノシロキサン化合物では、シラン化合物における [ Q - S i ] の構造部分が保持され

50

ている。したがって、シラン化合物(1)の縮合により得られるポリオルガノシロキサン化合物は、下記の一般式(5)で表される構造(以下、「構造(5)」と記載する場合がある)を有する。



【0082】

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

【0083】

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

10

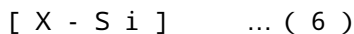
【0084】

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

20

【0085】

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



一般式(6)におけるXは、一般式(2)と同様である。

【0086】

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

30

【0087】

ポリオルガノシロキサン化合物のSi原子の総数に対するエポキシ基の数の比率は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、70%以上が特に好ましく、80%以上、85%以上、90%以上または95%以上であってもよい。エポキシ基の総数に対するグリシジルオキシ基の数の比率は、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上または100%であってもよい。エポキシ基の総数に対する脂環式エポキシ基の数の比率は、1%以上、3%以上、5%以上、7%以上または10%以上であってもよく、40%以下、30%以下、25%以下、20%以下または15%以下であってもよい。これらの比率は、ポリオルガノシロキサン化合物の原料として用いるシラン化合物の組成(化合物の比率)に応じて、任意の範囲に調整可能である。

40

【0088】

[ハードコート組成物]

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

【0089】

機械強度に優れるハードコート硬化膜を形成する観点から、ハードコート組成物中の上

50

記ポリオルガノシロキサン化合物の含有量は、固形分（不揮発分）の合計100重量部に対して、40重量部以上が好ましく、50重量部以上がより好ましく、60重量部以上がさらに好ましい。

【0090】

<光カチオン重合開始剤>

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

【0091】

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

【0092】

上記の光酸発生剤の中で、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物を含有するハードコート組成物における安定性が高いことから、芳香族スルホニウム塩または芳香族ヨードニウム塩が好ましい。これらのカウンターアニオンとしては、フルオロフォスフェート系アニオン、フルオロアンチモネート系アニオン、フルオロボレート系アニオン等が挙げられる。これらのカウンターアニオンを含む光酸発生剤を用いた場合、光硬化速度が大きく、透明樹脂基材との密着性に優れるハードコート層が得られやすい。

【0093】

中でも、 $SbF_6$ 等のアンチモン系のアニオンに比べて、環境負荷が低く、環境や人体への影響が少ないカウンターアニオンとして、フルオロフォスフェート系アニオンやフルオロボレート系アニオン等が好ましい。これらの非アンチモン系のカウンターアニオンを含む光酸発生剤を用いた場合、ハードコート層の硬度が向上する傾向がある。また、ハードコート層（ハードコートフィルム）が高温高湿環境に晒された場合でも、光酸発生剤の残存物がブリードアウトし難く、ヘイズの上昇による透明性の低下が抑制される傾向がある。

【0094】

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

【0095】

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

【0096】

<反応性希釈剤>

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

10

20

30

40

50

## 【0097】

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

## 【0098】

<光増感剤>

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

10

## 【0099】

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

## 【0100】

<粒子>

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

20

## 【0101】

粒子の形状としては、球状、粉状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。球状粒子は異方性がなく応力が偏在し難いことから、歪みの発生が抑えられ、硬化収縮等に起因するフィルムの反りの抑制に寄与し得る。

30

## 【0102】

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

## 【0103】

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

40

## 【0104】

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

## 【0105】

表面に反応性官能基を有する粒子としては、例えば、表面修飾された無機粒子や、コア

50

シェルポリマー粒子が挙げられる。

【0106】

< 溶媒 >

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

【0107】

< 添加剤 >

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

【0108】

[ ハードコートフィルム ]

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

【0109】

< 透明樹脂基材 >

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

【0110】

透明樹脂基材の厚みは特に限定されず、例えば、1~1000 $\mu\text{m}$ であり、5~500 $\mu\text{m}$ が好ましく、10~200 $\mu\text{m}$ がより好ましく、15~150 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

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

10

20

30

40

50

## 【0114】

## &lt;ハードコート層の形成&gt;

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

## 【0115】

ハードコート組成物に活性エネルギー線を照射することにより、光カチオン重合開始剤から酸が生成し、ポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基が開環およびカチオン重合することにより、硬化が進行する。ハードコート組成物が反応性希釈剤を含んでいる場合は、ポリオルガノシロキサン化合物同士の重合反応に加えて、ポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基と反応性希釈剤との重合反応も生じる。また、ハードコート組成物が表面に反応性官能基を有する粒子を含有する場合は、粒子表面の官能基とポリオルガノシロキサン化合物のエポキシ基が反応して化学架橋が形成される場合がある。

