

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月1日(01.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/060055 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 299/08 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01) C09D 183/07 (2006.01)
C08G 77/28 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) G02B 1/14 (2015.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/034763

(22) 国際出願日: 2020年9月14日(14.09.2020)

(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 2019-177948 2019年9月27日(27.09.2019) 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: 北村 哲 (KITAMURA Tetsu); 〒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). 永田 裕三 (NAGATA Yuzo); 〒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). 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). 田村 顕夫 (TAMURA Akio); 〒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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR HARD COAT LAYER FORMATION, HARD COAT FILM, METHOD FOR PRODUCING HARD COAT FILM, AND ARTICLE INCLUDING HARD COAT FILM

(54) 発明の名称: ハードコート層形成用組成物、ハードコートフィルム、ハードコートフィルムの製造方法、及びハードコートフィルムを含む物品

(57) Abstract: A composition for hard coat layer formation containing a polyorganosilsesquioxane (a1) having a polymerizable group (Q1) and a crosslinked structure formed by reacting the polymerizable group (Q1) with a substituent (Q2) including an active hydrogen atom, different from the polymerizable group (Q1); a hard coat film including a hard coat layer formed from the composition for hard coat layer formation; a method for producing the hard coat film; and an article equipped with the hard coat film.

(57) 要約: 重合性基 (Q1) を有し、かつ上記重合性基 (Q1) と、上記重合性基 (Q1) とは異なる、活性水素原子を含む置換基 (Q2) とが反応して形成された架橋構造を有する、ポリオルガノシルセスキオキサン (a1) を含有するハードコート層形成用組成物、上記ハードコート層形成用組成物から形成されたハードコート層を含むハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムの製造方法、及び上記ハードコートフィルムを備えた物品。



WO 2021/060055 A1

明 細 書

発明の名称：

ハードコート層形成用組成物、ハードコートフィルム、ハードコートフィルムの製造方法、及びハードコートフィルムを含む物品

技術分野

[0001] 本発明は、ハードコート層形成用組成物、ハードコートフィルム、ハードコートフィルムの製造方法、及びハードコートフィルムを含む物品に関する。

背景技術

[0002] 陰極管（CRT）を利用した表示装置、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、蛍光表示ディスプレイ（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、及び液晶ディスプレイ（LCD）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ハードコートフィルムを設けることが好適である。

[0003] 特許文献1には、アミノ基などの特定の置換基を有するシリコン化合物を加水分解して得られたシリカゾルを硬化処理してなる硬質膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2005-179543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、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、硬度と耐擦傷性と繰り返し折り曲げ耐性（繰り返し折り曲げてもクラックが発生しない性質）に

優れるハードコートフィルムが強く求められている。

本発明者らが検討したところ、特許文献1に記載の硬質膜を有するフィルムは、硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性が鼎立できないことが分かった。

本発明の課題は、硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性の全てに優れるハードコートフィルムを形成することができるハードコート層形成用組成物、上記ハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムの製造方法、及び上記ハードコートフィルムを備えた物品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>

重合性基(Q1)を有し、かつ、上記重合性基(Q1)と、上記重合性基(Q1)とは異なる、活性水素原子を含む置換基(Q2)とが反応して形成された架橋構造を有する、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)を含有するハードコート層形成用組成物。

<2>

上記ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)が、上記重合性基(Q1)を有する加水分解性シラン化合物と、上記活性水素原子を含む置換基(Q2)を有する加水分解性シラン化合物とを共加水分解縮合してなり、

上記活性水素原子を含む置換基(Q2)を有する加水分解性シラン化合物の含有量が、共加水分解縮合する全ての加水分解性シラン化合物中、0.1~10モル%である、<1>に記載のハードコート層形成用組成物。

<3>

上記重合性基(Q1)がビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、及びエポキシ基から選ばれる少なくとも1種であり、上記活性水素原子を含む置換基(Q2)がアミノ基、メルカプト基、水酸基、及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種である、<1>又は

<2>に記載のハードコート層形成用組成物。

<4>

上記重合性基（Q1）が（メタ）アクリロイルオキシ基及び（メタ）アクリロイルアミノ基から選ばれる少なくとも1種であり、上記活性水素原子を含む置換基（Q2）がアミノ基である、<1>～<3>のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物。

<5>

上記ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）の重量平均分子量が5000以上200000以下である、<1>～<4>のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物。

<6>

基材と、<1>～<5>のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物から形成されたハードコート層と、を含むハードコートフィルム。

<7>

基材とハードコート層とを含むハードコートフィルムの製造方法であって、

（1）上記基材上に、<1>～<5>のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物を塗布して、ハードコート層塗膜を形成する工程、及び、

（11）上記ハードコート層塗膜を硬化することにより上記ハードコート層を形成する工程、

を含むハードコートフィルムの製造方法。

<8>

<6>に記載のハードコートフィルムを備えた物品。

<9>

上記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<8>に記載の物品。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性の全てに優

れるハードコートフィルムを形成することができるハードコート層形成用組成物、上記ハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムの製造方法、及び上記ハードコートフィルムを備えた物品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 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」、「(メタ)アクリルアミド」、「(メタ)アクリロイルオキシ」等も同様である。

[0010] [ハードコート層形成用組成物]

本発明のハードコート層形成用組成物は、重合性基(Q1)を有し、かつ上記重合性基(Q1)と、上記重合性基(Q1)とは異なる、活性水素原子を含む置換基(Q2)とが反応して形成された架橋構造を有する、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)を含有する。

[0011] <ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)>

本発明のハードコート層形成用組成物に含まれるポリオルガノシルセスキオキサン(a1)について説明する。

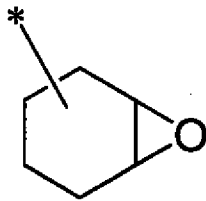
[0012] <<重合性基(Q1)>>

ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は、重合性基(Q1)を有する。

重合性基(Q1)としては、特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性基である、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性不飽和基(炭素-炭素不飽和二重結合性基)を含む基や、カチオン重合性基である、エポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基を含む基等が挙げられる。重合性基(Q1)としては、ビニル基、(メタ)アクリロイ

ルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、及びエポキシ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基及び(メタ)アクリロイルアミノ基から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。なお、本発明では、脂環式エポキシ基(エポキシ基と脂環基の縮環構造を有する基。例えば下記式(e-1)で表される基。*は結合部位を表す。)もエポキシ基に包含されるものとする。

[0013] [化1]



(e-1)

[0014] <<架橋構造>>

ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は、重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)とが反応して形成された架橋構造を有する。

活性水素原子を含む置換基(Q2)は、重合性基(Q1)とは異なる基である。

活性水素原子とは、電気陰性度が大きな原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等)に共有結合で結びついた水素原子である。

活性水素原子を含む置換基(Q2)としては、特に限定されないが、アミノ基、メルカプト基、水酸基、及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アミノ基であることがより好ましい。上記アミノ基は、置換基(例えばアルキル基など)を有していても良い。

[0015] 重合性基の反応性及び架橋構造の形成されやすさの観点から、重合性基(Q1)がビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、及びエポキシ基から選ばれる少なくとも1種であり、活性水素原子を含む置換基(Q2)がアミノ基、メルカプト基、水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、重合性基(Q1)が

(メタ) アクリロイルオキシ基及び(メタ) アクリロイルアミノ基から選ばれる少なくとも1種であり、活性水素原子を含む置換基(Q2)がアミノ基であることがより好ましく、重合性基(Q1)がアクリロイルオキシ基及びアクリロイルアミノ基から選ばれる少なくとも1種であり、活性水素原子を含む置換基(Q2)がアミノ基であることが更に好ましい。

[0016] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)が有する架橋構造は、重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)とが反応することにより形成される。架橋構造は、共有結合による安定な不可逆架橋であることが好ましい。例えば、重合性基(Q1)である(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルアミノ基と、活性水素原子を含む置換基(Q2)であるアミノ基又はメルカプト基とを共存させることで、徐々に両者が反応して架橋構造を形成する(例えば、日本化学会誌No. 10(1998年)、664~669頁に、アクリル酸メチルと第一級アミンが触媒非存在下においてもマイケル型付加反応を起こすことが記載されている)。また、例えば、重合性基(Q1)であるエポキシ基と、活性水素原子を含む置換基(Q2)である水酸基、カルボキシ基、又はアミノ基とを共存させることで、徐々に両者が反応して架橋構造を形成する。

[0017] 上記の通り、重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)とは反応して架橋構造を形成するものであるため、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は活性水素原子を含む置換基(Q2)を有していなくても良い(すなわち、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)を合成するための原料に含まれていた活性水素原子を含む置換基(Q2)がすべて消失していても良い)。ただし、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は少なくとも1つの重合性基(Q1)を有する。また、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は、活性水素原子を含む置換基(Q2)を有していても良い(未反応の活性水素原子を含む置換基(Q2)が残存していても良い)。

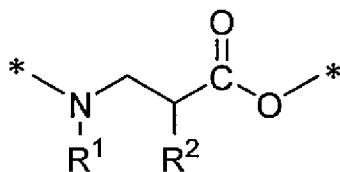
[0018] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は、架橋構造により、シルセスキオキサン単位からなるユニット(このユニット自体もポリオルガノシルセ

スキオキサンであっても良い。) 同士が連結された構造を有するものであることが好ましい。このようにシルセスキオキサン単位からなるユニット同士が連結されることにより、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の重量平均分子量を大きくすることができる。これにより、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) を硬化することで非常に高分子量のポリマーとすることができ、ハードコート層の機械特性及び伸縮特性が優れたものとなり、硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性の全てに優れるハードコートフィルムを形成することが可能となると考えられる。

[0019] ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) が有する架橋構造の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0020] 一般式 (k-1) で表される架橋構造：(メタ) アクリロイルオキシ基とアミノ基とが反応して形成される架橋構造である。下記式中、 R^1 は水素原子又は置換基 (例えばアルキル基など) を表す。 R^2 は水素原子又はメチル基を表す。* は結合部位を表す。

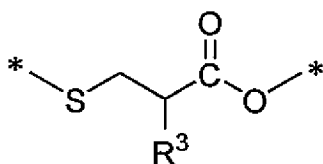
[0021] [化2]



(k-1)

[0022] 一般式 (k-2) で表される架橋構造：(メタ) アクリロイルオキシ基とメルカプト基とが反応して形成される架橋構造である。下記式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。* は結合部位を表す。

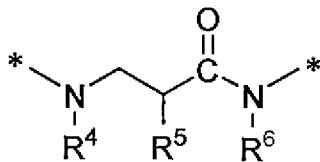
[0023] [化3]



(k-2)

[0024] 一般式 (k-3) で表される架橋構造：(メタ) アクリロイルアミノ基とアミノ基とが反応して形成される架橋構造である。下記式中、 R^4 は水素原子又は置換基 (例えばアルキル基など) を表す。 R^5 は水素原子又はメチル基を表す。 R^6 は水素原子又は置換基 (例えばアルキル基など) を表す。* は結合部位を表す。

[0025] [化4]



(k-3)

