

(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6月4日(04.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/110966 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/14 (2015.01) *B32B 27/34* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01) *C09D 7/65* (2018.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045877
- (22) 国際出願日: 2019年11月22日(22.11.2019)
- (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 2018-221737 2018年11月27日(27.11.2018) JP
特願 2019-076628 2019年4月12日(12.04.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 芥川 暢之 (**AKUTAGAWA Nobuyuki**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 福島 悠太 (**FUKUSHIMA Yuta**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所 (**KOH-EI PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** HARD COAT FILM, ARTICLE PROVIDED WITH HARD COAT FILM, AND IMAGE DISPLAY APPARATUS

(54) 発明の名称: ハードコートフィルム、ハードコートフィルムを備えた物品、及び画像表示装置

(57) **Abstract:** The present invention provides a hard coat film having a substrate and a hard coat layer formed on at least one surface of the substrate. The hard coat layer contains a compound having a silsesquioxane structure. The hard coat film has an elasticity difference $\Delta\sigma$ of 1800 to 4900 MPa, where the elasticity difference $\Delta\sigma$ is expressed by $\sigma_A - \sigma_B$, σ_A is the elasticity of the substrate and σ_B is the elasticity of the hard coat layer. The substrate has an elasticity of 6.0 to 9.0 GPa. The hard coat layer has a recovery rate as measured by an indentation test of 84 to 99%. The present invention also provides an article provided with the hard coat film and an image display device.

(57) 要約: 本発明により、基材と、上記基材の少なくとも一方の面上に形成されたハードコート層とを有するハードコートフィルムであって、上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、上記基材の弾性率を σ_A とし、上記ハードコート層の弾性率を σ_B とした場合に、 $\sigma_A - \sigma_B$ で表される弾性率差 $\Delta\sigma$ が、1800~4900MPaであり、上記基材の弾性率は、6.0~9.0GPaであり、上記ハードコート層の押し込み試験における回復率が、84~99%である、ハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムを備えた物品、及び画像表示装置が提供される。

WO 2020/110966 A1

明 細 書

発明の名称：

ハードコートフィルム、ハードコートフィルムを備えた物品、及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、ハードコートフィルム、ハードコートフィルムを備えた物品、及び画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 陰極管（C R T）を利用した表示装置、プラズマディスプレイ（P D P）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（E L D）、蛍光表示ディスプレイ（V F D）、フィールドエミッションディスプレイ（F E D）、及び液晶ディスプレイ（L C D）のような画像表示装置では、表示面への傷付きを防止するために、基材上にハードコート層を有する光学フィルム（ハードコートフィルム）を設けることが好適である。

[0003] たとえば、特許文献1には、基材上に、反射防止層を備える反射防止フィルムで、反射防止層表面の押し込み弾性率が20～100GPaであることが記載されている。

また、特許文献2には、耐衝撃性と耐屈曲性を付与するために、弾性率が10～3000MPaで、破断伸度が30～150%である高延伸オリゴマーを含むハードコート組成物を用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2017-227898号公報
特許文献2：日本国特開2017-165953号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、たとえばスマートフォンなどにおいて、極薄型のフレキシブルなディスプレイに対するニーズが高まってきており、これに伴って、耐衝撃性や折り曲げ耐性を有する光学フィルムが求められており、特に、高硬度と折り曲げ耐性を両立することができる光学フィルムが強く求められている。

本発明者が検討したところ、特許文献1及び2に記載のフィルムは、高硬度と折り曲げ耐性が両立できないことが分かった。

本発明の課題は、硬度が高く、かつ折り曲げ耐性に優れたハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムを備えた物品及び画像表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意検討し、下記手段により上記課題が解消できることを見出した。

[0007] <1>

基材と、上記基材の少なくとも一方の面上に形成されたハードコート層とを有するハードコートフィルムであって、

上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、

上記基材の弾性率を σA とし、上記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta\sigma$ が、1800~4900MPaであり、

上記基材の弾性率は、6.0~9.0GPaであり、

上記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、84~99%である、ハードコートフィルム。

[0008] [数1]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0009] <2>

上記ハードコート層の厚みが0.5～30 μm である<1>に記載のハードコートフィルム。

<3>

上記基材がイミド系ポリマーを含む<1>又は<2>に記載のハードコートフィルム。

<4>

上記シルセスキオキサン構造を有する化合物が、(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基のいずれか少なくとも1つを有するポリオルガノシルセスキオキサンの硬化物である<1>～<3>のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

<5>

上記ハードコート層が、ポリロタキサン構造を有する化合物を含有する、<1>～<4>のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

<6>

上記ポリロタキサン構造を有する化合物が、(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基のいずれか少なくとも1つを有するポリロタキサンの硬化物である<5>に記載のハードコートフィルム。

<7>

上記ハードコート層が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(b1)、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(b2)、1分子中に2個以上のオキセタニル基を有する化合物(b3)、及びブロックイソシアネート化合物(b4)の少なくともいずれか1つの化合物を硬化させた硬化物を含有する、<1>～<6>のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

<8>

上記ハードコート層上に、耐擦傷層を有し、

上記耐擦傷層が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(c1)、及び1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(c

2) の少なくともいずれか1つの化合物を硬化させた硬化物を含有する、<1>~<7>のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

<9>

上記ハードコート層が、接着剤層を介して上記基材上に形成されている<1>~<8>のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。

<10>

上記接着剤層と基材の間に、上記接着剤層の成分と上記基材の成分とが混合した混合層を有し、上記混合層の厚みが $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である<9>に記載のハードコートフィルム。

<11>

<1>~<10>のいずれか1項に記載のハードコートフィルムを備えた物品。

<12>

<1>~<10>のいずれか1項に記載のハードコートフィルムを表面保護フィルムとして備えた画像表示装置。

<13>

仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程(1)と、

上記ハードコート層の仮支持体とは反対側に、接着剤を介して基材を積層する工程(2)と、

加熱または活性エネルギー線を照射して、上記ハードコート層と上記基材を接着する工程(4)と、

上記仮支持体を上記ハードコート層から剥離する工程(5)と、
を有し、

上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、

上記基材の弾性率を σA とし、上記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta\sigma$ が、 $1800\sim 4900\text{MPa}$

であり、

上記基材の弾性率は、6.0～9.0 GPaであり、

上記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、84～99%である、ハードコートフィルムの製造方法。

[0010] [数2]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0011] <14>

上記工程(2)と上記工程(4)の間に、上記接着剤の一部を上記基材に染み込ませる工程(3)を有する<13>に記載のハードコートフィルムの製造方法。

<15>

仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程(1')と、

上記ハードコート層の上記仮支持体とは反対側に保護フィルムを貼合する工程(A)と、

上記仮支持体を上記ハードコート層から剥離する工程(B)と、

上記ハードコート層の上記保護フィルムとは反対側に、接着剤を介して基材を積層する設ける工程(2')と、

加熱または活性エネルギー線を照射して、上記ハードコート層と上記基材を接着する工程(4')と、

を有し、

上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、

上記基材の弾性率を σA とし、上記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta\sigma$ が、1800～4900 MPaであり、

上記基材の弾性率は、6.0～9.0 GPaであり、
上記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、
84～99%である、ハードコートフィルムの製造方法。

[0012] [数3]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0013] <16>

上記工程(2')と上記工程(4')の間に、上記接着剤の一部を上記基材に染み込ませる工程(3')を有する<15>に記載のハードコートフィルムの製造方法。

<17>

上記保護フィルムを上記ハードコート層から剥離する工程(5')を有する、<15>または<16>に記載のハードコートフィルムの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、硬度が高く、かつ折り曲げ耐性に優れたハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムを備えた物品及び画像表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 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、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値1)～(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。また、本明細書において、「(メタ)アクリレート」との記載は、「アクリレート及びメタクリレートの少なくともいずれか」の意味を表す。「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリロイル」等も同様である。

[0016] [ハードコートフィルム]

本発明のハードコートフィルムは、

基材と、上記基材の少なくとも一方の面上に形成されたハードコート層とを有するハードコートフィルムであって、

上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、

上記基材の弾性率を σA とし、上記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta \sigma$ が、1800～4900MPaであり、

上記基材の弾性率は、6.0～9.0GPaであり、

上記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、84～99%である、ハードコートフィルムである。

[0017] [数4]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0018] 本発明のハードコートフィルムが、硬度が高く、かつ折り曲げ耐性に優れるメカニズムは、詳細には定かではないが、本発明者は以下のように推察している。

本発明のハードコートフィルムのハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有していることにより、変形回復率が高く、高い鉛筆硬度が発現すると考えられる。

また、基材の弾性率とハードコート層の弾性率との差を特定の範囲に制御することで、ハードコートフィルムに折り曲げ応力が加えられたときに、基材とハードコート層の伸び率に差を少なくすることとなり、折り曲げ耐性も優れると考えている。ここでの折り曲げ耐性とは、基材と、上記基材上に積層されたハードコート層を有するハードコートフィルムを、上記ハードコート層を上記基材よりも外側に向けて、ある径（好ましくは直径6mm以下）の鉄芯（マンドレル）に沿わせて折り曲げたときにクラックが入らないことを示している。

[0019] <基材>

本発明のハードコートフィルムの基材について説明する。

基材は、可視光領域の透過率が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

[0020] 基材の弾性率 (σA) は、6.0~9.0 GPaであり、7.0~9.0 GPaであることが好ましく、7.5~9.0 GPaであることがより好ましい。

[0021] (ポリマー)

基材はポリマーを含むことが好ましい。

ポリマーとしては、光学的な透明性、機械的強度、熱安定性などに優れるポリマーが好ましい。

[0022] ポリマーとしては、例えば、ポリカーボネート系ポリマー、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) 等のポリエステル系ポリマー、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS樹脂) 等のスチレン系ポリマーなどが挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂、エチレン・プロピレン共重合体などのポリオレフィン系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、ナイロン、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、トリアセチルセルロースに代表されるセルロース系ポリマー、又は上記ポリマー同士共重合体、上記ポリマー同士を混合したポリマーも挙げられる。

[0023] 特に、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー及びイミド系ポリマーは、JIS (日本工業規格) P8115 (2001) に従いMIT試験機によって測定した破断折り曲げ回数が大きく、硬度も比較的高いことから、基材

として好ましく用いることができる。例えば、特許第5699454号公報の実施例1にあるような芳香族ポリアミド、特表2015-508345号公報、特表2016-521216号公報、及びWO2017/014287号公報に記載のポリアミドを基材として好ましく用いることができる。

[0024] また、基材は、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の紫外線硬化型、熱硬化型の樹脂の硬化層として形成することもできる。

[0025] (柔軟化素材)

基材は、上記のポリマーを更に柔軟化する素材を含有しても良い。柔軟化素材とは、破断折り曲げ回数を向上させる化合物を指し、柔軟化素材としては、ゴム質弾性体、脆性改良剤、可塑剤、スライドリングポリマー等を用いることができる。

柔軟化素材として具体的には、特開2016-167043号公報における段落番号[0051]～[0114]に記載の柔軟化素材を好適に用いることができる。

[0026] 柔軟化素材は、ポリマーに単独で混合しても良いし、複数を適宜併用して混合しても良いし、また、ポリマーと混合せずに、柔軟化素材のみを単独又は複数併用で用いて基材としても良い。

[0027] これらの柔軟化素材を混合する量は、とくに制限はなく、単独で十分な破断折り曲げ回数を持つポリマーを単独でフィルムの基材としても良いし、柔軟化素材を混合しても良いし、すべてを柔軟化素材(100%)として十分な破断折り曲げ回数を持たせても良い。

[0028] (その他の添加剤)

基材には、用途に応じた種々の添加剤(例えば、紫外線吸収剤、マツト剤、酸化防止剤、剥離促進剤、レターデーション(光学異方性)調節剤、など)を添加できる。それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点又は沸点において特に限定されるものではない。また添加剤を添加する時期は基材を作製する工程において何れの時点で添加しても良く、素材調製工

程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。

その他の添加剤としては、特開2016-167043号公報における段落番号[0117]～[0122]に記載の添加剤を好適に用いることができる。

[0029] 以上の添加剤は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0030] (紫外線吸収剤)

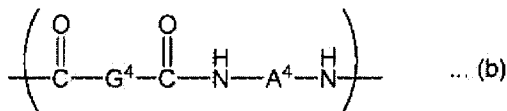
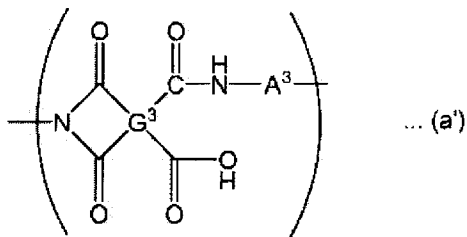
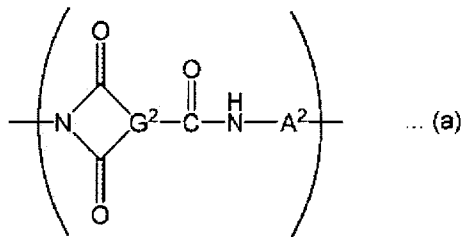
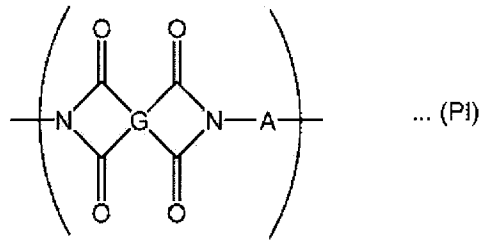
紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール化合物、トリアジン化合物、ベンゾオキサジン化合物を挙げることができる。ここでベンゾトリアゾール化合物とは、ベンゾトリアゾール環を有する化合物であり、具体例としては、例えば特開2013-111835号公報段落0033に記載されている各種ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。トリアジン化合物とは、トリアジン環を有する化合物であり、具体例としては、例えば特開2013-111835号公報段落0033に記載されている各種トリアジン系紫外線吸収剤を挙げることができる。ベンゾオキサジン化合物としては、例えば特開2014-209162号公報段落0031に記載されているものを用いることができる。基材中の紫外線吸収剤の含有量は、例えば基材に含まれるポリマー100質量部に対して0.1～10質量部程度であるが、特に限定されるものではない。また、紫外線吸収剤については、特開2013-111835号公報段落0032も参照できる。なお、本発明においては、耐熱性が高く揮散性の低い紫外線吸収剤が好ましい。かかる紫外線吸収剤としては、例えば、UVSORB101(富士フィルムファインケミカルズ株式会社製)、TINUVIN 360、TINUVIN 460、TINUVIN 1577(BASF社製)、LA-F70、LA-31、LA-46(ADEKA社製)などが挙げられる。

[0031] 基材は、透明性の観点から、基材に用いる柔軟性素材及び各種添加剤と、ポリマーとの屈折率の差が小さいことが好ましい。

[0032] (イミド系ポリマーを含む基材)

基材として、イミド系ポリマーを含む基材を好ましく用いることができる。本明細書において、イミド系ポリマーとは、式 (P1)、式 (a)、式 (a') 及び式 (b) で表される繰り返し構造単位を少なくとも1種以上含む重合体を意味する。なかでも、式 (P1) で表される繰り返し構造単位が、イミド系ポリマーの主な構造単位であると、フィルムの強度及び透明性の観点で好ましい。式 (P1) で表される繰り返し構造単位は、イミド系ポリマーの全繰り返し構造単位に対し、好ましくは40モル%以上であり、より好ましくは50モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、特に好ましくは90モル%以上であり、最も好ましくは98モル%以上である。

[0033] [化1]



[0034] 式 (P 1) 中の G は 4 価の有機基を表し、A は 2 価の有機基を表す。式 (a) 中の G^2 は 3 価の有機基を表し、 A^2 は 2 価の有機基を表す。式 (a') 中の G^3 は 4 価の有機基を表し、 A^3 は 2 価の有機基を表す。式 (b) 中の G^4 及び A^4 は、それぞれ 2 価の有機基を表す。

[0035] 式 (P 1) 中、G で表される 4 価の有機基の有機基 (以下、G の有機基とすることがある) としては、非環式脂肪族基、環式脂肪族基及び芳香族基からなる群から選ばれる基が挙げられる。G の有機基は、イミド系ポリマーを含む基材の透明性及び屈曲性の観点から、4 価の環式脂肪族基又は 4 価の芳香族基であることが好ましい。芳香族基としては、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基及び 2 以上の芳香族環を有しそれらが直接または結合基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基等が挙げられる。基材の透明性及び着色の抑制の観点から、G の有機基は、環式脂肪族基、フッ素系置換基を有する環式脂肪族基、フッ素系置換基を有する単環式芳香族基、フッ素系置換基を有する縮合多環式芳香族基又はフッ素系置換基を有する非縮合多環式芳香族基であることが好ましい。本明細書においてフッ素系置換基とは、フッ素原子を含む基を意味する。フッ素系置換基は、好ましくはフルオロ基 (フッ素原子, $-F$) 及びパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくはフルオロ基及びトリフルオロメチル基である。

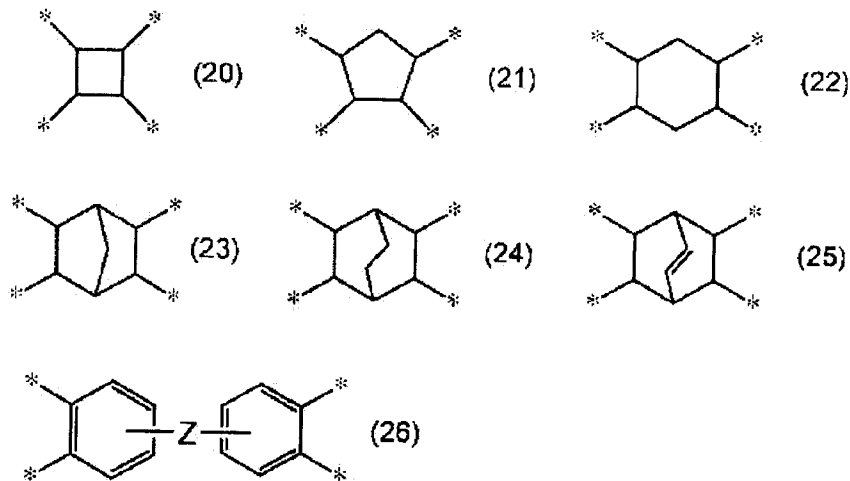
[0036] より具体的には、G の有機基は、例えば、飽和又は不飽和シクロアルキル基、飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基、及び、これらのうちの任意の 2 つの基 (同一でもよい) を有しこれらが直接又は結合基により相互に連結された基から選ばれる。結合基としては、 $-O-$ 、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ (R は、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子を表す) が挙げられる。

[0037] G で表される 4 価の有機基の炭素数は通常 2 ~ 32 であり、好ましくは 4 ~ 15 であり、より好ましくは 5 ~ 10 であり、さらに好ましくは 6 ~ 8 で

ある。Gの有機基が環式脂肪族基又は芳香族基である場合、これらの基を構成する炭素原子のうち少なくとも1つがヘテロ原子で置き換えられていてもよい。ヘテロ原子としては、O、N又はSが挙げられる。

[0038] Gの具体例としては、以下の式(20)、式(21)、式(22)、式(23)、式(24)、式(25)又は式(26)で表される基が挙げられる。式中の*は結合手を示す。式(26)中のZは、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-Ar-O-Ar-$ 、 $-Ar-CH_2-Ar-$ 、 $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$ 又は $-Ar-SO_2-Ar-$ を表す。Arは炭素数6~20のアリール基を表し、例えば、フェニレン基であってもよい。これらの基の水素原子のうち少なくとも1つが、フッ素系置換基で置換されていてもよい。

[0039] [化2]



[0040] 式(P1)中、Aで表される2価の有機基の有機基(以下、Aの有機基とすることがある)としては、非環式脂肪族基、環式脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される基が挙げられる。Aで表される2価の有機基は、2価の環式脂肪族基及び2価の芳香族基から選ばれることが好ましい。芳香族基としては、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、及び2以上の芳香族環を有しそれらが直接または結合基により相互に連結された非縮合多環式芳香族基が挙げられる。基材の透明性、及び着色の抑制の観点から、Aの有機基