## 【0116】

光硬化の際に照射する活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、赤外線、X線、線、線、線、電子線等が挙げられる。硬化反応速度が高くエネルギー効率に優れることから、活性エネルギー線としては、紫外線が好ましい。活性エネルギー線の積算照射量は、例えば50～10000mJ/cm<sup>2</sup>程度であり、光カチオン重合開始剤の種類および配合量、ハードコート層の厚み等に応じて設定すればよい。硬化温度は特に限定されないが、通常100以下である。

## 【0117】

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

## 【0118】

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

## 【0119】

## [ハードコートフィルムの特性]

上記のハードコート組成物の硬化により形成されるハードコート層は、透明樹脂基材との密着性に優れる。また、ハードコート組成物は、ポリオルガノシロキサン化合物がエポキシ基の開環および重合反応により架橋されたポリマーマトリクスを有するため、ガラスに匹敵する表面硬度を実現し得る。ハードコートフィルムのハードコート層形成面の表面硬度（鉛筆硬度）は、HB以上が好ましく、H以上がより好ましく、2H以上がさらに好ましく、3H以上または4H以上であってもよい。

## 【0120】

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

10

20

30

40

50

## 【0121】

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

## 【0122】

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

10

## 【0123】

## [ハードコートフィルムの応用]

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

## 【0124】

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

20

## 【実施例】

## 【0125】

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

## 【0126】

## [ポリオルガノシロキサン化合物の合成]

## &lt;合成例1&gt;

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン(信越化学工業製「KBM-4803」)67.4g(220mmol)およびメタノール11.6gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム0.010g(0.11mmol)を水11.9g(660mmol)とメタノール4.7gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、70に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターによりメタノールおよび水を除去して、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物1を得た。

40

## 【0127】

## &lt;合成例2&gt;

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン69.0g(225mmol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製「SILQUEST A-186」)6.2g(25mmol)、および1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)15.3gを仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム0.012g(0.125mmol)を水13.5g(750mmol)とメタノール5.4gとの混合液に溶解した溶液を、5分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80に昇温し、攪拌しながら6時間重縮合反応を行った。反応終了

50

後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物 2 を得た。

【0128】

<合成例 3 ~ 5 >

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

【0129】

<合成例 6 >

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン 66.5 g ( 270 mmol ) および PGM E 16.5 g を仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム 0.039 g ( 0.405 mmol ) を水 9.7 g ( 539 mmol ) とメタノール 5.8 g との混合液に溶解した溶液を、5 分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80 に昇温し、攪拌しながら 6 時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、ポリオルガノシロキサン化合物 6 を得た。

10

【0130】

<合成例 7 >

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン ( 信越化学工業製「KBM - 403」) 63.8 g ( 270 mmol ) および PGM E 16.5 g を仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、塩化マグネシウム 0.013 g ( 0.135 mmol ) を水 14.6 g ( 810 mmol ) とメタノール 5.8 g との混合液に溶解した溶液を、5 分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80 に昇温し、攪拌しながら 6 時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、ポリオルガノシロキサン化合物 7 を得た。

20

【0131】

<合成例 8 >

温度計、攪拌装置および還流冷却管を取り付けた反応容器に、8 - グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン 46.0 g ( 150 mmol ) および PGM E 9.2 g を仕込み、均一に攪拌した。この混合液に、炭酸カリウム 0.0052 g ( 0.0375 mmol ) を水 8.1 g ( 450 mmol ) とメタノール 3.2 g との混合液に溶解した溶液を、5 分かけて滴下し、均一になるまで攪拌した。その後、80 に昇温し、攪拌しながら 6 時間重縮合反応を行った。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を留去して、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン化合物 8 を得た。

30

【0132】

<合成例 9 >

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

【0133】

[化合物の評価]

合成例 1 ~ 9 で得られたポリオルガノシロキサン化合物 1 ~ 9 について、下記の方法により、重量平均分子量 Mw、T3 / T2 比、およびエポキシ基の残存率を測定した。残存触媒量は、反応におけるシラン化合物と触媒の仕込み量に基づいて計算した。

