

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5821634号  
(P5821634)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl.		F I	
CO9D 183/06	(2006.01)	CO9D 183/06	
CO8J 7/04	(2006.01)	CO8J 7/04	CFDK
CO8G 77/16	(2006.01)	CO8G 77/16	
CO8G 77/18	(2006.01)	CO8G 77/18	

請求項の数 15 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2011-506123 (P2011-506123)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成22年3月25日 (2010.3.25)	(74) 代理人	110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/055276	(72) 発明者	山本 今日子 日本国東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(87) 国際公開番号	W02010/110389	(72) 発明者	澁谷 崇 日本国東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(87) 国際公開日	平成22年9月30日 (2010.9.30)	(72) 発明者	宮嶋 達也 日本国東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
審査請求日	平成24年9月11日 (2012.9.11)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-80355 (P2009-80355)		
(32) 優先日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコート剤組成物およびハードコート層を有する樹脂基板

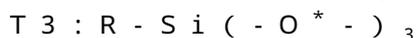
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記T1～T3で表される含ケイ素結合単位を有するオルガノポリシロキサン(a)と同含ケイ素結合単位を有するオルガノポリシロキサン(b)とを含有するハードコート剤組成物であって、

前記オルガノポリシロキサン(a)が、下記T1～T3で表される含ケイ素結合単位を、前記単位の個数の割合で、T1:T2:T3=0～5:15～40:55～85、かつT3/T2=1.5～4.0の割合で含み、分子内のケイ素原子に結合するアルコキシ基の個数(A)に対するケイ素原子に結合する水酸基の個数(B)の割合、(B)/(A)が分子平均で1.2以上であり、質量平均分子量が800～8000である、オルガノポリシロキサンであり、

前記オルガノポリシロキサン(b)が前記オルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量の1/10～1/1.5倍の質量平均分子量を有するオルガノポリシロキサンである、ハードコート剤組成物。



(式中、Rは水素原子または炭素数が1～10の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、Xは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、O\*は2つのケイ素原子を連結する酸素原子を表す。)

## 【請求項 2】

前記オルガノポリシロキサン ( a ) と前記オルガノポリシロキサン ( b ) とを溶解する溶媒を、組成物全量に対し 20 質量%以上含有する請求項 1 に記載のハードコート剤組成物。

## 【請求項 3】

前記オルガノポリシロキサン ( a ) に対する前記オルガノポリシロキサン ( b ) の含有量の割合が質量比で、1.5 ~ 30 倍である請求項 1 または 2 に記載のハードコート剤組成物。

## 【請求項 4】

溶媒を除く組成物全量に対して、前記オルガノポリシロキサン ( a ) の含有量が 1 ~ 35 質量%であり、前記オルガノポリシロキサン ( b ) の含有量が 40 ~ 65 質量%である請求項 1 または 2 に記載のハードコート剤組成物。

10

## 【請求項 5】

さらにシリカ微粒子 ( c ) を含有する請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

## 【請求項 6】

前記オルガノポリシロキサン ( a ) の質量平均分子量が 1000 ~ 6000 である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

## 【請求項 7】

溶媒を除く組成物全量に対して、前記オルガノポリシロキサン ( a ) の含有量が 1 ~ 35 質量%であり、前記オルガノポリシロキサン ( b ) の含有量が 40 ~ 65 質量%であり、前記シリカ微粒子 ( c ) の含有量が 1 ~ 50 質量%である請求項 5 または 6 に記載のハードコート剤組成物。

20

## 【請求項 8】

下記式 ( 1 ) で表される引張応力 ( ) が 31 MPa 以下の硬化被膜が得られる請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

## 【数 1】

$$\sigma = \frac{E \cdot h^2}{(1-\nu) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad \dots(1)$$

30

( 式 ( 1 ) 中、R は、薄膜ストレス測定装置により周囲温度 25 で計測される、シリコンウエハ単体の曲率半径と、前記シリコンウエハを用いて作製される、検体となるハードコート剤組成物を 120 、1時間の条件で硬化させ形成させた硬化被膜を表面に有するシリコンウエハ試料の曲率半径と、の差 [ m ] であり、E / ( 1 - ) は、シリコンウエハの弾性率 E、ポアソン比 から算出される二軸弾性係数 ( 結晶面 ( 100 ) : 1.805 × 10<sup>11</sup> Pa ) であり、h は、シリコンウエハの厚さ [ m ] であり、t は硬化被膜の厚さ [ m ] である。 )

## 【請求項 9】

樹脂基板の少なくとも一方の面上に、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物の硬化物からなるハードコート層を有する樹脂基板。

40

## 【請求項 10】

前記ハードコート層の厚さが 0.1 ~ 20 μm である請求項 9 に記載のハードコート層を有する樹脂基板。

## 【請求項 11】

平板状であり、常温において曲げ使用可能な請求項 9 に記載のハードコート層を有する樹脂基板。

## 【請求項 12】

前記曲げ使用が、許容曲率半径以上の条件下で行われる請求項 11 に記載のハードコート層を有する樹脂基板。

50

## 【請求項 1 3】

前記ハードコート層の厚さが  $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$  である請求項 1 1 または 1 2 に記載のハードコート層を有する樹脂基板。

## 【請求項 1 4】

前記樹脂基板と前記ハードコート層との間にプライマー層を有する請求項 9 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のハードコート層を有する樹脂基板。

## 【請求項 1 5】

前記樹脂基板の材料がポリカーボネート樹脂である請求項 9 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のハードコート層を有する樹脂基板。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、オルガノポリシロキサンおよびこのオルガノポリシロキサンを含有するハードコート剤組成物並びにこのハードコート剤組成物を用いたハードコート層を有する樹脂基板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラスとして、これまでの無機ガラス板に代わって透明樹脂板の需要が高まっている。特に、自動車等の車両では軽量化のために、窓材に透明樹脂板を用いることが提案されており、とりわけ芳香族ポリカーボネート系の透明樹脂板は、耐破壊性、透明性、軽量性、易加工性などに優れるため、有望な車両用窓材としてその使用が検討されている。また、公共施設等の屋根、バルコニー、カーポート、アーケードや高速道路の透光性遮音壁など建材用にもその需要が拡大されている。しかしながら、このような透明樹脂板は、ガラス板の代わりに使用するには耐擦傷性や耐候性の点で問題があった。そこで、透明樹脂板の耐擦傷性および耐候性を向上させる目的で、種々のハードコート剤、特にシリコン系ハードコート剤を用いて透明樹脂板の表面に被膜を形成することが提案されている。

20

## 【0003】

このような提案の例として、特許文献 1 には、樹脂ガラス用高分子基板に無機層を設け、その無機層を介してアルコキシシラン含有ハードコート層を設ける技術が記載されている。また、特許文献 2 には、(メタ)アクリル官能性置換基とシラノール基を有するオルガノポリシロキサン樹脂を含有するコーティング剤組成物の技術が記載されている。

30

## 【0004】

これらはいずれも、透明樹脂板上に形成させることで耐擦傷性および耐候性の付与が可能なシリコン系ハードコート層に関する技術であるが、特許文献 1 の技術はハードコート層の接着性を改善するものであり、また、特許文献 2 の技術はコーティング剤組成物としての保存安定性(耐候性)を改善するものであって、より性能の向上が求められているシリコン系ハードコート層の耐擦傷性および耐候性を改善するものではない。

## 【0005】

一方、上記建材用の透明樹脂板においては、コールドフォーミングといわれる常温での強制曲げ加工を施し、曲げられた状態で使用(以下、「曲げ使用」という)するような用途も増加しており、このような用途にも、耐溶剤性、耐薬品性などハードコート膜の特性による優れた性質を示し、上記より性能の向上が求められている。加えてある程度の耐擦傷性、耐候性を有するシリコン系ハードコート層を有する樹脂基板の使用が検討されている。しかしながら、シリコン系ハードコート層を有する樹脂基板は、常温での強制曲げに対して耐性がなく、ハードコート膜でのクラックの発生や、樹脂基板における微小クラックの集まり(クレージング)の発生等により、透明性の欠如、ハードコート膜の剥離、機械的強度の低下が起こるといった問題があった。

40

## 【0006】

耐候性を有するシリコン系ハードコート層を有する樹脂基板を曲げ用途あるいは 3 次

50

元加工物品に使用するには、予め曲げ加工された樹脂基板に塗布するか、熱成形可能なシリコン系ハードコート層を有する樹脂基板を使用する必要があるが、ハードコート膜自体は熱応力と曲げ応力に対して極めて敏感であり、成形品を室温に冷却した後にクラックが発生することが多い。

【0007】

これを解消するため、特許文献3にはプラスチック基体用の可撓性シリコンコーティングおよび熱成形可能な耐摩耗性の熱可塑性物品の製造方法の技術が記載されているが、強制曲げ加工に関する具体的な記載はない。

【0008】

このため、各種窓材、車両用窓材として有望なポリカーボネート系樹脂等からなる透明樹脂基板に十分な耐擦傷性および耐候性を付与し、透明性や耐破壊性といったその優れた特性を長期にわたって維持できるシリコン系ハードコート層を有する樹脂基板、さらに、耐擦傷性、耐候性に加えて機械的応力にさらされたときのクラック耐性をも有する曲げ使用可能なシリコン系ハードコート層を有する樹脂基板の開発が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-313804号公報

【特許文献2】特開平10-30068号公報

【特許文献3】特開平2-150430号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記の従来技術が有する問題を解消すべくなされたもので、シリコン系ハードコート剤組成物に用いることで得られるハードコート層の耐擦傷性および耐候性を向上させることが可能なオルガノポリシロキサン、および樹脂基板表面に耐擦傷性および耐候性に優れたハードコート層を形成可能なハードコート剤組成物、並びに、耐擦傷性および耐候性に優れたハードコート層を有する樹脂基板、さらに、耐擦傷性、耐候性に加えて機械的応力にさらされたときのクラック耐性をも有する曲げ使用可能なシリコン系ハードコート層を有する樹脂基板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のハードコート剤組成物は、下記T1～T3で表される含ケイ素結合単位を有するオルガノポリシロキサン(a)と同含ケイ素結合単位を有するオルガノポリシロキサン(b)とを含有するハードコート剤組成物であって、

前記オルガノポリシロキサン(a)が、下記T1～T3で表される含ケイ素結合単位を、前記単位の個数の割合で、T1:T2:T3=0～5:15～40:55～85、かつT3/T2=1.5～4.0の割合で含み、分子内のケイ素原子に結合するアルコキシ基の個数(A)に対するケイ素原子に結合する水酸基の個数(B)の割合、(B)/(A)が分子平均で12.0以上であり、質量平均分子量が800～8000である、オルガノポリシロキサンであり、

前記オルガノポリシロキサン(b)が前記オルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量の1/10～1/1.5倍の質量平均分子量を有するオルガノポリシロキサンであることを特徴とする。

T1: R-Si(-OX)<sub>2</sub>(-O<sup>\*</sup>-)

T2: R-Si(-OX)(-O<sup>\*</sup>-)<sub>2</sub>

T3: R-Si(-O<sup>\*</sup>-)<sub>3</sub>

(式中、Rは水素原子または炭素数が1～10の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、Xは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、O<sup>\*</sup>は2つのケイ素原子を連結する酸素原子を表す。)

10

20

30

40

50

## 【0013】

また、本発明のハードコート層を有する樹脂基板は、樹脂基板の少なくとも一方の面上に、上記本発明のハードコート剤組成物の硬化物からなるハードコート層を有することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明のオルガノポリシロキサンは、他の特定構造のオルガノポリシロキサンと組み合わせてシリコン系ハードコート剤組成物に用いることで得られるハードコート層の耐擦傷性および耐候性を向上させることが可能である。本発明のハードコート剤組成物によれば、樹脂基板表面に耐擦傷性および耐候性に優れたハードコート層を形成可能であり、さらに、耐擦傷性および耐候性に加えて機械的応力にさらされたときのクラック耐性を有する曲げ使用可能なハードコート層の形成が可能である。また本発明のハードコート層を有する樹脂基板は耐擦傷性および耐候性に優れる。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図1】ハードコート層を有する樹脂基板に対して強制曲げ試験を行う際に使用する治具の概観図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本発明の実施の形態を以下に説明する。

20

本発明のオルガノポリシロキサン（以下、オルガノポリシロキサン（a）という）と、後述ハードコート剤組成物において本発明のオルガノポリシロキサンと併用される他のオルガノポリシロキサンであるオルガノポリシロキサン（b）は、いずれもT単位と呼ばれる含ケイ素結合単位を主として構成された硬化性のオルガノポリシロキサンである。

## 【0017】

[オルガノポリシロキサン]

一般に、オルガノポリシロキサンはM単位、D単位、T単位、Q単位と呼ばれる含ケイ素結合単位から構成される。この内、硬化性のオルガノポリシロキサンは主としてT単位またはQ単位から構成されるオリゴマー状のポリマーであり、T単位のみから構成されるポリマー、Q単位のみから構成されるポリマー、T単位とQ単位から構成されるポリマーがある。またそれらポリマーはさらに少量のM単位やD単位を含むこともある。

30

## 【0018】

一般に、硬化性のオルガノポリシロキサンにおいて、T単位は、1個のケイ素原子を有し、そのケイ素原子に結合した1個の水素原子または1価の有機基と、他のケイ素原子に結合した酸素原子（または他のケイ素原子に結合できる官能基）3個とを有する単位である。ケイ素原子に結合した1価の有機基はケイ素原子に結合する原子が炭素原子である1価の有機基である。他のケイ素原子に結合できる官能基は水酸基または加水分解により水酸基となる基（以下加水分解性基という）である。他のケイ素原子に結合した酸素原子と他のケイ素原子に結合できる官能基の合計は3個であり、他のケイ素原子に結合した酸素原子と他のケイ素原子に結合できる官能基の数の違いにより、T単位はT1、T2、T3と呼ばれる3種の単位に分類される。T1は他のケイ素原子に結合した酸素原子の数が1個、T2はその酸素原子の数が2個、T3はその酸素原子の数が3個である。本明細書等においては、他のケイ素原子に結合した酸素原子をO\*で表し、他のケイ素原子に結合できる1価の官能基をZで表す。