には、フッ素系置換基が導入されていることが好ましい。

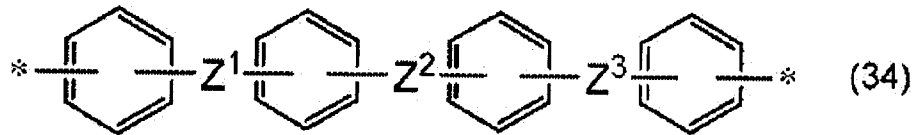
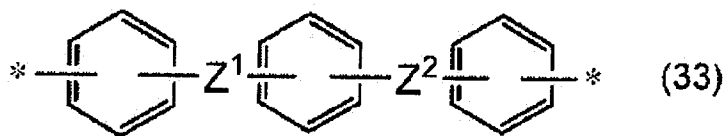
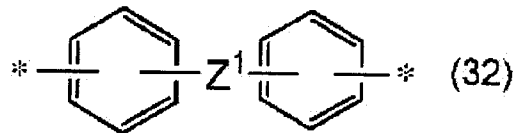
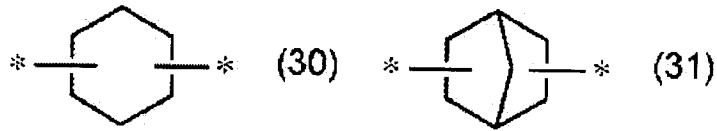
[0041] より具体的には、Aの有機基は、例えば、飽和又は不飽和シクロアルキル基、飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基、及びこれらの内の任意の2つの基（同一でもよい）を有しそれらが直接又は結合基により相互に連結された基から選ばれる。ヘテロ原子としては、O、N又はSが挙げられ、結合基としては、 $-O-$ 、炭素数1～10のアルキレン基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ （Rはメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を含む）が挙げられる。

[0042] Aで表される2価の有機基の炭素数は、通常2～40であり、好ましくは5～32であり、より好ましくは12～28であり、さらに好ましくは24～27である。

[0043] Aの具体例としては、以下の式(30)、式(31)、式(32)、式(33)又は式(34)で表される基が挙げられる。式中の*は結合手を示す。Z¹～Z³は、それぞれ独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ （Rはメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を表す）を表す。下記の基において、Z¹とZ²、及び、Z²とZ³は、それぞれ、各環に対してメタ位又はパラ位にあることが好ましい。また、Z¹と末端の単結合、Z²と末端の単結合、及び、Z³と末端の単結合とは、それぞれメタ位又はパラ位にあることが好ましい。Aの1つの例において、Z¹及びZ³が $-O-$ であり、かつ、Z²が $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-SO_2-$ である。これらの基の水素原子の1つ又は2つ以上が、フッ素系置換基で置換されていてもよい。

[0044]

[化3]



[0045] A及びGの少なくとも一方を構成する水素原子のうちの少なくとも1つの水素原子が、フッ素系置換基、水酸基、スルホン基及び炭素数1～10のアルキル基等からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基で置換されていてもよい。また、Aの有機基及びGの有機基がそれぞれ環式脂肪族基又は芳香族基である場合に、A及びGの少なくとも一方がフッ素系置換基を有することが好ましく、A及びGの両方がフッ素系置換基を有することがより好ましい。

[0046] 式(a)中のG²は、3価の有機基である。この有機基は、3価の基である点以外は、式(P1)中のGの有機基と同様の基から選択することができる。G²の例としては、Gの具体例として挙げられた式(20)～式(26)で表される基の4つの結合手のうち、いずれか1つが水素原子に置き換わった基を挙げることができる。式(a)中のA²は式(P1)中のAと同様の基から選択することができる。

[0047] 式(a')中のG³は、式(P1)中のGと同様の基から選択することができる。式(a')中のA³は、式(P1)中のAと同様の基から選択すること

ができる。

[0048] 式 (b) 中の G^4 は、2 価の有機基である。この有機基は、2 価の基である点以外は、式 (P 1) 中の G の有機基と同様の基から選択することができる。 G^4 の例としては、 G の具体例として挙げられた式 (20) ~ 式 (26) で表される基の 4 つの結合手のうち、いずれか 2 つが水素原子に置き換わった基を挙げるることができる。式 (b) 中の A^4 は、式 (P 1) 中の A と同様の基から選択することができる。

[0049] イミド系ポリマーを含む基材に含まれるイミド系ポリマーは、ジアミン類と、テトラカルボン酸化合物（酸クロライド化合物およびテトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸化合物類縁体を含む）又はトリカルボン酸化合物（酸クロライド化合物及びトリカルボン酸無水物などのトリカルボン酸化合物類縁体を含む）の少なくとも 1 種類とを重縮合することによって得られる縮合型高分子であってもよい。さらにジカルボン酸化合物（酸クロライド化合物などの類縁体を含む）を重縮合させてもよい。式 (P 1) 又は式 (a') で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン類及びテトラカルボン酸化合物から誘導される。式 (a) で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン類及びトリカルボン酸化合物から誘導される。式 (b) で表される繰り返し構造単位は、通常、ジアミン類及びジカルボン酸化合物から誘導される。

[0050] テトラカルボン酸化合物としては、芳香族テトラカルボン酸化合物、脂環式テトラカルボン酸化合物及び非環式脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。これらは、2 種以上を併用してもよい。テトラカルボン酸化合物は、好ましくはテトラカルボン酸二無水物である。テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、非環式脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0051] イミド系ポリマーの溶媒に対する溶解性、並びに基材を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、テトラカルボン酸化合物は、脂環式テトラカルボン化合物又は芳香族テトラカルボン酸化合物等であることが好ましい。イ

ミド系ポリマーを含む基材の透明性及び着色の抑制の観点から、テトラカルボン酸化合物は、フッ素系置換基を有する脂環式テトラカルボン酸化合物及びフッ素系置換基を有する芳香族テトラカルボン酸化合物から選ばれることが好ましく、フッ素系置換基を有する脂環式テトラカルボン酸化合物であることがさらに好ましい。

[0052] トリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂環式トリカルボン酸、非環式脂肪族トリカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロライド化合物、酸無水物等が挙げられる。トリカルボン酸化合物は、好ましくは芳香族トリカルボン酸、脂環式トリカルボン酸、非環式脂肪族トリカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロライド化合物から選ばれる。トリカルボン酸化合物は、2種以上を併用してもよい。

[0053] イミド系ポリマーの溶媒に対する溶解性、並びにイミド系ポリマーを含む基材を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、トリカルボン酸化合物は、脂環式トリカルボン酸化合物又は芳香族トリカルボン酸化合物であることが好ましい。イミド系ポリマーを含む基材の透明性及び着色の抑制の観点から、トリカルボン酸化合物は、フッ素系置換基を有する脂環式トリカルボン酸化合物又はフッ素系置換基を有する芳香族トリカルボン酸化合物であることがより好ましい。

[0054] ジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、非環式脂肪族ジカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロライド化合物、酸無水物等が挙げられる。ジカルボン酸化合物は、好ましくは芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、非環式脂肪族ジカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロライド化合物から選ばれる。ジカルボン酸化合物は、2種以上併用してもよい。

[0055] イミド系ポリマーの溶媒に対する溶解性、並びにイミド系ポリマーを含む基材を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、ジカルボン酸化合物は、脂環式ジカルボン酸化合物又は芳香族ジカルボン酸化合物であることが好ましい。イミド系ポリマーを含む基材の透明性及び着色の抑制の観点から、

ジカルボン酸化合物は、フッ素系置換基を有する脂環式ジカルボン酸化合物又はフッ素系置換基を有する芳香族ジカルボン酸化合物であることがさらに好ましい。

[0056] ジアミン類としては、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン及び脂肪族ジアミンが挙げられ、これらは2種以上併用してもよい。イミド系ポリマーの溶媒に対する溶解性、並びにイミド系ポリマーを含む基材を形成した場合の透明性及び屈曲性の観点から、ジアミン類は、脂環式ジアミン及びフッ素系置換基を有する芳香族ジアミンから選ばれることが好ましい。

[0057] このようなイミド系ポリマーを使用すれば、特に優れた屈曲性を有し、高い光透過率（例えば、550nmの光に対して85%以上、好ましくは88%以上）、低い黄色度（YI値、5以下、好ましくは3以下）、及び低いヘイズ（1.5%以下、好ましくは1.0%以下）を有する基材が得られ易い。

[0058] イミド系ポリマーは、異なる複数の種類の上記の繰り返し構造単位を含む共重合体でもよい。ポリイミド系高分子の重量平均分子量は、通常10,000~500,000である。イミド系ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは、50,000~500,000であり、さらに好ましくは70,000~400,000である。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した標準ポリスチレン換算分子量である。イミド系ポリマーの重量平均分子量が大きいと高い屈曲性を得られやすい傾向があるが、イミド系ポリマーの重量平均分子量が大きすぎると、ワニスの粘度が高くなり、加工性が低下する傾向がある。

[0059] イミド系ポリマーは、上述のフッ素系置換基等によって導入できるフッ素原子等のハロゲン原子を含んでいてもよい。ポリイミド系高分子がハロゲン原子を含むことにより、イミド系ポリマーを含む基材の弾性率を向上させ且つ黄色度を低減させることができる。これにより、ハードコートフィルムに発生するキズ及びシワ等が抑制され、且つ、イミド系ポリマーを含む基材の透明性を向上させることができる。ハロゲン原子として好ましくは、フッ素

原子である。ポリイミド系高分子におけるハロゲン原子の含有量は、ポリイミド系高分子の質量を基準として、1～40質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。

[0060] イミド系ポリマーを含む基材は、1種又は2種以上の紫外線吸収剤を含有していてもよい。紫外線吸収剤は、樹脂材料の分野で紫外線吸収剤として通常用いられているものから、適宜選択することができる。紫外線吸収剤は、400nm以下の波長の光を吸収する化合物を含んでいてもよい。イミド系ポリマーと適切に組み合わせることのできる紫外線吸収剤は、例えば、ベンゾフェノン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

本明細書において、「系化合物」とは、「系化合物」が付される化合物の誘導体を指す。例えば、「ベンゾフェノン系化合物」とは、母体骨格としてのベンゾフェノンと、ベンゾフェノンに結合している置換基とを有する化合物を指す。

[0061] 紫外線吸収剤の含有量は、基材の全体質量に対して、通常1質量%以上であり、好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上であり、通常10質量%以下であり、好ましくは8質量%以下であり、より好ましくは6質量%以下である。紫外線吸収剤がこれらの量で含まれることで、基材の耐候性を高めることができる。

[0062] イミド系ポリマーを含む基材は、無機粒子等の無機材料を更に含有していてもよい。無機材料は、ケイ素原子を含むケイ素材料が好ましい。イミド系ポリマーを含む基材がケイ素材料等の無機材料を含有することで、イミド系ポリマーを含む基材の引張弾性率を容易に4.0GPa以上とすることができる。ただし、イミド系ポリマーを含む基材の引張弾性率を制御する方法は、無機材料の配合に限られない。

[0063] ケイ素原子を含むケイ素材料としては、シリカ粒子、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）等の4級アルコキシシラン、シルセスキオキサン誘導体

等のケイ素化合物が挙げられる。これらのケイ素材料の中でも、イミド系ポリマーを含む基材の透明性及び屈曲性の観点から、シリカ粒子が好ましい。

[0064] シリカ粒子の平均一次粒子径は、通常、100nm以下である。シリカ粒子の平均一次粒子径が100nm以下であると透明性が向上する傾向がある。

[0065] イミド系ポリマーを含む基材中のシリカ粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察で求めることができる。シリカ粒子の一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）による定方向径とすることができる。平均一次粒子径は、TEM観察により一次粒子径を10点測定し、それらの平均値として求めることができる。イミド系ポリマーを含む基材を形成する前のシリカ粒子の粒子分布は、市販のレーザー回折式粒度分布計により求めることができる。

[0066] イミド系ポリマーを含む基材において、イミド系ポリマーと無機材料との配合比は、両者の合計を10として、質量比で、1：9～10：0であることが好ましく、3：7～10：0であることがより好ましく、3：7～8：2であることがさらに好ましく、3：7～7：3であることがよりさらに好ましい。イミド系ポリマー及び無機材料の合計質量に対する無機材料の割合は、通常20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上であり、通常90質量%以下であり、好ましくは70質量%以下である。イミド系ポリマーと無機材料（ケイ素材料）との配合比が上記の範囲内であると、イミド系ポリマーを含む基材の透明性及び機械的強度が向上する傾向がある。また、イミド系ポリマーを含む基材の引張弾性率を容易に4.0GPa以上とすることができる。

[0067] イミド系ポリマーを含む基材は、透明性及び屈曲性を著しく損なわない範囲で、イミド系ポリマー及び無機材料以外の成分を更に含有していてもよい。イミド系ポリマー及び無機材料以外の成分としては、例えば、酸化防止剤、離型剤、安定剤、ブルーイング剤等の着色剤、難燃剤、滑剤、増粘剤及びレベリング剤が挙げられる。イミド系ポリマー及び無機材料以外の成分の割

合は、基材の質量に対して、0%を超えて20質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは0%を超えて10質量%以下である。

[0068] イミド系ポリマーを含む基材がイミド系ポリマー及びケイ素材料を含有するとき、少なくとも一方の面における、窒素原子に対するケイ素原子の原子数比である $S i / N$ が8以上であることが好ましい。この原子数比 $S i / N$ は、X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS) によって、イミド系ポリマーを含む基材の組成を評価し、これによって得られたケイ素原子の存在量と窒素原子の存在量から算出される値である。

[0069] イミド系ポリマーを含む基材の少なくとも一方の面における $S i / N$ が8以上であることにより、ハードコート層との十分な密着性が得られる。密着性の観点から、 $S i / N$ は、9以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましく、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましい。

[0070] (基材の厚み)

基材はフィルム状であり、基材の厚みは、100 μm 以下であることがより好ましく、80 μm 以下であることが更に好ましく、50 μm 以下が最も好ましい。基材の厚みが薄くなれば、折り曲げ時の表面と裏面の曲率差が小さくなり、クラック等が発生し難くなり、複数回の折れ曲げでも、基材の破断が生じなくなる。一方、基材の取り扱いの容易さの観点から基材の厚みは3 μm 以上であることが好ましく、5 μm 以上であることがより好ましく、15 μm 以上が最も好ましい。

[0071] (基材の作製方法)

基材は、熱可塑性のポリマーを熱溶融して製膜しても良いし、ポリマーを均一に溶解した溶液から溶液製膜 (ソルベントキャスト法) によって製膜しても良い。熱溶融製膜の場合は、上述の柔軟化素材及び種々の添加剤を、熱溶融時に加えることができる。一方、基材を溶液製膜法で作製する場合は、ポリマー溶液 (以下、ドープともいう) には、各調製工程において上述の柔

軟化素材及び種々の添加剤を加えることができる。またその添加する時期はドープ作製工程において何れでも添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。

[0072] 塗膜の乾燥、及び／又はベーキングのために、塗膜を加熱してもよい。塗膜の加熱温度は、通常50～350℃である。塗膜の加熱は、不活性雰囲気下又は減圧下で行ってもよい。塗膜を加熱することにより溶媒を蒸発させ、除去することができる。基材は、塗膜を50～150℃で乾燥する工程と、乾燥後の塗膜を180～350℃でベーキングする工程とを含む方法により、形成されてもよい。

[0073] 基材の少なくとも一方の面には、表面処理を施してもよい。

[0074] <ハードコート層>

本発明の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。

ハードコート層は、基材の少なくとも一方の面上に形成されている。

[0075] (シルセスキオキサン構造を有する化合物)

ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有する。

「シルセスキオキサン構造」とは、シルセスキオキサン中のシロキサン結合(Si-O-Si)により構成される構造を表す。

ポリオルガノシルセスキオキサンは、加水分解性三官能シラン化合物に由来するシロキサン構成単位を有するネットワーク型ポリマー又は多面体クラスターであり、シロキサン結合によって、ランダム構造、ラダー構造、ケージ構造などを形成し得る。本発明において、シルセスキオキサン構造は、上記のいずれの構造であってもよいが、ラダー構造を多く含有していることが好ましい。ラダー構造を形成していることにより、ハードコートフィルムの変形回復性を良好に保つことができる。ラダー構造の形成は、FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) を測定した際、1020-1050 cm⁻¹付近に現れるラダー構造に特徴的なSi-O-Si伸縮に由来する吸収の有無によって定性的に確認することができる。

また、本発明において、「シルセスキオキサン構造を有する化合物」は、シルセスキオキサンであってもよいし、2つ以上のポリオルガノシルセスキオキサンが結合した化合物（例えば、重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの硬化物）であってもよいし、重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサンとその他の重合性化合物との硬化物であってもよい。すなわち、「シルセスキオキサン構造を有する化合物」には、三次元網目構造を有するポリマーやハードコート層のマトリックスをも包含される。

シルセスキオキサン構造を有する化合物は、硬度及び折り曲げ耐性の観点から、重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの硬化物であることが好ましい。重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの硬化物は、重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを含有する組成物を、加熱及び電離放射線照射の少なくとも一方により硬化させてなるものであることが好ましい。

[0076] (重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (A))

重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (A) (「ポリオルガノシルセスキオキサン (A)」ともいう。)における重合性基としては、特に限定されないが、ラジカル重合又はカチオン重合可能な重合性基が好ましい。

ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとして、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基を挙げることができ、(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性基を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基が特に好ましく、エポキシ基を用いることが最も好ましい。

[0077] シルセスキオキサン構造を有する化合物は、(メタ)アクリロイル基及び

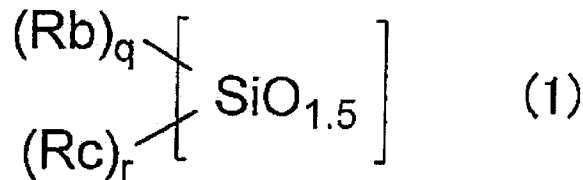
エポキシ基のいずれか少なくとも1つを有するポリオルガノシルセスキオキサンの硬化物であることが好ましい。

重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (A) は、エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 1)、又は、(メタ)アクリロイル基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) であることが好ましい。

[0078] (エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 1))

エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) (「ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1)」ともいう。) は、少なくとも、エポキシ基を含有するシロキサン構成単位を有し、下記一般式 (1) で表されるポリオルガノシルセスキオキサンであることが好ましい。

[0079] [化4]



[0080] 一般式 (1) 中、R b は、エポキシ基を含有する基を表し、R c は 1 価の基を表す。q 及び r は、一般式 (1) 中の R b および R c の比率を表し、 $q + r = 100$ であり、q は 0 超、r は 0 以上である。一般式 (1) 中に複数の R b 及び R c がある場合、複数の R b 及び R c はそれぞれ同一であっても異なってもよい。一般式 (1) 中に複数の R c がある場合、複数の R c は、互いに結合を形成してもよい。

[0081] 一般式 (1) 中の $[\text{SiO}_{1.5}]$ は、ポリオルガノシルセスキオキサン中、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) により構成される構造部分を表す。

ポリオルガノシルセスキオキサンとは、加水分解性三官能シラン化合物に由来するシロキサン構成単位を有するネットワーク型ポリマー又は多面体クラスターであり、シロキサン結合によって、ランダム構造、ラダー構造、ケージ構造などを形成し得る。本発明において、 $[\text{SiO}_{1.5}]$ が表す構造部分

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} が表すアルキレン基としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、*i*-プロピレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-デシレン基等が挙げられる。

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} が表すアルキレン基が置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。

R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 及び R^{4b} としては、無置換の炭素数1～4の直鎖状のアルキレン基、無置換の炭素数3又は4の分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、エチレン基、*n*-プロピレン基、又は*i*-プロピレン基がより好ましく、さらに好ましくはエチレン基、又は*n*-プロピレン基である。

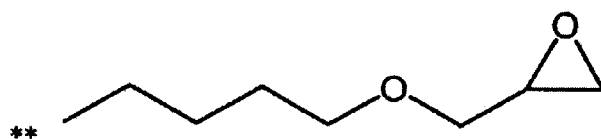
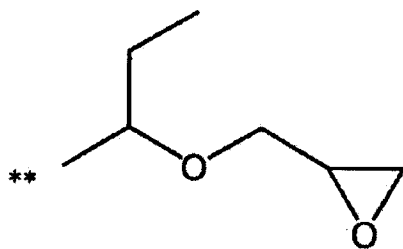
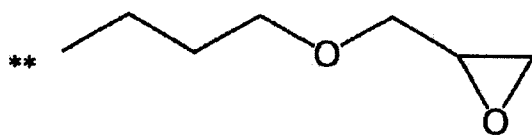
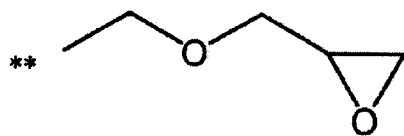
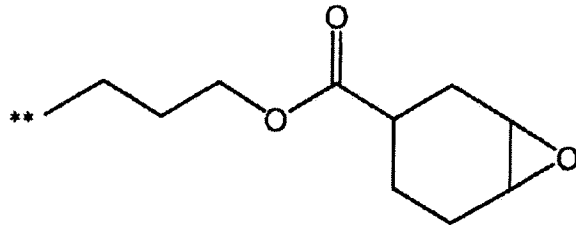
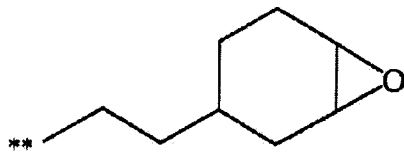
[0085] 一般式(1)中の R^b は、グリシジル基を有する基であることが好ましく、上記式(2b)で表される基であることがさらに好ましい。一般式(1)中の R^b は、脂環式エポキシ基を有する基であってもよいが、ハードコート層の弾性率制御の観点から、脂環式エポキシ基を有する基を備えるポリオルガノシルセスキオキサンの含有率は、ハードコート層形成用組成物の全固形分中30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