40

【0134】

<重量平均分子量 Mw >

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

【0135】

50

< T 3 / T 2 比 >

アジレント製の NMR ( 6 0 0 M H z ) を用いて、 $^{29}\text{Si}$ -NMR スペクトルを測定し、 $\text{SiO}_3/2$  体 ( T 3 構造 ) と  $\text{SiO}_2/2$  体 ( T 2 構造 ) との比率 T 3 / T 2 ( モル比 ) を求めた。

【 0 1 3 6 】

< エポキシ基の残存率 >

ブルカー製の NMR ( 4 0 0 M H z ) を用い、重アセトン を 溶媒として、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定し、エポキシ基の残存量を求めた。ポリオルガノシロキサン化合物 1 ~ 9 は、いずれもエポキシ基の残存率が 9 5 % 以上であった。

【 0 1 3 7 】

合成例 1 ~ 9 における原料 ( シラン化合物 ) の使用量、および縮合触媒の種類、ならびにポリオルガノシロキサン化合物の評価結果 ( 触媒含有量、T 3 / T 2 比および重量平均分子量 Mw ) を、表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

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

【 0 1 3 9 】

縮合触媒として中性塩触媒である塩化マグネシウムを用いた合成例 1 ~ 7 のポリオルガノシロキサン化合物は、T 3 / T 2 比が 5 未満であったのに対して、炭酸カリウムを用いた合成例 8 , 9 では、ポリオルガノシロキサン化合物の T 3 / T 2 比が 5 を超えていた。これらの結果から、中性塩触媒を用いてシラン化合物の縮合反応を行うことにより、 $\text{SiO}_3/2$  体 ( T 3 構造 ) の比率が小さいポリオルガノシロキサン化合物が得られることが分かる。

【 0 1 4 0 】

[ ハードコート組成物の調製 ]

< ハードコート組成物 1 >

合成例 1 で得られたポリオルガノシロキサン化合物 1 ( 1 0 0 重量部 ) に、光カチオン重合開始剤として非アンチモン化合物であるトリアリールスルホニウム・ $\text{P}(\text{Rf})_n\text{F}_{6-n}$  塩 ( サンアプロ製「CPI-200K」 ) のプロピレンカーボネート 5 0 % 溶液 : 0 . 5 重量部、およびレベリング剤としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのキシレン/イソブタノール 5 2 % 溶液 ( BYK 製「BYK-300」 ) : 0 . 1 2 5 重量部を配合して、ハードコート組成物 1 を得た。なお、上記の配合量は、各成分の固形分である。

【 0 1 4 1 】

< ハードコート組成物 2 ~ 5、7 ~ 9 >

ポリオルガノシロキサン化合物 1 に代えて、ポリオルガノシロキサン化合物 2 ~ 5 , 7 ~ 9 を用い、光カチオン重合開始剤およびレベリング剤を配合して、ハードコート組成物

10

20

30

40

50

を調製した。組成物の調製の際に、溶液の粘度を調整するために、希釈溶媒として P G M E を配合した（配合量は表 2 参照）。

【 0 1 4 2 】

< ハードコート組成物 6 >

合成例 6 で得られたポリオルガノシロキサン化合物 6（100 重量部）に、光カチオン重合開始剤としてジフェニル（4 - フェニルチオフェニル）スルホニウム・S b F<sub>6</sub>（サンアプロ製「C P I - 1 0 1 A」）のプロピレンカーボネート 50 % 溶液：0 . 2 重量部、レベリング剤（B Y K 製「B Y K - 3 0 0」）：0 . 2 5 重量部、および希釈溶媒として P G M E : 9 9 . 3 重量部を配合して、全固形分濃度 5 0 重量 % のハードコート組成物 6 を得た。なお、上記の配合量は、各成分の固形分である。

10

【 0 1 4 3 】

< ハードコート組成物 1 0 >

光カチオン重合開始剤として、ジフェニル（4 - フェニルチオフェニル）スルホニウム・S b F<sub>6</sub>（サンアプロ製「C P I - 1 0 1 A」）のプロピレンカーボネート 50 % 溶液を用いたこと、および希釈溶媒として 2 4 . 2 重量部の P G M E を配合したこと以外は、ハードコート組成物 1 の調製と同様にして、全固形分濃度 8 0 重量 % のハードコート組成物 1 0 を得た。

【 0 1 4 4 】

[ ハードコートフィルムの作製 ]