40

## 【0019】

なお、他のケイ素原子に結合した酸素原子を表すO\*は、2個のケイ素原子間を結合する酸素原子であり、Si-O-Siで表される結合中の酸素原子である。したがって、O\*は、2つの含ケイ素結合単位のケイ素原子間に1個存在する。言い換えれば、O\*は、2つの含ケイ素結合単位の2つのケイ素原子に共有される酸素原子を表す。後述含ケイ素結合単位の化学式において、1つのケイ素原子にO\*が結合している様に表現するが、こ

50

の $O^*$ は他の含ケイ素結合単位のケイ素原子と共有している酸素原子であり、2つの含ケイ素結合単位が $Si-O^*-O^*-Si$ で表される結合で結合することを意味するものではない。

【0020】

前記M単位は上記有機基3個と $O^*$ 1個を有する単位、D単位は上記有機基2個と $O^*$ 2個(または $O^*$ 1個とZ基1個)を有する単位、Q単位は上記有機基0個と $O^*$ 4個(または $O^*$ 1~3個とZ基3~1個の計4個)を有する単位である。それぞれの含ケイ素結合単位は、他のケイ素原子に結合した酸素原子( $O^*$ )を有しない(Z基のみを有する)化合物(以下モノマーともいう)から形成される。T単位を形成するモノマーを以下Tモノマーという。M単位、D単位、Q単位を形成するモノマーも同様にMモノマー、Dモノマー、Qモノマーという。

10

【0021】

モノマーは、 $(R'-)_a Si(-Z)_4-a$ で表される。ただし、 $a$ は0~3の整数、 $R'$ は水素原子または1価の有機基、 $Z$ は水酸基または他のケイ素原子に結合できる1価の官能基を表す。この化学式において、 $a=3$ の化合物がMモノマー、 $a=2$ の化合物がDモノマー、 $a=1$ の化合物がTモノマー、 $a=0$ の化合物がQモノマーである。モノマーにおいて、 $Z$ 基は通常加水分解性基である。また、 $R'$ が2または3個存在する場合( $a$ が2または3の場合)、複数の $R'$ は異なってもよい。 $R'$ としては、後述の好ましいRと同じ範疇のものが好ましい。

【0022】

20

硬化性オルガノポリシロキサンは、モノマーのZ基の一部を $O^*$ に変換する反応により得られる。オルガノポリシロキサンが2種以上の含ケイ素結合単位を含むコポリマーの場合、通常、これらコポリマーはそれぞれ対応するモノマーの混合物から得られる。モノマーのZ基が加水分解性基の場合、Z基は加水分解反応により水酸基に変換され、次いで別々のケイ素原子に結合した2個の水酸基の間における脱水縮合反応により、2個のケイ素原子が酸素原子( $O^*$ )を介して結合する。硬化性オルガノポリシロキサン中には水酸基(または加水分解しなかったZ基)が残存し、硬化性オルガノポリシロキサンの硬化の際にこれら水酸基やZ基が上記と同様に反応して硬化する。硬化性オルガノポリシロキサンの硬化物は3次的に架橋したポリマーであり、T単位やQ単位の多い硬化性オルガノポリシロキサンの硬化物は架橋密度の高い硬化物となる。硬化の際、硬化性オルガノポリシロキサンのZ基が $O^*$ に変換されるが、Z基(特に水酸基)の一部は残存し、水酸基を有する硬化物となると考えられる。硬化性オルガノポリシロキサンを高温で硬化させた場合は水酸基がほとんど残存しない硬化物となることもある。

30

【0023】

モノマーのZ基が加水分解性基である場合、そのZ基としては、アルコキシ基、塩素原子、アシルオキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。多くの場合、モノマーとしてはZ基がアルコキシ基のモノマーが使用される。アルコキシ基は塩素原子などと比較すると反応性の比較的低い加水分解性基であり、Z基がアルコキシ基であるモノマーを使用して得られる硬化性オルガノポリシロキサン中にはZ基として水酸基とともに未反応のアルコキシ基が存在することが多い。モノマーのZ基が反応性の比較的高い加水分解性基(例えば塩素原子)の場合、そのモノマーを使用して得られる硬化性オルガノポリシロキサン中のZ基はそのほとんどが水酸基となる。したがって、通常の硬化性オルガノポリシロキサンにおいては、それを構成する各単位におけるZ基は、水酸基からなるかまたは水酸基とアルコキシ基からなることが多い。

40

【0024】

[本発明におけるオルガノポリシロキサン]

本発明におけるオルガノポリシロキサン(a)や同(b)は、上記硬化性オルガノポリシロキサンである。以下、特に言及しない限り、硬化性のオルガノポリシロキサンを単にオルガノポリシロキサンという。

【0025】

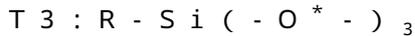
50

本発明におけるオルガノポリシロキサン(a)や同(b)は、主としてT単位から構成されるポリマーであり、T単位以外に少量の他の単位を含むポリマーであってもよい。他の単位としてはD単位とQ単位が好ましく、特にQ単位が好ましい。本発明におけるオルガノポリシロキサン(a)や同(b)は、M単位、D単位、T単位およびQ単位の合計数に対するT単位数の割合が50~100%のオルガノポリシロキサンであり、70~100%のオルガノポリシロキサンが好ましく、90~100%のオルガノポリシロキサンがより好ましい。さらに、オルガノポリシロキサン(a)としては、T単位の割合が95~100%のオルガノポリシロキサンが特に好ましい。T単位の割合が高いことにより目的とする硬化物が得られる。M単位、D単位、T単位、Q単位の数の割合は、 $^{29}\text{Si-NMR}$ によるピーク面積比の値から計算できる。

10

## 【0026】

本発明のオルガノポリシロキサンであるオルガノポリシロキサン(a)は、下記T1~T3で表されるT単位を有するオルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサン(b)もまた下記T1~T3で表されるT単位を有するオルガノポリシロキサンである。



(式中、Rは水素原子または炭素数が1~10の置換もしくは非置換の1価の有機基を表し、Xは水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表し、O\*は2つのケイ素原子を連結する酸素原子を表す)

20

## 【0027】

上記化学式におけるRは、1種に限定されず、T1、T2、T3はそれぞれ複数種のRを含んでいてもよい。また、上記化学式における-OXは水酸基またはアルコキシ基を表す。-OXはT1およびT2の間で同一であっても異なってもよい。T1における2つの-OXは異なってもよく、例えば、一方が水酸基で他方がアルコキシ基であってもよい。また、2つの-OXがいずれもアルコキシ基である場合、それらのアルコキシ基は異なるアルコキシ基であってもよい。ただし、後述のように、通常は2つのアルコキシ基は同一のアルコキシ基である。なお、オルガノポリシロキサン(a)と同(b)は、それぞれ別個のオルガノポリシロキサンであり、上記化学式におけるRや-OXは両オルガノポリシロキサン間で異なってもよい。

30

## 【0028】

なお、2個のケイ素原子を結合する酸素原子(O\*)を有しない、-OXのみを3個有するT単位を以下T0という。T0は、実際には、オルガノポリシロキサン中に含まれる未反応のTモノマーに相当し、含ケイ素結合単位ではない。このT0は、T1~T3の単位の解析においてT1~T3と同様に測定される。

## 【0029】

オルガノポリシロキサン中のT0~T3は、核磁気共鳴分析( $^{29}\text{Si-NMR}$ )によりオルガノポリシロキサン中のケイ素原子の結合状態を測定して解析できる。T0~T3の数の比は、 $^{29}\text{Si-NMR}$ のピーク面積比から求める。オルガノポリシロキサン分子中の-OXは、赤外吸光分析により解析できる。ケイ素原子に結合した水酸基とアルコキシ基の数の比は両者の赤外吸収ピークのピーク面積比から求める。オルガノポリシロキサンの質量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、および分散度Mw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した値をいう。このようなオルガノポリシロキサンの特性は、分子1個の特性をいうものではなく、各分子の平均の特性として求められるものである。

40

## 【0030】

オルガノポリシロキサン(a)や同(b)中には、1分子中に複数存在するT1、T2、T3はそれぞれ異なる2種以上が存在していてもよい。例えば、Rが異なる2種以上のT2が存在していてもよい。このようなオルガノポリシロキサンは2種以上のTモノマーの混合物から得られる。例えば、Rが異なる2種以上のTモノマーの混合物から得られる

50

オルガノポリシロキサン中には、Rが異なるそれぞれ2種以上のT1、T2、T3が存在すると考えられる。Rが異なる複数のTモノマーの混合物から得られたオルガノポリシロキサン中の異なるRの数の比は、T単位全体として、Rが異なるTモノマー混合物の組成比を反映している。しかし、T1、T2、T3それぞれにおけるRが異なる単位の数の比は、Rが異なるTモノマー混合物の組成比を反映しているとは限らない。なぜならば、たとえTモノマーにおける3個の-OXが同一であっても、Tモノマー、T1、T2の反応性がRの相違によって異なる場合があるからである。

【0031】

オルガノポリシロキサン(a)および同(b)は、 $R-Si(-OY)_3$ で表されるTモノマーの少なくとも1種から製造されることが好ましい。この式において、Rは前記のRと同一であり、Yは炭素数1~6のアルキル基を表す。Yは非置換のアルキル基以外に、アルコキシ置換アルキル基などの置換アルキル基であってもよい。1分子中の3個のYは異なってもよい。しかし、通常は3個のYは同一のアルキル基である。Yは、炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、炭素数1または2であることがより好ましい。具体的なYとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-メトキシエチル基などが挙げられる。

【0032】

Rは水素原子または炭素数が1~10の置換または非置換の1価の有機基である。有機基とは、前記のようにケイ素原子に結合する原子が炭素原子である有機基をいう。

【0033】

非置換の1価の有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基などの炭化水素基が挙げられる。これら炭化水素基としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基やアルキニル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、または炭素数7~10のアルアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0034】

置換の1価の有機基としては、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基などの環の水素原子がアルキル基で置換された炭化水素基、前記炭化水素基の水素原子がハロゲン原子、官能基、官能基含有有機基などで置換された置換有機基などがある。官能基としては水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、シアノ基などが好ましい。ハロゲン原子置換有機基としては、クロロアルキル基、ポリフルオロアルキル基などの塩素原子またはフッ素原子を有するアルキル基が好ましい。官能基含有有機基としては、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、N-アミノアルキル置換アミノアルキル基などが好ましい。特に、塩素原子、メルカプト基、エポキシ基、アミノ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジル基、アルキルアミノ基、N-アミノアルキル置換アミノアルキル基などが好ましい。官能基や官能基含有有機基などで置換された置換有機基を有するTモノマーはシランカップリング剤と呼ばれる範疇の化合物を含む。

【0035】

置換有機基の具体例としては、以下の有機基が挙げられる。3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-メルカプトプロピル基、p-メルカプトメチルフェニルエチル基、3-アクリロイルオキシプロピル基、3-メタクリロイルオキシプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、2-シアノエチル基。

【0036】

10

20

30

40

50

上記 R として特に好ましい 1 価有機基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。オルガノポリシロキサン ( a ) および同 ( b ) としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する T モノマーの単独またはその 2 種以上を使用して得られるオルガノポリシロキサンが好ましい。また、オルガノポリシロキサン ( a ) および同 ( b ) として炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する T モノマーの 1 種以上と少量の他の T モノマーを使用して得られるオルガノポリシロキサンもまた好ましい。他の T モノマーの割合は T モノマー全量に対し 30 モル % 以下、特に 15 モル % 以下が好ましい。他の T モノマーとしては、シランカップリング剤と呼ばれる範疇の、官能基や官能基含有有機基などで置換された置換有機基を有する T モノマーが好ましい。

## 【 0037 】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する T モノマーの具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランが挙げられる。特に、メチルトリメトキシシランまたはエチルトリメトキシシランが好ましい。置換有機基等を有する T モノマーの具体例としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

## 【 0038 】

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - シアノエチルトリメトキシシラン。

## 【 0039 】

$R - Si(-OY)_3$  で表される T モノマー以外の  $(R' - )_a Si(-Z)_{4-a}$  で表される T モノマー ( a = 3 ) としては、例えば、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、3 - グリシドキシプロピルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシランなどが挙げられる。

## 【 0040 】

$(R' - )_a Si(-Z)_{4-a}$  で表される D モノマー ( a = 2 ) において、2 個の R ' は同一であっても、異なってもよい。同一の場合は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。異なる場合は、一方の R ' が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、他方の R ' が前記官能基や官能基含有有機基などで置換された置換有機基であることが好ましい。また、Z 基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、アセトキシ基等が好ましい。D モノマーとしては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

## 【 0041 】

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - シアノエチルメチルジメトキシシラン。

## 【 0042 】

$(R' - )_a Si(-Z)_{4-a}$  で表される Q モノマー ( a = 0 ) において、4 個の Z 基は異なってもよいが、通常は同一である。Z 基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキ

10

20

30

40

50

シ基が好ましく、特にメトキシ基またはエトキシ基であることが好ましい。Qモノマーとしては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0043】

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン。

【0044】

本発明におけるオルガノポリシロキサンは、上記Tモノマー等を部分加水分解縮合させることによって得られる。通常、Tモノマー等と水とを溶媒中で加熱することによりこの反応を行う。反応系には触媒を存在させることが好ましい。モノマーの種類、水の量、加熱温度、触媒の種類や量、反応時間等の反応条件を調節して目的のオルガノポリシロキサンの製造することができる。また、場合によっては市販のオルガノポリシロキサンを使用して目的とするオルガノポリシロキサンを製造することができる。また、本発明におけるオルガノポリシロキサン(b)の場合は該当する市販のオルガノポリシロキサンをそのまま使用することも可能である。

【0045】

上記触媒としては、酸触媒が好ましい。酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。特に、酢酸が好ましい。上記溶媒としては親水性の有機溶媒が好ましく、特にアルコール系溶媒が好ましい。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられる。反応温度は、触媒が存在する場合室温で反応させることができる。通常は、20~80の反応温度から目的に応じて適切な温度を採用する。