[0086] なお、一般式(1)中の R^b は、ポリオルガノシルセスキオキサンの原料として使用する加水分解性三官能シラン化合物におけるケイ素原子に結合した基(アルコキシ基及びハロゲン原子以外の基;例えば、後述の式(B)で表される加水分解性シラン化合物における R^b 等)に由来する。

[0087] 以下に R^b の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例において、**は一般式(1)中の S_i との連結部分を表す。

[0088]

[化6]



[0089] 一般式(1)中、R_cは1価の基を表す。

R_cが表す1価の基としては、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル

基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のアラルキル基が挙げられる。

[0090] R_cが表すアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

R_cが表すシクロアルキル基としては、炭素数3～15のシクロアルキル基が挙げられ、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R_cが表すアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が挙げられ、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

R_cが表すアリール基としては、炭素数6～15のアリール基が挙げられ、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

R_cが表すアラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0091] 上述の置換アルキル基、置換シクロアルキル基、置換アルケニル基、置換アリール基、置換アラルキル基としては、上述のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基のそれぞれにおける水素原子又は主鎖骨格の一部若しくは全部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、ハロゲン原子（フッ素原子等）、アクリル基、メタクリル基、メルカプト基、及びヒドロキシ基（水酸基）からなる群より選択された少なくとも1種で置換された基等が挙げられる。

[0092] R_cは、置換又は無置換のアルキル基が好ましく、無置換の炭素数1～10のアルキル基であることがより好ましい。

[0093] 一般式(1)中に複数のR_cがある場合、複数のR_cは互いに結合を形成していてもよい。2つ又は3つのR_cが互いに結合を形成していることが好

ましく、2つのR_cが互いに結合を形成していることがより好ましい。

[0094] 2つのR_cが互いに結合して形成される基(R_c₂)としては、上述のR_cが表す置換又は無置換のアルキル基が結合して形成されるアルキレン基であることが好ましい。

[0095] R_c₂が表すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、s-ペンチレン基、t-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、イソヘキシレン基、s-ヘキシレン基、t-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、イソヘプチレン基、s-ヘプチレン基、t-ヘプチレン基、n-オクチレン基、イソオクチレン基、s-オクチレン基、t-オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。

[0096] R_c₂が表すアルキレン基としては、無置換の炭素数2~20のアルキレン基が好ましく、より好ましくは無置換の炭素数2~20のアルキレン基、さらに好ましくは無置換の炭素数2~8のアルキレン基であり、特に好ましくはn-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基である。

[0097] 3つのR_cが互いに結合して形成される基(R_c₃)としては、上述のR_c₂が表すアルキレン基において、アルキレン基中の任意の水素原子をひとつ減らした3価の基であることが好ましい。

[0098] なお、一般式(1)中のR_cは、ポリオルガノシルセスキオキサンの原料として使用する加水分解性シラン化合物におけるケイ素原子に結合した基(アルコキシ基及びハロゲン原子以外の基;例えば、後述の式(C1)~(C3)で表される加水分解性シラン化合物におけるR_c₁~R_c₃等)に由来する。

[0099] 一般式(1)中、qは0超であり、rは0以上である。

q/(q+r)は0.5~1.0であることが好ましい。ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)に含まれるR_b又はR_cで表される基全量に対し

て、R bで表される基を半数以上とすることで、有機架橋基が作るネットワークが十分に形成されるため、硬度、繰り返し折り曲げ耐性の各性能を良好に保つことができる。

$q / (q + r)$ は0.7～1.0であることがより好ましく、0.9～1.0がさらに好ましく、0.95～1.0であることが特に好ましい。

[0100] 一般式(1)中、複数のR cがあり、複数のR cが互いに結合を形成していることも好ましい。この場合、 $r / (q + r)$ が0.005～0.20であることが好ましい。

$r / (q + r)$ は0.005～0.10がより好ましく、0.005～0.05がさらに好ましく、0.005～0.025であることが特に好ましい。

[0101] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)は、好ましくは500～6000であり、より好ましくは1000～4500であり、更に好ましくは1500～3000である。

[0102] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)のGPCによる標準ポリスチレン換算の分子量分散度(Mw/Mn)は、例えば1.0～4.0であり、好ましくは1.1～3.7であり、より好ましくは1.2～3.0であり、さらに好ましくは1.3～2.5である。なおMnは数平均分子量を表す。

[0103] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)の重量平均分子量、分子量分散度は、下記の装置及び条件により測定した。

測定装置：商品名「LC-20AD」(株)島津製作所製)

カラム：Shodex KF-801×2本、KF-802、及びKF-803(昭和電工(株)製)

測定温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)、試料濃度0.1～0.2質量%

流量：1mL/分

検出器：UV-VIS検出器(商品名「SPD-20A」、(株)島津製)

作所製)

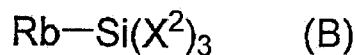
分子量：標準ポリスチレン換算

[0104] <ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の製造方法>

ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) は、公知の製造方法により製造することができ、特に限定されないが、1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。上記加水分解性シラン化合物としては、エポキシ基を含有するシロキサン構成単位を形成するための加水分解性三官能シラン化合物（下記式 (B) で表される化合物）を加水分解性シラン化合物として使用することが好ましい。

一般式 (1) 中の r が0超である場合には、加水分解性シラン化合物として、下記式 (C 1)、(C 2) 又は (C 3) で表される化合物を併用することが好ましい。

[0105] [化7]



[0106] 式 (B) 中の R b は、上記一般式 (1) 中の R b と同義であり、好ましい例も同様である。

[0107] 式 (B) 中の X^2 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。

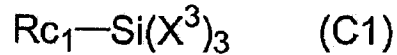
X^2 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の炭素数 1～4 のアルコキシ基等が挙げられる。

X^2 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

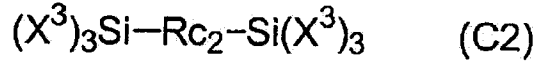
X^2 としては、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。なお、3つの X^2 は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0108] 上記式 (B) で表される化合物は、R b を有するシロキサン構成単位を形成する化合物である。

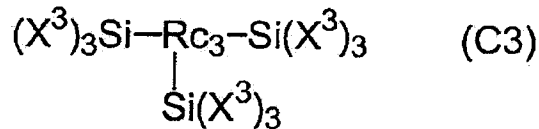
[0109] [化8]



[0110] [化9]



[0111] [化10]



[0112] 式 (C1) 中の Rc_1 は、上記一般式 (1) 中の Rc と同義であり、好ましい例も同様である。

式 (C2) 中の Rc_2 は、上記一般式 (1) 中の 2 つの Rc が互いに結合することにより形成される基 (Rc_2) と同義であり、好ましい例も同様である。

式 (C3) 中の Rc_3 は、上記一般式 (1) 中の 3 つの Rc が互いに結合することにより形成される基 (Rc_3) と同義であり、好ましい例も同様である。

[0113] 上記式 (C1) ~ (C3) 中の X^3 は、上記式 (B) 中の X^2 と同義であり、好ましい例も同様である。複数の X^3 は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0114] 上記加水分解性シラン化合物としては、上記式 (B)、(C1) ~ (C3) で表される化合物以外の加水分解性シラン化合物を併用してもよい。例えば、上記式 (B)、(C1) ~ (C3) で表される化合物以外の加水分解性三官能シラン化合物、加水分解性単官能シラン化合物、加水分解性二官能シラン化合物等が挙げられる。

[0115] Rc が上記式 (C1) ~ (C3) で表される加水分解性シラン化合物における Rc_1 ~ Rc_3 に由来する場合、一般式 (1) 中の $q / (q + r)$ を調整

するには、上記式 (B)、(C1) ~ (C3) で表される化合物の配合比 (モル比) を調整すればよい。

具体的には、例えば、 $q / (q + r)$ を 0.5 ~ 1.0 とするには、下記 (Z2) で表される値を 0.5 ~ 1.0 とし、これらの化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造すればよい。

(Z2) = 式 (B) で表される化合物 (モル量) / {式 (B) で表される化合物 (モル量) + 式 (C1) で表される化合物 (モル量) + 式 (C2) で表される化合物 (モル量) × 2 + 式 (C3) で表される化合物 (モル量) × 3}

[0116] 上記加水分解性シラン化合物の使用量及び組成は、所望するポリオルガノシルセスキオキサン (a1) の構造に応じて適宜調整できる。

[0117] また、上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、同時に行うことも、逐次行うこともできる。上記反応を逐次行う場合、反応を行う順序は特に限定されない。

[0118] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うことも、非存在下で行うこともでき、溶媒の存在下で行うことが好ましい。

上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール等が挙げられる。

上記溶媒としては、ケトン又はエーテルが好ましい。なお、溶媒は1種を単独で使用することも、2種以上を組み合わせることもできる。

[0119] 溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量 100

質量部に対して、0～2000質量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、適宜調整することができる。

[0120] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、酸触媒であってもアルカリ触媒であってもよい。

上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。

上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。

なお、触媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、触媒は、水又は有機溶剤等に溶解又は分

散させた状態で使用することもできる。

上記触媒は塩基触媒であることが好ましい。塩基触媒を用いることでポリオルガノシルセスキオキサンの縮合率を高くすることができ、硬化した際の変形回復率を良好に保つことができる。

- [0121] 上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量 1 モルに対して、0.002～0.200モルの範囲内で、適宜調整することができる。
- [0122] 上記加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量 1 モルに対して、0.5～20モルの範囲内で、適宜調整することができる。
- [0123] 上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加しても、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加しても、間欠的に添加してもよい。
- [0124] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を行う際の反応条件としては、特に、ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）の縮合率が80%以上となるような反応条件を選択することが重要である。上記加水分解及び縮合反応の反応温度は、例えば40～100℃であり、好ましくは45～80℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、上記縮合率を80%以上に制御できる傾向がある。また、上記加水分解及び縮合反応の反応時間は、例えば0.1～10時間であり、好ましくは1.5～8時間である。また、上記加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、上記加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。
- [0125] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応により、ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）が得られる。上記加水分解及び縮合反応の終了後には、エポキシ基の開環を抑制するために触媒を中和することが好まし

い。また、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) を、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0126] 本発明のハードコートフィルムのハードコート層において、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の縮合率としては、80%以上であることがフィルムの硬度の観点から好ましい。縮合率は、90%以上がより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

上記縮合率は、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の硬化物を含むハードコート層を有するハードコートフィルム試料について²⁹Si NMR (nuclear magnetic resonance) スペクトル測定を行い、その測定結果を用いて算出することが可能である。

[0127] エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の硬化物は、エポキシ基が重合反応により開環していることが好ましい。

本発明のハードコートフィルムのハードコート層において、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の硬化物のエポキシ基の開環率としては、40%以上であることがフィルムの硬度の観点から好ましい。開環率は、50%以上がより好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。

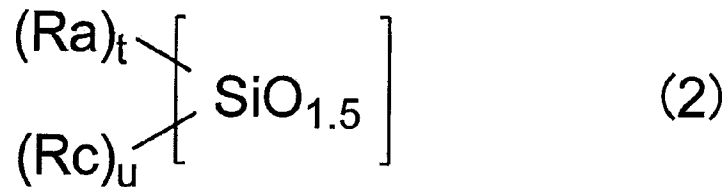
上記開環率は、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) を含むハードコート層形成用組成物を完全硬化及び熱処理する前後の試料についてFTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 一回反射ATR (Attenuated Total Reflection) 測定を行い、エポキシ基に由来するピーク高さの変化から、算出することが可能である。

[0128] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) は一種のみ用いてもよく、構造の異なる二種以上を併用してもよい。

[0129] ((メタ) アクリロイル基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 2))

(メタ) アクリロイル基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) (「ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2)」ともいう。) は、少なくとも、(メタ) アクリロイル基を含有するシロキサン構成単位を有し、下記一般式 (2) で表されるポリオルガノシルセスキオキサンであることが好ましい。

[0130] [化11]

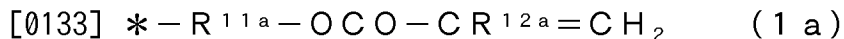


[0131] 一般式 (2) 中、R a は、(メタ) アクリロイル基を含有する基を表し、R c は 1 価の置換基を表す。t 及び u は、一般式 (2) 中の R a および R c の比率を表し、t + u = 100 であり、t は 0 超、u は 0 以上である。一般式 (2) 中に複数の R a 及び R c がある場合、複数の R a 及び R c はそれぞれ同一であっても異なってもよい。一般式 (2) 中に複数の R c がある場合、複数の R c は、互いに結合を形成してもよい。

[0132] 一般式 (2) 中、R a は (メタ) アクリロイル基を含有する基を表す。

上記 (メタ) アクリロイル基を含有する基としては、(メタ) アクリロイル基を有する公知の基が挙げられる。

R a は下記一般式 (1 a) で表される基であることが好ましい。



[0134] 一般式 (1 a) 中、* は一般式 (2) 中の S i との連結部分を表し、R^{11a} は置換若しくは無置換のアルキレン基、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、R^{12a} は水素原子、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表す。

[0135] R^{11a} は置換若しくは無置換のアルキレン基、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表す。

R^{11a} が表す置換又は無置換のアルキレン基としては、置換又は無置換の炭

素数 1 ~ 10 のアルキレン基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*s*-ブチレン基、*t*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、*s*-ペンチレン基、*t*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、イソヘキシレン基、*s*-ヘキシレン基、*t*-ヘキシレン基等が挙げられる。

上記アルキレン基が置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。

[0136] R^{11a} が表すフェニレン基が置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0137] R^{11a} は無置換の炭素数 1 ~ 3 の直鎖アルキレン基であることが好ましく、プロピレン基であることがより好ましい。

[0138] R^{12a} は水素原子、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表す。

R^{12a} が表す置換若しくは無置換のアルキル基としては、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が挙げられる。

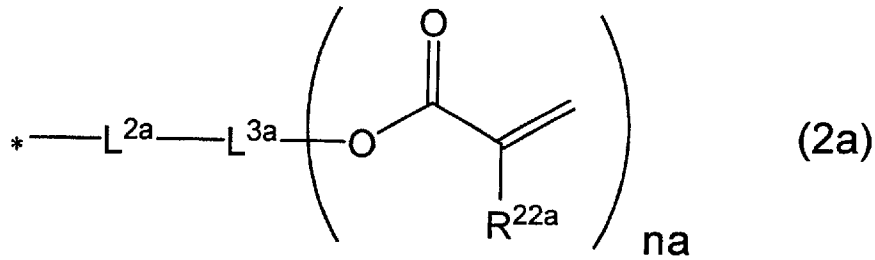
上記アルキル基が置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。

R^{12a} は水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0139] R^a は (メタ) アクリロイル基を複数含む基であることも好ましく、例えば下記一般式 (2a) で表される基であることが好ましい。

[0140]

[化12]



[0141] 一般式(2a)中、*は一般式(2)中のSiとの連結部分を表し、 L^{2a} は単結合又は2価の連結基を表し、 R^{22a} は水素原子、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表し、 L^{3a} は $n_a + 1$ 価の連結基を表し、 n_a は2以上の整数を表す。

[0142] L^{2a} が表す2価の連結基としては、置換又は無置換のアルキレン基(好ましくは炭素数1~10)、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 及びこれらの組み合わせによって得られる2価の連結基が挙げられる。

置換又は無置換のアルキレン基としては、一般式(1a)中の R^{11a} が表す置換又は無置換のアルキレン基が挙げられる。

[0143] L^{2a} は、置換又は無置換の炭素数1~10のアルキレン基中の隣り合う2つの炭素原子が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、及び $-NH-$ から選ばれる少なくとも1つの結合を介して結合している基であることが好ましい。

[0144] R^{22a} は一般式(1a)中の R^{12a} と同義であり、好ましい例も同様である。

n_a は2~4の整数を表すことが好ましく、2又は3を表すことがより好ましい。

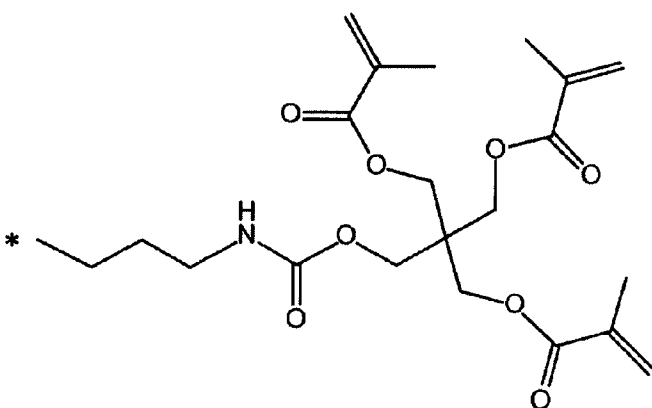
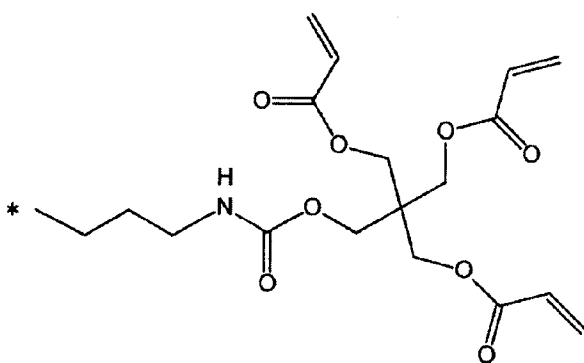
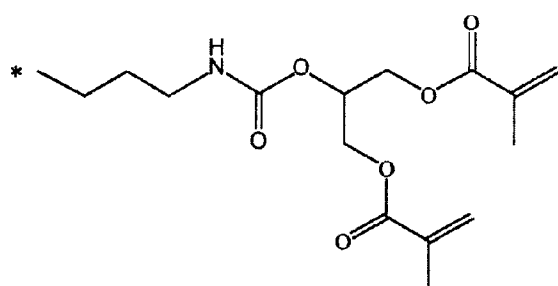
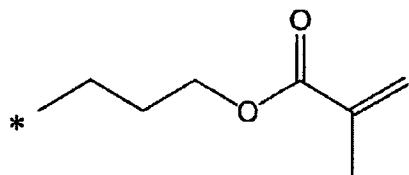
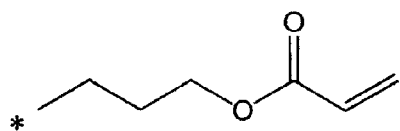
[0145] L^{3a} は $n_a + 1$ 価の連結基を表し、 $n_a + 1$ 価の炭化水素基を表すことが好ましい。 L^{3a} が $n_a + 1$ 価の炭化水素基を表す場合、更に置換基(例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子)を有していてもよく、炭化水素鎖中にヘテロ原子(例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子)を含んでいてもよい。

[0146] なお、一般式（2）中のR_aは、ポリオルガノシルセスキオキサンの原料として使用する加水分解性三官能シラン化合物におけるケイ素原子に結合した基（アルコキシ基及びハロゲン原子以外の基；例えば、後述の式（A）で表される加水分解性シラン化合物におけるR_a等）に由来する。

[0147] 以下にR_aの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例において、*は一般式（2）中のS_iとの連結部分を表す。

[0148]

[化13]



[0149] 一般式(2)中、R_cは1価の基を表す。

一般式(2)中の R_c が表す1価の基は、上記一般式(1)中の R_c と同義であり、好ましい基も同様である。ただし、一般式(2)中の R_c が表す1価の基は、パーフルオロポリエーテル基を含まないことが好ましい。

[0150] 一般式(2)中に複数の R_c がある場合、複数の R_c は互いに結合を形成していてもよい。2つ又は3つの R_c が互いに結合を形成していることが好ましく、2つの R_c が互いに結合を形成していることがより好ましい。

[0151] 一般式(2)中の2つの R_c が互いに結合して形成される基(R_{c_2})、3つの R_c が互いに結合して形成される基(R_{c_3})は、上記一般式(1)中の2つの R_c が互いに結合して形成される基(R_{c_2})、3つの R_c が互いに結合して形成される基(R_{c_3})と同義であり、好ましい基も同様である。