< ハードコートフィルム 1 >

W O 2 0 2 0 / 0 0 4 2 3 6 の実施例 1 2 の透明ポリイミドフィルム（厚み 5 0 μ m）の一方の面に、ハードコート組成物 1 を、加熱後の膜厚が 1 0 μ m となるようにバーコーターを用いて塗布し、1 2 0 で 1 0 分間加熱した。その後、高圧水銀ランプを用いて、波長 2 5 0 ~ 3 9 0 n m の積算光量が 1 0 0 0 m J / c m<sup>2</sup> となるように紫外線を照射してハードコート組成物を硬化させて、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み 1 0 μ m のハードコート層を備えるハードコートフィルム 1 を得た。

20

【 0 1 4 5 】

< ハードコートフィルム 2 ~ 5 >

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

30

【 0 1 4 6 】

< ハードコートフィルム 6 >

ハードコート組成物 6 を、乾燥膜厚（加熱後の膜厚）が 5 0 μ m となるようにバーコーターを用いて塗布し、作製例 1 と同様に加熱および硬化を行い、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み 5 0 μ m のハードコート層を備えるハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムのハードコート層非形成面に、ハードコート組成物 1 を、乾燥膜厚が 5 0 μ m となるようにバーコーターを用いて塗布し、加熱および硬化を行い、透明ポリイミドフィルムの両面に厚み 5 0 μ m のハードコート層を備えるハードコートフィルム 6 を作製した。

40

【 0 1 4 7 】

< ハードコートフィルム 7 >

透明ポリイミドフィルムに代えて、厚み 5 0 μ m のポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム（東レ製「ルミラー 5 0 U 4 8」）を用いたこと以外は、ハードコートフィルム 3 の作製と同様にして、P E T フィルム的一方の面に厚み 5 0 μ m のハードコート層を備えるハードコートフィルム 7 を作製した。

【 0 1 4 8 】

< ハードコートフィルム 8 >

ハードコート組成物 1 に代えて、アンチモン系光カチオン重合開始剤を含むハードコー

50

ト組成物 10 を用いたこと以外は、ハードコートフィルム 3 の作製と同様にして、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み 50  $\mu\text{m}$  のハードコート層を備えるハードコートフィルム 8 を作製した。

【0149】

<ハードコートフィルム 9 ~ 16 >

ハードコート組成物 1 に代えて、ハードコート組成物 2 ~ 9 を用いたこと以外は、ハードコートフィルム 3 の作製と同様にして、透明ポリイミドフィルム的一方の面に厚み 50  $\mu\text{m}$  のハードコート層を備えるハードコートフィルム 9 ~ 16 を作製した。

【0150】

[ハードコートフィルムの評価]

上記のハードコートフィルム 1 ~ 16 について、下記の方法により評価を行った。

【0151】

<表面硬度および密着性>

JIS K 5600 - 5 - 4 : 1999 に従い、750 g の荷重にてハードコート層形成面の鉛筆硬度を測定した。両面にハードコート層を備えるハードコートフィルム 6 については、ハードコート組成物 1 (ポリオルガノシロキサン化合物 1) を用いて形成したハードコート層側の面について評価を実施した。硬度 H の鉛筆を用いて試験を行った際に、ハードコート層に剥がれが無かったものを密着性 OK, ハードコート層に剥がれがみられたものを密着性 NG とした。密着性が NG であったフィルム 15, 16 については、表面硬度の評価を行わなかった。

【0152】

<マンドレル試験>

JIS K 5600 - 5 - 1 : 1999 に従い、ハードコート層形成面を外側として、タイプ 1 の試験機を用いて円筒型マンドレル試験を行った。ハードコートフィルム 6 については、ハードコート組成物 1 を用いて形成したハードコート層側の面を外側として試験を行った。マンドレルの径が小さいほど、耐屈曲性に優れることを示す。

【0153】

<全光線透過率およびヘイズ>

スガ試験機製のヘイズメーター「HZ-V3」を用いて、JIS K 7361 - 1 : 1999 および JIS K 7136 : 2000 に記載の方法により測定した。なお、測定には D65 光源を用い、全光線透過率は、ハードコートフィルムへの平行入射光束に対する全透過光束 (平行光線成分および拡散光線成分) の割合として算出した。

【0154】

<湿熱試験によるヘイズ変化>

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

【0155】

<表面タック性>

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

【0156】

ハードコートフィルム 1 ~ 16 の作製に用いたハードコート組成物の組成、ハードコート層およびハードコートフィルムの厚み、ならびにハードコートフィルムの評価結果を表