【0046】

加水分解縮合反応はT0(Tモノマー)からT1が生成し、T1からT2が生成し、T2からT3が生成する反応である。加水分解性基の1個以上が水酸基変換されたT0からT1が生成する縮合反応、2個の-OXの少なくとも一方が水酸基であるT1からT2が生成する縮合反応、-OXが水酸基であるT2からT3が生成する縮合反応、の反応速度はこの順に遅くなると考えられる。加水分解性基の加水分解反応を考慮しても、反応が進むにしたがって各単位の存在量のピークはT0からT3へ移動していくと考えられる。反応条件が比較的温和である場合には存在量のピークの移動は比較的整然と進行すると考えられる。一方、反応条件が比較的激しい場合には反応がランダムに進行し各単位の存在量の分布は平板なものになり、T2やT3の存在量に対しT0やT1の存在量が多くなりやすい。後述のように、本発明におけるオルガノポリシロキサン(a)はT0やT1の存在量が少なく、かつT2とT3の存在量の比が特定の範囲にある比較的高分子量のオルガノポリシロキサンであり、このようなオルガノポリシロキサンは比較的温和な反応条件を選択することにより製造することができる。

【0047】

上記縮合反応の反応性はRによって変化し、Rが異なると水酸基の反応性も変化する。通常Rが小さいほど(例えば、Rがアルキル基の場合、アルキル基の炭素数が少ないほど)、水酸基の反応性は高い。したがって、加水分解性基の反応性と水酸基の反応性の関係を考慮して、Tモノマーを選択することが好ましい。

【0048】

さらに、加水分解性基の水酸基への加水分解反応の速度は、加水分解性基の種類により変化し、縮合反応の速度との関係を考慮することが好ましい。例えば、T2のOX基がアルコキシ基である場合、その加水分解反応の速度が遅すぎると、OX基が水酸基であるT2が少なくなる。同様に、加水分解反応の速度が遅すぎるとOX基が水酸基であるT1が少なくなる。このため、オルガノポリシロキサン中のアルコキシ基に対する水酸基の存在量の比が高いものを得ることが困難となる。このため、OX基であるアルコキシ基は反応

10

20

30

40

50

性の高いアルコキシ基、すなわち炭素数の低いアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がもっとも好ましい。加水分解性基の反応性が充分高い場合、加水分解性基の割合の高いオルガノポリシロキサンから、縮合反応をあまり進めることなく、水酸基の割合の高いオルガノポリシロキサンを得ることができる。

【 0 0 4 9 】

[ オルガノポリシロキサン ( a ) ]

本発明のオルガノポリシロキサンであるオルガノポリシロキサン ( a ) は、T 1 ~ T 3 の各単位を、 $T 1 : T 2 : T 3 = 0 \sim 5 : 15 \sim 40 : 55 \sim 85$ 、かつ  $T 3 / T 2 = 1.5 \sim 4.0$  の割合で含む。また、オルガノポリシロキサン ( a ) 中の O X 基について、それがアルコキシ基である個数 ( A ) とそれが水酸基である個数 ( B ) との割合、 $( B ) / ( A )$  が分子平均で 1 2 . 0 以上である。かつ、オルガノポリシロキサン ( a ) の質量平均分子量は 8 0 0 ~ 8 0 0 0 である。なお、オルガノポリシロキサン ( a ) は、T モノマーである T 0 を実質的に含まない。

10

【 0 0 5 0 】

オルガノポリシロキサン ( a ) を構成する T 1、T 2 および T 3 の割合については、上記条件に加えて、 $( T 2 + T 3 ) / ( T 1 + T 2 + T 3 )$  が 0 . 8 5 ~ 1 . 0 0 の範囲にあることが好ましく、0 . 9 0 以上 1 . 0 0 未満であることがより好ましい。また、 $T 3 / T 2$  については、好ましい範囲は 2 . 0 ~ 4 . 0 である。

【 0 0 5 1 】

オルガノポリシロキサン ( a ) を構成する T 1、T 2 および T 3 の割合を、各分子の平均組成でこのような範囲にすることで、オルガノポリシロキサン ( a ) と後述するオルガノポリシロキサン ( b ) とを組み合わせる本発明のハードコート剤組成物に用いた際に、得られるハードコート層の耐擦傷性および耐候性を向上させることが可能となる。

20

【 0 0 5 2 】

オルガノポリシロキサン ( a ) における  $( B ) / ( A )$  は、縮合反応性を示すパラメータであり、この値が大きいほど、つまりアルコキシ基に比べて水酸基の割合が多いほど、オルガノポリシロキサン ( a ) とオルガノポリシロキサン ( b ) とを組み合わせるハードコート剤組成物とした際に、ハードコート層形成時の硬化反応が促進される。また、ハードコート層形成時に未反応で残ったアルコキシ基は、ハードコート層の耐擦傷性の低下を招くおそれがあり、後硬化が進行すればマイクロクラックの原因ともなるため、アルコキシ基に比べて水酸基の割合が多いほどよい。オルガノポリシロキサン ( a ) における  $( B ) / ( A )$  は、1 2 . 0 以上であるが、好ましくは 1 6 . 0 以上である。なお、( A ) は 0 であってもよい。

30

【 0 0 5 3 】

$( B ) / ( A )$  の値が 1 2 . 0 未満であると、アルコキシ基に比べて水酸基の割合が少なすぎて、硬化反応促進の効果が得られず、またアルコキシ基の影響により耐擦傷性の低下を招くおそれがあり、後硬化が進行してマイクロクラックの原因となる。つまり、 $( B ) / ( A )$  の値が 1 2 . 0 未満であると、ハードコート層形成に際して、オルガノポリシロキサン ( a ) とオルガノポリシロキサン ( b ) の硬化反応により形成される三次元架橋構造 ( ネットワーク ) に、オルガノポリシロキサン ( a ) の一部が組み込まれずブリードアウトしやすくなること等に起因して、架橋密度が低下し、耐摩耗性が得られない、硬化が十分に進行しにくくなる等の問題が発生する。

40

【 0 0 5 4 】

オルガノポリシロキサン ( a ) の質量平均分子量は 8 0 0 ~ 8 0 0 0 であり、好ましくは、1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 である。オルガノポリシロキサン ( a ) の質量平均分子量がこの範囲にあることで、オルガノポリシロキサン ( a ) とオルガノポリシロキサン ( b ) とを組み合わせる本発明のハードコート剤組成物に用いた際に、得られるハードコート層の耐擦傷性および耐候性を十分に向上させることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明において、特に耐擦傷性に優れたハードコート層を形成するためのハードコート

50

剤組成物に用いる本発明のオルガノポリシロキサン ( a ) を得るには、原料の加水分解性シラン化合物として、全 T モノマー中 70 質量 % 以上がメチルトリアルコキシシラン、好ましくはアルコキシ基の炭素数は 1 ~ 4 を用いることが好ましい。ただし、密着性の改善、親水性、撥水性等の機能発現を目的として少量のメチルトリアルコキシシラン以外の T モノマーを併用することもできる。

【 0056 】

オルガノポリシロキサン ( a ) を製造する方法としては、前記のように、溶媒中で酸触媒存在下にモノマーを加水分解縮合反応させる。ここで加水分解に必要な水は、モノマー 1 当量に対して通常、水 1 ~ 10 当量、好ましくは 1.5 当量 ~ 7 当量、さらに好ましくは 3 ~ 5 当量である。モノマーを加水分解および縮合する際に、コロイダルシリカ ( 後述する ) が存在する反応系で行うこともでき、このコロイダルシリカとして水分散型のコロイダルシリカを使用した場合は、水はこの分散液から供給される。酸触媒の使用量は、モノマー 100 質量部に対して、0.1 ~ 50 質量部が好ましく、1 ~ 20 質量部が特に好ましい。溶媒としては、前記アルコール系溶媒が好ましく、得られるオルガノポリシロキサン ( a ) の溶解性が良好な点から、具体的には、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、または 2 - ブタノールが特に好ましい。

【 0057 】

通常、反応温度は 20 ~ 40 °C、反応時間は 1 時間 ~ 数日間が採用される。モノマーの加水分解縮合反応は発熱反応であるが、系の温度は 60 °C を超えないことが好ましい。このような条件で十分に加水分解反応を進行させ、ついで、得られるオルガノポリシロキサンの安定化のため 40 ~ 80 °C で 1 時間 ~ 数日間縮合反応を進行させることも好ましく行われる。

【 0058 】

オルガノポリシロキサン ( a ) は、また、市販のオルガノポリシロキサンから製造することができる。市販のオルガノポリシロキサンは通常水酸基に比較してアルコキシ基の割合が高いオルガノポリシロキサンであるので、特に、前記 ( B ) / ( A ) 以外は目的とするオルガノポリシロキサン ( a ) に類似した市販のオルガノポリシロキサンを使用して加水分解反応で水酸基の割合を高めて、オルガノポリシロキサン ( a ) を製造することが好ましい。

【 0059 】

オルガノポリシロキサン ( a ) の原料として使用できる市販のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、メチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物である以下のオルガノポリシロキサンがある。なお、「ND」の表記は、核磁気共鳴分析装置、日本電子社製、ECP400 ( 商品名 ) を用いて  $^{29}\text{Si}$ -NMR のピーク面積比を測定した際に、検出量以下であることを示す ( 以下同様 ) 。

【 0060 】

メチル系シリコーンレジン KR - 220L ( 商品名、信越化学工業社製 ) ; T0 : T1 : T2 : T3 = ND : ND : 28 : 72、 $\text{Si-OH} / \text{SiO-CH}_3 = 11.7$ 、質量平均分子量  $M_w = 4720$ 、数平均分子量  $M_n = 1200$ 、 $M_w / M_n = 3.93$ 。

【 0061 】

メチル系シリコーンレジン KR - 500 ( 商品名、信越化学工業社製 ) ; T0 : T1 : T2 : T3 = ND : 15 : 58 : 27、 $\text{Si-OH}$  基由来のピークは FT - IR により確認されず、実質  $\text{SiO-CH}_3$  のみ存在。  $M_w = 1240$ 、 $M_n = 700$ 、 $M_w / M_n = 1.77$ 。

【 0062 】

上記のような市販のオルガノポリシロキサンからオルガノポリシロキサン ( a ) を製造する場合、市販のオルガノポリシロキサンを、酸触媒存在下で主にアルコキシ基の加水分解を行うことが好ましい。例えば、市販のオルガノポリシロキサンに 0 ~ 10 倍量 ( 質量 ) の溶媒を加え、よく攪拌し、次いで 0.1 ~ 70 質量 % 程度の濃度の酸水溶液を添加して、15 ~ 80 °C、好ましくは 20 ~ 70 °C の温度で 1 ~ 24 時間攪拌する等の方法が挙

10

20

30

40

50

げられる。用いる溶媒としては水溶媒が使用でき、そのほか水を添加した前記アルコール系溶媒も使用できる。

【0063】

[オルガノポリシロキサン(b)]

本発明の本発明のハードコート剤組成物は、オルガノポリシロキサン(a)とオルガノポリシロキサン(b)とを含む。オルガノポリシロキサン(b)はオルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量の1/10~1/1.5倍の質量平均分子量を有するオルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサン(b)は、組み合わせられるオルガノポリシロキサン(a)よりも質量平均分子量の小さいオルガノポリシロキサンであり、前記T1~T3単位を有する。T1、T2、T3の数の比、T3/T2の割合、(B)/(A)の比は特に限定されない。

10

【0064】

オルガノポリシロキサン(b)の質量平均分子量は、好ましくは組み合わせられるオルガノポリシロキサン(a)の1/8~1/1.5倍である。オルガノポリシロキサン(b)の質量平均分子量がオルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量の1/1.5倍を超えると、言い換えれば、オルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量がオルガノポリシロキサン(b)の質量平均分子量の1.5倍未満では、得られるハードコート層の靱性が低下し、クラックの発生の要因となる。また、オルガノポリシロキサン(b)の質量平均分子量がオルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量の1/10倍未満では、言い換えれば、オルガノポリシロキサン(a)の質量平均分子量がオルガノポリシロキサン(b)の質量平均分子量の10倍を超えると、得られるハードコート層の耐擦傷性が低くなり、十分な耐擦傷性を有するハードコート層を得ることができない。

20

【0065】

より好ましいオルガノポリシロキサン(b)は、T0、T1、T2およびT3で示される各含ケイ素結合単位が、これらの単位の個数の割合で、T0:T1:T2:T3=0~5:0~50:5~70:10~90の範囲にあるオルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサン(b)中のT0およびT1の割合が大きいということは、一般にそのオルガノポリシロキサンを製造する際に、原料モノマーの加水分解反応や縮合反応が不充分であったことを示す。オルガノポリシロキサン(b)において、T0およびT1の割合が大きいと、これとオルガノポリシロキサン(a)とを含有する本発明のハードコート剤組成物を用いて、ハードコート層を形成させる際の熱硬化時に、クラックの発生が多くなる傾向となる。また、一般にオルガノポリシロキサンを製造する際に、原料モノマーの縮合反応を進行させすぎると得られるオルガノポリシロキサンのT3の割合が高くなる。オルガノポリシロキサン(b)において、T3の割合が必要以上に高くなると、これとオルガノポリシロキサン(a)を含む本発明のハードコート剤組成物を用いて、ハードコート層を形成させる際の熱硬化時に、適切な架橋反応が困難になるため、ハードコート層を形成できなくなるおそれがあり、また十分な耐擦傷性を有するハードコート層を得ることができないことがある。

30

【0066】

オルガノポリシロキサン(b)としては、オルガノポリシロキサン(a)と同様にTモノマー等から製造することができる。また、市販のオルガノポリシロキサンをそのままオルガノポリシロキサン(b)として使用することができる。オルガノポリシロキサン(b)として使用することができる市販のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、下記のオルガノポリシロキサンがある。なお、「trace」の表記は、核磁気共鳴分析装置、日本電子社製、ECP400(商品名)を用いて<sup>29</sup>Si-NMRのピーク面積比を測定した際に、0.01以上0.25以下であることを示す(以下同様)。

40

トスガード510(商品名、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製); 分子量: Mn=1370、Mw=1380、Mw/Mn=1.01。T単位の個数:(M単位とD単位とQ単位のそれぞれの個数の総量)=99.9以上:ND。T0:T1:T2:T3=ND:2:36:62。

50

K P 8 5 1 (商品名、信越化学工業社製) ; 分子量 :  $M_n = 1390$ 、 $M_w = 1400$ 、 $M_w / M_n = 1.01$ 、T 単位の個数 : (M 単位と D 単位と Q 単位のそれぞれの個数の総量) = 99.9 以上 : ND。T 0 : T 1 : T 2 : T 3 = t r a c e : 21 : 58 : 21。

【0067】

[ハードコート剤組成物]

本発明のハードコート剤組成物は、オルガノポリシロキサン (a) とオルガノポリシロキサン (b) とを含有する。本発明のハードコート剤組成物における、オルガノポリシロキサン (a) とオルガノポリシロキサン (b) の含有量としては、各成分の質量平均分子量にもよるが、溶媒を除く組成物 (以下、必要に応じて「不揮発成分」という) 全量に対して、オルガノポリシロキサン (a) の含有量が 1 ~ 35 質量% であり、オルガノポリシロキサン (b) の含有量が 40 ~ 65 質量% であることが好ましく、オルガノポリシロキサン (a) の含有量が 5 ~ 25 質量% であり、オルガノポリシロキサン (b) の含有量が 45 ~ 65 質量% であることがより好ましい。本明細書において、不揮発成分の量とは、150 で 45 分間放置した後のハードコート剤組成物の質量変化に基づいて測定したものである。

10

【0068】

本発明のハードコート剤組成物における不揮発成分中のオルガノポリシロキサン (a) の含有量が 1 質量% 未満では、得られるハードコート層の靱性が低下し、長期使用によりクラックが発生しやすくなることがあり、前記含有量が 35 質量% を越えると、得られるハードコート層の硬度が低くなる傾向がある。また、本発明のハードコート剤組成物における不揮発成分中のオルガノポリシロキサン (b) の含有量が 40 質量% 未満では、不揮発成分中の (a) 成分、(b) 成分を合わせたオルガノポリシロキサンの割合が相対的に低くなりすぎて、オルガノポリシロキサンの熱硬化によるハードコート層形成が困難になったり、得られるハードコート層にクラックが発生したりすることがある。一方、オルガノポリシロキサン (b) の含有量が 65 質量% を越えると、得られるハードコート層の靱性が低下し、長期使用によりクラックが発生しやすくなることがある。

20

【0069】

さらに、本発明のハードコート剤組成物における上記オルガノポリシロキサン (a) に対するオルガノポリシロキサン (b) の含有量の割合は質量比で、1.5 ~ 30 倍であることが好ましく、2 ~ 15 倍であることがより好ましい。本発明のハードコート剤組成物は、このような割合で両者を含有することで、硬化反応により形成されるオルガノポリシロキサン三次元架橋構造が、オルガノポリシロキサン (b) 主体の三次元架橋構造中に (a) 成分オルガノポリシロキサンが部分的に組み込まれた構成となり、得られるハードコート層の耐候性および耐擦傷性を良好なものとすることができる。

30

【0070】

本発明のハードコート剤組成物には、上記オルガノポリシロキサン (a) とオルガノポリシロキサン (b) の他に、種々の添加剤が含まれていてもよい。たとえば、本発明のハードコート層を有する樹脂基板のハードコート層の耐擦傷性をさらに向上させるためには、シリカ微粒子 (c) が含まれるハードコート剤組成物が好ましい。このために、ハードコート剤組成物にコロイダルシリカを配合することが好ましい。なお、コロイダルシリカとは、シリカ微粒子が、水またはメタノール、エタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶媒中に分散されたものをいう。本発明のハードコート剤組成物製造の際にコロイダルシリカを適宜配合して、シリカ微粒子 (c) を含む本発明のハードコート剤組成物を製造することができる。

40

【0071】

また、シリカ微粒子 (c) は、上記オルガノポリシロキサン (a) やオルガノポリシロキサン (b) の製造過程で、原料のモノマーに配合することもできる。コロイダルシリカを含む反応系中でオルガノポリシロキサン (a) や同 (b) を製造することにより、シリカ微粒子 (c) を含むオルガノポリシロキサン (a) や同 (b) が得られる。例えば、コ

50

ロイダルシリカにTモノマーと必要により水や酸触媒を添加し、コロイダルシリカの分散媒中で前記のようにオルガノポリシロキサン(a)や同(b)を製造することができる。このようにして得られたオルガノポリシロキサン(a)や同(b)を使用して、シリカ微粒子(c)を含む本発明のハードコート剤組成物を製造することができる。

【0072】

本発明のハードコート剤組成物に用いる上記シリカ微粒子(c)は、平均粒径(BET法)が1~100nmであることが好ましい。平均粒径が100nmを超えると、粒子が光を乱反射するため、得られるハードコート層の曇りの値が大きくなり、光学品質上好ましくない場合がある。さらに、平均粒径は5~40nmであることが特に好ましい。これは、ハードコート層に耐擦傷性を付与しつつ、かつハードコート層の透明性を保持するためである。また、コロイダルシリカは水分散型および有機溶剤分散型のどちらも使用でき、水分散型を使用することが好ましい。さらには、酸性水溶液中で分散させたコロイダルシリカを用いることが特に好ましい。さらに、コロイダルシリカには、アルミナゾル、チタンゾル、セリアゾル等のシリカ微粒子以外の無機質微粒子を含有させることもできる。

10

【0073】

本発明のハードコート剤組成物におけるシリカ微粒子(c)の含有量としては、溶媒を除く組成物(不揮発成分)全量に対して、1~50質量%となる量が好ましく、5~40質量%となる量がより好ましい。本発明のハードコート剤組成物における不揮発成分中のシリカ微粒子(c)の含有量が1質量%未満では、得られるハードコート層において十分な耐擦傷性を確保できないことがあり、前記含有量が50質量%を越えると、不揮発成分中の、オルガノポリシロキサン(a)、同(b)を合わせたオルガノポリシロキサンの割合が低くなりすぎて、オルガノポリシロキサンの熱硬化によるハードコート層形成が困難になる、得られるハードコート層にクラックが発生する、シリカ微粒子(c)同士の凝集が起こってハードコート層の透明性が低下するなどのおそれがある。

20

【0074】

このように、本発明のハードコート剤組成物における、上記オルガノポリシロキサン(a)、オルガノポリシロキサン(b)およびシリカ微粒子(c)の含有量としては、溶媒を除く組成物全量に対して、前記(a)の含有量が1~35質量%であり、前記(b)の含有量が40~65質量%であり、前記(c)の含有量が1~50質量%であることが好ましく、前記(a)の含有量が5~25質量%であり、前記(b)の含有量が45~65質量%であり、前記(c)の含有量が10~40質量%であることがより好ましい。(a)~(c)の含有量を前記範囲としたハードコート剤組成物を用いれば、耐薬品性、透明性、耐擦傷性および耐候性の点において、好ましいハードコート層を得ることができる。

30

【0075】

本発明のハードコート剤組成物はさらに、樹脂基板への塗工性向上の目的で、消泡剤や粘性調整剤等の添加剤を含んでいてもよく、樹脂基板への密着性向上の目的で密着性付与剤等の添加剤を含んでいてもよく、また、樹脂基板への塗工性および得られる塗膜の平滑性を向上させる目的でレベリング剤を添加剤として含んでいてもよい。これらの添加剤の配合量は、オルガノポリシロキサン(a)とオルガノポリシロキサン(b)の合計量100質量部に対して、各添加剤成分毎に0.01~2質量部となる量が好ましい。また、本発明のハードコート剤組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、染料、顔料、フィラーなどを含んでいてもよい。

40

【0076】

本発明のハードコート剤組成物は、さらに硬化触媒を含有してもよい。硬化触媒としては、脂肪族カルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等)のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；ベンジルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等の四級アンモニウム塩；アルミニウム、チタン、セリウム等の金属アルコキシドやキレート；過塩素酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、イミダゾール類及びその塩、トリフルオロメチルスルホン酸アンモニウム、ビス(トルフルオルメチルス

50

ルホニル)プロモメチルアンモニウム等が挙げられる。また、硬化触媒の配合量は、オルガノポリシロキサン(a)とオルガノポリシロキサン(b)の合計量100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部であり、より好ましくは0.1~5質量部である。硬化触媒の含有量が0.01質量部より少ないと十分な硬化速度が得られにくく、10質量部より多いとハードコート剤組成物の保存安定性が低下したり、沈殿物を生じたりすることがある。

#### 【0077】

また、本発明のハードコート剤組成物は、樹脂基板の黄変を抑制するために、さらに紫外線吸収剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾイミダゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、ベンジリデンマロネート系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、1種を使用してもよく2種以上を併用してもよい。また、ハードコート膜からの上記紫外線吸収剤のブリードアウトを抑制するために、トリアルコキシシリル基を有する紫外線吸収剤を用いてもよい。トリアルコキシシリル基を有する紫外線吸収剤は、オルガノポリシロキサンの熱硬化によるハードコート層形成の際に、加水分解反応により水酸基に変換され、次いで脱水縮合反応によりハードコート層中に組み込まれ、紫外線吸収剤のハードコート膜からのブリードアウトを抑制することができるものである。このようなトリアルコキシシリル基として、具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。ハードコート剤組成物中の紫外線吸収剤の含有量は、オルガノポリシロキサン(a)とオルガノポリシロキサン(b)の合計量100質量部に対して、0.1~50質量部であることが好ましく、0.1~30質量部であることが特に好ましい。

#### 【0078】

さらに、本発明においては、常温でのハードコート剤組成物のゲル化を防止し、保存安定性を増すために、ハードコート剤組成物のpHを3.0~6.0に調整することが好ましく、4.0~5.5に調整することがより好ましい。pHが2.0以下あるいは7.0以上の条件下では、ケイ素原子に結合した水酸基が極めて不安定であるため保存に適さない。pH調整の手法としては、酸の添加、硬化触媒の含有量の調整等が挙げられる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

#### 【0079】

本発明のハードコート剤組成物は、通常、必須成分であるオルガノポリシロキサン(a)とオルガノポリシロキサン(b)、および任意成分である種々の添加剤等が溶媒中に溶解、分散した形態で調製される。前記ハードコート組成物中の全不揮発成分が溶媒に安定に溶解、分散することが必要であり、そのために溶媒は、上記組成物全量に対し少なくとも20質量%以上、好ましくは50質量%以上のアルコールを含有する。

このような溶媒に用いるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、および2-ブトキシエタノール等が好ましく、これらのうちでも、オルガノポリシロキサン(a)およびオルガノポリシロキサン(b)の溶解性が良好な点、樹脂基板への塗工性が良好な点から、沸点が80~160のアルコールが好ましい。具体的には、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、または2-ブトキシエタノールが好ましい。

#### 【0080】

また、本発明のハードコート剤組成物に用いる溶媒としては、オルガノポリシロキサン(a)やオルガノポリシロキサン(b)を製造する際に、原料モノマー、例えばアルキルトリアルコキシシランを加水分解することに伴って発生する低級アルコール等や、水分散

型コロイダルシリカ中の水で加水分解反応に関与しない水分、有機溶媒分散系のコロイダルシリカを使用した場合にはその分散有機溶媒も含まれる。

【0081】

さらに、本発明のハードコート剤組成物においては、上記以外の溶媒として、水ノアルコールと混和することができるアルコール以外の他の溶媒を併用してもよく、このような溶媒としては、アセトン、アセチルアセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類が挙げられる。

【0082】

本発明のハードコート剤組成物において用いる溶媒の量は、ハードコート剤組成物中の全不揮発成分100質量部に対して、50～3000質量部であることが好ましく、150～2000質量部であることがより好ましい。

10

【0083】

本発明のハードコート剤組成物は、上に説明した組成を有することにより、これを硬化して得られる硬化被膜に優れた耐擦傷性および耐候性を付与することを可能としたものである。また、この本発明のハードコート剤組成物による硬化被膜が、樹脂基板上に形成されれば有用なハードコート層となる。

本発明のハードコート剤組成物においては、通常行われる評価に加えてこれを評価する指標として、得られる硬化被膜が有する以下の方法で求められる引張応力( )を用いるものである。

20

本明細書において、ハードコート剤組成物を評価する指標として用いる上記硬化被膜の引張応力( )とは、具体的には、周囲温度25 で、薄膜ストレス測定装置によって測定された、硬化被膜形成前後のシリコンウエハの曲率半径の値と、硬化被膜(硬化後)の膜厚の値を用いて、下式(1)で表される式によって算出される応力値である。なお、測定手順は実施例に詳述する。

【0084】

【数1】

$$\sigma = \frac{E \cdot h^2}{(1-\nu) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad \dots(1)$$

30

【0085】

(式(1)中、Rは、薄膜ストレス測定装置により周囲温度25 で計測される、シリコンウエハ単体の曲率半径(Rb)と、前記シリコンウエハを用いて作製される、検体となるハードコート剤組成物を120、1時間の条件で硬化させ形成させた硬化被膜を表面に有するシリコンウエハ試料の曲率半径(Ra)との差(Rb - Ra) [m]であり、E/(1 - )は、シリコンウエハの弾性率E、ポアソン比 から算出される二軸弾性係数(結晶面(100) : 1.805 x 10<sup>11</sup> Pa)であり、hは、シリコンウエハの厚さ[m]であり、tは硬化被膜の厚さ[m]である。)

【0086】

通常、硬化性のオルガノポリシロキサンを含むハードコート剤組成物が塗布された樹脂基板は、常温から樹脂基板の熱変形温度未満の温度条件下で、前記ハードコート剤組成物に含まれる溶媒を乾燥、除去した後、加熱することによって前記ハードコート剤組成物中の熱硬化性オルガノポリシロキサンが熱硬化し硬化被膜が形成されて、ハードコート層を有する樹脂基板となる。この熱硬化の過程で、前記ハードコート剤組成物に含まれる熱硬化性オルガノポリシロキサンにおいては、これが有するシラノール基(-Si-OH)同士の脱水縮合反応が起こり、シロキサン結合(-Si-O-Si-)を形成することで、耐摩耗性に優れた硬化被膜となっている。

40

【0087】

ハードコート剤組成物の乾燥・硬化のための昇温過程で、溶媒の蒸発により発生する毛管力と塗膜内で進行する上記脱水縮合反応によってゲル膜(塗膜)は緻密化し、その体積

50

減少率は数十％に達する。ゲル膜は完全弾性体ではないが、これを弾性体であると近似すると、樹脂基板によって面内方向に拘束された状態で塗膜が硬化により収縮する際、塗膜の面内方向には歪みが蓄積されることになる。その結果、得られる硬化被膜の面内方向には引張応力が発生する。この引張応力が大きいほど硬化被膜はクラックや樹脂基板からの剥離等を起こしやすい。

【 0 0 8 8 】

本明細書においては、引張応力を上記式(1)で数値化して、ハードコート剤組成物の評価に用いた。上記式(1)で示すように硬化被膜を形成する前後のシリコンウエハの曲率半径の差 $R$ は、シリコンウエハの厚さ $h$ 、シリコンウエハの弾性率 $E$ 、シリコンウエハのポアソン比、硬化被膜の膜厚 $t$ 、引張応力( )によって決まる。シリコンウエハの片面に形成された硬化被膜の面内方向に引張応力( )が発生すれば、上記式(1)から読み取れるように、硬化被膜の面内方向に発生する応力( )が大きいほど、前記曲率半径の差 $R$ は大きくなる、つまり硬化被膜の基材であるシリコンウエハの反りが大きくなる。

10

【 0 0 8 9 】

よって、硬化被膜を形成する前後のシリコンウエハの曲率半径 $R_b$ 、 $R_a$ と、硬化被膜の膜厚 $t$ を調べれば、硬化被膜の引張応力( )が求められる。なお、硬化被膜が形成されたシリコンウエハの曲率半径 $R_a$ は、単結晶シリコンウエハの片面に上記硬化条件で硬化被膜を形成し、薄膜応力測定装置を使用して、該硬化被膜が形成されたウエハ表面上をレーザー光で走査し、反射光の方向から $R_a$ を読み取ることによって求めることができる。

20

【 0 0 9 0 】

上記硬化被膜の形成後のシリコンウエハの曲率半径 $R_a$ は、硬化被膜形成に用いるハードコート剤組成物の種類および硬化条件等により種々の値を取りうる。すなわち、硬化被膜形成に用いるハードコート剤組成物の種類および硬化条件等により、前記式(1)によって算出される硬化被膜の引張応力( )も様々な値となる。そこで硬化被膜の硬化条件を特定の条件にすることで、硬化被膜の引張応力( )によりハードコート剤組成物を評価することができる。上記式(1)においては、用いる硬化被膜の硬化条件として120、1時間を用いた。この硬化条件によれば、ハードコート剤組成物の種類を問わず、熱硬化が完了、すなわち、シラノール基のほぼ全てが脱水縮合により消失し、シロキサン結合が形成されていると言える。

30

【 0 0 9 1 】

本発明のハードコート剤組成物においては、上記式(1)によって引張応力値が算出される。これを用いて得られる硬化被膜の引張応力( )が31MPa以下であることが好ましい。この引張応力( )が31MPa以下となるようなハードコート剤組成物であれば、これを用いて樹脂基板の表面に硬化被膜からなるハードコート層を形成することにより、該樹脂基板の表面に形成されたハードコート層におけるクラックの発生や、樹脂基板からのハードコート層の剥離を十分に抑制することができる。その結果、耐候性に優れたハードコート層を有する樹脂基板を得ることが可能である。

【 0 0 9 2 】

ここで、本発明のハードコート剤組成物において前記式(1)によって引張応力値が算出される。これを用いて得られる硬化被膜の引張応力( )が31MPaを超えると、このハードコート剤組成物を用いて樹脂基板の表面に形成されるハードコート層においてクラックが発生したり、樹脂基板からハードコート層が剥離したりするおそれがある。また、車両窓等の湾曲形状の成形体の場合、残留応力を有する樹脂成型体を樹脂基板として用いると、樹脂がハードコート層の引張応力に耐え切れず、樹脂基板にクレーズと呼ばれるひび割れが発生するおそれもある。さらに、ハードコート層を有する樹脂基板を車両窓として車両に取り付けた場合、風圧などによって樹脂基板が変曲すると、樹脂基板の表面に形成されたハードコート層にクラックが発生しやすくなる。上記引張応力( )の上限値は、30MPaが好ましく、28MPaが特に好ましい。また、前記引張応力( )の下

40

50

限值としては、1MPaが適当であり、10MPaが好ましく、20MPaが特に好ましい。

【0093】

[本発明のハードコート層を有する樹脂基板]

本発明のハードコート層を有する樹脂基板は、上記本発明のハードコート剤組成物を後述の樹脂基板上に塗布して塗膜を形成し、前記塗膜中の硬化性化合物を硬化させてハードコート層とすることにより製造することができる。ハードコート剤組成物を塗布する方法としては、特に限定されないが、スプレーコート法、ディップコート法、フローコート法等の通常の塗工方法が挙げられる。塗工方法によってハードコート剤組成物の粘度、固形分濃度等を適宜調整することが好ましい。

10

【0094】

樹脂基板上に塗布されたハードコート剤組成物は、通常、常温～樹脂基板の熱変形温度未満の温度条件下で溶媒が乾燥、除去された後、加熱硬化される。かかる熱硬化反応は、樹脂基板の耐熱性に問題がない範囲において高い温度で行う方がより早く硬化を完了させることができ好ましい。しかし、例えば、1価の有機基としてメチル基を有するオルガノポリシロキサンを用いた場合、加熱硬化時の温度が250以上では、熱分解によりメチル基が脱離するため、好ましくない。よって、硬化温度としては、50～200が好ましく、80～160が特に好ましく、100～140がとりわけ好ましい。硬化時間は10分間～4時間が好ましく、20分間～3時間が特に好ましく、30分間～2時間がとりわけ好ましい。

20

【0095】

ハードコート剤組成物を樹脂基板の表面に塗布して形成される塗膜の厚さ（硬化前の厚さ）は、組成物における固形分濃度による。硬化後の膜厚が所定の範囲内になるように、固形分濃度を勘案する等して、適宜調整することが好ましい。

【0096】

樹脂基板上に施されるハードコート層の膜厚は、硬化後の状態で、0.1μm以上20μm以下であることが好ましく、1μm以上10μm以下であることがさらに好ましく、2μm以上10μm以下であることが特に好ましい。ハードコート層の膜厚が小さすぎると、上記本発明のハードコート剤組成物を用いたものであっても、十分な耐擦傷性を確保することは困難である。一方、ハードコート層の膜厚が大きすぎると、クラックや剥離が発生しやすくなるおそれがある。よって、十分な耐擦傷性を確保しつつ、クラックや剥離の発生を抑制するためには、ハードコート層の膜厚は、0.1μm以上20μm以下であることが好ましい。

30

【0097】

このようにして得られる本発明のハードコート層を有する樹脂基板は、上記ハードコート層からなる被膜が優れた耐擦傷性および耐候性を有することから、自動車等の車輛用の窓ガラスや家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラスとして、有用である。

また、本発明のハードコート層を有する樹脂基板によれば、平板状のものをコールドフォーミングといわれる常温での強制曲げ加工により所定の曲率半径となるように曲げてその状態で使用する、いわゆる「曲げ使用」に用いる場合においても、曲げに対する耐性を有し、ハードコート層でのクラックの発生や、樹脂基板における微小クラックの集まり（クレージング）の発生等を十分に抑制することが可能である。

40

【0098】

つまり、本発明は、平板状であって、このような常温での曲げ使用が十分可能なハードコート層を有する樹脂基板を提供するものである。ここで、常温とは、一般的に、特に加熱したり、冷却したりしない平常の温度をいうが、本明細書においては、概ね0～80の温度範囲を「常温」という。なお、本発明のハードコート層を有する樹脂基板が、常温で曲げ使用可能な曲げの範囲としては、ハードコート層が形成される樹脂基板において常温での強制曲げ加工が可能な曲げ条件まで、具体的には、該樹脂基板の許容曲率半径以上の曲げ条件までが挙げられる。ここで、許容曲率半径とは、樹脂基板をどれくらい曲げて

50

使用することができるか、という指針の値であり、樹脂基板を構成する樹脂の種類及び樹脂基板の厚さによって決まるものである。例えば、樹脂基板がポリカーボネート樹脂からなる場合、許容曲率半径は  $R = 180t$  ( $t$  は樹脂基板の厚さ [mm]) で表わされる。

#### 【0099】

なお、本発明のハードコート層を有する樹脂基板を上記のように曲げ使用する際には、樹脂基板上に施されるハードコート層の膜厚は、硬化後の状態で、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。上記曲げ条件下、すなわち、 $0\sim 80$  の温度範囲における該樹脂基板の許容曲率半径以上の曲げ条件下で本発明のハードコート層を有する樹脂基板を使用する場合に、上記ハードコート層の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満では、ハードコート被膜が樹脂基板から剥がれることがあり、また、 $6\mu\text{m}$ を超えると、曲げ加工時または曲げた状態での使用中にハードコート層にクラックが発生することがある。

10

#### 【0100】

本発明のハードコート層を有する樹脂基板においては、さらなる耐擦傷性や膜強度向上のために、上記ハードコート層を有する樹脂基板のハードコート層の上に、主成分が $\text{SiO}_2$ となるトップコート層を施してもよい。主成分が $\text{SiO}_2$ となるトップコート層の形成方法としては、上記ハードコート層上にポリ(パーヒドロ)シラザンを塗工し硬化する手法や、蒸着、スパッタなどの手法を適用することが好ましい。

#### 【0101】

<樹脂基板>

本発明に用いる樹脂基板の材料である樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ハロゲン化ビスフェノールAとエチレングリコールとの重縮合物、アクリルウレタン樹脂、ハロゲン化アリアル基含有アクリル樹脂等が挙げられる。

20

#### 【0102】

これらのなかでも芳香族系ポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート樹脂またはポリメチルメタクリレート系アクリル樹脂等のアクリル樹脂が好ましく、ポリカーボネート樹脂がより好ましい。さらに、ポリカーボネート樹脂のなかでも特にビスフェノールA系ポリカーボネート樹脂が好ましい。なお、樹脂基板は、上記のような熱可塑性樹脂を2種以上含んでもよいし、これらの樹脂を用いて、2層以上積層された積層基板であってもよい。また、樹脂基板の形状は、特に限定されず、平板であってもよいし、湾曲していてもよい。さらに、樹脂基板の色調は無色透明または着色透明であることが好ましい。

30

#### 【0103】

また、本発明のハードコート層を有する樹脂基板が、上記 $0\sim 80$  の温度範囲における該樹脂基板の許容曲率半径以上の曲げ条件下で使用するためものである場合、樹脂基板の形状は、平板である。樹脂基板の材料である樹脂としては、許容曲率半径の点からポリカーボネート樹脂が好ましい。さらに、樹脂基板の厚さは、 $1\sim 200\text{mm}$ であることが好ましく、 $1\sim 50\text{mm}$ であることがより好ましい。

#### 【0104】

<プライマー層>

本発明のハードコート層を有する樹脂基板においては、樹脂基板と上記ハードコート層の間にプライマー層を有していてもよく、樹脂基板とハードコート層との密着性向上のためには、プライマー層を有していることが好ましい。プライマー層は、特に限定されないが、本発明においては、アクリル系ポリマー、紫外線吸収剤、および溶媒を含むプライマー組成物を樹脂基板上に塗布し乾燥させることによって形成することが好ましい。

40

#### 【0105】

このようなアクリル系ポリマーとしては、アルキル基の炭素数が6以下のアルキル基を有するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種を「主なモノマー」(具体的には、原料モノマー全体に対して $90\sim 100\text{mol}\%$ 、以下同様

50

)とするホモポリマーまたはそれらモノマー同士のコポリマーが好ましい。また、上記主なモノマーと、それ以外のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの少なくとも1種とのコポリマーも好ましい。前記それ以外のモノマーとしては炭素数7以上のアルキル基や炭素数12以下のシクロアルキル基を有するアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルが挙げられる。また、これらモノマーとともに、官能基含有アルキル基(例えば、ヒドロキシアルキル基)を有するアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルを少量共重合させて得られるコポリマーも使用できる。上記シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基などが挙げられる。

【0106】

これらの中でも、本発明に用いるアクリル系ポリマーとしては、メタクリル酸アルキルエステルから選ばれる1種または2種以上を主なモノマー単位として重合して得られるポリマーが好ましい。さらに、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル等から選ばれるアルキル基の炭素数が6以下のメタクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を主なモノマーとして重合して得られるホモポリマーまたはコポリマーが好ましく、メタクリル酸メチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸エチル等のホモポリマー、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチル、およびメタクリル酸イソブチルから選ばれる1種または2種以上とのコポリマーがより好ましい。

【0107】

その他に、加水分解性シリル基及び/又はSiOH基がC-Si結合を介して結合したアクリル系単量体から選ばれる1種以上を重合/共重合して得られるアクリル系ポリマーも採用できる。

【0108】

前記アクリル系単量体としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0109】

また、プライマー層形成に用いられるこれらのアクリル系ポリマーは、質量平均分子量が20,000以上であることが好ましく、50,000以上がより好ましく、1百万以下のものが好ましく使用される。質量平均分子量がこの範囲にあるアクリル系ポリマーは、プライマー層としての密着性や強度の性能が十分に発揮され好ましい。

【0110】

プライマー層には、樹脂基板の黄変を抑制するために、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。紫外線吸収剤としては、上記本発明のハードコート剤組成物に含まれる紫外線吸収剤と同様のものをを用いることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。プライマー層中の紫外線吸収剤の含有量は、アクリル系ポリマー等の樹脂成分100質量部に対して、1~50質量部であることが好ましく、1~30質量部が特に好ましい。

【0111】

プライマー層は、さらに光安定剤等を含んでもよい。光安定剤としては、ヒンダードアミン類、;ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、ニッケルコンプレクス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸モノエチラート、ニッケルジブチルジチオカーバメート等のニッケル錯体が挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。プライマー層中の光安定剤の含有量は、アクリル系ポリマー等の樹脂成分100質量部に対して、0.1~50質量部であることが好ましく、0.5~10質量部が特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 2 】

プライマー層形成に用いるプライマー組成物には、通常、溶媒が含まれる。溶媒としては、前記アクリル系ポリマーを安定に溶解することが可能な溶媒であれば、特に限定されない。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素類；アセトニトリル、ニトロメタン、水等が挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

10

溶媒の量は、アクリル系ポリマー等の樹脂成分100質量部に対して、50~1000質量部であることが好ましく、100~1000質量部が特に好ましい。なお、プライマー組成物中の不揮発成分（固形分）の含有量は、組成物全量に対して0.5~75質量%であることが好ましく、1~40質量%であることが特に好ましい。

## 【 0 1 1 3 】

上記プライマー組成物は、レベリング剤、消泡剤、粘性調整剤等の添加剤をさらに含んでいてもよい。

## 【 0 1 1 4 】

プライマー組成物を樹脂基板上に塗布する方法としては、特に限定されないが、スプレーコート法、ディップコート法、フローコート法等が挙げられる。また、乾燥のための加熱条件は、特に限定されないが、50~140℃で5分~3時間であることが好ましい。

20

## 【 0 1 1 5 】

上記プライマー組成物を用いて樹脂基板上に形成されるプライマー層は、プライマー層の膜厚が小さすぎると、樹脂基板とハードコート層との密着性を向上させる効果が不十分となることがあるため、樹脂基板とハードコート層とを十分に接着し、前記添加剤の必要量を保持するのに必要な膜厚であればよい。このようなプライマー層の厚さとしては、0.1μm以上10μm以下であることが好ましく、2μm以上5μm以下であることが特に好ましい。

30

## 【 0 1 1 6 】

本発明のハードコート層を有する樹脂基板がプライマー層を有する場合には、このようにして形成されたプライマー層上に上で述べたのと同様にしてハードコート層を形成することで、本発明のハードコート層を有する樹脂基板を製造することができる。

## 【 0 1 1 7 】

このようにして得られる本発明のハードコート層を有する樹脂基板は、耐候性および耐擦傷性に優れる。耐擦傷性について具体的には、本発明のハードコート層を有する樹脂基板のハードコート層の表面に対して、JIS K5600(5.9)に準拠し、荷重500gの磨耗輪を500回転させるテーパー磨耗試験を行った場合の、試験前に対する試験後の曇価の増加量が20%以下であることが好ましい。

40

## 【 実施例 】

## 【 0 1 1 8 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、例1~34は実施例であり、例35~51は比較例である。また、本実施例においては、オルガノポリシロキサンの評価を以下に示す項目および方法によって行った。

## 【 0 1 1 9 】

(1) ケイ素原子結合水酸基の個数(B) / ケイ素原子結合アルコキシ基の個数(A)

以下、実施例において用いたオルガノポリシロキサンは、ケイ素原子結合アルコキシ基として、ケイ素原子結合メトキシ基(SiO-CH<sub>3</sub>)を有するもののみであったため、

50

上記(B)/(A)として、以下の方法により求めたSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比を用いた。

赤外吸光分析装置(FT-IR、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、型式:Avatar/Nicolet FT-IR360)を用い、2860cm<sup>-1</sup>付近のSiO-CH<sub>3</sub>に由来する吸収と900cm<sup>-1</sup>付近のSi-OHに由来する吸収の面積比からSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比を求めた。

【0120】

(2) オルガノポリシロキサン中のケイ素原子の結合状態の解析

オルガノポリシロキサン中のケイ素原子の結合状態、具体的には、M単位、D単位、T単位、Q単位の存在の割合、およびT0~T3の存在比を、核磁気共鳴分析装置(<sup>29</sup>Si-NMR:日本電子社製、ECP400)を用いて、<sup>29</sup>Si-NMRのピーク面積比からそれぞれ求めた。測定条件はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製10mm試料管使用、プローブ:T10、共鳴周波数79.42MHz、パルス幅10μsec、待ち時間20sec、積算回数1500回、緩和試薬:Cr(acac)<sub>3</sub>を0.1質量%、外部標準試料:テトラメチルシランである。また、各構造に由来する<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトは、メチル系オルガノポリシロキサンの場合、以下のとおりである。

10

【0121】

(M単位~Q単位)

M単位:15~5ppm、  
D単位:-15~-25ppm、  
T単位:-35~-75ppm、  
Q単位:-90~-130ppm。

20

【0122】

(T0~T3)

T0:-40~-41ppm、  
T1:-49~-50ppm、  
T2:-57~-59ppm、  
T3:-66~-70ppm。

【0123】

(3) 数平均分子量Mn、質量平均分子量Mw、および分散度Mw/Mn

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、Waters社製のWaters 2695、RI検出、カラム:Styragel ガードカラム+HR1+HR4+HR5E、溶離液:クロロホルム)によって求めた。

30

【0124】

[1] オルガノポリシロキサン(a)の合成

(例1)

0.2Lのフラスコに、メチル系シリコーンレジンKR-220L(商品名、信越化学工業社製、Si-OH/SiO-CH<sub>3</sub>=11.7、各T単位の存在比がT0:T1:T2:T3=ND:ND:28:72、Mn=1200、Mw=4720、Mw/Mn=3.93)(10g)と1-ブタノール(10g)を加えよく攪拌し、酢酸(10g)、イオン交換水(10g)を加え、さらによく攪拌した。この溶液を25℃で1時間攪拌し、オルガノポリシロキサン(a)「MSi-1」を得た。このMSi-1を含有する溶液(MSi-1濃度:25質量%)をそのまま後述の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

40

【0125】

得られたMSi-1について、FT-IRにより、原料であるKR-220Lとの比較を行ったところ、SiO-CH<sub>3</sub>基由来のピークの減少およびSi-OH基由来のピークの増加を確認した。FT-IRのピーク面積比から求めたMSi-1のSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比は18.4であった。MSi-1はT単位からなり、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:0.9:2

50

7.6 : 71.5であった。また、MSi-1のMnは1200、Mwは4720、Mw/Mnは3.93であった。

【0126】

(例2)

反応温度を40 に変更した以外は例1と同様の方法により、オルガノポリシロキサン(a)「MSi-2」を含有する溶液(MSi-2濃度:25質量%)を得た。この溶液をそのまま後述の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

得られたMSi-2について、FT-IRにより、原料であるKR-220Lとの比較を行ったところ、SiO-CH<sub>3</sub>基由来のピークの減少およびSi-OH基由来のピークの増加を確認した。FT-IRのピーク面積比から求めたMSi-2のSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比は58.7であった。MSi-2はT単位からなり、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:trace:25.1:74.6であった。また、MSi-2のMnは1230、Mwは4160、Mw/Mnは3.38であった。

10

【0127】

(例3)

反応温度を70 に変更した以外は例1と同様の方法により、オルガノポリシロキサン(a)「MSi-3」を含有する溶液(MSi-3濃度:25質量%)を得た。この溶液をそのまま後述の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

得られたMSi-3について、FT-IRにより、原料であるKR-220Lとの比較を行ったところ、SiO-CH<sub>3</sub>基由来のピークの減少およびSi-OH基由来のピークの増加を確認した。FT-IRのピーク面積比から求めたこのMSi-3のSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比は40.6であった。MSi-3はT単位からなり、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:trace:22.8:77.0であった。また、MSi-3のMnは1140、Mwは3750、Mw/Mnは3.28であった。

20

【0128】

(例4)

原料であるKR-220Lをメチル系シリコーンレジジンKR-500(信越化学工業社製、Si-OH基由来のピークはFT-IRにより確認されず、実質SiO-CH<sub>3</sub>のみ)である。各T単位の存在比はT0:T1:T2:T3=ND:15:58:27、Mn=700、Mw=1240、Mw/Mn=1.77)に変更した以外は例2と同様の方法によりオルガノポリシロキサン(a)「MSi-5」を得た。このMSi-5を含有する溶液(MSi-5濃度:25質量%)をそのまま後述の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

30

【0129】

得られたMSi-5について、FT-IRにより、原料であるKR-500との比較を行ったところ、SiO-CH<sub>3</sub>基由来のピークの減少およびSi-OH基由来のピークの出現を確認した。FT-IRのピーク面積比から求めたMSi-5のSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比は41.0であった。MSi-5はT単位からなり、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:1.1:30.1:68.8であった。MSi-5のMnは520、Mwは1150、Mw/Mnは2.22であった。

40

【0130】

(例5)

反応温度を70 に変更した以外は例4と同様の方法により、オルガノポリシロキサン(a)「MSi-6」を含有する溶液(MSi-6濃度:25質量%)を得た。この溶液をそのまま後述の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

得られたMSi-6について、FT-IRにより、原料であるKR-500との比較を行ったところ、SiO-CH<sub>3</sub>基由来のピークの減少およびSi-OH基由来のピークの

50

出現を確認した。FT-IRのピーク面積比から求めたMSi-6のSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比は39.2であった。MSi-6はT単位からなり、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:0.8:28.9:70.3であった。MSi-6のMnは490、Mwは1120、Mw/Mnは2.28であった。

【0131】

(例35)

原料であるKR-220Lをメチル系シリコーンレジンKR-500(信越化学工業社製、Si-OH基由来のピークはFT-IRにより確認されず、実質SiO-CH<sub>3</sub>のみである。各T単位の存在比はT0:T1:T2:T3=ND:15:58:27、Mn=700、Mw=1240、Mw/Mn=1.77)に変更した以外は例1と同様の方法によりオルガノポリシロキサン「MSi-4」を得た。このMSi-4を含有する溶液(MSi-4濃度:25質量%)をそのまま後述の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

10

【0132】

得られたMSi-4について、FT-IRにより、原料であるKR-500との比較を行ったところ、SiO-CH<sub>3</sub>基由来のピークの減少およびSi-OH基由来のピークの出現を確認した。FT-IRのピーク面積比から求めたMSi-4のSi-OH/SiO-CH<sub>3</sub>の比は15.3であった。MSi-4はT単位を主とした結合構造をもち、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:15.1:59.0:25.8であり、T1:T2:T3が本発明のオルガノポリシロキサン(a)の範囲外のものであった。MSi-4のMnは590、Mwは1120、Mw/Mnは1.90であった。

20

【0133】

(例36)

メチル系シリコーンレジンKR-220L(信越化学工業社製、Si-OH/SiO-CH<sub>3</sub>=11.7、各T単位の存在比がT0:T1:T2:T3=ND:ND:28:72、Mn=1200、Mw=4720、Mw/Mn=3.93)は、Si-OH/SiO-CH<sub>3</sub>が本発明のオルガノポリシロキサン(a)の範囲外のオルガノポリシロキサンであり、これを例36のオルガノポリシロキサンとして、以下の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

30

【0134】

(例37)

メチル系シリコーンレジンKR-500(信越化学工業社製、Si-OH基由来のピークはFT-IRにより確認されず、実質SiO-CH<sub>3</sub>のみである。各T単位の存在比はT0:T1:T2:T3=ND:15:58:27、Mn=700、Mw=1240、Mw/Mn=1.77)は、Si-OH/SiO-CH<sub>3</sub>およびT1:T2:T3がともに本発明のオルガノポリシロキサン(a)の範囲外のオルガノポリシロキサンであり、これを例37のオルガノポリシロキサンとして、以下の[3]ハードコート剤組成物の調製に用いた。

40

このようにして得られた、各例のオルガノポリシロキサンの構造特性を表1にまとめた。

【0135】

【表 1】

	オルガノポリシロキサン 略称	SiOH/SiOCH <sub>3</sub>	T0	T1	T2	T3	T3/T2	Mn	Mw	Mw/Mn
例1	MSi-1	18.4	ND	0.9	27.6	71.5	2.6	1200	4720	3.93
例2	MSi-2	58.7	ND	trace	25.1	74.6	3.0	1230	4160	3.38
例3	MSi-3	40.6	ND	trace	22.8	77.0	3.4	1140	3750	3.28
例4	MSi-5	41.0	ND	1.1	30.1	68.8	2.3	520	1150	2.22
例5	MSi-6	39.2	ND	0.8	28.9	70.3	2.4	490	1120	2.28
例35	MSi-4	15.3	ND	15.1	59.0	25.8	0.4	590	1120	1.90
例36	KR-220L	11.7	ND	ND	28.0	72.0	2.6	1200	4720	3.93
例37	KR-500	0	ND	15.0	58.0	27.0	0.4	700	1240	1.77
参考例	PSi-1 オルガノポリシロキサン(b)	—	ND	2.0	54.0	44.0	0.8	400	670	1.68

表中「ND」は、検出量以下を、「trace」は、0.01以上0.25以下の痕跡量をそれぞれ示す。

## 【0136】

〔2〕オルガノポリシロキサン(b)(PSi-1)の合成およびオルガノポリシロキサン(b)組成物溶液の調製

1 Lのフラスコに、約15 nmの平均粒子径をもつ水分散コロイダルシリカ(pH 3.1、シリカ微粒子固形分35質量%) 200 gと酢酸0.2 gを仕込み、メチルトリメトキシシラン138 gを添加した。1時間攪拌した後、組成物のpHは4.5で安定化した。この組成物を25℃で4日間熟成してシリカ・メタノール-水分散液中で部分加水分解縮合を確実に形成させた。

## 【0137】

この組成物は不揮発成分が40質量%で、得られたオルガノポリシロキサン(以下、オ

10

20

30

40

50

ルガノポリシロキサン (b) 「PSi-1」という)はT単位を主とした結合構造 (T単位の個数:M単位とD単位とQ単位のそれぞれの個数の総量=100:0)をもち、<sup>29</sup>Si-NMRの化学シフトから求めた各T単位の存在比は、T0:T1:T2:T3=ND:2:54:44であった。得られたオルガノポリシロキサンには、モノマー状のT0体 [R-Si(OH)<sub>3</sub>] (Rは1価有機基)がほぼ存在せず、原料のメチルトリメトキシシランはオリゴマー状のオルガノポリシロキサンにほぼ完全に転換されていることが確認された。得られたオルガノポリシロキサン (b) PSi-1のMnは400、Mwは670、Mw/Mnは1.68であった。参考例として、オルガノポリシロキサン (b) PSi-1の各種構造特性を表1の最下欄に示す。

【0138】

上記で得られたオルガノポリシロキサン (b) PSi-1溶液 (シリカ微粒子 (c)含有) 100質量部に、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤4質量部を加え、25℃で24時間以上熟成した。希釈溶媒として1-ブタノール、イソプロパノールを用いて、不揮発成分が25質量% (150℃、45分)、粘度が4.4mPa・sのオルガノポリシロキサン (b) PSi-1組成物溶液を調製した。

【0139】

[3] ハードコート剤組成物の調製および評価

(例6~15) ハードコート剤組成物HC-1~HC-6、HC-8~HC-11の調製

上記[1]で得られた例1~5のオルガノポリシロキサン (a):オルガノポリシロキサン (a) MSi-1~MSi-3、MSi-5、MSi-6を含む溶液に、上記[2]で得られたオルガノポリシロキサン (b) PSi-1組成物溶液を、表2に示した量 (質量%)で配合し、よく混合することによって、ハードコート剤組成物HC-1~HC-6、HC-8~HC-11 (例6~15)を得た。

【0140】

10

20

【表 2】

	ハードコ ート剤 組成物 略称	PSi-1 溶液 (質量%)	PSi-1 溶液中固形分(質量%)			オルガノポリ シロキサン (a) 溶液 (質量%)	固形分:オルガノポリシロキサン(a)(質量%)					分子量比 (b)/(a)	
			オルガノポリ シロキサン(b) PSi-1	シリカ 粒子	紫外線 吸収剤		例1 MSi-1	例2 MSi-2	例3 MSi-3	例4 MSi-5	例5 MSi-6		
例6	HC-1	80	13.4	5.8	0.8	20	5	-	-	-	-	-	0.14
例7	HC-2	95	16.0	6.8	0.95	5	-	1.25	-	-	-	-	0.16
例8	HC-3	90	15.1	6.5	0.9	10	-	2.5	-	-	-	-	0.16
例9	HC-4	80	13.4	5.8	0.8	20	-	5	-	-	-	-	0.16
例10	HC-5	75	12.6	5.4	0.75	25	-	6.25	-	-	-	-	0.16
例11	HC-6	80	13.4	5.8	0.8	20	-	-	-	5	-	-	0.18
例12	HC-8	95	16.0	6.8	0.95	5	-	-	-	-	1.25	-	0.58
例13	HC-9	90	15.1	6.5	0.9	10	-	-	-	-	2.5	-	0.58
例14	HC-10	80	13.4	5.8	0.8	20	-	-	-	-	5	-	0.58
例15	HC-11	80	13.4	5.8	0.8	20	-	-	-	-	-	5	0.60

【0141】

(例38~41)

上記【1】で得られた例35~37のオルガノポリシロキサン:オルガノポリシロキサンMSi-4を含む溶液、メチル系シリコーンレジンKR-220L/1-ブタノール溶

10

20

30

40

50

液（濃度：25質量%）、メチル系シリコンレジンKR-500/1-ブタノール溶液（濃度：25質量%）の溶液に、上記〔1〕で得られたオルガノポリシロキサン（b）PSi-1組成物溶液を表3に示した量（質量%）で配合し、よく混合することによって、ハードコート剤組成物HC-7、HC-13、HC-14（例38、40、41）を得た。また、上記〔1〕で得られたオルガノポリシロキサン（b）PSi-1組成物溶液をHC-12（例39）とした。

【0142】

【表3】

例	ハードコート剤組成物略称	PSi-1溶液（質量%）	PSi-1溶液中固形分（質量%）			オルガノポリシロキサン溶液（質量%）	固形分：オルガノポリシロキサン（質量%）			分子量比（b）/（a）
			オルガノポリシロキサン（b）PSi-1	シリカ粒子	紫外線吸収剤		例35 MSI-4	36 KR220L	例37 KR500	
例38	HC-7	80	13.4	5.8	0.8	20	5	--	--	0.60
例39	HC-12	100	16.8	7.2	1.0	--	--	--	--	--
例40	HC-13	80	13.4	5.8	0.8	20	--	5	--	0.14
例41	HC-14	80	13.4	5.8	0.8	20	--	--	5	0.54

固形分：オルガノポリシロキサン（質量%）

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 3 】

(ハードコート剤組成物に係る引張応力( )の測定)

上記例 6 ~ 15 で得られたハードコート剤組成物および例 38 ~ 41 で得られたハードコート剤組成物を用いて得られた硬化被膜について、以下の方法で引張応力( )の測定を行った。

外径が 4 インチ、厚さが  $525 \pm 25 \mu\text{m}$  のシリコンウエハを、オリエンテーションプラットフォームを基準として、薄膜ストレス測定装置 FLX - 2320 (KLA Tencor 社製) 内の所定位置に収容した後、周囲温度 25 で、このシリコンウエハの曲率半径 Rb を計測した。

## 【 0 1 4 4 】

計測後、シリコンウエハを取り出し、スピンコート法を用いて、シリコンウエハ上に上記例 6 で得られたハードコート剤組成物 HC - 1 を塗布した後、120 で 1 時間加熱して硬化させ硬化被膜を形成した。シリコンウエハ上に形成された硬化被膜の膜厚を、干渉膜厚測定装置 Solid Lambda Thickness (スペクトラ・コープ社製) を用いて、屈折率 1.46 の条件で測定したところ、2.2  $\mu\text{m}$  であった。

なお、硬化条件は、ハードコート剤組成物 HC - 1 を樹脂基板の表面に塗布して得られる塗膜について、赤外吸収スペクトル測定装置 (Avatar/Nicolet FT-IR 360、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) により全反射法を用いて波数  $910 \text{ cm}^{-1}$  付近のシラノール基による吸収ピークの消失を確認することにより決定した。

## 【 0 1 4 5 】

このようにして得られた硬化被膜を表面に有するシリコンウエハ試料について、上記シリコンウエハ単体の曲率半径 (Rb) の計測の場合と同様にして、周囲温度 25 で、曲率半径 (Ra) を計測した。

上記で測定された Ra、Rb と、さらに以下に説明する各ファクタを用いて、下記式 (1) で表される引張応力( )を算出した。

## 【 0 1 4 6 】

## 【数 2】

$$\sigma = \frac{E \cdot h^2}{(1-\nu) \cdot 6 \cdot R \cdot t} \quad \dots(1)$$

## 【 0 1 4 7 】

(式 (1) 中、R は、薄膜ストレス測定装置により周囲温度 25 で計測される、シリコンウエハ単体の曲率半径 (Rb) と、前記シリコンウエハを用いて作製される、検体となるハードコート剤組成物を 120、1 時間の条件で硬化させ形成させた硬化被膜を表面に有するシリコンウエハ試料の曲率半径 (Ra) との差 (Rb - Ra) [m] であり、 $E / (1 - \nu)$  は、シリコンウエハの弾性率 E、ポアソン比 から算出される二軸弾性係数 (結晶面 (100) :  $1.805 \times 10^{11} \text{ Pa}$ ) であり、h は、シリコンウエハの厚さ [m] であり、t は硬化被膜の厚さ [m] である。)

## 【 0 1 4 8 】

上記と同様にして例 7 ~ 15 で得られたハードコート剤組成物および例 38 ~ 41 で得られたハードコート剤組成物をそれぞれ用いて、硬化被膜を表面に有するシリコンウエハ試料を作製し、その曲率半径を計測して、引張応力( )の算出を行った。結果を表 4 に示す。

## 【 0 1 4 9 】

【表 4】

	ハードコート剤 組成物 略称	シリコンウエハ上 硬化被膜膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	引張応力 (MPa)
例6	HC-1	2.2	24.1
例7	HC-2	2.2	29.1
例8	HC-3	2.5	26.1
例9	HC-4	2.5	25.6
例10	HC-5	2.4	27.3
例11	HC-6	2.4	25.3
例12	HC-8	2.3	28.5
例13	HC-9	1.9	28.1
例14	HC-10	2.3	25.7
例15	HC-11	2.1	26.2
例38	HC-7	2.1	26.8
例39	HC-12	1.9	31.9
例40	HC-13	2.7	24.5
例41	HC-14	2.5	26.3

10

20

## 【0150】

[4] ハードコート層を有する樹脂基板の作製

[例16]

厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板（カーボグラス（登録商標）ポリッシュ クリヤー（商品名、旭硝子社製））に、アクリル系プライマーSHP470（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、固形分10質量%溶液）をディップ方式で、乾燥後の膜厚が4～5 $\mu\text{m}$ になるように塗工し、120℃に設定した熱風循環式乾燥器を用いて30分間の加熱乾燥を行いプライマー層を形成させた。つぎに、ハードコート剤組成物HC-1をディップ方式でコーティングし、25℃で20分間放置後、120℃で1時間硬化させてハードコート層を有する樹脂基板のサンプルを作製した。ハードコート層の膜厚は3 $\mu\text{m}$ であった。このサンプルは、ポリカーボネート板の両面にアクリル系プライマー層とハードコート層が形成されている。

30

## 【0151】

[例17～34]

上記[3]で調製したハードコート剤組成物HC-2～HC-6、HC-8～HC-11を、硬化後のハードコート層の膜厚が表5に示した膜厚となるようにディップ方式でコーティングした以外は、例1と同様の方法でハードコート層を有する樹脂基板のサンプルを作製した。

40

## 【0152】

[例42～49]

上記[3]で調製したハードコート剤組成物HC-7、HC-12～HC-14（例38～41）を表6に示した膜厚でコーティングした以外は、例16と同様の方法でハードコート層を有する樹脂基板のサンプルを作製した。

## 【0153】

50

## [ 例 5 0、5 1 ]

比較のために、市販のシリコン系ハードコート層を有するポリカーボネート板として、厚さ 5 mm のポリカーボネート板上にプライマー層とシリコン系ハードコート層が順に形成された EC 1 0 0 X X (商品名、筒中プラスチック工業社製) (例 5 0)、および厚さ 3 mm のポリカーボネート板上にプライマー層とシリコン系ハードコート層が順に形成されたレキサン(登録商標)マーガード MR 1 0 (商品名、S A B I C イノベーティブプラスチック社製) (例 5 1) を用いた。

## 【 0 1 5 4 】

## [ 5 ] ハードコート層を有する樹脂基板サンプルの評価

上記 [ 4 ] の各例で得られたハードコート層を有する樹脂基板サンプルについて、下記項目の評価を行った。具体的には、例 1 6 ~ 例 4 9 で得られた樹脂基板サンプルを用いて、初期の外観、密着性、耐擦傷性、および耐久性(耐水性、耐湿性、耐熱性)の試験を行った。その評価結果を、例 1 6 ~ 3 4 については表 5 に、例 4 2 ~ 例 4 9 については表 6 に示す。また、例 1 6 ~ 例 2 5 および例 4 2 ~ 例 4 6 で得られた樹脂基板サンプルを用いて耐候性試験を行った。結果については表 7 に示す。さらに、例 2 6 ~ 例 3 4 および例 4 7 ~ 例 5 1 で得られた樹脂基板サンプルを用いて行った強制曲げ試験については表 8 にその評価結果を示す。

10

## 【 0 1 5 5 】

## &lt; 1 &gt; 外観

ハードコート被膜(プライマー層とハードコート層を合わせた被膜全体を「ハードコート被膜」という。)を目視で観察し、異常の有無を判定した。

20

: 異常なし

x : ハードコート被膜にクラックあり

## 【 0 1 5 6 】

## &lt; 2 &gt; 膜厚

各サンプルにおけるハードコート層の膜厚を干渉膜厚測定装置(スペクトラ・コープ社製、Solid Lambda Thickness)を用いて測定した。このとき、屈折率は  $n = 1.46$  の値を用いた。

## 【 0 1 5 7 】

## &lt; 3 &gt; 耐擦傷性

J I S K 5 6 0 0 ( 5 . 9 ) に準拠し、テーバー磨耗試験機(東洋精機製作所社製、型式: R O T A R Y A B R A S I O N T E S T E R) に磨耗輪 C A L I B R A S E (登録商標) C S - 1 0 F ( T A B E R 社製) を装着し、荷重 5 0 0 g 下での 5 0 0 回転後のヘーズ(曇価)を測定し、試験後と試験前の曇価差  $H_{500}$  を耐擦傷性とした。ヘーズは J I S K 7 1 0 5 ( 6 . 4 ) に準拠し、ヘーズメーター(スガ試験機社製、型式: H G M - 2 ) にて測定した。

30

## 【 0 1 5 8 】

## &lt; 4 &gt; 密着性

J I S K 5 6 0 0 ( 5 . 6 ) に準拠し、カミソリ刃を用いて、ハードコート被膜に 1 mm 間隔で縦、横 1 1 本ずつ切れ目を入れて 1 0 0 個の碁盤目を作製し、セロテープ(ニチバン社製、C T 2 4) をよく付着させた後、剥離テストを行った。ハードコート被膜が剥離せずに残存したマス目数(X)を  $X / 1 0 0$  で表示した。

40

## 【 0 1 5 9 】

## &lt; 5 &gt; 耐水性

サンプルを、4 0 °C の温水に 3 0 日間浸漬した後のクラック、剥離の有無、白濁について外観変化および密着性を評価した。

## 【 0 1 6 0 】

## &lt; 6 &gt; 耐湿性

サンプルを、5 0 °C、9 5 % R H の恒温槽中で 3 0 日間放置した後のハードコート被膜のクラック、剥離の有無、白濁について外観変化および密着性を評価した。

50

## 【 0 1 6 1 】

## &lt; 7 &gt; 耐熱性

サンプルを、110 の熱風循環式オーブン中で30日間加熱した後のハードコート被膜のクラック、剥離の有無について外観変化および密着性を評価した。

## 【 0 1 6 2 】

## &lt; 8 &gt; 耐候性

光源にメタルハライドランプを用いた促進耐候性試験機（ダイブラ・ウインテス社製；ダイブラ・メタルウェザー KU-R4）を用い、例16～例25および例42～例46で得られた樹脂基板サンプルに対して、光の照射、結露、暗黒の3条件を連続で負荷し、792時間経過後、および996時間経過後のハードコート被膜のクラックの有無および剥離について目視で評価した（耐候クラック性）。792時間以前にハードコート被膜のクラックまたは剥離が観察されたサンプルについてはその時間を記録した。なお、耐候クラック性についての評価は、耐候性試験前にも実施した。また、耐候性試験前/後の黄色度および黄変度 YI、ヘーズ（曇価）および曇価差 Hを測定した。

10

## 【 0 1 6 3 】

ここで、前記照射の条件は、照度90mW/cm<sup>2</sup>、ブラックパネル温度63、相対湿度70%の条件下で4時間光を照射するものであり、前記結露の条件は、光を照射せずに相対湿度98%の条件下でブラックパネル温度を70 から30 に自然冷却させて4時間保持するものであり、前記暗黒の条件は光を照射せずにブラックパネル温度70、相対湿度90%の条件下で4時間保持するものである。

20

## 【 0 1 6 4 】

## &lt; 8 - 1 &gt; 耐候クラック性

耐候性試験前（初期）/耐候性試験後のハードコート被膜の外観を目視で観察し、下記基準により、異常の有無を判定した。

：異常なし、

×：ハードコート被膜にクラックあり

××：ハードコート被膜に剥離あり

## 【 0 1 6 5 】

## &lt; 8 - 2 &gt; 黄色度および黄変度 YI

JIS K7105（6.3）の透過測定方法に準拠し、分光光度計（島津製作所社製、SolidSpec-3700DUV）にて、耐候性試験前（初期）、792時間経過後、996時間経過後の透過スペクトルを測定した結果から黄色度を計算した。耐候性試験前の黄色度をYI<sub>0</sub>とし、試験前と792時間経過後の黄色度の差をYI<sub>792</sub>とし、試験前と996時間経過後の黄色度の差をYI<sub>996</sub>とする。判定基準として、YI + 5であれば合格とした。

30

## 【 0 1 6 6 】

## &lt; 8 - 3 &gt; ヘーズ（曇価）（単位：%）および曇価差 H

JIS K7105（6.4）に準拠し、ヘーズメーター（スガ試験機株式会社製、HGM-2）にて耐候性試験前（初期）、792時間経過後、996時間経過後のヘーズ（曇価）を測定した。試験後と試験前の曇価差 Hを評価した。耐候性試験前の曇価をH<sub>0</sub>とし、試験前と792時間経過後の曇価の差をH<sub>792</sub>とし、試験前と996時間経過後の曇価の差をH<sub>996</sub>とする。判定基準として、H + 5%であれば合格とした。

40

## 【 0 1 6 7 】

## &lt; 9 &gt; 強制曲げ試験

図1に外観図を示す強制曲げ試験治具を用いて、例26～例34および例47～例51で得られた樹脂基板サンプルについて、以下の方法で強制曲げ試験を行った。

ポリカーボネート板のコールドフォーミング工法における各板厚に対する許容曲率半径Rは常温で、以下の（I）式で表される。

$$R = 180t \quad \dots (I)$$

（式中、tは、ポリカーボネート基板の厚さ [mm] である。）

50

## 【 0 1 6 8 】

この式に基づいて、ハードコート層を有する樹脂基板サンプルの試験片長さおよび固定長さ（図1中、「L」で示される）を決定し、図1に示す強制曲げ試験治具1をポリカーボネート板の厚さ毎に作製した。3mm厚のポリカーボネート板を用いたハードコート層を有するポリカーボネート板サンプルにおいては、固定長さL = 185mmの強制曲げ試験治具を準備し、これに20mm x 186mmに切断した試験片2を固定した。5mm厚のポリカーボネート板を用いたハードコート層を有するポリカーボネート板サンプルにおいては、固定長さL = 246mmの強制曲げ試験治具を準備し、これに20mm x 247mmに切断した試験片を固定した。

強制曲げ試験治具1にハードコート層を有するポリカーボネート板サンプルを曲げ固定したものを、温度80℃、相対湿度95%の恒温恒湿槽中に入れ、そのまま保持する促進試験を強制曲げ試験として行い、以下の240時間後の強制曲げ外観判定、強制曲げクラック耐性について評価した。

10

## 【 0 1 6 9 】

< 9 - 1 > 240時間後の強制曲げ外観判定

240時間後のハードコート被膜へのクラックおよびポリカーボネート基板への微小クラックの集まり（クレージング）の有無について観察し、下記の基準により目視で異常の有無を判定した。なお、試験に用いた上記[4]の各例で得られたハードコート層を有する樹脂基板サンプルは、樹脂基板3であるポリカーボネート基板の両面にプライマー層とハードコート層からなるハードコート被膜4が形成されたものである。ハードコート被膜のクラックの発生については、少なくとも片面のハードコート被膜で発生すれば「×」と判定された。また、クレージングはハードコート被膜の引張り応力に起因して発生するものである。

20

：異常なし

×：ハードコート被膜にクラックあり

××：ポリカーボネート基板にクレージングあり

## 【 0 1 7 0 】

< 9 - 2 > 強制曲げクラック耐性

240時間後の外観判定において問題のないものに関しては、試験を継続してハードコート被膜へのクラック発生時間を調査し、本発明のハードコート層を有する樹脂基板の優位性について判定した。

30

また、強制曲げ試験に用いた、例26～例34および例47～例51で得られた樹脂基板サンプルについて、上記耐候性試験と同様の試験を負荷時間996時間で行い、耐候クラック性を評価した。996時間以前にハードコート被膜のクラックまたは剥離が観察されたサンプルについてはその時間を記録した。

## 【 0 1 7 1 】

【表 5】

	ハードコート剤 組成物(略称)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	初期			耐水性		耐湿性		耐熱性	
			外観	密着性	耐擦傷性 $\Delta H_{500}(\%)$	外観	密着性	外観	密着性	外観	密着性
例16	HC-1	3	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例17	HC-2	3	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例18	HC-3	4	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例19	HC-4	3	○	100/100	8.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例20	HC-5	3	○	100/100	9.5	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例21	HC-6	3	○	100/100	6.6	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例22	HC-8	4	○	100/100	5.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例23	HC-9	4	○	100/100	5.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例24	HC-10	3	○	100/100	5.5	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例25	HC-11	3	○	100/100	6.0	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例26	HC-2	2	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例27	HC-2	4	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例28	HC-2	8	○	100/100	7.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例29	HC-3	3	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例30	HC-4	2	○	100/100	8.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例31	HC-5	2	○	100/100	9.5	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例32	HC-8	2	○	100/100	5.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例33	HC-9	2	○	100/100	5.4	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例34	HC-10	3	○	100/100	5.3	○	100/100	○	100/100	○	100/100

【 0 1 7 2 】

10

20

30

40

【表 6】

	ハードコート剤 組成物(略称)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	初期			耐水性		耐湿性		耐熱性	
			外観	密着性	耐擦傷性 $\Delta H_{500}(\%)$	外観	密着性	外観	密着性	外観	密着性
例42	HC-7	3	○	100/100	5.0	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例43	HC-12	3	○	100/100	6.6	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例44	HC-12	4	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	×	—
例45	HC-13	3	○	100/100	7.9	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例46	HC-14	3	○	100/100	6.7	○	100/100	○	100/100	×	—
例47	HC-12	2	○	100/100	7.1	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例48	HC-13	2	○	100/100	7.9	○	100/100	○	100/100	○	100/100
例49	HC-14	2	○	100/100	6.7	○	100/100	○	100/100	○	100/100

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

【表 7】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	初期物性			耐候性試験 792 時間後			耐候性試験 996 時間後		
		耐候クラック性	$Y_{I_0}$	$H_0$ (%)	耐候クラック性	$\Delta Y_{I_{792}}$	$\Delta H_{792}$ (%)	耐候クラック性	$\Delta Y_{I_{996}}$	$\Delta H_{996}$ (%)
例16	3	○	0.71	0.3	○	+0.59	+0.1	○	+0.80	+0.1
例17	3	○	0.61	0.3	○	+0.59	+0.2	○	+0.65	+0.2
例18	4	○	0.99	0.2	○	-0.06	+0.3	○	+0.64	+0.7
例19	3	○	0.64	0.2	○	+0.55	+0.3	○	+0.83	+0.3
例20	3	○	0.80	0.3	○	+0.44	+0.2	○	+0.90	+0.4
例21	3	○	0.66	0.2	○	+0.32	+0.2	○	+0.90	+0.5
例22	4	○	0.96	0.2	○	+0.05	+0.2	○	+0.29	+0.5
例23	4	○	0.94	0.2	○	+0.19	+0.3	○	+0.48	+0.7
例24	3	○	0.64	0.2	○	+0.24	+0.5	○	+0.97	+0.3
例25	3	○	0.64	0.2	○	+0.33	+0.3	○	+1.00	+0.3
例42	3	○	1.13	0.5	○	-0.18	+0.3	×	-	-
例43	3	○	0.92	0.4	○	+0.02	+0.4	×	-	-
例44	4	○	1.58	0.3	○	+0.21	+0.2	×	-	-
例45	3	○	0.60	0.2	○	+0.27	+0.2	×	-	-
例46	3	○	0.65	0.3	×	-	-	-	-	-

【 0 1 7 4 】

10

20

30

【表 8】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	耐候性試験 (996 時間後) 耐候クラック性	強制曲げ試験	
			240 時間後外観	クラック発生時間 (hrs)
例26	2	○	○	>1000
例27	4	○	○	792
例28	8	○	×	48
例29	3	○	○	>1000
例30	2	○	○	>1000
例31	2	○	○	>1000
例32	2	○	○	>1000
例33	2	○	○	>1000
例34	3	○	○	>1000
例47	2	×	×	216
例48	2	×	×	60
例49	2	×	×	60
例50	—	×	×	100
例51	—	×	×	64

10

20

30

## 【0175】

表7が示す通り、比較例である例42～46のサンプルでは、耐候性試験792時間あるいは996時間でハードコート被膜にクラックが発生し、ハードコート被膜の外観判定が「×」となり、不合格である。また、表8が示す通り、比較例である例47～例49のサンプルでは、耐候性試験996時間で、市販品の例50、51のサンプルでは、耐候性試験396時間でハードコート被膜にクラックまたは剥離が発生し、不合格である。一方、実施例である例16～34では耐候性試験996時間後の、ハードコート被膜の外観判定が「○」であり、例42～51よりも耐候クラック性に優れることがわかる。さらに、実施例である例16～25では黄変度 YIと曇り差 Hも問題がなかった。

40

## 【0176】

表6が示す通り、比較例である例42～49は初期の外観、密着性、耐擦傷性には問題なく、さらに例42、43、45、47～49は各種の耐久性試験においても耐水性、耐湿性、耐熱性を保持していたが、上記の通り耐候性試験996時間で不合格となっていることから、本発明のハードコート剤組成物の優位性が示されている。

## 【0177】

比較例である例47～49は初期の外観、耐擦傷性には問題なかったが、強制曲げ試験240時間後外観判定が「×」あるいは「××」となり、不合格である。一方、実施例である例26、27、29～34では、強制曲げ試験240時間後外観判定が「○」であり、比較例よりも強制曲げ耐性に優れることがわかる。試験を継続した結果、ハードコート

50

被膜に発生するクラック発生時間も大幅に伸びて、例 27 で 792 時間であり、例 26、29 ~ 34 では 1000 時間以上であることから、本発明のハードコート層を有する樹脂基板の優位性が示されている。

【0178】

例 26、27 とハードコート剤組成物が同じである例 28 (ともに HC - 2 を使用) については、ハードコート層の膜厚が 8  $\mu$ m であり、初期の外観、耐擦傷性、耐候性試験には問題なかったが、強制曲げ試験 240 時間後外観判定が「×」となり強制曲げ使用には適さないことが分かった。

【0179】

以上の結果から、本発明のハードコート剤組成物によれば、耐擦傷性、耐水性、耐湿性を保持し、従来よりも耐熱性、耐候クラック性に優れ、光学性能(黄変度 YI や曇価差 H) に問題のない、耐候性が向上したハードコート層を有する樹脂基板が得られる。また、本発明のハードコート剤組成物によれば、強制曲げに対して耐性をもつハードコート層を有する樹脂基板が得られることが分かった。これは、本発明のオルガノポリシロキサン(a) を添加することによって、ハードコート剤組成物中のオルガノポリシロキサン(b) が熱硬化する際の応力の発生を抑制できるからであると考えられる。また、これによりハードコート被膜中に可撓性を付与でき、熱応力や曲げ応力にさらされた時の亀裂に対する抵抗力を有することで曲げ耐性が獲得できたと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0180】

本発明のハードコート層を有する樹脂基板は、自動車や各種交通機関に取り付けられる車輻用の窓ガラス、家屋、ビル等の建物に取り付けられる建材用の窓ガラス、として使用できる。さらに、常温で強制曲げ加工されて使用されるような建材用途に応用可能である。

なお、2009年3月27日に出願された日本特許出願 2009 - 080355 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【符号の説明】

【0181】

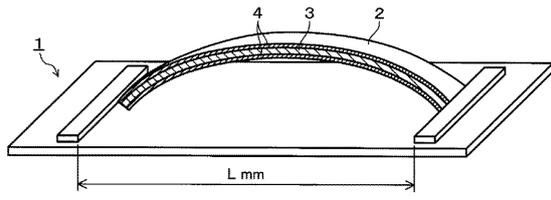
1 ... 強制曲げ試験治具、 2 ... 試験片、 3 ... 樹脂基板、 4 ... ハードコート被膜  
L ... 固定長 (mm)

10

20

30

【図 1】



---

フロントページの続き

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特表2003-510337(JP,A)  
国際公開第97/007156(WO,A1)  
国際公開第02/088268(WO,A1)  
特開2004-075970(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00 - 77/62  
C09D183/00 - 183/16  
B32B 1/00 - 37/30  
C08J 3/00 - 7/18  
C07F 7/02 - 7/21  
C08L 83/00 - 83/16  
CAplus/REGISTRY(STN)