[0152] なお、一般式(2)中の R_c は、ポリオルガノシルセスキオキサンの原料として使用する加水分解性シラン化合物におけるケイ素原子に結合した基(アルコキシ基及びハロゲン原子以外の基;例えば、前述の式(C1)~(C3)で表される加水分解性シラン化合物における R_{c_1} ~ R_{c_3} 等)に由来する。

[0153] 一般式(2)中、 t は0超であり、 u は0以上である。

$t / (t + u)$ は0.5~1.0であることが好ましい。ポリオルガノシルセスキオキサン(a2)に含まれる R_a 又は R_c で表される基全量に対して、 R_a で表される基を半数以上とすることで、ポリオルガノシルセスキオキサン分子間の架橋が十分に形成されるため、耐擦傷性を良好に保つことができる。

$t / (t + u)$ は0.7~1.0であることがより好ましく、0.9~1.0がさらに好ましく、0.95~1.0であることが特に好ましい。

[0154] 一般式(2)中、複数の R_c があり、複数の R_c が互いに結合を形成していることも好ましい。この場合、 $u / (t + u)$ が0.00~0.20であることが好ましい。

$u / (t + u)$ は0.00~0.10がより好ましく、0.00~0.05がさらに好ましく、0.00~0.025であることが特に好ましい。

[0155] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) は、好ましくは 500~6000 であり、より好ましくは 1000~4500 であり、更に好ましくは 1500~3000 である。

[0156] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) の GPC による標準ポリスチレン換算の分子量分散度 (Mw/Mn) は、例えば 1.0~4.0 であり、好ましくは 1.1~3.7 であり、より好ましくは 1.1~3.0 であり、さらに好ましくは 1.1~2.5 である。なお Mn は数平均分子量を表す。

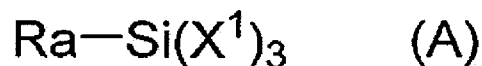
[0157] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) の重量平均分子量、分子量分散度は、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) と同様により測定した。

[0158] <ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) の製造方法>

ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) は、公知の製造方法により製造することができ、特に限定されないが、1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。上記加水分解性シラン化合物としては、(メタ)アクリロイル基を含有するシロキサン構成単位を形成するための加水分解性三官能シラン化合物(下記式(A)で表される化合物)を加水分解性シラン化合物として使用することが好ましい。

一般式(2)中のuが0超である場合には、加水分解性シラン化合物として、上記式(C1)、(C2)又は(C3)で表される化合物を併用することが好ましい。

[0159] [化14]



[0160] 式(A)中のRaは、上記一般式(2)中のRaと同義であり、好ましい例も同様である。

[0161] 式(A)中のX¹は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。

X¹におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等の

炭素数 1～4 のアルコキシ基等が挙げられる。

X¹におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

X¹としては、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。なお、3つのX¹は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0162] 上記式 (A) で表される化合物は、R_aを有するシロキサン構成単位を形成する化合物である。

[0163] 上記加水分解性シラン化合物としては、上記式 (A)、(C1)～(C3) で表される化合物以外の加水分解性シラン化合物を併用してもよい。例えば、上記式 (A)、(C1)～(C3) で表される化合物以外の加水分解性三官能シラン化合物、加水分解性単官能シラン化合物、加水分解性二官能シラン化合物、加水分解性四官能シラン化合物等が挙げられる。具体的には、テトラアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、モノアルコキシシランが挙げられる。

[0164] R_cが上記式 (C1)～(C3) で表される加水分解性シラン化合物におけるR_{c1}～R_{c3}に由来する場合、一般式 (2) 中の $t / (t + u)$ を調整するには、上記式 (A)、(C1)～(C3) で表される化合物の配合比 (モル比) を調整すればよい。

具体的には、例えば、 $t / (t + u)$ を 0.5～1.0 とするには、下記 (Z3) で表される値を 0.5～1.0 とし、これらの化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造すればよい。

(Z3) = 式 (A) で表される化合物 (モル量) / {式 (A) で表される化合物 (モル量) + 式 (C1) で表される化合物 (モル量) + 式 (C2) で表される化合物 (モル量) × 2 + 式 (C3) で表される化合物 (モル量) × 3}

[0165] 上記加水分解性シラン化合物の使用量及び組成は、所望するポリオルガノシルセスキオキサン (a2) の構造に応じて適宜調整できる。

ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) 中、式 (A) で表される化合物由来の成分が 70 mol% 以上 100 mol% 以下含まれていることが好ましく、75 mol% 以上 100 mol% 以下含まれていることがより好ましい。式 (A) で表される化合物由来の成分を 70 mol% 以上とすることで、十分な回復率により鉛筆硬度を良好に保ちつつ、十分な耐擦傷性を確保することができる。

[0166] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、上述のポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の製造方法における加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応と同様にして行うことができる。

[0167] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応により、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) が得られる。上記加水分解及び縮合反応の終了後には、(メタ) アクリロイル基の重合を抑制するために触媒を中和することが好ましい。また、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) を、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0168] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) は一種のみ用いてもよく、構造の異なる二種以上を併用してもよい。

[0169] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) の縮合率としては、50% 以上であることがフィルムの硬度の観点から好ましい。縮合率は、80% 以上がより好ましく、90% 以上であることがさらに好ましい。

縮合率は、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 2) の硬化前の ^{29}Si NMR (nuclear magnetic resonance) スペクトル測定を行い、その測定結果を用いて算出することが可能である。 ^{29}Si NMR スペクトルにおいて、各々のケイ素原子は、ケイ素原子の結合状態に応じて異なる位置 (化学シフト) にシグナル (ピーク) を示すため、それぞれのシグナルを帰属し、積分比を算出することにより縮合率を算出することができる。

[0170] 本発明におけるハードコート層は、ハードコート層形成用組成物から形成されることが好ましい。ハードコート層形成用組成物にポリオルガノシルセスキオキサン（好ましくは重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（A））の含有率は、ハードコート層形成用組成物の全固形分に対して、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下がより好ましく、80質量%以上100質量%以下が更に好ましい。なお、全固形分とは溶剤以外の全成分のことである。

[0171]（ポリロタキサン構造を有する化合物）

ハードコート層は、ポリロタキサン構造を有する化合物を含有することが好ましい。

「ポリロタキサン構造を有する化合物」は、ポリロタキサンであってもよいし、2つ以上のポリロタキサンが結合した化合物（例えば、重合性基を有するポリロタキサンの硬化物）であってもよい。重合性基を有するポリロタキサンの硬化物は、重合性基を有するポリロタキサンを含有する組成物を、加熱及び電離放射線照射の少なくとも一方により硬化させてなるものであることが好ましい。なお、重合性基を有するポリロタキサンの硬化物は、前述の重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（A）と、重合性基を有するポリロタキサンとを含有する組成物の硬化物であってもよい。

[0172]（ポリロタキサン）

ポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に貫かれ、複数の環状分子が直鎖状分子を包接してなる擬ポリロタキサンの両末端（直鎖状分子の両末端）に、環状分子が遊離しないようにブロック基を配置してなる。

ポリロタキサンの重量平均分子量は、1000,000以下であることが鉛筆硬度を高める観点から好ましく、600,000以下であることがより好ましく、600,000～180,000であることが特に好ましい。

[0173]（直鎖状分子）

ポリロタキサンに含まれる直鎖状分子は、環状分子に包接され、非共有結

合的に一体化することができる分子又は物質であって、直鎖状のものであれば、特に限定されない。なお、本発明において、「直鎖状分子」とは、高分子を含めた分子、及びその他上記の要件を満たす全ての物質をいう。

また、本発明において、「直鎖状分子」の「直鎖」は、実質的に「直鎖」であることを意味する。即ち、回転子である環状分子が回転可能、もしくは直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、直鎖状分子は分岐鎖を有していてもよい。また、「直鎖」の長さは、直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、その長さに特に制限はない。

[0174] ポリロタキサンの直鎖状分子として、親水性ポリマー、例えばポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサライド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体など；疎水性ポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルースチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルメチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。

親水性ポリマーの中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンが好ましい。ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及ポリエチレング

リコールとポリプロピレングリコールの共重合体がより好ましく、ポリエチレングリコールが特に好ましい。

[0175] ポリロタキサンの直鎖状分子は、それ自体が高い破壊強度を有するのがよい。ハードコートフィルムの破壊強度は、ブロック基と直鎖状分子との結合強度、環状分子とハードコート層のバインダーとの結合強度、環状分子同士の結合強度など、その他の因子にも依るが、ポリロタキサンの直鎖状分子自体が高い破壊強度を有すれば、より高い破壊強度を提供することができる。

[0176] ポリロタキサンの直鎖状分子は、その分子量が1,000以上、例えば1,000~1,000,000、好ましくは5,000以上、例えば5,000~1,000,000又は5,000~500,000、より好ましくは10,000以上、例えば10,000~1,000,000、10,000~500,000又は10,000~300,000であるのがよい。

また、ポリロタキサンの直鎖状分子が、生分解性分子であるのが「環境にやさしい」点で好ましい。

[0177] ポリロタキサンの直鎖状分子は、その両末端に反応基を有するのが好ましい。この反応基を有することにより、ブロック基と容易に反応することができる。反応基は、用いるブロック基に依存するが、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などを挙げることができる。

[0178] (環状分子)

ポリロタキサンの環状分子は、上記直鎖状分子と包接可能な環状分子であれば、いずれの環状分子であっても用いることができる。

なお、本発明において、「環状分子」とは、環状分子を含めた種々の環状物質をいう。また、本発明において、「環状分子」とは、実質的に環状である分子又は物質をいう。即ち、「実質的に環状である」とは、英字の「C」のように、完全に閉環ではないものを含む意であり、英字の「C」の一端と他端とが結合しておらず重なった螺旋構造を有するものも含む意である。さらに、後述する「ビシクロ分子」についての環についても、「環状分子」の「実質的に環状である」と同様に定義することができる。即ち、「ビシクロ

分子」の一方の環又は双方の環は、英字の「C」のように、完全に閉環ではないものであってもよく、英字の「C」の一端と他端とが結合しておらず重なった螺旋構造を有するものであってもよい。

[0179] ポリロタキサンの環状分子として例えば、種々のシクロデキストリン類（例えば α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、ジメチルシクロデキストリン及びグルコシルシクロデキストリン、これらの誘導体又は変性体など）、クラウンエーテル類、ベンゾクラウン類、ジベンゾクラウン類、及びジシクロヘキサノクラウン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げるができる。

[0180] 上述のシクロデキストリン類及びクラウンエーテル類などは、その種類により環状分子の開口部の大きさが異なる。したがって、用いる直鎖状分子の種類、具体的には用いる直鎖状分子を円柱状と見立てた場合、その円柱の断面の直径、直鎖状分子の疎水性又は親水性などにより、用いる環状分子を選択することができる。また、開口部が相対的に大きな環状分子と、相対的に直径が小さな円柱状の直鎖状分子を用いた場合、環状分子の開口部に2以上の直鎖状分子を包接することもできる。このうち、シクロデキストリン類は、生分解性を有するため、上述の「環境にやさしい」点で好ましい。

[0181] 環状分子として α -シクロデキストリンを用いるのが好ましい。

[0182] 直鎖状分子に包接される環状分子の個数（包接量）は、環状分子がシクロデキストリンの場合、その最大包接量を1とすると、0.05~0.60が好ましく、0.10~0.50が更に好ましく、0.20~0.40が更に好ましい。0.05未満では滑車効果が発現しないことがあり、0.60を超えると、環状分子であるシクロデキストリンが密に配置され過ぎてシクロデキストリンの可動性が低下することがあり、またシクロデキストリン自体の有機溶剤に対する非溶解性が強化されてしまい、得られるポリロタキサンの有機溶剤への溶解性も低下することがある。

[0183] ポリロタキサンの環状分子は、その環の外側に反応基を有するのが好ましい。環状分子同士を結合又は架橋する際、この反応基を用いて容易に反応を

行うことができる。反応基は、用いる架橋剤などにも依存するが、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルデヒド基などを挙げることができる。また、上述のブロック化反応の際にブロック基と反応しない基を用いるのがよい。

[0184] (重合性基を有するポリロタキサン)

ポリロタキサン構造を有する化合物は、重合性基を有するポリロタキサンの硬化物であることが好ましい。

重合性基を有するポリロタキサンにおける重合性基としては、特に限定されないが、ラジカル重合又はカチオン重合可能な重合性基が好ましい。

ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとして、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基を挙げることができ、(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性基を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基が特に好ましく、エポキシ基を用いることが最も好ましい。

ポリロタキサン構造を有する化合物は、(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基のいずれか少なくとも1つを有するポリロタキサンの硬化物であることが好ましい。

ポリロタキサンは、不飽和結合基を有することが鉛筆硬度の点から好ましく、不飽和二重結合基を有することより好ましい。

ポリロタキサンが不飽和結合基を有する位置に特に制限はないが、例えば、環状分子相当部分に不飽和結合基を導入することができる。この基の導入により、エチレン性不飽和基を有するモノマーとの重合が可能となる。

不飽和結合基の導入は、例えば、シクロデキストリン等の水酸基(—OH)を有する環状分子の少なくとも一部を不飽和結合基、好ましくは不飽和二

重結合基で置換することにより行うことができる。

不飽和結合基、例えば不飽和二重結合基として、オレフィニル基を挙げることができ、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエーテル基、スチリル基などを挙げることができるが、これに限定されない。不飽和二重結合基がメタクリロイル基であることが鉛筆硬度を高める観点から好ましい。

[0185] 不飽和二重結合基の導入は、次に挙げる方法を用いることができる。即ち、イソシアネート化合物等によるカルバメート結合形成による方法；カルボン酸化合物、酸クロリド化合物又は酸無水物等によるエステル結合形成による方法；シラン化合物等によるシリルエーテル結合形成による方法；クロロ炭酸化合物等によるカーボネート結合形成による方法等を挙げることができる。

[0186] カルバモイル結合を介して、不飽和二重結合基として（メタ）アクリロイル基を導入する場合、ポリロタキサンをジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の脱水溶媒に溶解し、イソシアネート基を有する（メタ）アクリロイル化剤を加えることで行う。その他、エーテル結合やエステル結合を介して導入する場合、グリシジル基や酸クロライド等の活性基を有する（メタ）アクリル化剤を用いることもできる。

[0187] 環状分子が有する水酸基を不飽和二重結合基に置換する工程は、擬ポリロタキサンを調製する工程の前でも、工程間でも、工程の後でもよい。また、擬ポリロタキサンをブロック化してポリロタキサンを調製する工程の前でも、工程間でも、工程の後でもよい。さらには、ポリロタキサンが架橋ポリロタキサンの場合、ポリロタキサン同士を架橋させる工程の前でも、工程間でも、工程の後でもよい。これらの2以上の時期に設けることもできる。置換工程は、擬ポリロタキサンをブロック化してポリロタキサンを調製した後であって、ポリロタキサン同士の架橋前に設けるのが好ましい。置換工程において用いられる条件は、置換する不飽和二重結合基に依存するが、特に限定されず、種々の反応方法、反応条件を用いることができる。

[0188] (ブロック基)

ポリロタキサンのブロック基は、環状分子が直鎖状分子により串刺し状になった形態を保持する基であれば、いかなる基を用いてもよい。このような基として、例えば「嵩高さ」を有する基及び／又は「イオン性」を有する基などを挙げることができる。ここで、「基」というのは、分子基及び高分子基を含めた種々の基を意味する。また、「イオン性」を有する基の「イオン性」と、環状分子の有する「イオン性」とが影響しあうことにより、例えば反発しあうことにより、環状分子が直鎖状分子により串刺し状になった形態を保持することができる。

[0189] また、ポリロタキサンのブロック基は、上述のように、串刺し状になった形態を保持するものであれば、高分子の主鎖であっても側鎖であってもよい。

[0190] 具体的には、分子基のブロック基として、2, 4-ジニトロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基などのジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。より具体的には、環状分子として α -シクロデキストリン、及び直鎖状分子としてポリエチレングリコールを用いる場合であっても、シクロデキストリン類、2, 4-ジニトロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基などのジニトロフェニル基類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。

[0191] 次に本発明に好ましく用いることのできる変性ポリロタキサンについて説明する。本発明では以下に説明する変性を複数併用したポリロタキサンを好ましく用いることができる。

[0192] (架橋ポリロタキサン)

架橋ポリロタキサンは、2つ以上のポリロタキサンがその環状分子同士が化学結合されている化合物をいい、この2つの環状分子は同じでも異なってもよい。この際、化学結合は、単なる結合であっても、種々の原子又は

分子を介する結合であってもよい。

また、環状分子が架橋環構造を有する分子、即ち第1の及び第2の環を有する「ビシクロ分子」を用いることができる。この場合、例えば「ビシクロ分子」と直鎖状分子とを混合し、「ビシクロ分子」の第1環及び第2環に直鎖状分子を串刺し状に包接して架橋ポリロタキサンを得ることができる。

この架橋ポリロタキサンは直鎖状分子に串刺し状に貫通されている環状分子がこの直鎖状に沿って移動可能なために（滑車効果）、粘弾性を有し、張力が加わっても、この滑車効果によってこの張力を均一に分散させ、内部応力を緩和できる。

[0193]（疎水化修飾ポリロタキサン）

ポリロタキサンの環状分子が α -シクロデキストリンなどのシクロデキストリン類である場合、本発明ではシクロデキストリンの水酸基の少なくとも一つが他の有機基（疎水基）によって置換された疎水化修飾ポリロタキサンは、ハードコート層形成組成物に含まれる溶剤への溶解性が向上するため、さらに好ましく用いられる。

疎水基の具体例として、例えばアルキル基、ベンジル基、ベンゼン誘導体含有基、アシル基、シリル基、トリチル基、硝酸エステル基、トシル基、光硬化部位としてアルキル置換エチレン性不飽和基、熱硬化部位としてアルキル置換エポキシ基などを挙げることができるが、これに限定されるものではない。また、上記の疎水性修飾ポリロタキサンにおいては、上述の疎水基の1種を単独で又は2種以上を組み合わせ有していてもよい。

[0194] 上記疎水性修飾基による修飾度は、シクロデキストリンの水酸基が修飾され得る最大数を1とすると、0.02以上（1以下）であることが好ましく、0.04以上であることがより好ましく、0.06以上であることが更に好ましい。

0.02未満であると、有機溶剤への溶解性が十分なものとならず、不溶性ブツ（異物付着などに由来する突起部）が生成することがある。

ここで、シクロデキストリンの水酸基が修飾され得る最大数とは、換言す

れば、修飾する前にシクロデキストリンが有していた全水酸基数のことである。修飾度とは、換言すれば、修飾された水酸基数の全水酸基数に対する比のことである。

なお、疎水性修飾基は少なくとも1つでよいが、その場合、シクロデキストリン環1つに対して1つの疎水性修飾基を有するのが好ましい。

また、官能基を有している疎水性修飾基を導入することにより、他のポリマーとの反応性を向上させることが可能になる。次に、不飽和二重結合性基を有するポリロタキサンの説明するが、不飽和二重結合性基は疎水性修飾基として振舞う。

[0195] 市販のポリロタキサンとしては、アドバンスト・ソフトマテリアル社製の SeRMスーパーポリマーSH3400P、SH2400P、SH1310P、SM3405P、SM1315P、SM1303、SA1303P、SA3405P、SA2405P、SA1315P、SH3400C、SA3400C、SA2400Cなどを好ましく用いることができる。

[0196] ハードコート層形成用組成物がポリロタキサンを含有する場合、ハードコート層形成用組成物におけるポリロタキサン（好ましくは重合性基を有するポリロタキサン）の含有量は、ハードコート層形成用組成物中のポリオルガノシルセスキオキサン（好ましくは重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（A））100質量部に対して、1～80質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。

[0197] (化合物 (b1) ~ (b4))

本発明におけるハードコート層は、折り曲げ耐性の観点から、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(b1)（「化合物(b1)」ともいう。）、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(b2)（「化合物(b2)」ともいう。）、1分子中に2個以上のオキセタンル基を有する化合物(b3)（「化合物(b3)」ともいう。）、及びブロックイソシアネート化合物(b4)（「化合物(b4)」ともいう。）の少なくともいずれか1つの化合物を硬化させた硬化物を含有することが好まし

い。

なお、上記化合物 (b 1) ~ (b 4) は、前述した重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (A) 及び重合性基を有するポリロタキサン以外の化合物である。

また、上記化合物 (b 1) ~ (b 4) の少なくともいずれか1つの硬化物は、前述の重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン (A) と、上記化合物 (b 1) ~ (b 4) の少なくともいずれか1つの化合物とを含有する組成物の硬化物であってもよい。