10

20

30

40

50

2 に示す。なお、表 2 における組成は、ポリオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対する重合開始剤、レベリング剤および溶媒の配合量を重量部で表している。

【 0 1 5 7 】

【表 2】

ハードコートフィルム	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	PI							PET	PI							
透明樹脂基材																
シロキサン化合物	1															
重合開始剤	0.5															
CPI-200K																
CPI-101A																
レベリング剤	0.125															
溶剤	PGME															
HC厚み	[μm]	10	30	50	60	75	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
裏面HC厚み	[μm]	-														
総厚み	[μm]	60	80	100	110	125	150	100	100							
密着性	-	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
鉛筆硬度	-	H	H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
マンドレル試験 φ	[mm]	2	2	3	4	6	4	4	4	6	12	25	32	10	16	16
全光線透過率	[%]	90.6	90.6	90.6	90.5	90.4	91.4	91.9	90.3	90.4	90.5	90.4	90.2	90.5	90.6	90.6
ヘイズ	[%]	0.07	0.08	0.10	0.10	0.08	0.51	0.99	0.37	0.05	0.12	0.07	0.27	0.35	0.13	0.14
ΔHaze	[%]	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.08	N.D.	0.58	0.08	0.07	0.08	0.02	0.00	0.10	0.11
表面タック性	-	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	B	B	B

【 0 1 5 8 】

ハードコートフィルム 14 は、プロピレン基を介して Si 原子とグリシジルオキシ基が結合しているシラン化合物（3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン）の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物 7 を用いてハードコート層を形成したものである。このハードコートフィルム 14 は、マンドレル試験の結果が 10 mm であり、ハードコート層の耐屈曲性が十分ではなかった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 9 】

ハードコートフィルム 13 は、エチレン基を介して Si 原子と脂環式エポキシ基が結合しているシラン化合物 ( 2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン ) の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物 6 を用いてハードコート層を形成したものである。このハードコートフィルム 13 は、ハードコート層表面のタック性が改善していたものの、マンドレル径が 32 mm であり、ハードコート層の耐屈曲性が劣っていた。

## 【 0 1 6 0 】

ハードコートフィルム 1 ~ 5 は、オクチレン基を介して Si 原子とグリシジルオキシ基が結合しているシラン化合物 ( 8 - グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン ) の縮合物であるポリオルガノシロキサン化合物 1 を用いてハードコート層を形成したものである。これらのハードコートフィルム 1 ~ 5 では、ハードコート層の厚みが大きくなるほどマンドレル径が大きくなる ( 耐屈曲性が低下する ) 傾向がみられたが、ハードコート層の厚みを 75  $\mu$ m に増大させてもマンドレル径は 6 mm であり、優れた耐屈曲性を示した。両面にハードコート層を形成したハードコートフィルム 6、および PET フィルム基材を用いたハードコートフィルム 7 も、ハードコートフィルム 1 ~ 5 と同様に、優れた耐屈曲性を示した。

10

## 【 0 1 6 1 】

T3 構造の比率が高いポリオルガノシロキサン化合物 8 , 9 を用いてハードコート層を形成したハードコートフィルム 15 , 16 では、ハードコートフィルム 3 に比べてマンドレル径が大きく、耐屈曲性が低下していた。また、ハードコートフィルム 15 , 16 では、透明ポリイミドフィルムへのハードコート層の密着性が劣っていた。

20

## 【 0 1 6 2 】

上記の結果から、炭素数が 4 以上のアルキレン基を介して Si 原子とグリシジルオキシ基とが結合したシラン化合物の縮合物であり、T3 構造の比率が小さい ( T3 / T2 比が 5 未満 ) ポリオルガノシロキサン化合物を用いることにより、硬度、密着性および耐屈曲性に優れたハードコート層を形成できることが分かる。

## 【 0 1 6 3 】

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

30

## 【 0 1 6 4 】

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

40

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 7/63 (2018.01) C 0 9 D 7/63  
C 0 8 G 59/02 (2006.01) C 0 8 G 59/02

## (72)発明者 小松 聡子

大阪府摂津市鳥飼西5 - 1 - 1 株式会社力ネカ内

審査官 尾立 信広

## (56)参考文献

特開2019 - 056106 ( J P , A )

特開2016 - 193956 ( J P , A )

国際公開第2017 / 110522 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0

C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )