

(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  
2013年10月17日(17.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/153648 A1

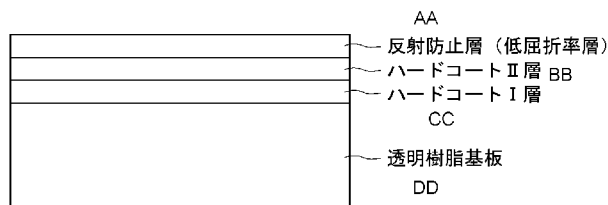
- (51) 国際特許分類:  
G02B 1/10 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059984
- (22) 国際出願日: 2012年4月12日(12.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): フクビ化学工業株式会社(FUKUVI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9188585 福井県福井市三十八社町33字66番地 Fukui (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 斉藤 昌宏(SAITO, Masahiro) [JP/JP]; 〒9190506 福井県坂井市坂井町定旨1字1番地 フクビ化学工業株式会社内 Fukui (JP). 橋口 秀人(HASHIGUCHI, Hideto) [JP/JP]; 〒9190506 福井県坂井市坂井町定旨1字1番地 フクビ化学工業株式会社内 Fukui (JP). 板本 哲平(ITAMOTO, Teppei) [JP/JP]; 〒9190506 福井県坂井市坂井町定旨1字1番地 フクビ化学工業株式会社内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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),

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT RESIN LAMINATE

(54) 発明の名称: 透明樹脂積層板

[図1]



AA Anti-reflection layer (low refractive index layer)  
 BB Hard-coat II layer  
 CC Hard-coat I layer  
 DD Transparent resin substrate

(57) Abstract: Provided is a transparent resin laminate which, in addition to advanced anti-reflection functions, exhibits excellent mechanical properties such as scratch resistance and hardness and which, in particular, can attain a surface hardness which is 'scratch resistant to 7H'. A double hard-coat layer is disposed between a transparent resin substrate of PC and PMMA or the like and an anti-reflection layer constituted by a low refractive index layer which is formed on the substrate so as to have a refractive index of less than 1.50 and a thickness of between 50 nm and 200 nm. A hard-coat single layer, which is located on the substrate side, contains surface-treated silica sol so as to achieve high surface hardness.

(57) 要約: 高度の反射防止能に加えて耐擦傷性や硬度などの機械的強度に優れ、特に表面硬度が「7Hでキズ無し」を達成し得る透明樹脂積層板を提供する。PCやPMMAなどの透明樹脂基板と、該基板上に形成される屈折率が1.50未満であり厚みが50~200nmである低屈折率層からなる反射防止層との間に、複層のハードコート層を設け、且つ、基板側に位置するハードコート単層中に表面処理したシリカゾルを含有させることにより、高度の表面硬度を発現する。



WO 2013/153648 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：透明樹脂積層板

### 技術分野

[0001] 本発明は、反射防止能が高く、しかも、耐擦傷性、特に表面硬度に優れた透明樹脂積層板に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、CRT、LCD、プラズマディスプレイなどの表示装置の前面パネルには、表面での反射を防止して画面を見やすくするために反射防止膜が広く使用されている。

プラスチック基板上に、多層の膜を形成した反射防止能を有する透明樹脂積層板も公知であり、例えば、透光性を有するプラスチック基板上に、高屈折率層、反射防止層、コート層が、順に積層された、耐磨耗性、耐擦傷性、密着性及び透光性に優れた透明樹脂積層板が知られている（特許文献1）。

昨今、携帯電話、デジタルカメラなどの電子機器の進歩は目覚ましく、その表示装置として、小型の液晶や有機ELなどのディスプレイが装備されている。該ディスプレイには、保護の目的から、通常透明樹脂積層板が装着され、該透明樹脂積層板には、以下に示す様々な特性が要求される。例えば、視認性を確保するために透明性、および反射防止能が高いことが必要である。機械的強度の観点から、耐衝撃性、耐擦傷性、高硬度が必要となる。更に、埃の付着や帯電による機器への悪影響を防止するための帯電防止能も必要とされている。

上記諸特性の中で、機械的強度に係わる、耐衝撃性、耐擦傷性、高硬度の各特性は、必ずしも並立しえず、例えば、耐衝撃性が高く破損しにくいものは、表面硬度や耐擦傷性が不十分で傷付きやすいという問題があった。このような状況下において、高硬度で、耐擦傷性に優れた耐衝撃性の透明樹脂積層板の開発がなされてきた（特許文献2、3）。しかし、これら既存の技術では、鉛筆硬度試験で、「4Hでキズ無し」を満足する程度の表面硬度しか

達成しえないのが現状である。一方、携帯電話、スマート(フューチャー)フォン、タブレットなどのモバイル端末機では、落下、踏み付け、擦りなど過酷な使用環境にさらされる可能性があり、より高い表面硬度を有し、且つ、反射防止能に優れた透明樹脂積層板が必要となってきている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平9-288202号公報

特許文献2：特開2006-35778

特許文献3：特開2007-216525

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記課題を解決して、高度の耐衝撃性および反射防止能に加えて、耐擦傷性及び表面硬度に優れた透明樹脂積層板を提供することを目的とする。

本願発明者らは、高度の反射防止能を維持したまま上記各物性を改良することを種々検討した結果、樹脂基板と反射防止層の間に、複層のハードコート層を設け、且つ、基板側に位置するハードコート単層中に特定のシリカゾルを含有させることにより、鉛筆硬度試験で「7Hでキズ無し」以上の表面硬度を発現し、且つ、他の特性も満足し得ることを見出し、本願発明を完成するに至った。

### 発明を解決するための手段

[0005] 即ち、本発明により、透明樹脂基板(A)上にハードコート層(B)が積層され、更に該ハードコート層(B)上に反射防止層(C)が積層されてなる透明樹脂積層板において、

ハードコート層(B)が、透明樹脂基板側に位置するハードコート層I(B1)と反射防止層側に位置するハードコート層II(B2)とからなり、ハードコート層I(B1)は層厚が5~20 $\mu$ mであって、(a)1分子

中に6個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性ウレタンアクリレートと、該多官能性ウレタンアクリレート100質量部に対して、(b)表面処理シリカゾル40~200質量部を含んでなる硬化性組成物の硬化体からなり、

ハードコート層I I (B2)は層厚が1~10 $\mu$ mであって、(a)1分子中に6個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性ウレタンアクリレートと、該多官能性ウレタンアクリレート100質量部に対して、(c)平均粒径が5~30nmであって屈折率が1.44~1.50のシリカゾル1~50質量部、(d)シランカップリング化合物又はその加水分解物1~30質量部、および(e)金属キレート化合物0.1~3.0質量部を含んでなる硬化性組成物の硬化体からなり、

反射防止層(C)は、屈折率が1.50未満であり、厚みが50~200nmである低屈折率層(C1)から構成され、

該低屈折率層(C1)は、(f)平均粒径が5~150nmであって屈折率が1.44以下のシリカゾル、(d)シランカップリング化合物又はその加水分解物、および(e)金属キレート化合物を含んでなり、且つ、(f)シリカゾルが10~50質量%配合され、(d)シランカップリング化合物又はその加水分解物と(e)金属キレート化合物との配合比が、60~99質量%:40~1質量%である硬化性組成物の硬化体からなることを特徴とする前記透明樹脂積層板が提供される。

[0006] 上記透明樹脂積層板の発明において、

1) 反射防止層(C)が、前記低屈折率層(C1)と透明樹脂基板側に位置する中屈折率層(C2)との二層から構成され、該中屈折率層(C2)は、その屈折率が1.50以上1.75未満であり、厚みが50~200nmであること

2) 反射防止層(C)が、前記低屈折率層(C1)、前記中屈折率層(C2)、および該低屈折率層と該中屈折率層との間に設けられた高屈折率層(C3)の三層から構成され、該高屈折率層(C3)は、その屈折率が1.60

以上2.00未満であり、厚みが50～200nmであり、高屈折率層（C3）の屈折率が中屈折率層（C2）の屈折率より大きいこと

3）表面処理シリカゾルが、（メタ）アクリロイル基修飾シリカゾルまたはビニル基修飾シリカゾルであることが好適である。

### 発明の効果

[0007] 本発明の透明樹脂積層板は、高度の反射防止能に加えて機械的強度に優れ、特に表面硬度が「7Hでキズ無し」を達成し得る。従って、一般の表示装置のみならず、携帯電話、スマート（フューチャー）フォン、タブレットなどの高い硬度が要求される装置の前面パネルとして好適に使用できる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の代表的な反射防止板の断面構造を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明の透明樹脂積層板は、透明樹脂基板（A）、ハードコート層（B）、および反射防止層（C）が、この順で積層された基本構造を有している。更に、これらの層（BおよびC）が、前記特定された構造、物性、成分から構成されることに特徴がある。

[0010] [透明樹脂基板]

透明樹脂基板としては、耐衝撃強度に優れ視野性の障害にならない透明樹脂であれば何ら制限はない。透明性及び耐衝撃強度の観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂或いはポリメチルメタクリレート樹脂からなる基板が好ましい。芳香族ポリカーボネート樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂との積層基板でもよい。当該基板の厚みは、要求される透明度や耐衝撃強度から適宜選択して設計されるが、通常、0.2～2.0mmの範囲から選択される。

[0011] [ハードコート層（B）]

透明樹脂基板上にハードコート層（B）が積層され、該層（B）は、ハードコート層Ⅰ（B1）とハードコート層Ⅱ（B2）とからなる。ハードコート層Ⅰ（B1）とハードコート層Ⅱ（B2）とは、ハードコート層Ⅰ（

B 1) が基板側に位置し、ハードコート層 I I (B 2) の上に、後述する反射防止層 (C) が積層される。

[0012] [ハードコート層 I (B 1)]

ハードコート層 I (B 1) は主として硬度に寄与する層であり、その膜厚は 5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  である。5  $\mu\text{m}$  未満では硬度が不十分であり、20  $\mu\text{m}$  を超えると外観不具合や後加工性が困難となる。