[0198] 上記化合物 (b 1) ~ (b 4) の分子量は、2000以下であるのが好ましく、100~1000であるのがより好ましい。

[0199] (1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物 (b 1))

化合物 (b 1) としては、1分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(「2官能(メタ)アクリレート」)、又は、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(「3官能以上(メタ)アクリレート」)が挙げられる。

[0200] -2官能(メタ)アクリレート-

2官能(メタ)アクリレートは組成物を低粘度にする観点で好適である。反応性に優れ、残存触媒などの問題の無い(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

[0201] かかる2官能(メタ)アクリレートとしては、ネオペンチルグリコールジ

(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート等が好適に例示される。

[0202] -3官能以上の(メタ)アクリレート-

3官能以上の（メタ）アクリレートは機械的強度の観点で好適である。反応性に優れ、残存触媒などの問題の無い（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

具体的には、ECH（エピクロロヒドリン）変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、EO（エチレンオキシド）変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、PO（プロピレンオキシド）変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性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ポリ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が好適である。

[0203] これらの中で特に、EO変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、PO変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが

本発明に好適に用いられる。

- [0204] ハードコート層形成用組成物は、揮発性成分として溶剤を含むことができ、それらを製膜後に除去することができるため、調液時の溶解性や塗布時の粘度の課題により無溶剤で塗布及び硬化を行う組成物では使用ができないか使用量が限られる高機能性ラジカル重合性化合物であっても、調液時の溶解性や塗布時の粘度を溶剤により適宜調整して好適に使用することが可能である。
- [0205] 高機能性ラジカル重合性化合物としては、イソシアヌル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、水酸基などの、水素結合により高い凝集性を発現しうる構造を有する（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。
- [0206] イソシアヌル基を有する（メタ）アクリレート化合物としては（以下、商品名）、新中村化学製A-9300（トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート）、同A9300-1CL（ ϵ -カプロラクトン変性トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート、東亜合成製アロニクスM-313およびM-315（イソシアヌル酸EO変性ジ及びトリアクリレート）、が例示される。
- [0207] ウレタン基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、二官能以上のイソシアネートと二官能以上のアルコールとの反応性生物の末端を水酸基として、末端を（メタ）アクリロイル基で修飾したものが利用できる。二官能以上のイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等が利用でき、二官能以上のアルコールとしては、炭素数2～30のアルキレングリコール、および炭素数2～30のアルキレングリコールの繰返し構造をもつポリアルキレングリコール、ビスフェノールAおよびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物またはプロピレンオキサイド付加物、および、末端水酸基のポリエステルポリオール類、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペン

タエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの3官能以上のポリオール類およびそのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物等が利用できる。これらのうち市販で入手可能なものとして（以下、商品名）、新中村化学製U-2PPA、同U-6LPA、同U-10HA、同U-10PA、同UA-1100H、同U-15HA、同UA-53H、同UA-33H、同U-200PA、同UA-160TM、同UA-290TM、同UA-4200、同UA-4400、同UA-122P、東亜合成製アロニクスM-1100、M-1200、共栄社化学製AH-600、同UA-306H、同UA-306T、同UA-306I、同UA-510H、同UF-8001G、同DAUA-167が例示される。

[0208]（1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物（b2））

1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物（b2）の具体例としては、例えば、脂肪族エポキシ化合物等を挙げることができる。

これらは市販品として入手できる。例えば、デナコールEX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-830、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402（以上ナガセケムテックス（株）製）、セロキサイド2021P、2081、3000、EHPE3150、エポリードGT401、セルビナスB0134、B0177（（株）ダイセル製）、などが挙げられる。

これらは1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0209]（1分子中に2個以上のオキセタニル基を有する化合物（b3））

1分子中に2個以上のオキセタニル基を有する化合物（b3）の具体例と

しては、例えば、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成（株）製）を挙げることができる。

[0210]（ブロックイソシアネート化合物（b4））

ブロックイソシアネート化合物（b4）は、イソシアネート基が化学的に保護されたブロックイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限はないが、硬化性の観点から、1分子内に2個以上のブロックイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。

ブロックイソシアネート基とは、熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であり、例えば、ブロック剤とイソシアネート基とを反応させイソシアネート基を保護した基が好ましく例示できる。また、上記ブロックイソシアネート基は、90℃～250℃の熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であることが好ましい。

ブロックイソシアネート化合物としては、その骨格は特に限定されるものではなく、1分子中にイソシアネート基を2個有するものが好ましく、脂肪族、脂環族又は芳香族のポリイソシアネートであってよいが、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、シクロヘキサン-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアネ

ート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化1, 3-キシリレンジイソシアネート、水素化1, 4-キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物及びこれらの化合物から派生するプレポリマー型の骨格の化合物を好適に用いることができる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート(TDI)やジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)が特に好ましい。

[0211] ブロックイソシアネート化合物の母構造としては、ビウレット型、イソシアヌレート型、アダクト型、2官能プレポリマー型等を挙げることができる。

上記ブロックイソシアネート化合物のブロック構造を形成するブロック剤としては、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物、メルカプタン化合物、イミダゾール系化合物、イミド系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物から選ばれるブロック剤が特に好ましい。

[0212] ブロックイソシアネート化合物は、市販品として入手可能であり、例えば、コロネートAPステابلM、コロネート2503、2515、2507、2513、2555、ミリオネートMS-50(以上、日本ポリウレタン工業(株)製)、タケネートB-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上、三井化学(株)製)、デュラネート17B-60PX、17B-60P、TPA-B80X、TPA-B80E、MF-B60X、MF-B60B、MF-K60X、MF-K60B、E402-B80B、SBN-70D、SBB-70P、K6000(以上、旭化成ケミカルズ(株)製)、デスモジュールBL1100、BL1265 MPA/X、BL3575

／1、BL3272MPA、BL3370MPA、BL3475BA／SN、BL5375MPA、VPLS2078／2、BL4265SN、PL340、PL350、スミジュールBL3175（以上、住化バイエルウレタン（株）製）等を好ましく使用することができる。

[0213] ハードコート層形成用組成物が上記化合物（b1）～（b4）のいずれか少なくとも1つの化合物を含有する場合、上記化合物（b1）～（b4）の合計の含有量は、ハードコート層形成用組成物中のポリオルガノシルセスキオキサン（好ましくは重合性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン（A））100質量部に対して、1～80質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。

また、ハードコート層形成用組成物が有機溶媒を含有する場合、有機溶媒100質量部に対して、上記化合物（b1）～（b4）の合計の含有量が0.05～50質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。

[0214]（その他の添加剤）

ハードコート層は、上記以外の成分を含有していてもよく、たとえば、無機微粒子、分散剤、レベリング剤、防汚剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含有していてもよい。これらの成分は、ハードコート層を構成する硬化物（マトリックス）中に含有される形態で存在してもよい。

[0215]（押し込み試験における回復率）

ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率は、84～99%である。

[0216] [数5]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0217] ハードコート層の回復率が84～99%であることにより、本発明のハードコートフィルムは鉛筆硬度に優れる。ハードコート層の回復率は、85～

99%であることが好ましい。

[0218] (基材とハードコート層の弾性率差)

本発明のハードコートフィルムは、基材の弾性率を σA とし、ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 ($\Delta \sigma$) が、1800~4900MPaである。 $\Delta \sigma$ を上記範囲とすることで、高硬度と折り曲げ耐性を両立することができる。 $\Delta \sigma$ は2500~4900MPaであることが好ましく、3000~4900MPaであることがより好ましく、3400~4900MPaであることが更に好ましい。

$\Delta \sigma$ は、基材に用いるポリマーの種類、並びに、ハードコート層の形成に用いるポリシルセスキオキサンの種類及びその使用量などによって調整できる。また、ポリシルセスキオキサンと、前述のポリロタキサン、化合物 (b1) ~ (b4) を併用することでも調整することができる。

[0219] (膜厚)

ハードコート層の膜厚は特に限定されないが、0.5~30 μm であることが好ましく、1~25 μm であることがより好ましく、2~20 μm であることが更に好ましい。ハードコート層の膜厚が0.5 μm 未満の場合には、ハードコートフィルムの硬度が不足する場合がある。また、ハードコート層の膜厚が30 μm を超えると、ハードコートフィルムを折り曲げたときのハードコート層側の伸び量が増加して、ハードコートフィルムが割れやすくなる場合がある。

ハードコート層の厚みは、ハードコートフィルムの断面を光学顕微鏡で観察して算出する。断面試料は、断面切削装置ウルトラマイクロトームを用いたマイクロトーム法や、集束イオンビーム (FIB) 装置を用いた断面加工法などにより作成できる。

[0220] (耐擦傷層)

本発明のハードコートフィルムは、ハードコート層上に耐擦傷層を有していてもよい。

耐擦傷層は、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合

物（c1）（「化合物（c1）」ともいう。）、及び1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物（c2）（「化合物（c2）」ともいう。）の少なくともいずれか1つの化合物を硬化させた硬化物を含有することが好ましい。

耐擦傷層は、上記化合物（c1）及び（c2）の少なくともいずれか1つの化合物を含有する耐擦傷層形成用組成物を硬化してなることが好ましい。

上記化合物（c1）及び（c2）としては、分子量は特に限定されず、モノマーでもよいし、オリゴマーでもよいし、ポリマーでもよい。

上記化合物（c1）及び（c2）の具体例としては、それぞれ前述の化合物（b1）及び（b2）と同様の化合物が挙げられる。

耐擦傷層は、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の硬化物を含有することが特に好ましい。

[0221] 1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルが挙げられる。具体的には、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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、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アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、高架橋という点ではペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、もしくはジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、又はこれらの混合物が好ましい。

[0222] 化合物（c1）、（c2）は一種のみ用いてもよく、構造の異なる二種以上を併用してもよい。

[0223] 化合物（c1）の硬化物及び化合物（c2）の硬化物の合計の含有率は、耐擦傷層の全質量に対して80質量%以上であることが好ましく、85質量

%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

耐擦傷層形成用組成物中の化合物(c1)及び(c2)の合計の含有率は、耐擦傷層形成用組成物中の全固形分に対して、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

[0224] (その他添加剤)

耐擦傷層は、上記以外の成分を含有していてもよく、たとえば、無機粒子、レベリング剤、防汚剤、帯電防止剤、滑り剤等を含有していてもよい。

特に、滑り剤として下記の含フッ素化合物を含有することが好ましい。

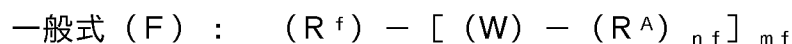
[0225] [含フッ素化合物]

含フッ素化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーいずれでもよい。含フッ素化合物は、耐擦傷層中で多官能(メタ)アクリレート化合物(c1)との結合形成あるいは相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。この置換基は同一であっても異なってもよく、複数個あることが好ましい。

この置換基は重合性基が好ましく、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、縮重合性及び付加重合性のうちいずれかを示す重合性反応基であればよく、好ましい置換基の例としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基が挙げられる。その中でもラジカル重合性基が好ましく、中でもアクリロイル基、メタクリロイル基が特に好ましい。

含フッ素化合物はフッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよい。

[0226] 上記含フッ素化合物は、下記一般式(F)で表されるフッ素系化合物が好ましい。



(式中、R^fは(パー)フルオロアルキル基又は(パー)フルオロポリエー

テル基、Wは単結合又は連結基、R^Aは重合性不飽和基を表す。n_fは1～3の整数を表す。m_fは1～3の整数を表す。）

[0227] 一般式(F)において、R^Aは重合性不飽和基を表す。重合性不飽和基は、紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射することによりラジカル重合反応を起こしうる不飽和結合を有する基（すなわち、ラジカル重合性基）であることが好ましく、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基などが挙げられ、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、及びこれらの基における任意の水素原子がフッ素原子に置換された基が好ましく用いられる。

[0228] 一般式(F)において、R^fは(パー)フルオロアルキル基又は(パー)フルオロポリエーテル基を表す。

ここで、(パー)フルオロアルキル基は、フルオロアルキル基及びパーフルオロアルキル基のうち少なくとも1種を表し、(パー)フルオロポリエーテル基は、フルオロポリエーテル基及びパーフルオロポリエーテル基のうち少なくとも1種を表す。耐擦傷性の観点では、R^f中のフッ素含有率は高いほうが好ましい。

[0229] (パー)フルオロアルキル基は、炭素数1～20の基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10の基である。

(パー)フルオロアルキル基は、直鎖構造（例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ）であっても、分岐構造（例えば $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ ）であっても、脂環式構造（好ましくは5員環又は6員環で、例えばパーフルオロシクロヘキシル基及びパーフルオロシクロペンチル基並びにこれらの基で置換されたアルキル基）であってもよい。

[0230] (パー)フルオロポリエーテル基は、(パー)フルオロアルキル基がエーテル結合を有している場合を指し、1価でも2価以上の基であってもよい。フルオロポリエーテル基としては、例えば $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、フッ素原子を4個以上有する炭素数4～20のフルオロシクロアルキル基等が挙げられる。また、パーフルオロポリエーテル基としては、例えば、 $-(\text{CF}_2\text{O})_{p_f}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q_f}-$ 、 $[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{p_f}-[\text{CF}(\text{CF}_3)]_{q_f}-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p_f}-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p_f}-$ などが挙げられる。

上記 p_f 及び q_f はそれぞれ独立に0～20の整数を表す。ただし $p_f + q_f$ は1以上の整数である。

p_f 及び q_f の総計は1～83が好ましく、1～43がより好ましく、5～23がさらに好ましい。

上記含フッ素化合物は、耐擦傷性に優れるという観点から $-(\text{CF}_2\text{O})_{p_f}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q_f}-$ で表されるパーフルオロポリエーテル基を有することが特に好ましい。

[0231] 本発明においては、含フッ素化合物は、パーフルオロポリエーテル基を有し、かつ重合性不飽和基を一分子中に複数有することが好ましい。

[0232] 一般式 (F) において、Wは連結基を表す。Wとしては、例えばアルキレン基、アリーレン基及びヘテロアルキレン基、並びにこれらの基が組み合わさった連結基が挙げられる。これらの連結基は、更に、オキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルイミノ基及びスルホンアミド基等、並びにこれらの基が組み合わさった官能基を有してもよい。

Wとして、好ましくは、エチレン基、より好ましくは、カルボニルイミノ基と結合したエチレン基である。

[0233] 含フッ素化合物のフッ素原子含有量には特に制限は無いが、20質量%以上が好ましく、30～70質量%がより好ましく、40～70質量%がさらに好ましい。

[0234] 好ましい含フッ素化合物の例としては、ダイキン化学工業(株)製のR-2020、M-2020、R-3833、M-3833及びオプツールDAC(以上商品名)、DIC社製のメガファックF-171、F-172、F

−179A、RS-78、RS-90、ディフェンサMCF-300及びMCF-323（以上商品名）が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0235] 耐擦傷性の観点から、一般式（F）において、 n_f と m_f の積（ $n_f \times m_f$ ）は2以上が好ましく、4以上がより好ましい。

[0236] （含フッ素化合物の分子量）

重合性不飽和基を有する含フッ素化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、分子排斥クロマトグラフィー、例えばゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定できる。

本発明で用いられる含フッ素化合物の M_w は400以上50000未満が好ましく、400以上30000未満がより好ましく、400以上25000未満が更に好ましい。

[0237] （含フッ素化合物の添加量）

含フッ素化合物の添加量は、耐擦傷層の全質量（耐擦傷層形成用組成物中の全固形分）に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましく、0.5～5質量%が更に好ましく、0.5～2質量%が特に好ましい。

[0238] 耐擦傷層の膜厚は、0.1～4 μm が好ましく、0.1～2 μm がさらに好ましく、0.1～1 μm が特に好ましい。

[0239] （接着剤層）

本発明のハードコートフィルムは、ハードコート層が、接着剤層を介して基材上に形成されているハードコートフィルムであってもよい。すなわち、本発明のハードコートフィルムは、基材とハードコート層との間に接着剤層を有していてもよい。接着剤層は、ハードコート層と基材とを接着するために設けられる層である。

[0240] 接着剤層を構成する接着剤としては、任意の適切な形態の接着剤が採用され得る。具体例としては、水性接着剤、溶剤型接着剤、エマルジョン系接着剤、無溶剤型接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤、熱硬化型接着剤が挙

げられる。活性エネルギー線硬化型接着剤としては、電子線硬化型接着剤、紫外線硬化型接着剤、可視光線硬化型接着剤が挙げられる。水性接着剤および活性エネルギー線硬化型接着剤が好適に用いられ得る。水性接着剤の具体例としては、イソシアネート系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤（PVA系接着剤）、ゼラチン系接着剤、ビニル系ラテックス系、水系ポリウレタン、水系ポリエステルが挙げられる。活性エネルギー線硬化型接着剤の具体例としては、（メタ）アクリレート系接着剤が挙げられる。（メタ）アクリレート系接着剤における硬化性成分としては、例えば、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。また、その他の活性エネルギー線硬化型接着剤の具体例としては、ビニル基を有する化合物が挙げられる。また、活性エネルギー線硬化型接着剤のうちカチオン重合硬化型接着剤としてエポキシ基やオキセタニル基を有する化合物も使用することができる。エポキシ基を有する化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、一般に知られている各種の硬化性エポキシ化合物を用いることができる。好ましいエポキシ化合物として、分子内に少なくとも2個のエポキシ基と少なくとも1個の芳香環を有する化合物（芳香族系エポキシ化合物）や、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個は脂環式環を構成する隣り合う2個の炭素原子との間で形成されている化合物（脂環式エポキシ化合物）等が例として挙げられる。熱硬化型接着剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アクリル系反応樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールF型エポキシドが挙げられる。

[0241] 1つの実施形態においては、上記接着剤層を構成する接着剤として、PVA系接着剤が用いられる。PVA系接着剤を用いることで、活性エネルギー線を透過しない材料を用いた場合でも、材料どうしを接着することが可能となる。別の実施形態においては、上記接着剤層を構成する接着剤として、活性エネルギー線硬化型接着剤が用いられる。活性エネルギー線硬化型接着剤を用いれば、材料表面が疎水性でありPVA接着剤では接着しないような材

料でも十分な層間剥離力を得ることができる。

- [0242] 接着剤の具体例としては、特開2004-245925号公報に示されるような、分子内に芳香環を含まないエポキシ化合物を含有し、加熱又は活性エネルギー線の照射により硬化する接着剤、特開2008-174667号公報記載の(メタ)アクリル系化合物の合計量100質量部中に、(a)分子中に(メタ)アクリロイル基を2以上有する(メタ)アクリル系化合物と、(b)分子中に水酸基を有し、重合性二重結合をただ1個有する(メタ)アクリル系化合物と、(c)フェノールエチレンオキサイド変性アクリレートまたはノンルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレートとを含有する活性エネルギー線硬化型接着剤などが挙げられる。
- [0243] 接着剤層の貯蔵弾性率は、70℃以下の領域で好ましくは 1.0×10^6 Pa以上であり、より好ましくは 1.0×10^7 Pa以上である。接着剤層の貯蔵弾性率の上限は、例えば 1.0×10^{10} Paである。
- [0244] 接着剤層の厚みは、代表的には $0.01 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。
- [0245] 接着層はハードコート層と基材の間に位置するため、硬度への影響が大きい。そのため、本発明の接着剤層の代わりに粘着剤を使用した場合は、硬度の大幅な低下が生じる場合がある。本発明の硬度の観点から、接着剤層の厚みが薄く、貯蓄弾性率が高い方が好ましい。
- [0246] 活性エネルギー線硬化型接着剤では、開始剤や光増感剤の選択も重要であり、具体例としては、(メタ)アクリレート系接着剤は特開2018-17996号公報の実施例に記載されており、カチオン重合硬化型接着剤としては、特開2018-35361号公報、特開2018-41079号公報の記載を参考に作製することができる。
- [0247] PVA系接着剤では基材やハードコート層との接着性を向上させる添加剤を含有することが好ましい。添加剤の種類は特に限定されないが、ボロン酸等を含有する化合物等を用いることが好ましい。
- [0248] 接着剤層とハードコート層の屈折率の差は干渉縞を抑制する観点から、0

、0.5以下であることが好ましく、0.02以下であることがより好ましい。接着剤層の屈折率を調整する方法については特に制限はないが、屈折率を低下させたい場合には中空粒子、屈折率を向上させたい場合には、ジルコニア等の粒子を添加することが好ましい。より具体的な例としては、特開2018-17996号公報においては、屈折率が1.52~1.64の接着剤の具体例が記載されている。