[0026] ポリオルガノシルセスキオキサン (a1) は、重合性基 (Q1) を有する加水分解性シラン化合物と、活性水素原子を含む置換基 (Q2) を有する加水分解性シラン化合物とを共加水分解縮合してなるものであることが好ましい。ここで、活性水素原子を含む置換基 (Q2) を有する加水分解性シラン化合物の含有量が、共加水分解縮合する全ての加水分解性シラン化合物中、0.1~10モル%であることが好ましく、0.5~10モル%であることがより好ましく、1~8モル%であることが更に好ましい。活性水素原子を含む置換基 (Q2) を有する加水分解性シラン化合物の含有量が0.1モル%以上であることで、ポリオルガノシルセスキオキサン (a1) に導入される架橋構造による効果 (機械特性及び伸縮特性) は発現しやすく、10モル%以下であることでゲル化しにくく、ハードコート層形成用組成物の保存安定性やハードコート層成膜時の膜の均一性に優れる。

[0027] ポリオルガノシルセスキオキサン (a1) は、重合性基 (Q1) を有する加水分解性シラン化合物に由来する構成単位 (S1) と、活性水素原子を含む置換基 (Q2) を有する加水分解性シラン化合物に由来する構成単位 (S2) とを有することが好ましい。なお、ポリオルガノシルセスキオキサン (a1) において、重合性基 (Q1) の一部と、活性水素原子を含む置換基 (

Q 2) とは反応して架橋構造を形成しているが、便宜的に、架橋構造を形成する前の“活性水素原子を含む置換基 (Q 2) を有する加水分解性シラン化合物に由来する構成単位 (S 2) を有する”ものとして記載する。

[0028] ー重合性基 (Q 1) を有する加水分解性シラン化合物に由来する構成単位 (S 1) ー

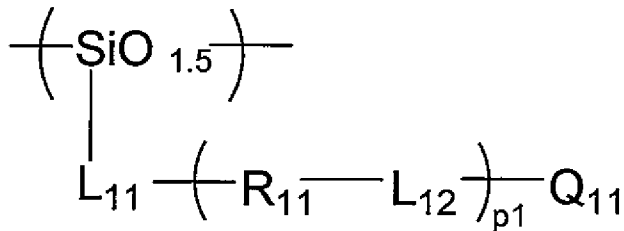
構成単位 (S 1) は重合性基 (Q 1) を有する。

構成単位 (S 1) が有する重合性基 (Q 1) は前述したとおりである。

ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) は、構成単位 (S 1) を 1 種のみ有していても良いし、2 種以上有していても良い。

[0029] 構成単位 (S 1) は、下記一般式 (S 1-1) で表される構成単位であることが好ましい。

[0030] [化5]



(S1-1)

[0031] 一般式 (S 1-1) 中、

L₁₁ は単結合又は 2 価の連結基を表し、

R₁₁ は単結合、-NR-、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO-、-SO₂-、又はこれらを組み合わせて得られる 2 価の連結基を表し、R 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、

L₁₂ は置換又は無置換のアルキレン基を表し、

p₁ は 0 又は 1 を表し、

Q₁₁ は重合性基 (Q 1) を表す。

[0032] 一般式 (S 1-1) 中の「SiO_{1.5}」は、ポリオルガノ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（シルセスキオキサン単位）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、 $1020-1050\text{ cm}^{-1}$ 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。

[0033] 一般式 (S1-1) 中、 L_{11} が2価の連結基を表す場合、2価の連結基としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-NR-$ から選ばれる少なくとも1種からなる2価の連結基であることが好ましく（上記R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。）、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、及び $-O-$ から選ばれる少なくとも1種からなる2価の連結基であることがより好ましい。上記アルキレン基としては、炭素数1~10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。上記アリーレン基としては、炭素数6~10のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基が挙げられる。

[0034] L_{11} が2価の連結基を表す場合、置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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。

[0035] L_{11} は、無置換の炭素数2～4の直鎖状のアルキレン基が好ましく、エチレン基、又はn-プロピレン基がより好ましく、さらに好ましくはn-プロピレン基である。

[0036] 一般式(S1-1)中、 R_{11} は単結合、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又はこれらを組み合わせて得られる2価の連結基を表す。R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。

例えば、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ を組み合わせて得られる2価の連結基としては、 $*-NH-C(=O)-**$ 、 $*-C(=O)-NH-**$ 、 $*-NH-C(=O)-O-**$ 、 $*-O-C(=O)-NH-**$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $*-C(=O)-O-**$ 、 $*-O-C(=O)-**$ 、等が挙げられる。 $*$ は一般式(S1-1)における L_{11} との結合手を表し、 $**$ は一般式(S1-1)における L_{12} との結合手を表す。

[0037] R_{11} は、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $*-NH-C(=O)-O-**$ 、 $*-NH-C(=O)-**$ 、又は $-O-$ であることが好ましく、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $*-NH-C(=O)-O-**$ 、又は $*-NH-C(=O)-**$ であることがより好ましい。

[0038] 一般式(S1-1)中、 L_{12} はアルキレン基を表し、炭素数1～10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。

L_{12} 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、特に限定されなが、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリーール基、ヘテロアリーール基、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。

L_{12} は、炭素数1～3の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、又は2-ヒドロキシ-n-プロピレン基が

より好ましく、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましい。

[0039] 一般式 (S 1 - 1) 中、 Q_{11} は重合性基 (Q 1) を表す。重合性基 (Q 1) は前述したとおりである。

[0040] ー活性水素原子を含む置換基 (Q 2) を有する加水分解性シラン化合物に由来する構成単位 (S 2) ー

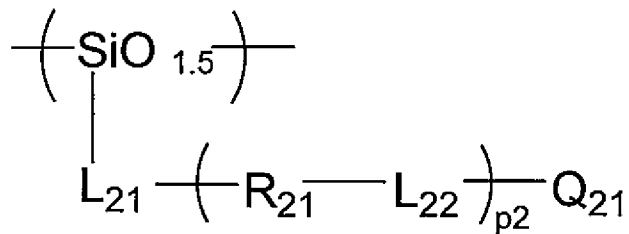
構成単位 (S 2) は活性水素原子を含む置換基 (Q 2) を有する。

構成単位 (S 2) が有する活性水素原子を含む置換基 (Q 2) は前述したとおりである。

ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) は、構成単位 (S 2) を 1 種のみ有していても良いし、2 種以上有していても良い。

[0041] 構成単位 (S 2) は、下記一般式 (S 2 - 1) で表される構成単位であることが好ましい。

[0042] [化6]



(S2-1)

[0043] 一般式 (S 2 - 1) 中、

L_{21} は単結合又は 2 価の連結基を表し、

R_{21} は単結合、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又はこれらを組み合わせて得られる 2 価の連結基を表し、

R は水素原子又はアルキル基を表し、

L_{22} は置換又は無置換のアルキレン基を表し、

p_2 は 0 又は 1 を表し、

Q_{21} は活性水素原子を含む置換基 (Q 2) を表す。

[0044] 一般式 (S 2-1) 中の「SiO_{1.5}」は、シロキサン結合 (Si-O-Si) により構成される構造部分を表す。

[0045] 一般式 (S 2-1) 中、L₂₁が2価の連結基を表す場合、2価の連結基としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、及び-NR-から選ばれる少なくとも1種からなる2価の連結基であることが好ましく（上記R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。）、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、及び-O-から選ばれる少なくとも1種からなる2価の連結基であることがより好ましい。

[0046] L₂₁が2価の連結基を表す場合、置換基を有していても良く、置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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。

[0047] L₂₁はアルキレン基を表すことが好ましく、炭素数1~10のアルキレン基がより好ましく、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。

L₂₁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、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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。

L₂₁は、無置換の炭素数2~4の直鎖状のアルキレン基が好ましく、エチレン基、又はn-プロピレン基がより好ましく、さらに好ましくはn-プロピレン基である。

[0048] 一般式 (S 2-1) 中、R₂₁は単結合、-NR-、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO-、-SO₂-、又はこれらを組み合わせて得られる2価の連結基を表す。Rは水素原子又はアルキル基を表す。

例えば、-NR-、-O-、-C(=O)-を組み合わせて得られる2価

の連結基としては、 $*-NH-C(=O)-**$ 、 $*-C(=O)-NH-**$ 、 $*-NH-C(=O)-O-**$ 、 $*-O-C(=O)-NH-**$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $*-C(=O)-O-**$ 、 $*-O-C(=O)-**$ 、等が挙げられる。 $*$ は一般式(S 2-1)における L_{21} との結合手を表し、 $**$ は一般式(S 2-1)における L_{22} との結合手を表す。

[0049] R_{21} は、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $*-NH-C(=O)-O-**$ 、 $*-NH-C(=O)-**$ 、又は $-O-$ であることが好ましく、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $*-NH-C(=O)-O-**$ 、又は $*-NH-C(=O)-**$ であることがより好ましい。

[0050] 一般式(S 2-1)中、 L_{22} はアルキレン基を表し、炭素数1~10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。

L_{22} 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、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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。

L_{22} は、炭素数1~3の直鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、又は2-ヒドロキシ-*n*-プロピレン基がより好ましく、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましい。

[0051] 一般式(S 2-1)中、 Q_{21} は活性水素原子を含む置換基(Q 2)を表す。活性水素原子を含む置換基(Q 2)は前述したとおりである。

[0052] ポリオルガノシルセスキオキサン(a 1)が構成単位(S 1)及び(S 2)を有する場合において、構成単位(S 1)の含有モル比率は、全構成単位に対して、90~99.9モル%であることが好ましく、90~99.5モル%であることがより好ましく、92~99モル%であることが更に好ましい。

[0053] ポリオルガノシルセスキオキサン(a 1)が構成単位(S 1)及び(S 2)

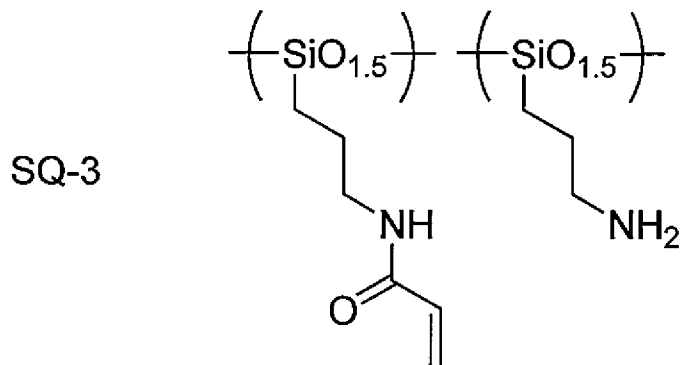
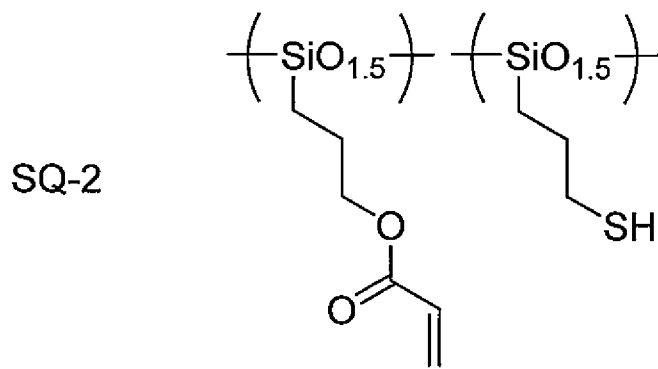
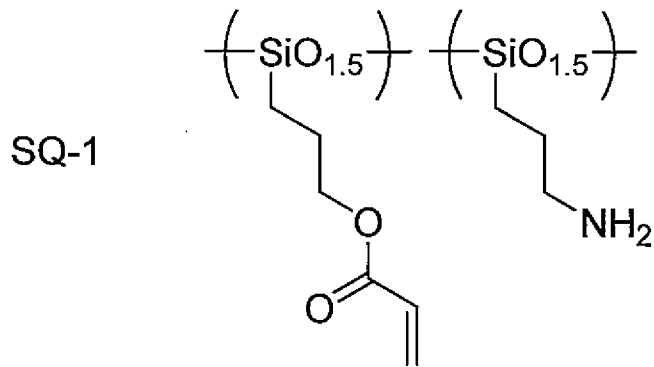
)を有する場合において、構成単位(S2)の含有モル比率は、全構成単位に対して、0.1~10モル%であることが好ましく、0.5~10モル%であることがより好ましく、1~8モル%であることが更に好ましい。