[0249] ハードコートフィルムの耐光着色の観点から、接着剤層に紫外線吸収剤を含有することが好ましい。接着剤層に紫外線吸収剤を添加する場合には、ブリードアウトや硬化阻害の観点から、熱硬化型接着剤に添加することが好ましい。

[0250] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール化合物、トリアジン化合物、ベンゾオキサジン化合物を挙げることができる。ここでベンゾトリアゾール化合物とは、ベンゾトリアゾール環を有する化合物であり、具体例としては、例えば特開2013-111835号公報段落0033に記載されている各種ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。トリアジン化合物とは、トリアジン環を有する化合物であり、具体例としては、例えば特開2013-111835号公報段落0033に記載されている各種トリアジン系紫外線吸収剤を挙げることができる。ベンゾオキサジン化合物としては、例えば特開2014-209162号公報段落0031に記載されているものを用いることができる。接着剤層中の紫外線吸収剤の含有量は、例えば接着剤に含まれるポリマー100質量部に対して0.1~10質量部程度であるが、特に限定されるものではない。また、紫外線吸収剤については、特開2013-111835号公報段落0032も参照できる。なお、本発明においては、耐熱性が高く揮散性の低い紫外線吸収剤が好ましい。かかる紫外線吸収剤としては、例えば、UVSORB101(富士フィルムファインケミカルズ株式会社製)、TINUVIN 360、TINUVIN 460、TINUVIN 1577(BASF社製)、LAF70、L

A-31、LA-46(ADEKA社製)などが挙げられる。

[0251] 接着剤は、後述する混合層を形成する観点から、分子量が500以下である化合物を含有することが好ましく、300以下である化合物を含有することがより好ましい。さらに、同様の観点から、SP値21~26の成分を含有することが好ましい。なお、本発明におけるSP値（溶解性パラメーター）は、Hoy法によって算出した値であり、Hoy法は、POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITIONに記載がある。

[0252] さらに、接着剤層形成用の接着剤は、後述する混合層を形成する観点から、基材との親和性が高いことが好ましい。基材と接着剤との親和性は、基材を接着剤層に浸漬した際の基材の変化を観察することで確認することができる。基材を接着剤に浸漬した際、基材が白濁または溶解する接着剤を用いることで、後述する混合層を効果的に形成できるため好ましい。

[0253] (混合層)

本発明のハードコートフィルムが上記接着剤層を有する場合、この接着剤層と基材層の間に接着剤の成分と基材の成分が混合した混合層を形成していることが好ましい。

混合層とは、接着剤層と基材との間に、化合物分布（接着剤層成分と基材成分）が接着剤層側から基材層側にかけて徐々に変化する領域のことを指す。この場合、接着剤層とは、接着剤層成分のみが含まれており、基材成分を含まない部分を指し、基材とは、接着剤層成分を含まない部分を示すこととする。混合層は、フィルムをマイクロトームで切削し、断面を飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）で分析した時に、支持体成分と防眩層成分が共に検出される部分として測定することができ、この領域の膜厚も同様にTOF-SIMSの断面情報から測定することができる。

[0254] 混合層の厚みは、0.1~10.0 μm が好ましく、1.0 μm ~6.0 μm であることがより好ましい。混合層の厚みを0.1 μm 以上とすることで耐光密着（紫外線照射後のハードコート層と基材の密着）の改良効果を得られ、1.0 μm 以上とすることで長期間紫外線を照射した際でも、ハード

コート層と基材との耐光密着を良好にすることができるため好ましい。一方で、混合層の厚みを10.0 μm 以下にすることで硬度が良好となり、6.0 μm 以下とすることでさらに硬度を良好に保つことができるため好ましい。

[0255] [ハードコートフィルムの製造方法]

本発明のハードコートフィルムの製造方法について説明する。

本発明のハードコートフィルムの製造方法は、下記工程(1)～(11)を含む製造方法であることが好ましい。

(1) 基材上に、ポリオルガノシルセスキオキサン(A)を含むハードコート層形成用組成物を塗布して塗膜を形成する工程

(11) 上記塗膜を硬化処理することによりハードコート層を形成する工程

[0256] <工程(1)>

工程(1)は、基材上にポリオルガノシルセスキオキサン(A)を含むハードコート層形成用組成物を塗布して塗膜を設ける工程である。

基材については前述したとおりである。

ハードコート層形成用組成物は、ハードコート層を形成するための組成物である。

ハードコート層形成用組成物は、通常、液の形態をとる。また、ハードコート層形成用組成物は、ポリオルガノシルセスキオキサン(A)と、必要に応じて各種添加剤および重合開始剤を適当な溶剤に溶解又は分散して調製されることが好ましい。この際固形分の濃度は、一般的には10～90質量%程度であり、好ましくは20～80質量%、特に好ましくは40～70質量%程度である。

[0257] (重合開始剤)

ポリオルガノシルセスキオキサン(A)は重合性基を含む。この重合性基を反応させて硬化を進行させるために、ハードコート用組成物は、ラジカル重合開始剤および／またはカチオン重合開始剤を含んでいてもよい。重合開

始剤は一種のみ用いてもよく、構造の異なる二種以上を併用してもよい。また、重合開始剤は光重合開始剤でも良く、熱重合開始剤でも良い。

[0258] ハードコート層形成用組成物中の重合開始剤の含有量は、ポリオルガノシルセスキオキサン（A）の重合反応を良好に進行させる範囲で適宜調整すればよく、特に限定されるものではない。例えばポリオルガノシルセスキオキサン（A）100質量部に対して、0.1～200質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましい。

[0259] ハードコート層形成用組成物は、一種以上の任意成分を更に含むこともできる。任意成分の具体例としては、溶媒および各種添加剤を挙げることができる。

[0260] （溶媒）

任意成分として含まれ得る溶媒としては、有機溶媒が好ましく、有機溶媒の一種または二種以上を任意の割合で混合して用いることができる。有機溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチルセロソルブ等のセロソルブ類；トルエン、キシレン等の芳香族類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジアセトンアルコール等が挙げられる。上記組成物中の溶媒量は、組成物の塗布適性を確保できる範囲で適宜調整することができる。例えば、ポリオルガノシルセスキオキサン（A）および重合開始剤の合計量100質量部に対して、50～500質量部とすることができ、好ましくは80～200質量部とすることができる。

[0261] （添加剤）

上記組成物は、更に必要に応じて、公知の添加剤の一種以上を任意に含むことができる。そのような添加剤としては、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を挙げることができる。それらの詳細については、例えば特開2012-229412号公報段落0032～0034を参照で

きる。ただしこれらに限らず、重合性組成物に一般に使用され得る各種添加剤を用いることができる。また、組成物への添加剤の添加量は適宜調整すればよく、特に限定されるものではない。

[0262] <組成物の調製方法>

本発明に用いるハードコート層形成用組成物は、以上説明した各種成分を同時に、または任意の順序で順次混合することにより調製することができる。調製方法は特に限定されるものではなく、調製には公知の攪拌機等を用いることができる。

[0263] ハードコート層形成用組成物の塗布方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ダイコート法等が挙げられる。

[0264] <工程(11)>

工程(11)は、上記塗膜(i)を硬化処理することによりハードコート層を形成する工程である。

[0265] 塗膜の硬化は、電離放射線を照射して硬化させること、または熱により硬化させることが好ましい。

[0266] 電離放射線の種類については、特に制限はなく、X線、電子線、紫外線、可視光、赤外線などが挙げられるが、紫外線が好ましく用いられる。例えば塗膜が紫外線硬化性であれば、紫外線ランプにより $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射量の紫外線を照射して硬化性化合物を硬化するのが好ましい。 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが更に好ましい。紫外線ランプ種としては、メタルハライドランプや高圧水銀ランプ等が好適に用いられる。

[0267] 熱により硬化する場合、温度に特に制限はないが、 80°C 以上 200°C 以下であることが好ましく、 100°C 以上 180°C 以下であることがより好ましく、 120°C 以上 160°C 以下であることがさらに好ましい。

- [0268] 硬化時の酸素濃度は0～1、0体積%であることが好ましく、0～0.1体積%であることが更に好ましく、0～0.05体積%であることが最も好ましい。特に、ポリマー（1）またはポリオルガノシルセスキオキサン（A）の重合基として、（メタ）アクリレートが含まれる場合には、硬化時の酸素濃度を1.0体積%未満とすることで、酸素による硬化阻害の影響を受けにくくなり、強固な膜となる。
- [0269] 必要に応じて乾燥処理を行ってもよい。乾燥処理は、温風の吹き付け、加熱炉内への配置、加熱炉内での搬送等により行うことができる。加熱温度は、溶媒を乾燥除去できる温度に設定すればよく、特に限定されるものではない。ここで加熱温度とは、温風の温度または加熱炉内の雰囲気温度をいうものとする。
- [0270] 本発明は、上記の本発明のハードコートフィルムを有する物品、上記の本発明のハードコートフィルムを有する画像表示装置（好ましくは本発明のハードコートフィルムを表面保護フィルムとして有する画像表示装置）にも関する。本発明のハードコートフィルムは、特に、スマートフォンなどにおけるフレキシブルディスプレイに好ましく適用される。
- [0271] [接着剤層を有するハードコートフィルムの製造方法]
接着剤層を有するハードコートフィルムの製造方法について説明する。
接着剤層を有する本発明のハードコートフィルムの製造方法は、特に制限されるものではないが、好ましい態様の一つとして、仮支持体上に少なくとも1層のハードコート層を形成した後、接着剤層を介してハードコート層を仮支持体上から基材上に転写する方法（態様A）が挙げられる。別の好ましい態様としては、仮支持体上に少なくとも1層のハードコート層を形成した後、ハードコート層を仮支持体上から保護フィルムに転写した後、さらに接着剤層を介してハードコート層を保護フィルムから基材上に転写する方法（態様B）が挙げられる。
- [0272] 以下、上記態様Aについて詳述する。態様Aは具体的には、下記工程（1）、（2）、（4）及び（5）を含む下記製造方法である。

仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程（1）と、

上記ハードコート層の仮支持体とは反対側に、接着剤を介して基材を積層する工程（2）と、

加熱または活性エネルギー線を照射して、上記ハードコート層と上記基材を接着する工程（4）と、

上記仮支持体を上記ハードコート層から剥離する工程（5）と、
を有し、

上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、

上記基材の弾性率を σA とし、上記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta \sigma$ が、1800～4900MPaであり、

上記基材の弾性率は、6.0～9.0GPaであり、

上記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、84～99%である、ハードコートフィルムの製造方法。

[0273] [数6]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0274] 態様Aは、工程（2）と工程（4）の間に、接着剤の一部を基材に染み込ませる工程（3）を有することが好ましい。すなわち、態様Aは、下記工程（1）～（5）を含む製造方法であることが好ましい。

工程（1）：仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程

工程（2）：ハードコート層の仮支持体とは反対側に、接着剤を介して基材を積層する工程

工程（3）：接着剤の一部を基材に染み込ませる工程

工程（４）：加熱または活性エネルギー線を照射して、ハードコート層と基材を接着する工程

工程（５）：上記仮支持体をハードコート層から剥離する工程

[0275] <工程（１）>

工程（１）は、仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも１層のハードコート層を形成する工程であり、基材を仮支持体に代えた以外は、工程（１）および工程（１１）と同様の工程である。

[0276] （仮支持体）

仮支持体としては表面が平滑な支持体であれば特に限定されない。仮支持体は、表面粗さが 30 nm 以下程度の表面平坦性を有し、上記ハードコート層形成用組成物の塗布を妨げないものであることが好ましく、種々の材質からなる仮支持体を用いることができるが、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムやシクロオレフィン系樹脂フィルムが好ましく用いられる。

本発明において、表面粗さはSPA-400（日立ハイテクノサイエンス製）を使用し、測定範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 、測定モード：DFM、測定周波数： $2\ \text{Hz}$ の測定条件で測定する。

[0277] <工程（２）>

工程（２）は、ハードコート層の仮支持体とは反対側に、接着剤を介して、基材を積層する工程である。

使用する接着剤については上述した通りである。接着剤層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが、例えばハードコート層の仮支持体とは反対側と基材の間に接着剤を注入しつつニップローラーに通して、均一な厚みを有する接着剤層を設ける方法や、上記ハードコート層の仮支持体とは反対側または基材上に接着剤を均一に塗布し、もう一方のフィルムと貼り合わせる方法などを用いることができる。

[0278] （表面処理）

工程（２）を行う前に、必要に応じて上記ハードコート層の仮支持体とは反対側または上記基材表面の表面処理をおこなうことが好ましい。

この場合の表面処理としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、紫外線照射処理、火炎処理、オゾン処理、酸処理、アルカリ処理等でフィルム表面を改質する方法が挙げられる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3}\sim 20$ Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）にて30頁～32頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。これらの処理のうち、プラズマ処理、コロナ放電処理が好ましい。

[0279] <工程（３）>

工程（３）は、接着剤の一部を基材に染み込ませる工程である。工程（３）は実施しなくても良い工程であるが、接着剤層の一部を基材に染み込ませることで、ハードコートフィルムの耐光密着を良好にすることができるため、好ましく実施することができる。工程（３）における接着剤の染み込みやすさは、用いる基材の種類により異なるため、接着剤の成分とプロセスによって適宜調整することができる。プロセスによる混合層の調整の方法としては、例えば工程（３）の温度と時間が挙げられる。工程（３）の時間が長くなるほど、温度が高くなるほど基材への接着剤層の染み込みを促進することができる。工程（３）の温度と時間は特に限定されるものではないが、たとえば、温度としては $30^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ）が挙げられる。また、時間としては30秒～5分（好ましくは1分～4分）が挙げられる。

[0280] <工程（４）>

工程（４）は、加熱または活性エネルギー線を照射して、ハードコート層と基材を接着する工程である。

ハードコート層と基材を接着させる方法は、特に制限されず、用いる接着剤層の成分によって適宜変更することができる。例えば、ポリビニルアルコール系接着剤であれば加熱による溶媒(水やアルコール等)の除去、活性エネルギー線硬化型接着剤であれば活性エネルギー線の照射、熱硬化型接着剤であれば加熱による熱硬化が挙げられる。活性エネルギー線の種類には特に制限がなく、X線、電子線、紫外線、可視光、赤外線などが挙げられるが、紫外線が好ましく用いられる。工程（４）における活性エネルギー線を照射する面については特に指定はなく、各部材における使用する活性エネルギー線の透過率に応じて決めることができる。紫外線硬化の場合の硬化条件は上述のハードコート層の硬化の条件と同様である。

[0281] <工程（５）>

工程（５）は、仮支持体をハードコート層から剥離する工程である。

工程（５）における仮支持体をハードコート層から剥離する際の剥離力は、工程（４）で得られた積層体を幅25mmにカットし、積層体の基材側を粘着剤でガラス基材に固定化し、90°方向に速度300mm/minで剥離させたときの剥離力を測定することで定量化することができる。上記方法で測定した剥離力が0.1N/25mm~10.0N/25mmであることが好ましく、0.2N/25mm~8.0N/25mmであることがより好ましい。剥離力が0.1N/25mmよりも小さいと、工程（５）以外の工程でハードコート層が仮支持体上から剥離し故障を引き起こす。一方で、剥離力が10.0N/25mmよりも大きいと、工程（５）において仮支持体上にハードコート層が部分的に残存したり、接着剤層が剥離したりして欠陥を生じる。仮支持体とハードコート層間の剥離力は、使用する仮支持体やハードコート層の種類によって変化するため適宜調整することができる。調整の手段としては、離型処理が施された仮支持体を使用する方法や、ハードコート層形成用組成物に剥離を促進する化合物を添加する方法等が挙げられる。

。剥離を促進する化合物の具体的な例としては、長鎖アルキル基を有する化合物、フッ素を含有する化合物、シリコンを含有する化合物等が挙げられる。

[0282] (表面処理)

工程(5)の後に、ハードコート層の基材とは反対側の表面に表面処理を行っても良い。表面処理の種類は特に限定されないが、防汚性、耐指紋性、滑り性を付与するための処理等を挙げることができる。上記態様Aでは、ハードコート層を形成する際、ハードコートの最表面になる部分に仮支持体が存在するため、上記含フッ素化合物やレベリング剤が最表面に十分に偏在できない場合が生じる。このような場合には、上記処理を行うことで、ハードコート表面に求められる撥水性や耐擦傷性を付与することができるため好ましい。

[0283] 以下、上記態様Bについて詳述する。態様Bは具体的には、下記工程(1')、(A)、(B)、(2')、(4')を含む下記製造方法である。

仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程(1')と、

上記ハードコート層の上記仮支持体とは反対側に保護フィルムを貼合する工程(A)と、

上記仮支持体を上記ハードコート層から剥離する工程(B)と、

上記ハードコート層の上記保護フィルムとは反対側に、接着剤を介して基材を積層する設ける工程(2')と、

加熱または活性エネルギー線を照射して、上記ハードコート層と上記基材を接着する工程(4')と、を有し、

上記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、

上記基材の弾性率を σA とし、上記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta\sigma$ が、1800~4900MPaであり、

上記基材の弾性率は、6.0～9.0 GPaであり、
 上記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、
 84～99%である、ハードコートフィルムの製造方法。

[0284] [数7]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0285] 態様Bは工程(2')と工程(4')の間に、接着剤の一部を基材に染み込ませる工程(3')を有するハードコートフィルムの製造方法であることが好ましい。

態様Bは保護フィルムをハードコート層から剥離する工程(5')を有するハードコートフィルムの製造方法であることが好ましい。

すなわち、態様Bは下記工程(1')、(A)～(B)、(2')～(5')を含む製造方法であることが特に好ましい。

工程(1')：仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程

工程(A)：ハードコート層の仮支持体とは反対側に保護フィルムを貼合する工程

工程(B)：仮支持体をハードコート層から剥離する工程

工程(2')：ハードコート層の保護フィルムとは反対側に、接着剤を介して、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂またはアラミド樹脂を含むフィルム基材を積層する設ける工程

工程(3')：接着剤層の一部を基材に染み込ませる工程

工程(4')：加熱または活性エネルギー線を照射して、ハードコート層とフィルム基材を接着する工程

工程(5')：上記粘着フィルムをハードコート層から剥離する工程

[0286] <工程(1')>

工程(1')は、態様Aの工程(1)と同様の工程である。工程(1')

においても、工程（１）と同様に、ハードコートフィルムが２層以上のハードコート層を含む場合、またはハードコート層以外に上述したその他の層を含む場合の具体的な構成は特に限定されないが、工程（１'）においては最後に積層する層が耐擦傷層である構成が耐擦傷層の観点で好ましい。

[0287] <工程（Ａ）>

工程（Ａ）は、ハードコート層の仮支持体とは反対側に保護フィルムを貼合する工程である。ここで、保護フィルムとは支持体／粘着剤層から構成される積層体のことを表し、ハードコート層には保護フィルムの粘着剤層側を貼合することが好ましい。保護フィルムは、支持体／粘着剤層／剥離フィルムからなる剥離フィルム付き保護フィルムから剥離フィルムを剥がすことで得られる。剥離フィルム付き保護フィルムとしては、市販の剥離フィルム付き保護フィルムを好適に用いることができる。具体的には、藤森工業（株）製のＡＳ３－３０４、ＡＳ３－３０５、ＡＳ３－３０６、ＡＳ３－３０７、ＡＳ３－３１０、ＡＳ３－０４２１、ＡＳ３－０５２０、ＡＳ３－０６２０、ＬＢＯ－３０７、ＮＢＯ－０４２４、ＺＢＯ－０４２１、Ｓ－３６２、ＴＦＢ－４Ｔ３－３６７ＡＳ等が挙げられる。

[0288] <工程（Ｂ）>

工程（Ｂ）は、仮支持体をハードコート層から剥離する工程である。上記仮支持体をハードコート層から剥離するためには、保護フィルムとハードコート層との密着力の方が、上記仮支持体とハードコート層の剥離力よりも高い必要がある。上記仮支持体とハードコート層の剥離力の調整方法としては、特に限定されないが、例えば離型処理が施された仮支持体を用いて仮支持体とハードコート層の剥離力を低下させる方法が挙げられる。また、保護フィルムとハードコート層との密着力を調整方法としては、特に限定されないが、例えば工程（Ａ）において、半硬化のハードコート層に保護フィルムを貼合した後、ハードコート層を硬化する方法が挙げられる。

[0289] <工程（２'）>

工程（２'）は、態様Ａの工程（２）において、仮支持体が保護フィルム

になっている点以外は同様の工程である。

[0290] <工程 (3') >

工程 (3') は、態様 A の工程 (3) と同様の工程である。

[0291] <工程 (4') >

工程 (4') は、態様 A の工程 (4) において、仮支持体が保護フィルムになっていること以外は同様の工程である。

[0292] <工程 (5') >

工程 (5') は、態様 A の工程 (5) において、仮支持体が保護フィルムになっていること以外は同様の工程である。

[0293] 態様 B では、態様 A に比べて工程数は多くなるが、ハードコート層を形成する際に、ハードコートの最表面に仮支持体が存在しないため、上記含フッ素化合物やレベリング剤を最表面に偏在させやすく、ハードコート表面に備わっていることが望ましい撥水性や耐擦傷性を付与しやすい利点がある。なお、態様 B においても、上記撥水性や耐擦傷性が不足する場合は、工程 (5) の後に、ハードコート層の基材とは反対側の表面に態様 A と同様の表面処理を行っても良い。

実施例

[0294] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定して解釈されるものではない。

[0295] <基材の作製>

(ポリイミド粉末の製造)

攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた 1 L の反応器に、窒素気流下、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 83.2 g を加えた後、反応器の温度を 25℃ にした。ここに、ピストリフルオロメチルベンジジン (TFDB) 64.046 g (0.2 mol) を加えて溶解した。得られた溶液を 25℃ に維持しながら、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA) 31.09 g (0.07 mol) とピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BP

DA) 8.83 g (0.03 mol) を投入し、一定時間攪拌して反応させた。その後、塩化テレフタロイル (TPC) 20.302 g (0.1 mol) を添加して、固形分濃度 13 質量%のポリアミック酸溶液を得た。次いで、このポリアミック酸溶液にピリジン 25.6 g、無水酢酸 33.1 g を投入して 30 分攪拌し、さらに 70°C で 1 時間攪拌した後、常温に冷却した。ここにメタノール 20 L を加え、沈澱した固形分を濾過して粉碎した。その後、100°C 下、真空で 6 時間乾燥させて、111 g のポリイミド粉末を得た。

[0296] (基材 S-1 の作製)

100 g の上記ポリイミド粉末を 670 g の N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) に溶かして 13 質量%の溶液を得た。得られた溶液をステンレス板に流延し、130°C の熱風で 30 分乾燥させた。その後フィルムをステンレス板から剥離して、フレームにピンで固定し、フィルムが固定されたフレームを真空オーブンに入れ、100°C から 300°C まで加熱温度を徐々に上げながら 2 時間加熱し、その後、徐々に冷却した。冷却後のフィルムをフレームから分離した後、最終熱処理工程として、さらに 300°C で 30 分間熱処理して、ポリイミドフィルムからなる、厚み 30 μm の基材 S-1 を得た。

[0297] <ポリオルガノシルセスキオキサンの合成>

(化合物 (A) の合成)

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた 1000 ミリリットルのフラスコ (反応容器) に、窒素気流下で 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 300 ミリモル (73.9 g)、トリエチルアミン 7.39 g、及び MIBK (メチルイソブチルケトン) 370 g を混合し、純水 73.9 g を、滴下ロートを使用して 30 分かけて滴下した。この反応液を 80°C に加熱し、重縮合反応を窒素気流下で 10 時間行った。

その後、反応溶液を冷却し、5 質量%食塩水 300 g を添加し、有機層を

抽出した。有機層を5質量%食塩水300g、純水300gで2回、順次洗浄した後、1mmHg、50℃の条件で濃縮し、固形分濃度59.8質量%のMIBK溶液として無色透明の液状の生成物{脂環式エポキシ基を有するポリオルガノシルセスキオキサンである化合物(A)(一般式(1)中のRb:2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、q=100、r=0である化合物)}を87.0g得た。

生成物を分析したところ、数平均分子量は2050であり、分子量分散度は1.9であった。

なお、1mmHgは約133.322Paである。

[0298] (化合物(B)の合成)

化合物(A)の合成における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3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランに変更した以外は化合物(A)の合成と同様にして、化合物(B)(一般式(1)中のRb:3-グリシジルオキシプロピル基、q=100、r=0である化合物)を固形分濃度として58.3質量%含有するメチルイソブチルケトン(MIBK)溶液を得た。

得られた化合物(B)の数平均分子量(Mn)は2190、分散度(Mw/Mn)は2.0であった。

[0299] (化合物(C)の合成)

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた1000ミリリットルのフラスコ(反応容器)に、窒素気流下で3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート300ミリモル(66.09g)、トリエチルアミン7.39g、及びMIBK(メチルイソブチルケトン)370gを混合し、純水73.9gを、滴下ロートを使用して30分かけて滴下した。この反応液を50℃に加熱し、重縮合反応を大気下で10時間行った。

その後、反応溶液を冷却し、5質量%食塩水300gを添加し、有機層を抽出した。有機層を5質量%食塩水300g、純水300gで2回、順次洗浄した後、1mmHg、50℃の条件で濃縮し、固形分濃度59.8質量%

のMIBK溶液として無色透明の液状の生成物 {アクリロイル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンである化合物(C) (一般式(2)中のR_a: アクリロイルオキシプロピル基、t = 100、u = 0である化合物)} を87.0g得た。

生成物を分析したところ、数平均分子量は1900であり、分子量分散度は1.8であった。

[0300] [実施例1]

<ハードコート層形成用組成物の調製>

(ハードコート層形成用組成物HC-1)

上記化合物(C)を含有するMIBK溶液に、A-600、レベリング剤-1、イルガキュア127、及びMIBK(メチルイソブチルケトン)を添加し、各含有成分の濃度が下記の濃度となるように調整し、ミキシングタンクに投入、攪拌した。得られた組成物を孔径0.45μmのポリプロピレン製フィルターで濾過し、ハードコート層形成用組成物HC-1とした。

[0301]	化合物(C)	87.1質量部
	A-600	10.0質量部
	イルガキュア127	2.8質量部
	レベリング剤-1	0.01質量部
	メチルイソブチルケトン	100.0質量部

[0302] なお、ハードコート層形成用組成物中に用いた化合物は以下のとおりである。

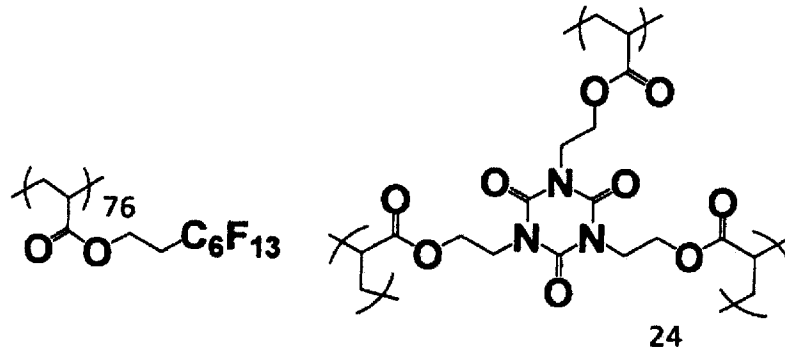
A-600: 2官能アクリレートモノマー(ポリエチレングリコールジアクリレート、分子量708)、新中村化学(株)製

イルガキュア127(Irg. 127): ラジカル光重合開始剤、BASF社製

レベリング剤-1: 下記構造のポリマー(M_w = 2000、下記繰り返し単位の組成比は質量比)

[0303]

[化15]



[0304] (ハードコートフィルムの製造)

厚さ30 μ mのポリイミド基材S-1上に上記ハードコート層形成用組成物HC-1をワイヤーバー#18を用いて、硬化後の膜厚が12 μ mとなるようにバー塗布した。塗布後、塗膜を120 $^{\circ}$ Cで1分間加熱した。次いで、酸素濃度100ppm (parts per million) 未満の条件下で、高圧水銀灯ランプを1灯用いて、積算照射量が600mJ/cm²、照度が60mW/cm²となるよう紫外線を照射後、さらに80 $^{\circ}$ C、酸素濃度100ppmの条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度60mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射することでハードコート層を完全硬化させた。このようにしてハードコートフィルム1を得た。

[0305] [実施例2]

ハードコート組成物中のA-600をSA1303P:UV硬化性基含有ポリロタキサン、(メタ)アクリル当量1000、アドバンスト・ソフトマテリアル社製に変更した以外は実施例1と同様にしてハードコートフィルム2を得た。

[0306] <実施例3~6、比較例1~4>

ハードコート層の膜厚を下記表1に記載した膜厚に変更した以外は実施例2と同様にして実施例3及び4のハードコートフィルム3及び4を得た。

化合物(C)に代えて化合物(A)を用い、A-600に代えてデナコールEX830を用い、イルガキュア127に代えてCPI-110Pを用いた以外は実施例1と同様にして実施例5のハードコートフィルム5を得た。

また、化合物（A）に代えて化合物（B）を用い、デナコールEX830を用いないこと以外は実施例5と同様にして実施例6のハードコートフィルム6を得た。

化合物（C）に代えて、それぞれ下記表1に記載の素材を用い、A-600を用いず、膜厚を表1に記載の膜厚に変更した以外は実施例1と同様にして、比較例1～3のハードコートフィルム1X～3Xを得た。また、基材としてS-1に代えてTACを用いた以外は比較例1と同様にして比較例4のハードコートフィルム4Xを得た。

[0307] 基材として用いたTACは以下のようにして作成したセルロースアシレートフィルム1である。

[0308] [セルロースアシレートフィルム1の作製]

(コア層セルロースアシレートドープの作製)

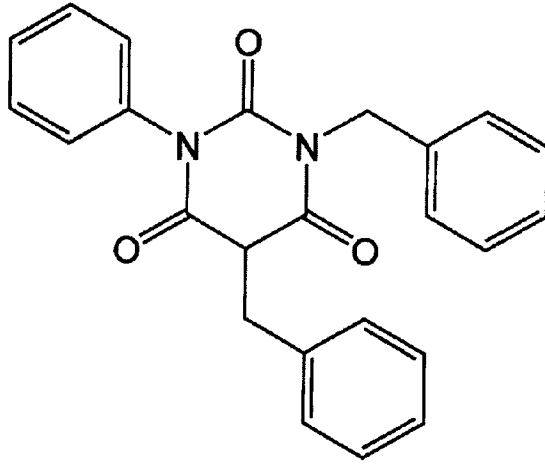
下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して、各成分を溶解し、コア層セルロースアシレートドープとして用いるセルロースアセテート溶液を調製した。

コア層セルロースアシレートドープ	

・アセチル置換度2.88のセルロースアセテート	100質量部
・特開2015-227955号公報の実施例に記載されたポリエステル化合物B	12質量部
・下記の化合物G	2質量部
・メチレンクロライド（第1溶媒）	430質量部
・メタノール（第2溶剤）	64質量部

[0309] 化合物G

[化16]



[0310] (外層セルロースアシレートドープの作製)

上記のコア層セルロースアシレートドープ90質量部に下記のマツト剤溶液を10質量部加え、外層セルロースアシレートドープとして用いるセルロースアセテート溶液を調製した。

マツト剤溶液

平均粒子サイズ20nmのシリカ粒子

(AEROSIL R972、日本アエロジル(株)製)	2質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	76質量部
メタノール(第2溶剤)	11質量部
上記のコア層セルロースアシレートドープ	1質量部

[0311] (セルロースアシレートフィルム1の作製)

上記コア層セルロースアシレートドープと上記外層セルロースアシレートドープを平均孔径34 μ mのろ紙および平均孔径10 μ mの焼結金属フィルターでろ過した後、上記コア層セルロースアシレートドープとその両側に外層セルロースアシレートドープとを3層同時に流延口から20 $^{\circ}$ Cのドラム上に流延した(バンド流延機)。溶剤含有率略20質量%の状態ですり取り、

フィルムの幅方向の両端をテンタークリップで固定し、横方向に延伸倍率1.1倍で延伸しつつ乾燥した。その後、得られたフィルムを熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み40 μmの光学フィルムを作製し、これをセルロースアシレートフィルム1とした。セルロースアシレートフィルム1のコア層は厚み36 μm、コア層の両側に配置された外層はそれぞれ厚み2 μmであった。得られたセルロースアシレートフィルム1の波長550 nmにおける面内レターデーションは0 nmであった。

得られたセルロースアシレートフィルム1を基材として用いた。

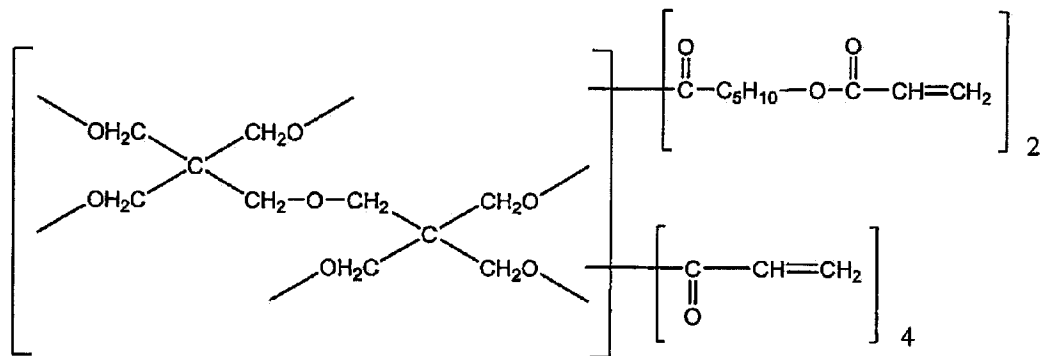
[0312] 用いた成分を以下に示す。

デナコールEX830：2官能脂肪族エポキシ樹脂、ナガセケムテックス(株)製

DPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬(株)製

DPCA20：KAYARAD DPCA20、下記化合物。日本化薬(株)製

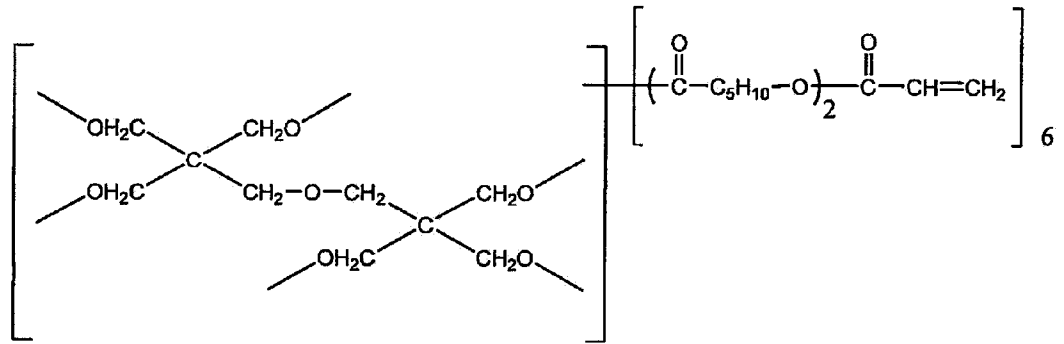
[0313] [化17]



[0314] DPCA120：KAYARAD DPCA120、下記化合物。日本化薬(株)製

[0315]

[化18]



[0316] C P I - 1 1 0 P : 光カチオン重合開始剤、サンプロ株式会社製

[0317] (弾性率及び回復率)

各ハードコートフィルムの基材側とガラスをアロンアルファ（登録商標）（東亜合成(株)製）を用いて接着し、HM2000型硬度計(フィッシャーインストルメンツ社製、ダイヤモンド製Knoop圧子)を用いて、下記条件にて測定した。

最大荷重：50mN

荷重印加時間：10秒

クリープ：5秒

荷重除荷時間：10秒

除荷重後保持時間：60秒

測定回数：10回

なお、弾性率は上記測定における除荷曲線から算出した。

また、回復率は上記測定における最大押し込み深さと、測定終了時（すなわち荷重0から60秒間保持した後）の深さ（除荷後深さ）を用い、下記式で求めたものである。測定時は0.1秒ごとに深さのデータを取得し、測定開始後0.1秒の押し込み深さをオフセットとして差し引いた深さの補正値を用いて回復率を算出した。弾性率と回復率は10回測定の平均値を用いた。

[0318]

[数8]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[0319] [ハードコートフィルムの評価]

作製したハードコートフィルムを、以下の方法によって評価した。

[0320] (鉛筆硬度)

塗布面 (ハードコート層) 側の鉛筆硬度を、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 (1 9 9 9) に準拠して測定した。

[0321] (折り曲げ耐性)

各試料を、J I S - K - 5 6 0 0 - 5 - 1 に記載の塗料一般試験方法一耐屈曲性 (円筒形マンドレル法) の方法を用いて評価を行った。各試料を温度 2 5 °C、相対湿度 5 5 % の条件下で 1 時間保存後に、直径 (Φ) 2、3、4、5、6、8、1 0、1 2、1 4、1 6 m m のマンドレルに塗布面 (ハードコート層) を外側にして (基材を内側にして) 巻き付けて、クラックの発生状況を観察し、クラックが発生しなかった最小のマンドレルの直径で評価した。マンドレルの直径が小さいほど性能が優れており、直径が大きい条件でクラックが発生している程、クラックの耐性が弱いことを示す。直径が 6 m m 以下の条件でクラックが発生しないものが折り曲げ耐性が優れる。

[0322]

[表1]

	ハードコートフィルム						物性				評価	
	基材	ハードコート層			基材 弾性率σA (MPa)	ハードコート			鉛筆硬度	折り曲げ耐性		
		添加剤	開始剤	膜厚 (μm)		弾性率σB (MPa)	回復率	Δσ=σA-σB (MPa)				
実施例1	S-1	化合物(C)	A-600	Irg.127	12	8100	3400	88%	4700	2 H	4mm	
実施例2	S-1	化合物(C)	SA1303P	Irg.127	12	8100	4700	94%	3400	3 H	4mm	
実施例3	S-1	化合物(C)	SA1303P	Irg.127	5	8100	4700	94%	3400	2 H	2mm	
実施例4	S-1	化合物(C)	SA1303P	Irg.127	20	8100	4700	94%	3400	4 H	6mm	
実施例5	S-1	化合物(A)	テフロン-JEX830	CPI-110P	12	8100	3300	95%	4800	3 H	4mm	
実施例6	S-1	化合物(B)	-	CPI-110P	12	8100	3200	93%	4900	3 H	4mm	
比較例1	S-1	DPHA	-	Irg.127	11	8100	8700	83%	-600	5 H	16mm	
比較例2	S-1	DPCA20	-	Irg.127	11	8100	6400	78%	1700	4 H	10mm	
比較例3	S-1	DPCA120	-	Irg.127	10	8100	1700	50%	6400	H	4mm	
比較例4	TAC	DPHA	-	Irg.127	11	4300	8700	83%	-4400	3 H	16mm	

[0323] <実施例 7>

以下のようにして耐擦傷層形成用組成物 S R - 1 を調製した。

[0324] (耐擦傷層形成用組成物 S R - 1)

下記に記載の組成で各成分をミキシングタンクに投入、攪拌し、孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して耐擦傷層形成用組成物 S R - 1 とした。

D P H A	9 6 . 2 質量部
イルガキュア 1 2 7	2 . 8 質量部
R S - 9 0	1 . 0 質量部
メチルエチルケトン	3 0 0 . 0 質量部

[0325] なお、耐擦傷層形成用組成物中に用いた化合物は以下のとおりである。

R S - 9 0 : 滑り剤、D I C (株) 製

[0326] 実施例 2 において、ハードコート層の硬化後の膜厚が 1 1 μm となるようにしたこと以外は実施例 2 と同様にして基材 S - 1 上にハードコート層形成用組成物を塗布した。得られた塗膜上に、耐擦傷層形成用組成物 S R - 1 をダイコーターを用いて塗布した。1 2 0 °C で 1 分間乾燥した後、2 5 °C、酸素濃度 1 0 0 p p m の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度 1 8 m W / c m ²、照射量 1 9 m J / c m ² の紫外線を照射した後、耐擦傷層を厚さ 0 . 6 μm でハードコート層上にダイコーターを用いて塗布した。1 2 0 °C で 1 分間乾燥した後、2 5 °C、酸素濃度 1 0 0 p p m、照度 6 0 m W / c m ²、照射量 6 0 0 m J / c m ² の紫外線を照射した後、さらに 8 0 °C、酸素濃度 1 0 0 p p m の条件にて空冷水銀ランプを用いて、で照度 6 0 m W / c m ²、照射量 6 0 0 m J / c m ² の紫外線を照射することで完全硬化させた。その後得られたフィルムを 1 2 0 °C 1 時間熱処理することで耐擦傷層を有する実施例 7 のハードコートフィルム 7 を得た。

[0327] 前述の方法で、鉛筆硬度と折り曲げ耐性を評価した。

[0328] (耐擦傷性)

作成したハードコートフィルムの基材とは反対側の表面 (耐擦傷層の表面

) を、ラビングテスターを用いて、以下の条件で擦りテストを行うことで、耐擦傷性の指標とした。

評価環境条件：25℃、相対湿度60%

こすり材：スチールウール（日本スチールウール（株）製、グレードNo. 0000）

試料と接触するテスターのこすり先端部（2cm×2cm）に巻いて、バンド固定

移動距離（片道）：13cm、

こすり速度：13cm/秒、

荷重：1000g/cm²

先端部接触面積：2cm×2cm

こすり回数：1000往復

試験後のハードコートフィルムの擦った面（耐擦傷層の表面）とは逆側の面（基材の表面）に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、スチールウールと接触していた部分に傷が入ったときの擦り回数を計測し評価した。

A：傷なし

B：傷あり

[0329] 耐擦傷性の評価結果を下記表2に示す。なお表2には比較例1及び2のハードコートフィルム1X及び2Xのハードコート層に対して上記の耐擦傷性の試験を行った結果もあわせて記載した。

[0330]

[表2]

	ハードコート層 膜厚(μm)	基材 弾性率 σ_A (MPa)	ハードコート層 弾性率 σ_B (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	ハードコート層 回復率	鉛筆 硬度	折り曲げ 耐性	耐擦傷性
実施例7	11	8100	4700	3400	94%	4H	6mm	A
比較例1	11	8100	8700	-600	83%	5H	16mm	B
比較例2	11	8100	6400	1700	78%	4H	10mm	B

[0331] <接着剤層を有するハードコートフィルムの実施例 8～11>

以下のようにしてハードコート層形成用組成物、耐擦傷層形成用組成物を調製した。

<ハードコート層形成用組成物の調製>

(ハードコート層形成用組成物 HC-2)

HC-1 から下記組成比に変更して HC-2 を作製した。

[0332]	化合物(C)	87.1 質量部
	SA1303P	10.0 質量部
	イルガキュア127	2.8 質量部
	レベリング剤-1	0.01 質量部
	メチルイソブチルケトン	100.0 質量部

[0333] <耐擦傷層形成用組成物の調製>

(耐擦傷層形成用組成物 SR-2)

SR-1 から下記組成比に変更して SR-2 を作製した。

[0334]	DPHA	96.2 質量部
	イルガキュア127	2.8 質量部
	レベリング剤-1	1.0 質量部
	メチルエチルケトン	300.0 質量部

[0335] (耐擦傷層形成用組成物 SR-3)

SR-1 から下記組成比に変更して SR-3 を作製した。

[0336]	DPHA	96.2 質量部
	RS-90	1.0 質量部
	化合物P	2.8 質量部
	メチルエチルケトン	300.0 質量部

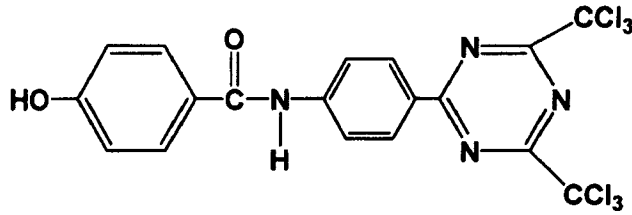
[0337] なお、耐擦傷層形成用組成物中に用いた化合物は以下のとおりである。

化合物 P：下記構造式で表される光酸発生剤(和光純薬(株)製)

[0338]

[化19]

化合物P



[0339] <接着剤の作成>

(紫外線硬化型接着剤組成物UV-1)

CEL2021P	70.0質量部
1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	18.0質量部
2-エチルヘキシルグリシジルエーテル	10.0質量部
イルガキュア290	2.0質量部

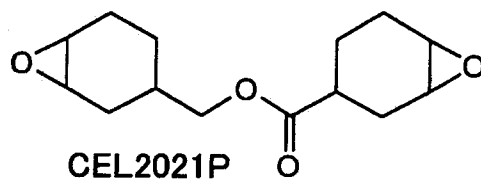
[0340] なお、紫外線硬化型接着剤組成物中に用いた化合物は以下のとおりである。

。

CEL2021P：下記化合物。ダイセル（株）製

イルガキュア290：スルホニウム系光カチオン開始剤、BASF社製

[0341] [化20]



[0342] [実施例8]

<ハードコートフィルムの作製>

(工程(1)：仮支持体上へのハードコート層の形成)

仮支持体として100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(FD100M、富士フィルム(製))上に、耐擦傷層形成用組成物SR-2をダイコーターを用いて塗布した。120 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥した後、25 $^{\circ}$ Cの条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度18mW/cm²、照射量10mJ/cm

2、酸素濃度 1.0% の条件で紫外線を照射して耐擦傷層を半硬化させた。その後、耐擦傷層の仮支持体とは反対側にダイコーターを用いてハードコート層形成用組成物 HC-2 を塗布した。120℃ で 1 分間乾燥した後、25℃ の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度 60 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm²、酸素濃度 100 ppm の条件で紫外線を照射した。さらに 100℃ の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度 60 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm²、酸素濃度 100 ppm の条件で紫外線を照射することで耐擦傷層とハードコート層を十分に硬化させた。

[0343] (工程 (2) : 接着剤層の形成)

工程 (1) で作製したハードコート層の耐擦傷層とは反対側の表面にコロナ放電処理をおこなった。コロナ放電処理は、商品名ソリッドステートコロナ放電処理機 6 KVA モデル (ピラー社製) を用い、20 m/分でコロナ放電処理した。このとき、電流・電圧の読み取り値より、処理条件 0.375 KV・A・分/m²、処理時放電周波数 9.6 KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6 mm であった。ハードコート層のコロナ放電処理面側と基材 S-1 とを、その間に紫外線硬化型接着剤 UV-1 を注入しながら重ね合わせ、ニップローラーを通すことで、仮支持体、耐擦傷層、ハードコート層、接着剤層および基材 S-1 とを有する積層体を形成した。

[0344] (工程 (3) : 混合層の形成)

工程 (2) で作製した積層体を 80℃ 1 分加熱することにより、基材 S-1 の成分と接着剤の成分が混合した混合層を形成した。

[0345] (工程 (4) : 接着)

工程 (3) で作製した、混合層を有する積層体の仮支持体側から、25℃ の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度 60 mW/cm²、照射量 600 mJ/cm² の紫外線を照射することで接着剤層を硬化し、ハードコート層と基材 S-1 を接着させた。

[0346] (工程 (5) : 仮支持体の剥離)

工程 (4) で得られた、ハードコート層と基材 S-1 が接着した積層体が

ら仮支持体を剥離することにより実施例8のハードコートフィルムを得た。

[0347] [実施例9]

<ハードコートフィルムの作製>

(工程(1) : 仮支持体上へのハードコート層の形成)

仮支持体として100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(FD100M、富士フィルム(製))上に、ハードコート層形成用組成物HC-2をダイコーターを用いて塗布した。120 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥した後、25 $^{\circ}$ Cの条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度60mW/cm²、照射量600mJ/cm²、酸素濃度100ppmの条件で紫外線を照射した。さらに100 $^{\circ}$ Cの条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度60mW/cm²、照射量600mJ/cm²、酸素濃度100ppmの条件で紫外線を照射することでハードコート層を十分に硬化させた。

[0348] (工程(2) : 接着剤層の形成)

工程(1)で作製したハードコート層の仮支持体側とは反対側の表面に実施例8と同様の条件でコロナ放電処理をおこなった。ハードコート層のコロナ放電処理面側と基材S-1とを、その間に紫外線硬化型接着剤UV-1を注入しながら重ね合わせ、ニップローラーを通すことで、仮支持体、ハードコート層、接着剤層および基材S-1とを有する積層体を形成した。

[0349] (工程(3) : 混合層の形成)

工程(2)で作製した積層体を80 $^{\circ}$ C1分加熱することにより、基材S-1の成分と接着剤の成分が混合した混合層を形成した。

[0350] (工程(4) : 接着)

工程(3)で作製した、混合層を有する積層体の仮支持体側から、25 $^{\circ}$ Cの条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度60mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射することで接着剤層を硬化し、ハードコート層と基材S-1を接着させた。

[0351] (工程(5) : 仮支持体の剥離)

工程(4)で得られた、ハードコート層と基材S-1が接着した積層体か

ら仮支持体を剥離することにより実施例9のハードコートフィルムを得た。

[0352] [実施例10]

実施例9において、工程(2)でニップロールを通した直後に、工程(3)を行わず、工程(4)の紫外線照射による接着を行う以外は同様の方法を行い、実施例10のハードコートフィルムを得た。

[0353] [実施例11]

(工程(1')) : 仮支持体上へのハードコート層の形成)

仮支持体として非シリコン剥離フィルムHP-A5(フジコー(株)製)の離型処理側にダイコーターを用いてハードコート層形成用組成物HC-2を塗布した。120℃で1分間乾燥した後、25℃の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度18mW/cm²、照射量10mJ/cm²、酸素濃度100ppmの条件で紫外線を照射してハードコート層を半硬化させた。その後、ハードコート層の仮支持体とは反対側にダイコーターを用いて耐擦傷層形成用組成物SR-3を塗布した。120℃で1分間乾燥した後、25℃の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度18mW/cm²、照射量10mJ/cm²、酸素濃度1.0%の条件でハードコート層を硬化させた。

[0354] (工程(A) : 保護フィルムの貼合)

工程(1')で得られた耐擦傷層のハードコート層とは反対側に、藤森工業(株)製の剥離フィルム付き保護フィルム(マスタックTFB AS3-304)から剥離フィルムを剥離して得られる保護フィルムを、この保護フィルムが有する粘着剤層が耐擦傷層と対向するように貼り合わせた。貼り合わせには、業務用ラミネーターBio330(DAE-EL Co.製)を使用し、速度1で実施した。その後、保護フィルムと耐擦傷層の密着力を向上させるために、保護フィルム側から100℃の条件にて空冷水銀ランプを用いて、照度60mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射した。

[0355] (工程(B) : 仮支持体の剥離)

工程(A)で得られた積層体から仮支持体を剥離した。

[0356] (工程(2')) : 接着剤層の形成)

工程(B)で作製したハードコート層の耐擦傷層とは反対側の表面に実施例8の工程(2)と同様の条件でコロナ放電処理をおこなった。次いで、ハードコート層のコロナ放電処理面側と基材S-1とを、その間に紫外線硬化型接着剤UV-1を注入しながら重ね合わせ、ニップローラーを通すことで、保護フィルム、耐擦傷層、ハードコート層、接着剤層および基材S-1とを有する積層体を形成した。

[0357] (工程(3')) : 混合層の形成)

工程(3)と同様の方法で混合層を形成した。

(工程(4')) : 接着)

工程(4)と同様の方法で接着した。

(工程(5')) : 保護フィルム)

工程(4')で得られた積層体から保護フィルムを剥離することにより実施例11のハードコートフィルムを得た。

[0358] [ハードコートフィルムにおける各層の膜厚の算出]

作製したハードコートフィルムのハードコート層、耐擦傷層、接着剤層、混合層の膜厚はハードコートフィルムをマイクロトームで切削し、断面をSEMと飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)によって解析することで算出し、表3に記載した。なお、混合層は、基材と接着剤層の成分がともに検出された厚みを算出した。

[0359] 前述の方法で、弾性率、回復率及び鉛筆硬度、折り曲げ耐性を評価し、表3に記載した。

[0360]

[表3]

	ハードコートフィルム										物性				評価	
	耐擦傷層		ハードコート層		接着剤層		混合層		基材		ハードコート		鉛筆 硬度	折り曲げ 耐性		
	耐擦傷層 形成用組成物	膜厚 [μm]	ハードコート層 形成用組成物	膜厚 [μm]	紫外線硬化型 接着剤組成物	厚み [μm]	形成条件	厚み [μm]	基材	弾性率 σ_A (MPa)	弾性率 σ_B (MPa)	回復率			$\Delta\sigma =$ $\sigma_A - \sigma_B$ (MPa)	
	SR-2	0.6	HC-2	11.0	UV-1	1.0	80°C1分	3.0	S-1	8100	4700	94	3400			
実施例8	SR-2	0.6	HC-2	11.0	UV-1	1.0	80°C1分	3.0	S-1	8100	4700	94	3400	4H	6mm	
実施例9	-	-	HC-2	12.0	UV-1	1.0	80°C1分	3.0	S-1	8100	4700	94	3400	3H	4mm	
実施例10	-	-	HC-2	12.0	UV-1	1.6	-	0.0	S-1	8100	4700	94	3400	3H	4mm	
実施例11	SR-3	0.6	HC-2	11.0	UV-1	1.0	80°C1分	3.0	S-1	8100	4700	94	3400	4H	6mm	

産業上の利用可能性

[0361] 本発明によれば、硬度が高く、かつ折り曲げ耐性に優れたハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムを備えた物品及び画像表示装置を提供することができる。

[0362] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2018年11月27日出願の日本特許出願（特願2018-221737）及び2019年4月12日出願の日本特許出願（特願2019-076628）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材の少なくとも一方の面上に形成されたハードコート層とを有するハードコートフィルムであって、
前記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を含有し、
前記基材の弾性率を σA とし、前記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta\sigma$ が、 $1800 \sim 4900 \text{ MPa}$ であり、
前記基材の弾性率は、 $6.0 \sim 9.0 \text{ GPa}$ であり、
前記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、 $84 \sim 99\%$ である、ハードコートフィルム。

[数1]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

- [請求項2] 前記ハードコート層の厚みが $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項1に記載のハードコートフィルム。
- [請求項3] 前記基材がイミド系ポリマーを含む請求項1又は2に記載のハードコートフィルム。
- [請求項4] 前記シルセスキオキサン構造を有する化合物が、(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基のいずれか少なくとも1つを有するポリオルガノシルセスキオキサンの硬化物である請求項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] 前記ハードコート層が、ポリロタキサン構造を有する化合物を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項6] 前記ポリロタキサン構造を有する化合物が、(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基のいずれか少なくとも1つを有するポリロタキサンの硬化物である請求項5に記載のハードコートフィルム。

- [請求項7] 前記ハードコート層が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(b1)、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(b2)、1分子中に2個以上のオキセタニル基を有する化合物(b3)、及びブロックイソシアネート化合物(b4)の少なくともいずれか1つの化合物を硬化させた硬化物を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項8] 前記ハードコート層上に、耐擦傷層を有し、
前記耐擦傷層が、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(c1)、及び1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(c2)の少なくともいずれか1つの化合物を硬化させた硬化物を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項9] 前記ハードコート層が、接着剤層を介して前記基材上に形成されている請求項1～8のいずれか1項に記載のハードコートフィルム。
- [請求項10] 前記接着剤層と前記基材の間に、前記接着剤層の成分と前記基材の成分とが混合した混合層を有し、前記混合層の厚みが0.1 μm ～10 μm である請求項9に記載のハードコートフィルム。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のハードコートフィルムを備えた物品。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載のハードコートフィルムを表面保護フィルムとして備えた画像表示装置。
- [請求項13] 仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させたのち硬化させて、少なくとも1層のハードコート層を形成する工程(1)と、
前記ハードコート層の仮支持体とは反対側に、接着剤を介して基材を積層する工程(2)と、
加熱または活性エネルギー線を照射して、前記ハードコート層と前記基材を接着する工程(4)と、

前記仮支持体を前記ハードコート層から剥離する工程（５）と、
を有し、

前記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を
含有し、

前記基材の弾性率を σA とし、前記ハードコート層の弾性率を σB
とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta \sigma$ が、 $1800 \sim 4900 \text{ MPa}$ であり、

前記基材の弾性率は、 $6.0 \sim 9.0 \text{ GPa}$ であり、

前記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復
率が、 $84 \sim 99\%$ である、ハードコートフィルムの製造方法。

[数2]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[請求項14] 前記工程（２）と前記工程（４）の間に、前記接着剤の一部を前記
基材に染み込ませる工程（３）を有する請求項１３に記載のハードコ
ートフィルムの製造方法。

[請求項15] 仮支持体上に、ハードコート層形成用組成物を塗布し、乾燥させた
のち硬化させて、少なくとも１層のハードコート層を形成する工程（
１'）と、

前記ハードコート層の前記仮支持体とは反対側に保護フィルムを貼
合する工程（Ａ）と、

前記仮支持体を前記ハードコート層から剥離する工程（Ｂ）と、

前記ハードコート層の前記保護フィルムとは反対側に、接着剤を介
して基材を積層する設ける工程（２'）と、

加熱または活性エネルギー線を照射して、前記ハードコート層と前
記基材を接着する工程（４'）と、を有し、

前記ハードコート層は、シルセスキオキサン構造を有する化合物を

含有し、

前記基材の弾性率を σA とし、前記ハードコート層の弾性率を σB とした場合に、 $\sigma A - \sigma B$ で表される弾性率差 $\Delta \sigma$ が、 $1800 \sim 4900 \text{ MPa}$ であり、

前記基材の弾性率は、 $6.0 \sim 9.0 \text{ GPa}$ であり、

前記ハードコート層の押し込み試験における下記式で表される回復率が、 $84 \sim 99\%$ である、ハードコートフィルムの製造方法。

[数3]

$$\text{回復率(\%)} = \frac{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m}) - \text{除荷後深さ}(\mu\text{m})}{\text{最大押し込み深さ}(\mu\text{m})} \times 100$$

[請求項16] 前記工程(2')と前記工程(4')の間に、前記接着剤の一部を前記基材に染み込ませる工程(3')を有する請求項15に記載のハードコートフィルムの製造方法。

[請求項17] 前記保護フィルムを前記ハードコート層から剥離する工程(5')を有する、請求項15又は16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/JP2019/045877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02B 1/14 (2015.01)i; B32B 7/022 (2019.01)i; B32B 9/00 (2006.01)i; B32B 27/34 (2006.01)i; C09D 7/65 (2018.01)i; C09D 183/04 (2006.01)i FI: G02B1/14; B32B7/022; B32B9/00 Z; B32B27/34; C09D7/65; C09D183/04 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) G02B1/14; B32B7/022; B32B9/00; B32B27/34; C09D7/65; C09D183/04 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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 2018-59062 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)	1-4, 7, 11-12
Y	12.04.2018 (2018-04-12) claims, paragraphs [0080], [0087]-[0100]	5-6, 8-10, 13-14
A		15-17
Y	JP 2009-204725 A (FUJIFILM CORPORATION) 10.09.2009 (2009-09-10) claims, paragraphs [0044], [0073]-[0074]	5-6, 8
Y	JP 2011-83912 A (FUJICOPIAN CO., LTD.) 28.04.2011 (2011-04-28) claims	9-10, 13-14
Y	JP 2003-245978 A (TDK CORPORATION) 02.09.2003 (2003-09-02) claims, paragraphs [0022], [0052]	9-10, 13-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 January 2020 (15.01.2020)		Date of mailing of the international search report 28 January 2020 (28.01.2020)
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/045877

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-59062 A	12 Apr. 2018	US 2018/0094161 A1 claims, paragraphs [0091], [0099]- [0149] KR 10-2018-0036502 A CN 107880612 A TW 201819547 A	
JP 2009-204725 A	10 Sep. 2009	US 2009/0214871 A1 claims, paragraphs [0077], [0133]- [0135] (Family: none)	
JP 2011-83912 A	28 Apr. 2011	(Family: none)	
JP 2003-245978 A	02 Sep. 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 1/14(2015.01)i; B32B 7/022(2019.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 183/04(2006.01)i FI: G02B1/14; B32B7/022; B32B9/00 Z; B32B27/34; C09D7/65; C09D183/04		
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）） G02B1/14; B32B7/022; B32B9/00; B32B27/34; C09D7/65; C09D183/04 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2018-59062 A（東友ファインケム株式会社）12.04.2018（2018 - 04 - 12） [特許請求の範囲]，[0080]，[0087] - [0100]	1-4, 7, 11-12 5-6, 8-10, 13-14 15-17
Y	JP 2009-204725 A（富士フイルム株式会社）10.09.2009（2009 - 09 - 10） [特許請求の範囲]，[0044]，[0073] - [0074]	5-6, 8
Y	JP 2011-83912 A（フジコピアン株式会社）28.04.2011（2011 - 04 - 28） [特許請求の範囲]	9-10, 13-14
Y	JP 2003-245978 A（ティーディーケイ株式会社）02.09.2003（2003 - 09 - 02） [特許請求の範囲]，[0022]，[0052]	9-10, 13-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 15.01.2020	国際調査報告の発送日 28.01.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 後藤 慎平 20 4007 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/045877

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-59062	A	12.04.2018	US	2018/0094161	A1	
					CLAIMS, [0091], [0099]- [0149]		
				KR	10-2018-0036502	A	
				CN	107880612	A	
				TW	201819547	A	
JP	2009-204725	A	10.09.2009	US	2009/0214871	A1	
					CLAIMS, [0077], [0133]- [0135]		
JP	2011-83912	A	28.04.2011	(ファミリーなし)			
JP	2003-245978	A	02.09.2003	(ファミリーなし)			