[0054] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲において、構成単位(S1)、(S2)以外の構成単位(S3)を有していてもよい。ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)において、構成単位(S3)の含有モル比率は、全構成単位に対して、10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましく、構成単位(S3)を含まないことがさらに好ましい。

[0055] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。下記構造式において、「SiO_{1.5}」は、シルセスキオキサン単位を表す。

[0056]

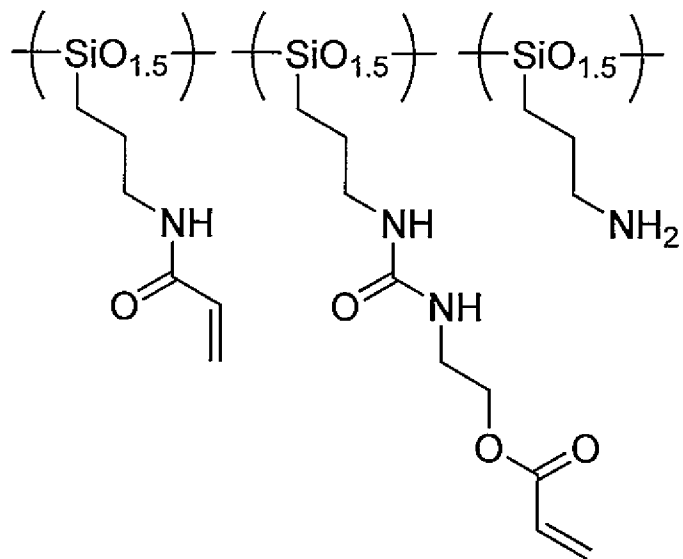
[化7]



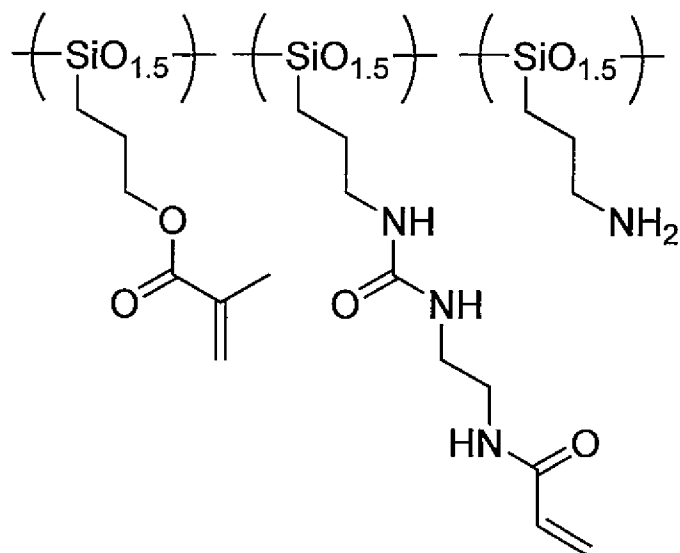
[0057]

[化8]

SQ-4

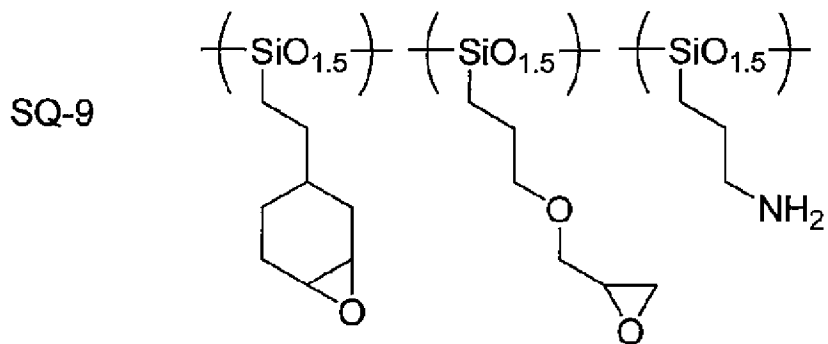
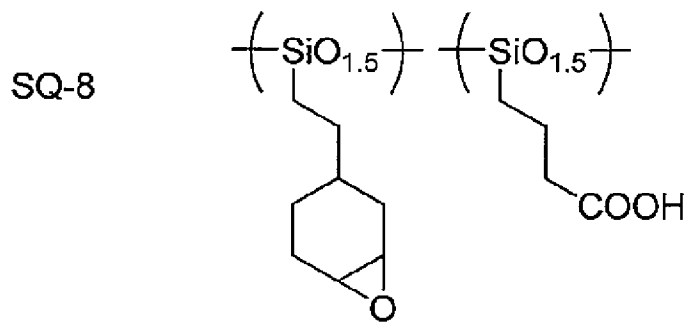
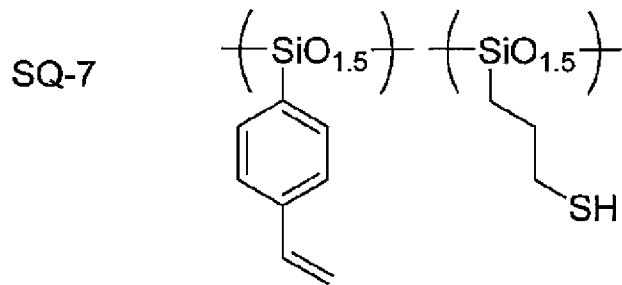
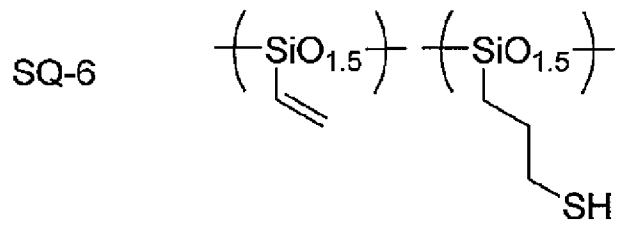


SQ-5



[0058]

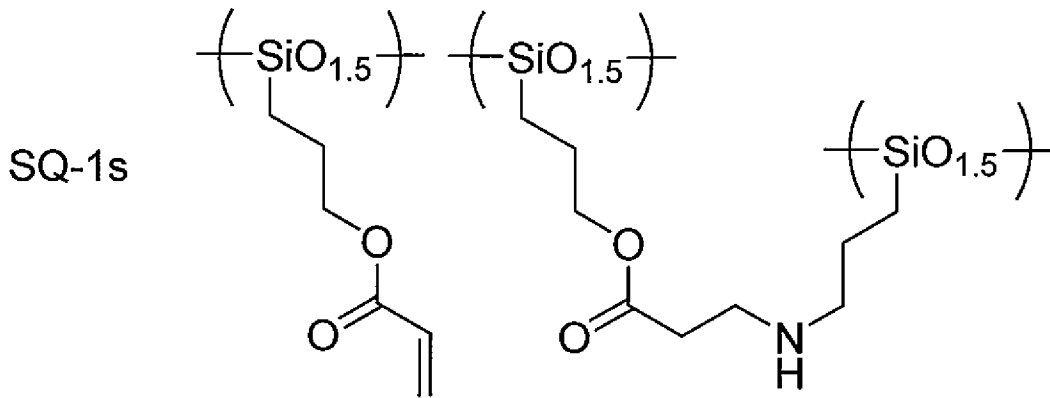
[化9]



[0059] 上記構造式は、便宜的に、重合性基（Q1）と活性水素原子を含む置換基（Q2）とが反応する前の状態を示しているが、前述したように、実際には

重合性基（Q1）と活性水素原子を含む置換基（Q2）とは反応して架橋構造を形成している。例えば、SQ-1は、アクリロイルオキシ基とアミノ基とが反応して上記一般式（k-1）において、R¹が水素原子を表し、R²が水素原子を表す架橋構造を形成しており、下記SQ-1sで表される構造を有している。

[0060] [化10]



[0061] ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは5000以上200000以下であり、より好ましくは10000以上150000以下であり、更に好ましくは20000以上125000以下であり、特に好ましくは30000以上100000以下である。

ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）のMwが5000以上であると、本発明のハードコート層形成用組成物から形成されたハードコート層の機械特性及び伸縮特性が優れたものとなり、硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性の全てにおいてより良好なハードコートフィルムを形成することが可能となる。また、ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）のMwが200000以下であると、ゲル化が起きにくく、ハードコート層形成用組成物の保存安定性や成膜時の膜の均一性に優れる。

[0062] ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）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。Mwは重量平均分子量を表し、Mnは数平均分子量を表す。

[0063] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の重量平均分子量及び分子量分散度は、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である。ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の重量平均分子量及び分子量分散度は、具体的には、下記の装置及び条件により測定する。

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：N-メチルピロリドン (NMP)、試料濃度0.1~0.2質量%

流量：1 mL/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

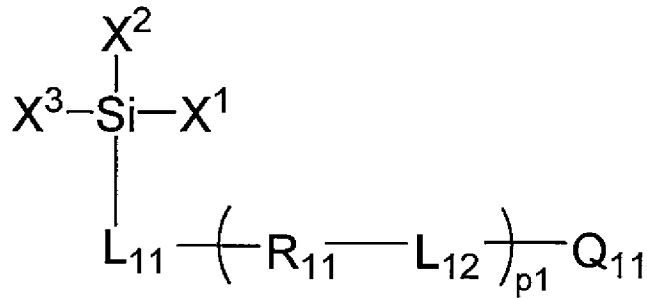
[0064] <ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の製造方法>

ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の製造方法は、特に限定されず、公知の製造方法を用いて製造することができるが、例えば、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、重合性基 (Q 1) を有する加水分解性三官能シラン化合物 (好ましくは下記一般式 (S d 1 - 1) で表される化合物)、及び活性水素原子を含む置換基 (Q 2) を有する加水分解性三官能シラン化合物 (好ましくは下記一般式 (S d 2 - 1) で表される化合物) を使用することが好ましい。

下記一般式 (S d 1 - 1) で表される化合物は、上記一般式 (S 1 - 1) で表される構成単位に対応し、下記一般式 (S d 2 - 1) で表される化合物は、上記一般式 (S 2 - 1) で表される構成単位に対応する。

[0065]

[化11]



(Sd1-1)

[0066] 一般式 (S d 1 - 1) 中、

$X^1 \sim X^3$ は各々独立にアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、

L_{11} は単結合又は2価の連結基を表し、

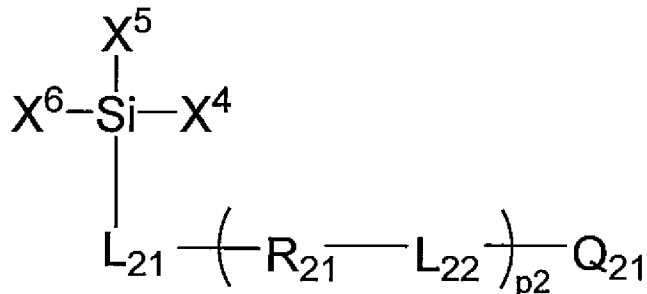
R_{11} は単結合、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又はこれらを組み合わせて得られる2価の連結基を表し、 R は水素原子又は置換若しくは無置換のアルキル基を表し、

L_{12} は置換又は無置換のアルキレン基を表し、

$p1$ は0又は1を表し、

Q_{11} は重合性基 (Q 1) を表す。

[0067] [化12]



(Sd2-1)

[0068] 一般式 (S d 2 - 1) 中、

$X^4 \sim X^6$ は各々独立にアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、

L_{21} は単結合又は2価の連結基を表し、
 R_{21} は単結合、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又はこれらを組み合わせて得られる2価の連結基を表し、
 R は水素原子又はアルキル基を表し、
 L_{22} は置換又は無置換のアルキレン基を表し、
 p_2 は0又は1を表し、
 Q_{21} は活性水素原子を含む置換基(Q_2)を表す。

[0069] 一般式(Sd1-1)中の L_{11} 、 R_{11} 、 L_{12} 、 p_1 及び Q_{11} は、一般式(S1-1)中の L_{11} 、 R_{11} 、 L_{12} 、 p_1 及び Q_{11} とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(Sd2-1)中の L_{21} 、 R_{21} 、 L_{22} 、 p_2 及び Q_{21} は、一般式(S2-1)中の L_{21} 、 R_{21} 、 L_{22} 、 p_2 及び Q_{21} とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0070] 一般式(Sd1-1)及び(Sd2-1)中、 $X^1 \sim X^6$ は各々独立にアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。

上記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。

上記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。

$X^1 \sim X^6$ 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、 $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 溶媒の使用量は、特に限定されず、通常、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。

[0075] 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、特に限定されず、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、特に限定されず、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tert-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使用することもできる。また、触媒は、水又は溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0076] 上記触媒の使用量は、特に限定されず、通常、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。

[0077] 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、通常、加水分解性シラン化合物の全量1モルに対して、0.5~40モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0078] 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。

[0079] 上記加水分解及び縮合反応の反応温度は、特に限定されず、例えば40~100℃であり、好ましくは45~80℃である。また、上記加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されず、例えば0.1~15時間であり、

好ましくは1.5～10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。

[0080] なお、本発明におけるポリオルガノシルセスキオキサン(a1)は、重合性基(Q1)と、活性水素原子を含む置換基(Q2)とが反応して形成された架橋構造を有するが、重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)との反応は、通常、触媒無しで常温でも進行するものであり、上記加水分解及び縮合反応の反応温度として、例えば40～100℃で行った場合には、重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)との反応もより進行しやすい。

[0081] 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)を得ることができる。上記加水分解及び縮合反応の終了後には、触媒を中和してもよい。また、ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)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。

[0082] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)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。

[0083] 本発明のハードコート層形成用組成物におけるポリオルガノシルセスキオキサン(a1)の含有率は、特に限定されないが、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%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましい。ハードコート層形成用組成物におけるポリオルガノシルセスキオキサン(a1)の含有率の上限は、特に限定されないが、ハードコート層形成用組成物の全固形分に対して、99.9質量%以下であることが好ましく、98質量%以下であることがより好ましく、97質量%以下であることが更に好

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。

[0084] <重合開始剤>

本発明のハードコート層形成用組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

ポリオルガノシルセスキオキサン（a 1）が有する重合性基（Q 1）がラジカル重合性基であれば、ラジカル重合開始剤を含むことが好ましく、重合性基（Q 1）がカチオン重合性基であれば、カチオン重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤は、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。ラジカル重合開始剤は、ラジカル光重合開始剤でも、ラジカル熱重合開始剤でも良いが、ラジカル光重合開始剤であることがより好ましい。

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。

[0085] ラジカル光重合開始剤としては、光照射により活性種としてラジカルを発生することができるものであればよく、公知のラジカル光重合開始剤を、何ら制限なく用いることができる。具体例としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンオリゴマー、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾ

イル) - 9H-カルバゾール-3-イル] -, 1- (0-アセチルオキシム) 等のオキシムエステル類; ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類; ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ (*t*-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N- [2- (1-オキソ-2-プロペニルオキシ) エチル] ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル) トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類; 2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2- (3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ) -3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類; 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド類; 等が挙げられる。また、ラジカル光重合開始剤の助剤として、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸 (*n*-ブトキシ) エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等を併用してもよい。

以上のラジカル光重合開始剤および助剤は、公知の方法で合成可能であり、市販品として入手も可能である。

[0086] ハードコート層形成用組成物中の重合開始剤の含有率は、特に限定されるものではないが、例えばポリオルガノシルセスキオキサン（a1）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。

[0087] <溶媒>

本発明のハードコート層形成用組成物は、溶媒を含んでいてもよい。

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。

ハードコート層形成用組成物中の溶媒の含有率は、ハードコート層形成用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、ハードコート層形成用組成物の全固形分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。

ハードコート層形成用組成物は、通常、液の形態をとる。

ハードコート層形成用組成物の固形分の濃度は、通常、10～90質量%であり、好ましくは20～80質量%、特に好ましくは40～70質量%である。

[0088] <その他の添加剤>

本発明のハードコート層形成用組成物は、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。

[0089] 本発明の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。

[0090] [ハードコートフィルム]

本発明は、基材と、上記ハードコート層形成用組成物から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にも関する。

本発明のハードコートフィルムは、基材上に上記ハードコート層を有する。

[0091] <基材>

本発明のハードコートフィルムに用いる基材は、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。

[0092] (ポリマー)

基材はポリマーを含むプラスチック基材であることが好ましい。

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。

[0093] 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ズに代表されるセルローズ系ポリマー、又は上記ポリマー同士との共重合体、上記ポリマー同士を混合したポリマーも挙げられる。

[0094] 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イミドを基材として好ましく用いることができる。

アミド系ポリマーとしては、芳香族ポリアミド（アラミド系ポリマー）が好ましい。

基材は、イミド系ポリマー及びアラミド系ポリマーから選ばれる少なくとも1種のポリマーを含有することが好ましい。

[0095] 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。

[0096] （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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099]（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。

[0100] 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。

[0101]（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。

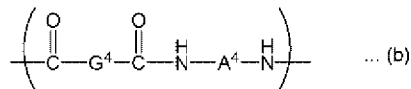
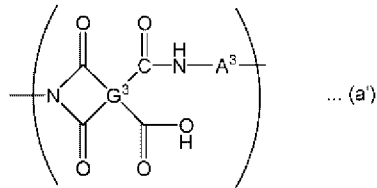
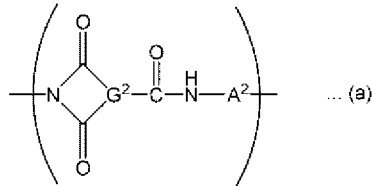
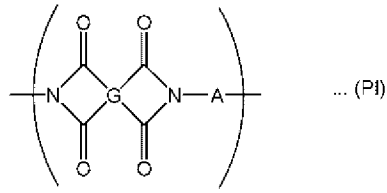
[0102] 基材は、透明性の観点から、基材に用いる柔軟性素材及び各種添加剤と、ポリマーとの屈折率の差が小さいことが好ましい。

[0103] （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。

[0104]

[化13]



[0105] 式 (P1) 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G²は3価の有機基を表し、A²は2価の有機基を表す。式 (a') 中のG³は4価の有機基を表し、A³は2価の有機基を表す。式 (b) 中のG⁴及びA⁴は、それぞれ2価の有機基を表す。

[0106] 式 (P1) 中、Gで表される4価の有機基の有機基（以下、Gの有機基ということがある）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。

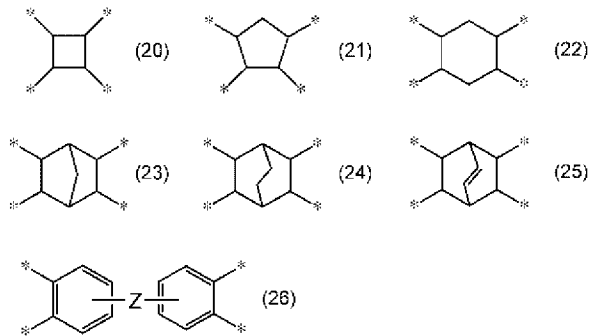
[0107] より具体的には、Gの有機基は、例えば、飽和又は不飽和シクロアルキル基、飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基、及び、これらのうちの任意の2つの基（同一でもよい）を有しこれらが直接又は結合基により相互に連結された基から選ばれる。結合基としては、 $-O-$ 、炭素数1～10のアルキレン基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ （Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3のアルキル基又は水素原子を表す）が挙げられる。

[0108] 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。

[0109] 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のアリーレン基を表し、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。

[0110]

[化14]



[0111] 式 (P 1) 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
いうことがある）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。

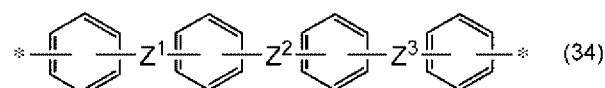
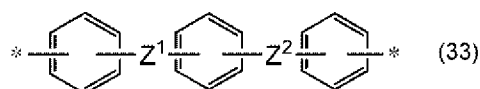
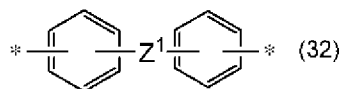
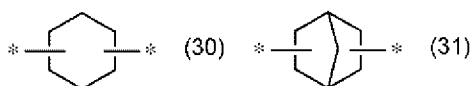
[0112] より具体的には、A の有機基は、例えば、飽和又は不飽和シクロアルキル
基、飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール
基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基
、及びこれらの内の任意の 2 つの基（同一でもよい）を有しそれらが直接又
は結合基により相互に連結された基から選ばれる。ヘテロ原子としては、O
、N 又は S が挙げられ、結合基としては、 $-O-$ 、炭素数 1 ~ 10 のアルキ
レン基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-CO-NR-$ （R はメチル基、エチル基
、プロピル基等の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は水素原子を含む）が挙げら
れる。

[0113] 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。

[0114] 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-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-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-CH₂-、-C(CH₃)₂-又は-SO₂-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。

[0115] [化15]



[0116] 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。

[0117] 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 (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。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ることができる。式 (a) 中の A² は式 (P 1) 中の A と同様の基から選択することができる。

[0118] 式 (a') 中の G³ は、式 (P 1) 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 (P 1) 中の A と同様の基から選択することができる。

[0119] 式 (b) 中の G⁴ 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。G⁴ 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 A⁴ は、式 (P 1) 中の A と同様の基から選択することができる。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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（Gel Permeation Chromatography; 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

- [0133] 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4.0 GPa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。
- [0134] 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。
- [0135] シリカ粒子の平均一次粒子径は、通常、100 nm以下である。シリカ粒子の平均一次粒子径が100 nm以下であると透明性が向上する傾向がある。
- [0136] 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。
- [0137] 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4.0 GPa以上とすることができる。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] (基材の厚み)

基材はフィルム状であることが好ましい(基材はプラスチックフィルムであることが特に好ましい)。

基材の厚みは、100 μ m以下であることがより好ましく、80 μ m以下であることが更に好ましく、50 μ m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。

[0142] (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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] <ハードコート層>

本発明のハードコートフィルムは上記ハードコート層形成用組成物から形成されたハードコート層を有する。

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ことが好ましい。

本発明のハードコートフィルムが後述の耐擦傷層を有する場合は、少なくとも1層のハードコート層を、基材と耐擦傷層との間に有することが好ましい。

ハードコート層は、上記ハードコート層形成用組成物を基材上に塗布して得られた塗膜に光照射及び加熱の少なくとも一方による硬化処理を施されて形成されたものであることが好ましい。すなわち、ハードコート層は、上記ハードコート層形成用組成物の硬化物を含むことが好ましい。

[0146] (ハードコート層形成用組成物の硬化物)

本発明のハードコートフィルムのハードコート層は、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の硬化物を含むものであり、好ましくは、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) 及び重合開始剤を含むハードコート層形成用組成物の硬化物を含むものである。

ハードコート層形成用組成物の硬化物は、少なくとも、ポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の重合性基 (Q 1) が重合反応により結合してなる硬化物を含むことが好ましい。

本発明のハードコートフィルムのハードコート層における、上記ハードコート層形成用組成物の硬化物の含有率は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。

[0147] (ハードコート層の膜厚)

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。

[0148] <耐擦傷層>

本発明のハードコートフィルムは、上記ハードコート層以外の機能層を有していても良い。機能層としては、特に限定されないが、例えば、耐擦傷層が挙げられる。

本発明のハードコートフィルムが耐擦傷層を有する場合、少なくとも1層の耐擦傷層を、ハードコート層の基材と反対側の表面上に有することが好ましい。

本発明のハードコートフィルムの耐擦傷層は、ラジカル重合性化合物(c1)を含む耐擦傷層形成用組成物の硬化物を含むことが好ましい。

[0149] (ラジカル重合性化合物(c1))

ラジカル重合性化合物(c1) (「化合物(c1)」ともいう。) について説明する。

化合物(c1)は、ラジカル重合性基を有する化合物である。

化合物(c1)におけるラジカル重合性基としては、特に限定されず、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る。ラジカル重合性基としては、重合性不飽和基が挙げられ、具体的には、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基などが挙げられ、(メタ)アクリロイル基が好ましい。なお、上記した各基は置換基を有していてもよい。

化合物(c1)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であることが好ましく、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であることがより好ましい。

化合物(c1)の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)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

1分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、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。

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。

[0150] 化合物（c1）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。

[0151] 耐擦傷層形成用組成物中の化合物（c1）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。

[0152] （ラジカル重合開始剤）

本発明における耐擦傷層形成用組成物は、ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。

ラジカル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、ラジカル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。

耐擦傷層形成用組成物中のラジカル重合開始剤の含有率は、特に限定されるものではないが、例えば化合物（c1）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。

[0153] (溶媒)

本発明における耐擦傷層形成用組成物は、溶媒を含んでいてもよい。

溶媒としては、前述の樹脂組成物が含んでいてもよい溶媒と同様である。

本発明における耐擦傷層形成用組成物における溶媒の含有率は、耐擦傷層形成用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、耐擦傷層形成用組成物の全固形分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。

耐擦傷層形成用組成物は、通常、液の形態をとる。

耐擦傷層形成用組成物の固形分の濃度は、通常、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。

[0154] (その他添加剤)

耐擦傷層形成用組成物は、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、溶媒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。

[0155] [含フッ素化合物]

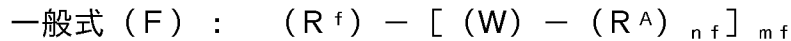
含フッ素化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーいずれでもよい。含フッ素化合物は、耐擦傷層中で化合物(c1)との結合形成あるいは相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。この置換基は同一であっても異なっていてもよく、複数個あることが好ましい。

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。

[0156] 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。)

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] (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 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}$

H(CH₃)CF₂CF₃、-CH(CH₃)(CF₂)₅CF₂H)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。

[0160] (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-CH₂OCH₂CF₂CF₃、-CH₂CH₂OCH₂C₄F₈H、-CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₇、-CH₂CH₂OCF₂CF₂OCF₂CF₂H、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、-(CF₂O)_{pf}-(CF₂CF₂O)_{qf}-、-[CF(CF₃)CF₂O]_{pf}-[CF(CF₃)]_{qf}-、-(CF₂CF₂CF₂O)_{pf}-、-(CF₂CF₂O)_{pf}-などが挙げられる。

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

pf及びqf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-(CF₂O)_{pf}-(CF₂CF₂O)_{qf}-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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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（Mw）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Mw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。

[0167] 含フッ素化合物の含有率は、耐擦傷層形成用組成物中の全固形分に対して、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。

[0168] 本発明に用いる耐擦傷層形成用組成物は、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。

[0169] （耐擦傷層形成用組成物の硬化物）

本発明のハードコートフィルムの耐擦傷層は、化合物（c1）を含む耐擦傷層形成用組成物の硬化物を含むものであることが好ましく、より好ましく

は、化合物（c 1）及びラジカル重合開始剤を含む耐擦傷層形成用組成物の硬化物を含むものである。

耐擦傷層形成用組成物の硬化物は、少なくとも、化合物（c 1）のラジカル重合性基が重合反応してなる硬化物を含むことが好ましい。

本発明のハードコートフィルムの耐擦傷層における耐擦傷層形成用組成物の硬化物の含有率は、耐擦傷層の全質量に対して60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましい。

[0170] （耐擦傷層の膜厚）

耐擦傷層の膜厚は、繰り返し折り曲げ耐性の観点から、3.0 μm 未満であることが好ましく、0.1～2.0 μm であることがより好ましく、0.1～1.0 μm であることが更に好ましい。

[0171] <鉛筆硬度>

本発明のハードコートフィルムは、優れた鉛筆硬度を有する。

本発明のハードコートフィルムは、鉛筆硬度が4H以上であることが好ましく、5H以上であることがより好ましい。

鉛筆硬度は、JIS（JISは、Japanese Industrial Standards（日本工業規格）である）K5400に従い評価することができる。

[0172] <繰り返し折り曲げ耐性>

本発明のハードコートフィルムは、優れた繰り返し折り曲げ耐性を有する。

本発明のハードコートフィルムは、ハードコート層を内側にして、曲率半径2mmで180°折り曲げ試験を10万回繰り返し行った場合にクラックが発生しないことが好ましい。

繰り返し折り曲げ耐性は具体的には以下のように測定する。

ハードコートフィルムから幅15mm、長さ150mmの試料フィルムを切り出し、温度25℃、相対湿度65%の状態に1時間以上静置させる。そ

の後、180°耐折度試験機（（株）井元製作所製、IMC-0755型）を用いて、ハードコート層を内側にして繰り返し折り曲げ耐性の試験を行う。上記試験機は、試料フィルムを直径4mmの棒（円柱）の曲面に沿わせて曲げ角度180°で長手方向の中央部分で折り曲げた後、元に戻す（試料フィルムを広げる）という動作を1回の試験とし、この試験を繰り返し行うものである。上記180°折り曲げ試験を繰り返し行った場合にクラックが発生するか否かを目視で評価する。

[0173] <耐擦傷性>

本発明のハードコートフィルムは、優れた耐擦傷性を有する。

本発明のハードコートフィルムは、ハードコート層上に、200gの荷重でスチールウール擦り試験を行った際に、10回（10往復）擦っても傷が付かないことが好ましく、50回（50往復）擦っても傷が付かないことがより好ましく、100回（100往復）擦っても傷が付かないことが更に好ましい。

耐擦傷性は具体的には以下のように測定する。

ハードコートフィルムの基材とは反対側の表面（ハードコート層側表面）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。

評価環境条件：25℃、相対湿度60%

擦り材：スチールウール（日本スチールウール（株）製、グレードNo. 0）

試料と接触するテスターの擦り先端部（1cm×1cm）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：200g、先端部

先端部接触面積：1cm×1cm、

試験後のハードコートフィルムの擦った面とは逆側の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た。

[0174] <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（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）を含む製造方法であることが好ましい。

（Ⅰ）基材上に、上記ハードコート層形成用組成物を塗布してハードコート層塗膜を形成する工程

（ⅠⅠ）上記ハードコート層塗膜を硬化することによりハードコート層を形成する工程

[0175] また、本発明のハードコートフィルムが更に耐擦傷層を有する場合は、上記工程（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）に加えて、更に下記工程（ⅠⅠⅠ）及び（ⅠⅤ）を含む製造方法であることが好ましい。

（ⅠⅠⅠ）上記ハードコート層上に、ラジカル重合性化合物（c 1）を含む耐擦傷層形成用組成物を塗布して耐擦傷層塗膜を形成する工程

（ⅠⅤ）上記耐擦傷層塗膜を硬化することにより耐擦傷層を形成する工程

[0176] -工程（Ⅰ）-

工程（Ⅰ）は、基材上に上記ハードコート層形成用組成物を塗布してハードコート層塗膜を設ける工程である。

基材及びハードコート層形成用組成物については前述したとおりである。

[0177] 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。

[0178] -工程（ⅠⅠ）-

工程（ⅠⅠ）は、上記ハードコート層塗膜を硬化することによりハードコート層を形成する工程である。なお、ハードコート層塗膜を硬化するとは、ハードコート層塗膜に含まれるポリオルガノシルセスキオキサン（a 1）の重合性基（Q 1）の少なくとも一部を重合反応させることをいう。

[0179] ハードコート層塗膜の硬化は、電離放射線の照射及び加熱の少なくとも一方により行われることが好ましく、電離放射線の照射及び加熱の両方により行われることがより好ましい。

[0180] 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。例えばハードコート層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ことが好ましく、ハードコートフィルムがハードコート層上に耐擦傷層を有する場合には、硬化性化合物を半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。

[0181] 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。

[0182] 硬化時の酸素濃度は $0 \sim 1.0$ 体積%であることが好ましく、 $0 \sim 0.1$ 体積%であることが更に好ましく、 $0 \sim 0.05$ 体積%であることが最も好ましい。

[0183] ー工程 (111) ー

工程 (111) は、上記ハードコート層上に、ラジカル重合性化合物 (c1) を含む耐擦傷層形成用組成物を塗布して耐擦傷層塗膜を形成する工程である。

ラジカル重合性化合物 (c1)、及び耐擦傷層形成用組成物については前述したとおりである。

[0184] 耐擦傷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。

[0185] -工程 (I V) -

工程 (I V) は、上記耐擦傷層塗膜を硬化することにより耐擦傷層を形成する工程である。

[0186] 耐擦傷層塗膜の硬化は、電離放射線の照射及び加熱の少なくとも一方により行われることが好ましい。電離放射線の照射及び加熱については、工程 (I I) において記載したものと同様である。なお、耐擦傷層塗膜を硬化するとは、耐擦傷層塗膜に含まれるラジカル重合性化合物 (c 1) のラジカル重合性基の少なくとも一部を重合反応させることをいう。

[0187] 本発明では、ハードコートフィルムがハードコート層上に耐擦傷層を有する場合においては、上記工程 (I I) において、ハードコート層塗膜を半硬化させることが好ましい。すなわち、工程 (I I) においてハードコート層塗膜を半硬化させ、次いで、工程 (I I I) では、半硬化されたハードコート層上に耐擦傷層形成用組成物を塗布して耐擦傷層塗膜を形成し、次いで、工程 (I V) では、耐擦傷層塗膜を硬化するとともに、ハードコート層の完全硬化を行うことが好ましい。ここで、ハードコート層塗膜を半硬化させるとは、ハードコート層塗膜に含まれるポリオルガノシルセスキオキサン (a 1) の重合性基 (Q 1) のうち一部のみを重合反応させることをいう。ハードコート層塗膜の半硬化は、電離放射線の照射量や、加熱の温度及び時間を調節することにより行うことができる。

[0188] 工程 (I) と工程 (I I) の間、工程 (I I) と工程 (I I I) の間、工程 (I I I) と工程 (I V) の間、又は工程 (I V) の後に、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、ハードコート層及び耐擦傷層が設けられていない面 (基材面) からのローラーでの加熱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。

[0189] 本発明は、上記ハードコートフィルムを備えた物品にも関する。

本発明のハードコートフィルムは、鉛筆硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性に優れるものである。また、本発明のハードコートフィルムの用途は特に限定されないが、例えば、画像表示装置の表面保護フィルムとして用いることができる。また、本発明のハードコートフィルムの上記特性を活用できる好適な用途として、例えば、フォルダブルデバイス（フォルダブルディスプレイ）の表面保護フィルムとして用いることができる。フォルダブルデバイスとは、表示画面が変形可能であるフレキシブルディスプレイを採用したデバイスのことであり、表示画面の変形性を利用してデバイス本体（ディスプレイ）を折りたたむことが可能である。

フォルダブルデバイスとしては、例えば、有機エレクトロルミネッセンスデバイスなどが挙げられる。

実施例

[0190] 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。

[0191] <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、ビ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 (BPDA) 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℃で1時間攪拌した後、常温に冷却した。ここにメタノール20Lを加え、沈澱した固形分を濾過して粉碎した。その後、100℃下、真空で6時間乾燥させて、111gのポリイミド粉末を得た。

[0192] (基材S-1の作製)

100gの上記ポリイミド粉末を670g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℃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℃から300℃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℃で30分間熱処理して、ポリイミドフィルムからなる、厚み50μmの基材S-1を得た。

[0193] <調製例1 ポリオルガノシルセスキオキサン(SQ-1-1)の合成>

3-(アクリルオキシ)プロピルトリメトキシシラン63.3g(270mmol)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン5.38g(30mmol)、およびアセトン300gを50℃で攪拌しながら、5質量%炭酸カリウム水溶液8.28gを5分間かけて滴下した。さらに純水54.2gを20分かけて滴下し、そのまま50℃で5時間攪拌した。

反応液を室温(20℃)に戻した後、メチルイソブチルケトン(MIBK)300g、5質量%食塩水300gを添加し、分液ロートに移して有機層を抽出し、5質量%食塩水300g、純水300g×2回で順次洗浄した。有機層を減圧濃縮することにより、ポリオルガノシルセスキオキサン(SQ-1-1)を45.9質量%含有するMIBK溶液、78.8gを得た(収率75%)。得られたポリオルガノシルセスキオキサン化合物(SQ-1-1)の重量平均分子量(Mw)は28200であった。

¹H NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

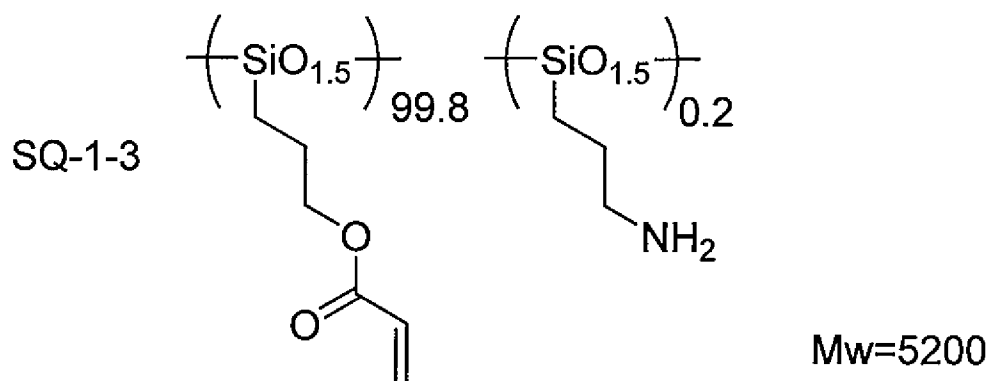
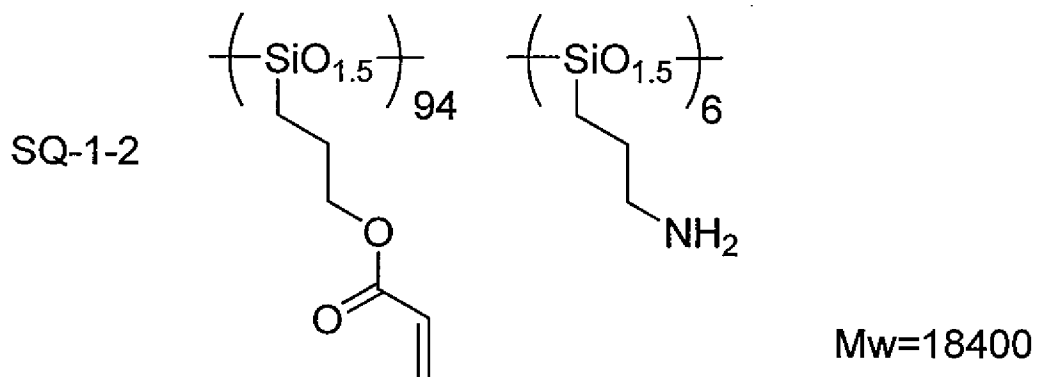
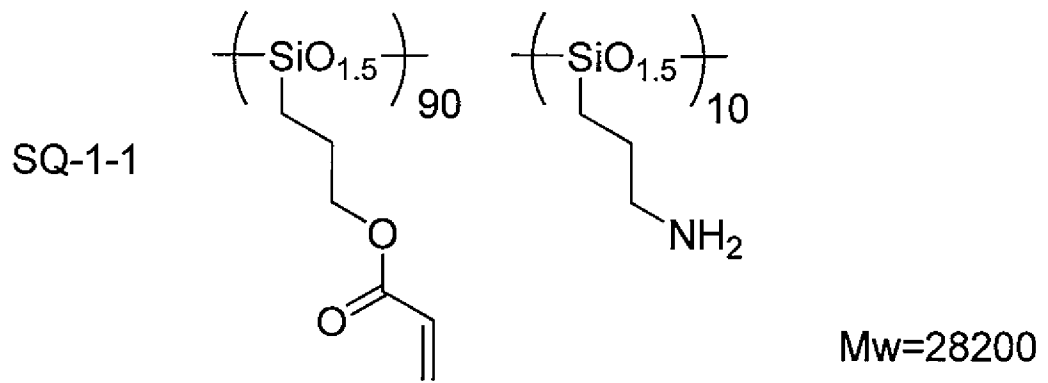
(300MHz、CDCl₃)において、アクリロイルオキシ基とアミノ基とのマイケル付加体生成を示す2.79ppm (brs) および2.39ppm (brs) のピークが観測された。ppmはparts per millionの略であり、brsはbroad singletの略である。この結果より、SQ-1-1は、アクリロイルオキシ基とアミノ基とが反応して形成された架橋構造を有していることが分かった。また、合成に使用したモノマーの使用量より、SQ-1-1がアクリロイルオキシ基を有するのは明らかである。

[0194] 使用するモノマーの種類及び使用量を変更した以外は、上記調製例1と同様にして、ポリオルガノシルセスキオキサンSQ-1-2、SQ-1-3、SQ-2-1、SQ-2-2、SQ-3-1、SQ-3-2、SQ-4-1、SQ-5-1、SQ-1x~SQ-3xを合成し、これらのMIBK溶液を得た。

[0195] ポリオルガノシルセスキオキサン(a1)として使用した各ポリマーの構造を以下に示す。下記構造式において、「SiO_{1.5}」は、シルセスキオキサン単位を表す。各ポリマーの構成単位において、各構成単位の組成比率はモル比率である。また、下記構造式は、重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)とが反応する前の状態を示しているが、前述したように、実際には重合性基(Q1)と活性水素原子を含む置換基(Q2)とは反応して架橋構造を形成している。

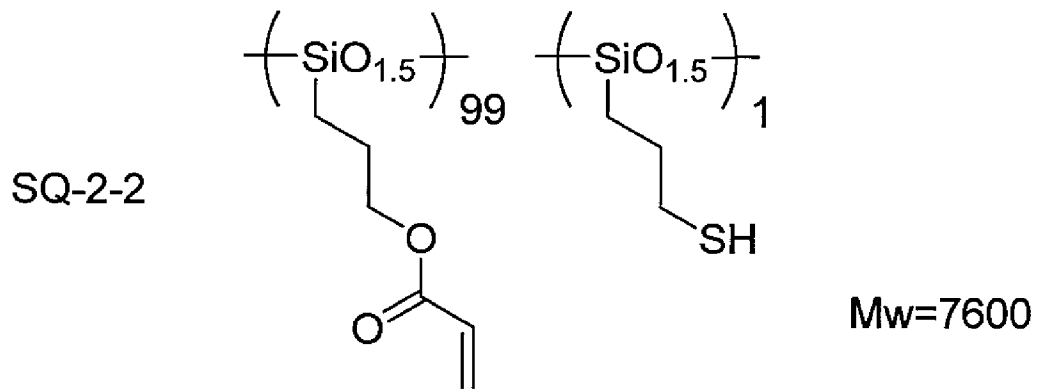
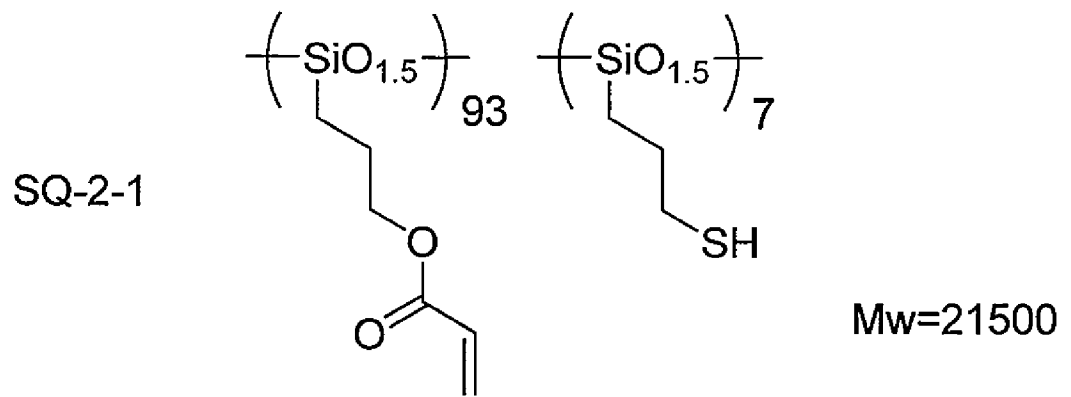
[0196]

[化16]



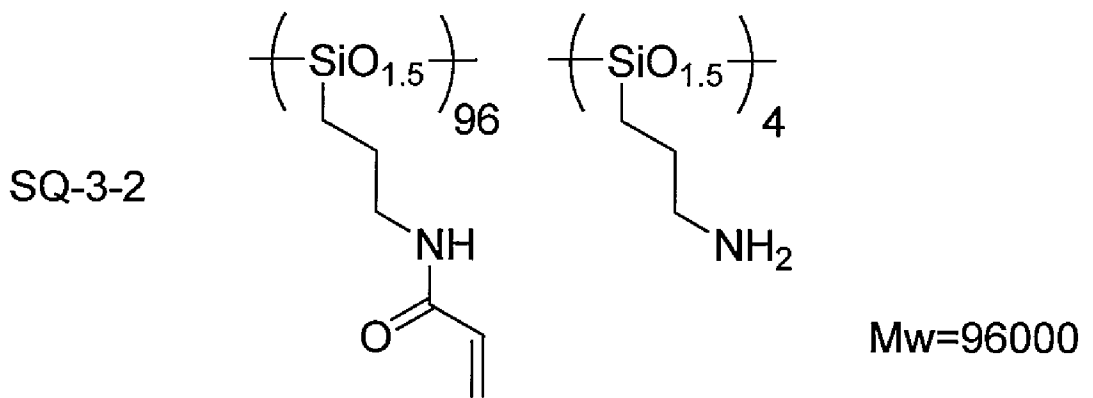
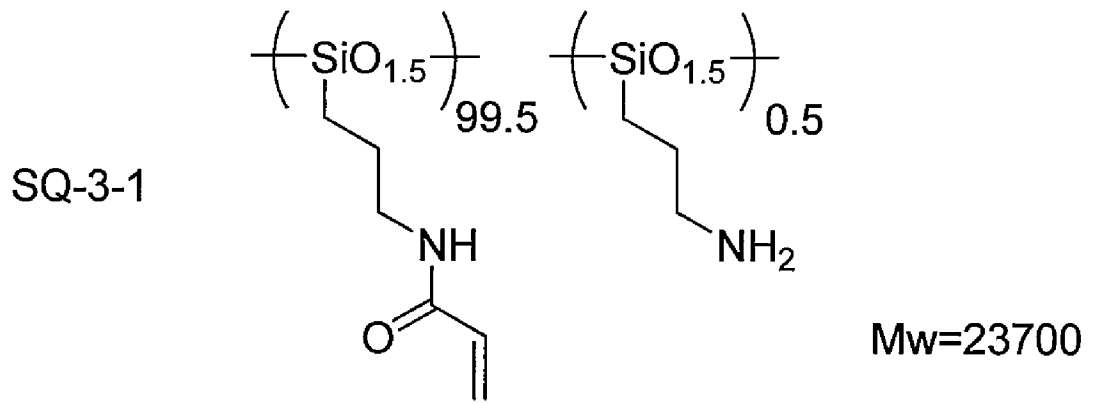
[0197]

[化17]



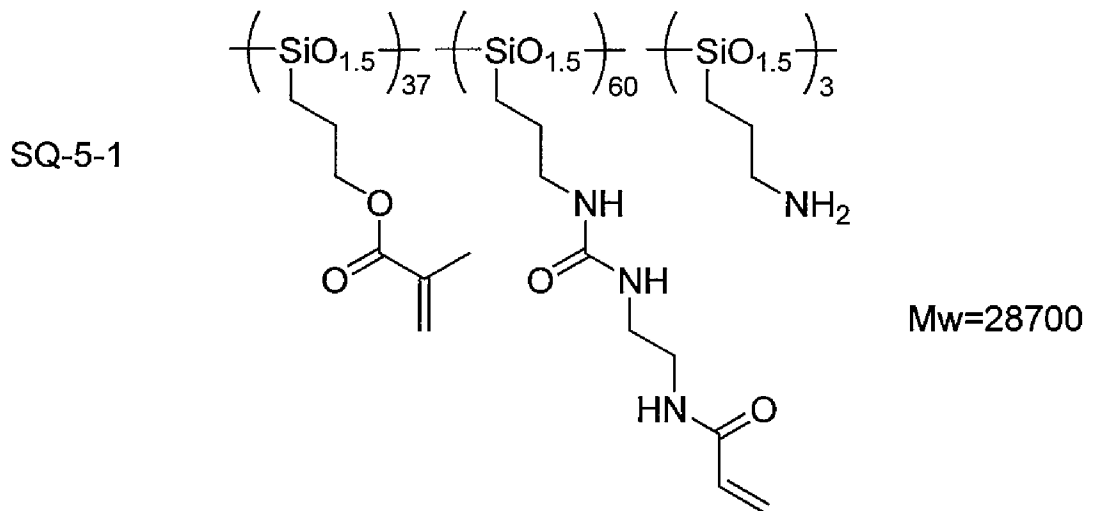
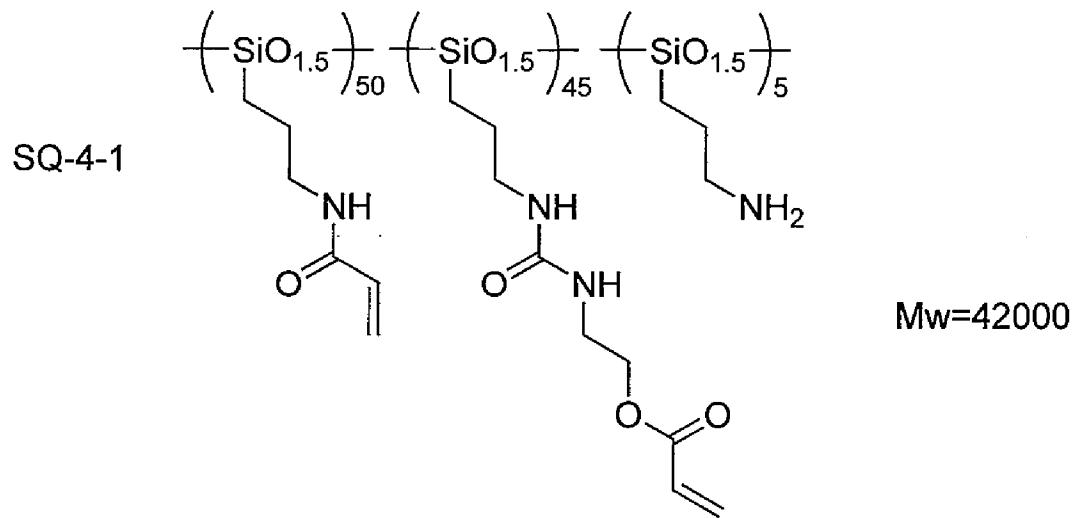
[0198]

[化18]



[0199]

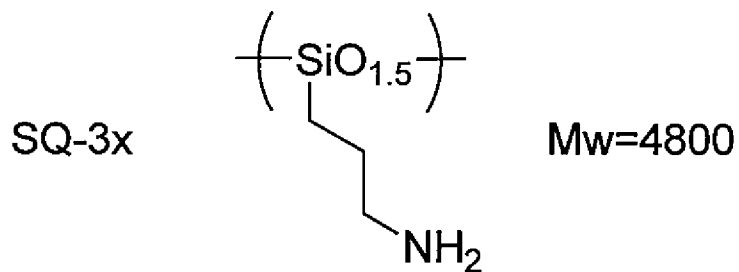
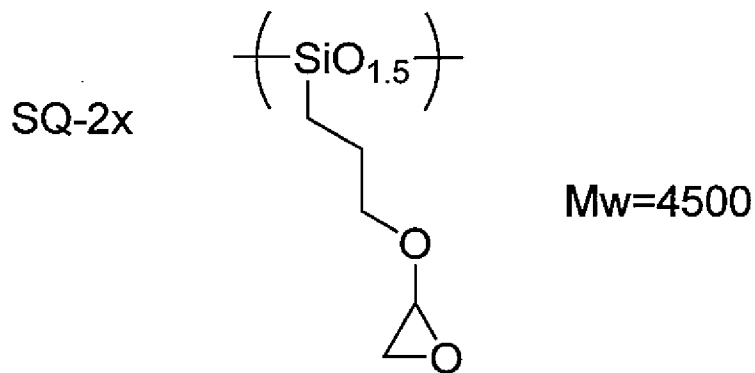
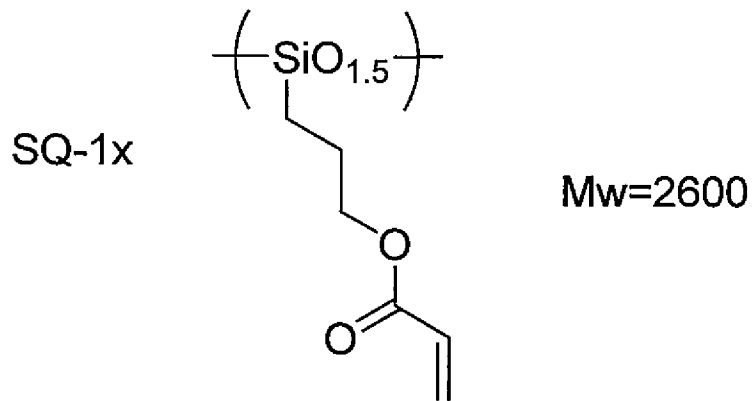
[化19]



[0200] 以下に、比較例で使用したポリオルガノシルセスキオキサン構造を以下に示す。下記構造式において、「SiO_{1.5}」は、シルセスキオキサン単位を表す。

[0201]

[化20]



[0202] [実施例1]

<ハードコート層形成用組成物1の調製>

上記で得られたポリオルガノシルセスキオキサン (SQ-1-1) を含有

するMIBK溶液に、IRGACURE 127（ラジカル光重合開始剤、BASF社製）、メガファックF-554（レベリング剤、DIC（株）社製）、及びMIBKを添加し、各含有成分の濃度が下記表1に記載したものとなるように調整し、ハードコート層形成用組成物1を得た。

[0203] [表1]

含有成分	含有量（質量%）
ポリオルガノシルセスキオキサン	47.45
IRGACURE 127	2.50
メガファックF-554	0.05
MIBK	50.00

[0204] <ハードコートフィルム1の製造>

厚さ50 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1をワイヤーバー#18を用いて、硬化後の膜厚が5 μ mとなるように塗布した。塗布後、塗膜を120 $^{\circ}$ Cで5分間加熱した。次いで、高圧水銀灯ランプを1灯用いて、塗膜表面から18cmの高さから、積算照射量が600mJ/cm²となるよう紫外線を照射した。さらに140 $^{\circ}$ Cで3時間加熱し、塗膜を硬化させた。こうして、基材フィルム上にハードコート層を有するハードコートフィルム1を作製した。

[0205] [実施例2～9、比較例1～3]

ポリオルガノシルセスキオキサン（SQ-1-1）を含むMIBK溶液を他のポリオルガノシルセスキオキサンを含むMIBK溶液にそれぞれ変更した以外は同様にして、実施例2～9、比較例1～3のハードコート層形成用組成物2～9、1X～3X及びハードコートフィルム2～9、1X～3Xを得た。

[0206] [評価]

得られたハードコートフィルムについて、下記の評価を実施した。

[0207] (鉛筆硬度)

JIS（JISは、Japanese Industrial Stan

standards（日本工業規格）である） K5400に従い鉛筆硬度評価を行った。各実施例及び比較例のハードコートフィルムを、温度25℃、相対湿度60%で2時間調湿した後、ハードコート層表面の異なる5箇所について、JIS S 6006に規定するH～9Hの試験用鉛筆を用いて4.9Nの荷重にて引っ掻いた。その後、目視で傷が認められる箇所が0～2箇所であった鉛筆の硬度のうち、最も硬度の高い鉛筆硬度を評価結果とし、下記A～Dの4段階で記載した。鉛筆硬度は、「H」の前に記載される数値が高いほど、硬度が高く好ましい。

A：5H以上

B：4H

C：3H

D：2H以下

[0208]（繰り返し折り曲げ耐性）

各実施例及び比較例により製造されたハードコートフィルムの繰り返し折り曲げ耐性を評価するために、屈曲半径2.0mmの屈曲試験（bending test）をハードコート層を内側にして繰り返し、これによるクラック（crack）発生有無を確認し、その結果を下記A～Cの3段階で評価した。

より具体的には、製造した各実施例及び比較例のハードコートフィルムから幅15mm、長さ150mmの試料フィルムを切り出し、温度25℃、相対湿度65%の状態に1時間以上静置させた。その後、180°耐折度試験機（（株）井元製作所製、IMC-0755型）を用いて、ハードコート層を内側にして繰り返し折り曲げ耐性の試験を行った。使用した試験機は、試料フィルムを屈曲半径2.0mm棒（円柱）の曲面に沿わせて曲げ角度180°で長手方向の中央部分で折り曲げた後、元に戻す（試料フィルムを広げる）という動作を1回の試験とし、この試験を繰り返し行うものである。

A：300000回以上でもクラックの発生なし

B：100000回以上、300000回未満の間でクラック発生

C : 1 0 0 0 0 0 回未満でクラック発生

[0209] (耐擦傷性)

ラビングテスターを用いて、温度 2 5 ℃、相対湿度 6 0 % の環境下で、評価対象 (ハードコートフィルム) と接触するテスターの擦り先端部 (1 c m × 1 c m) にスチールウール (日本スチールウール製、No. 0) を巻いて動かないようバンド固定し、各実施例及び比較例のハードコートフィルムのハードコート層表面を以下の条件で擦った。

移動距離 (片道) : 1 3 c m、

こすり速度 : 1 3 c m / 秒、

荷重 : 2 0 0 g、先端部

接触面積 : 1 c m × 1 c m。

試験後の各実施例および比較例のハードコートフィルムのハードコート層とは逆側の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、以下の 4 段階で評価した。なお下記擦り回数は往復の回数である。

A : 1 0 0 回擦っても傷が付かない。

B : 5 0 回擦っても傷が付かないが、1 0 0 回擦る間に傷が付く。

C : 1 0 回擦っても傷が付かないが、5 0 回擦る間に傷が付く。

D : 1 0 回擦る間に傷が付く。

[0210] 評価結果を下記表 2 に示す。

[0211]

[表2]

	ポリオルガノ シルセスキオキサン	鉛筆硬度	繰り返し 折り曲げ耐性	耐擦傷性
実施例1	SQ-1-1	A	A	B
実施例2	SQ-1-2	A	A	A
実施例3	SQ-1-3	B	A	B
実施例4	SQ-2-1	B	A	A
実施例5	SQ-2-2	B	A	B
実施例6	SQ-3-1	A	A	B
実施例7	SQ-3-2	A	A	A
実施例8	SQ-4-1	B	A	A
実施例9	SQ-5-1	B	B	B
比較例1	SQ-1x	C	C	C
比較例2	SQ-2x	C	C	D
比較例3	SQ-3x	D	B	D

[0212] 表2に示したとおり、実施例1～9のハードコートフィルムは、鉛筆硬度、耐擦傷性及び繰り返し折り曲げ耐性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0213] 本発明によれば、硬度、耐擦傷性、及び繰り返し折り曲げ耐性の全てに優れるハードコートフィルムを形成することができるハードコート層形成用組成物、上記ハードコートフィルム、上記ハードコートフィルムの製造方法、及び上記ハードコートフィルムを備えた物品を提供することができる。

[0214] 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、2019年9月27日出願の日本特許出願（特願2019-177948）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] 重合性基（Q1）を有し、かつ、前記重合性基（Q1）と、前記重合性基（Q1）とは異なる、活性水素原子を含む置換基（Q2）とが反応して形成された架橋構造を有する、ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）を含有するハードコート層形成用組成物。
- [請求項2] 前記ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）が、前記重合性基（Q1）を有する加水分解性シラン化合物と、前記活性水素原子を含む置換基（Q2）を有する加水分解性シラン化合物とを共加水分解縮合してなり、
前記活性水素原子を含む置換基（Q2）を有する加水分解性シラン化合物の含有量が、共加水分解縮合する全ての加水分解性シラン化合物中、0.1～10モル％である、請求項1に記載のハードコート層形成用組成物。
- [請求項3] 前記重合性基（Q1）がビニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミノ基、及びエポキシ基から選ばれる少なくとも1種であり、前記活性水素原子を含む置換基（Q2）がアミノ基、メルカプト基、水酸基、及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のハードコート層形成用組成物。
- [請求項4] 前記重合性基（Q1）が（メタ）アクリロイルオキシ基及び（メタ）アクリロイルアミノ基から選ばれる少なくとも1種であり、前記活性水素原子を含む置換基（Q2）がアミノ基である、請求項1～3のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物。
- [請求項5] 前記ポリオルガノシルセスキオキサン（a1）の重量平均分子量が5000以上200000以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物。
- [請求項6] 基材と、請求項1～5のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物から形成されたハードコート層と、を含むハードコートフィ

ルム。

[請求項7] 基材とハードコート層とを含むハードコートフィルムの製造方法であって、

(1) 前記基材上に、請求項1～5のいずれか1項に記載のハードコート層形成用組成物を塗布して、ハードコート層塗膜を形成する工程、及び、

(11) 前記ハードコート層塗膜を硬化することにより前記ハードコート層を形成する工程、を含むハードコートフィルムの製造方法。

[請求項8] 請求項6に記載のハードコートフィルムを備えた物品。

[請求項9] 前記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請求項8に記載の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/034763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C08F299/08(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i, C08G77/28(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i
 FI: C09D183/04, C09D5/00Z, C09D183/07, C09D183/08, C08G77/26, C08G77/28, C08F299/08, G02B1/14
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. C08F299/08, C08G77/26, C08G77/28, C09D5/00, C09D183/04, C09D183/07, C09D183/08, G02B1/14

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)
 CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-008134 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 12 January 2017 (2017-01-12), claims, paragraphs [0069]-[0075], [0095]-[00106], etc.	1, 5-9 2-4
A	WO 2018/212228 A1 (DAICEL CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22), claims, examples, etc.	1-9
A	WO 2018/096729 A1 (DAICEL CORPORATION) 31 May 2018 (2018-05-31), claims, examples, etc.	1-9
A	WO 2016/203958 A1 (DAICEL CORPORATION) 22 December 2016 (2016-12-22), claims, examples, etc.	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 November 2020	Date of mailing of the international search report 24 November 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

International application No.

PCT/JP2020/034763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/087686 A1 (DAICEL CORPORATION) 18 June 2015 (2015-06-18), claims, examples, etc.	1-9
A	JP 2017-155152 A (LINTEC CORPORATION) 07 September 2017 (2017-09-07), claims, examples, etc.	1-9
A	JP 2019-504149 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 14 February 2019 (2019-02-14), claims, examples, etc.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/034763

JP 2017-008134 A	12 January 2017	CN 106256837 A KR 10-2016-0149147 A
WO 2018/212228 A1	22 November 2018	US 2020/0079910 A1 claims, examples EP 3626796 A1 CN 110621723 A KR 10-2020-0007894 A
WO 2018/096729 A1	31 May 2018	US 2019/0292342 A1 claims, examples CN 109996841 A KR 10-2019-0082944 A
WO 2016/203958 A1	22 December 2016	US 2018/0362803 A1 claims, examples KR 10-2018-0019116 A
WO 2015/087686 A1	18 June 2015	US 2016/0297933 A1 claims, examples KR 10-2016-0063421 A CN 106459370 A
JP 2017-155152 A	07 September 2017	(Family: none)
JP 2019-504149 A	14 February 2019	WO 2017/101105 A1 claims, examples CN 108368407 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 299/08(2006.01)i; C08G 77/26(2006.01)i; C08G 77/28(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 183/07(2006.01)i; C09D 183/08(2006.01)i; G02B 1/14(2015.01)i FI: C09D183/04; C09D5/00 Z; C09D183/07; C09D183/08; C08G77/26; C08G77/28; C08F299/08; G02B1/14</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F299/08; C08G77/26; C08G77/28; C09D5/00; C09D183/04; C09D183/07; C09D183/08; G02B1/14</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			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																
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																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-008134 A（東京応化工業株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲，段落[0069]-[0075]，[0095]-[00106]等</td> <td>1, 5-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲，段落[0069]-[0075]，[0095]-[00106]等</td> <td>2-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/212228 A1（株式会社ダイセル）22.11.2018（2018-11-22） 請求の範囲，実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/096729 A1（株式会社ダイセル）31.05.2018（2018-05-31） 請求の範囲，実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/203958 A1（株式会社ダイセル）22.12.2016（2016-12-22） 請求の範囲，実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/087686 A1（株式会社ダイセル）18.06.2015（2015-06-18） 請求の範囲，実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-155152 A（リンテック株式会社）07.09.2017（2017-09-07） 特許請求の範囲，実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2017-008134 A（東京応化工業株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲，段落[0069]-[0075]，[0095]-[00106]等	1, 5-9	A	特許請求の範囲，段落[0069]-[0075]，[0095]-[00106]等	2-4	A	WO 2018/212228 A1（株式会社ダイセル）22.11.2018（2018-11-22） 請求の範囲，実施例等	1-9	A	WO 2018/096729 A1（株式会社ダイセル）31.05.2018（2018-05-31） 請求の範囲，実施例等	1-9	A	WO 2016/203958 A1（株式会社ダイセル）22.12.2016（2016-12-22） 請求の範囲，実施例等	1-9	A	WO 2015/087686 A1（株式会社ダイセル）18.06.2015（2015-06-18） 請求の範囲，実施例等	1-9	A	JP 2017-155152 A（リンテック株式会社）07.09.2017（2017-09-07） 特許請求の範囲，実施例等	1-9
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	JP 2017-008134 A（東京応化工業株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲，段落[0069]-[0075]，[0095]-[00106]等	1, 5-9																								
A	特許請求の範囲，段落[0069]-[0075]，[0095]-[00106]等	2-4																								
A	WO 2018/212228 A1（株式会社ダイセル）22.11.2018（2018-11-22） 請求の範囲，実施例等	1-9																								
A	WO 2018/096729 A1（株式会社ダイセル）31.05.2018（2018-05-31） 請求の範囲，実施例等	1-9																								
A	WO 2016/203958 A1（株式会社ダイセル）22.12.2016（2016-12-22） 請求の範囲，実施例等	1-9																								
A	WO 2015/087686 A1（株式会社ダイセル）18.06.2015（2015-06-18） 請求の範囲，実施例等	1-9																								
A	JP 2017-155152 A（リンテック株式会社）07.09.2017（2017-09-07） 特許請求の範囲，実施例等	1-9																								
<p><input checked="" 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。</p>																										
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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													
* 引用文献のカテゴリー	“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																									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																									
“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	“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																									
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																									
“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																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.11.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.11.2020</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>井上 恵理 4Z 4767</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2019-504149 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 14.02.2019 (2019 - 02 - 14) 特許請求の範囲, 実施例等	1-9

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/JP2020/034763

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-008134	A	12.01.2017	CN	106256837	A	
				KR	10-2016-0149147	A	
WO	2018/212228	A1	22.11.2018	US	2020/0079910	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				EP	3626796	A1	
				CN	110621723	A	
				KR	10-2020-0007894	A	
WO	2018/096729	A1	31.05.2018	US	2019/0292342	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				CN	109996841	A	
				KR	10-2019-0082944	A	
WO	2016/203958	A1	22.12.2016	US	2018/0362803	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				KR	10-2018-0019116	A	
WO	2015/087686	A1	18.06.2015	US	2016/0297933	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				KR	10-2016-0063421	A	
				CN	106459370	A	
JP	2017-155152	A	07.09.2017	(ファミリーなし)			
JP	2019-504149	A	14.02.2019	WO	2017/101105	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				CN	108368407	A	