該層は、(a) 1 分子中に 6 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する多官能性ウレタンアクリレート (以下、多官能性ウレタンアクリレートともいう) と、該多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して、(b) 表面処理シリカゾル 40 ~ 200 質量部を含んでなる硬化性組成物 (以下、B 1 組成物ともいう) を硬化して得られる層である。

[0013] <(a) 多官能性ウレタンアクリレート>

多官能性ウレタンアクリレートは、ジイソシアネート化合物と水酸基を複数有している (メタ) アクリレート化合物との重付加反応によって得られる重合性化合物であり、特に、(メタ) アクリロイル基を 6 個以上有していることが必須である。当該多官能性ウレタンアクリレートを使用することにより、表面硬度が高い緻密な層を形成することが可能となる。(メタ) アクリロイル基を 6 個未満の化合物では、表面硬度が不十分で耐擦傷性に乏しいものとなる。

重付加反応の原料となるジイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネートやジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートや 1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等の脂肪族ジイソシアネートが例示される。一方の原料となる (メタ) アクリレート化合物としては、トリメチロールプロパン (メタ) アクリレートやペンタエリスリトール (メタ) アクリレートが例示される。

これら両原料を、(メタ) アクリロイル基が 6 倍モル以上となる量比で用いて、それ自他公知の方法で反応させて、前記多官能性ウレタンアクリレー

トとすることができる。

[0014] < (b) 表面処理シリカゾル >

表面処理シリカゾルは、多官能性ウレタンアクリレートと組み合わせることによって本発明の透明樹脂基板に極めて高い硬度を付与する成分である。り、前記該多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して、40~200 質量部の割合で配合することが重要である。

表面処理シリカゾルは、それ自体公知のシリカ粒子の表面を、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどの末端にアルコキシシリル基を有するシランカップリング剤で処理した(メタ)アクリロイル基修飾シリカゾル、或いはビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどのビニル基を有するシランカップリング剤で処理したビニル基修飾シリカゾルである。

表面処理の方法は特に限定されず、従来公知の方法が採用される。例えば、上記シランカップリング剤を、水を含有させた、メチルアルコール、トルエン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルブチルケトンなどの有機溶媒に溶解させて溶液とし、該溶液中にシリカゾルを投入し、50~150℃程度に加熱して5~30時間程度攪拌し、反応させる。

[0015] < B1 組成物 >

B1 組成物は硬化させることによりハードコート層 I になる組成物であり、前記多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して、表面処理シリカゾル 40~200 質量部の割合で含有される。B1 組成物中には、粘度調整や易塗布性の目的で任意の添加剤を、その目的を損なわない範囲で添加することができる。特に、該組成物を透明樹脂基板上で硬化させてハードコート層 I (B1) とするために、通常、熱重合開始剤または光重合開始剤重合開始剤が触媒量、通常組成物中の固形分全量を基準にして、0.01~20 質量%添加される。この重合開始剤は、B1 組成物を硬化して得られるハードコート層 I の諸特性には本質的影響を与えない。

該重合開始剤としては、透明樹脂基板の熱による変形を防止する観点から



、紫外線や電子線などで作用する、2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、カンファーキノン、ベンジルなどの光重合開始剤が好適である。

[0016] <ハードコート層 I の形成>

上記 (a) および (b) の各必須成分、更に任意成分を、下記溶媒に溶解して B 1 組成物の溶液とし、この溶液を前記透明樹脂基板に塗布した後、50°C 以上で溶媒を乾燥させ、次いで紫外線照射により硬化させてハードコート層 I が形成される。該層の厚みは 5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲に設定される。

使用される溶媒は、エチルアルコール、(イソ)プロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；酢酸(イソ)ブチルなどの酢酸エステル系溶媒；メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン系溶媒等が適している。これらの溶媒は、ハードコート層 I 形成の際に、蒸発除去される。

[0017] B 1 組成物を構成する上記各成分は、通常、室温付近で、溶媒と任意の順序で混合、攪拌されて溶液とされる。

この溶液の透明樹脂基板上への塗工方法は特に制限されず、ディップコート法、ロールコート法、ダイコート法、フローコート法、スプレー法等の方法が採用されるが、外観品位や膜厚制御の観点からディップコート法が好適である。

[0018] [ハードコート層 II (B 2)]

ハードコート層 II (B 2) は主としてその上に積層される反射防止層との密着性に寄与する層であり、その膜厚は 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である。1  $\mu\text{m}$  未満では密着性が不十分であり、10  $\mu\text{m}$  を超えると外観を保つことが困難となる。

該層は、(a) 多官能性ウレタンアクリレートと、該多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して、(c) 平均粒径が 5 ~ 30 nm であって屈折率が 1.44 ~ 1.50 のシリカゾル 1 ~ 50 質量部、(d) シランカ

ップリング化合物又はその加水分解物 1 ~ 30 質量部、および (e) 金属キレート化合物 0.1 ~ 3.0 質量部を含んでなる硬化性組成物（以下、B2 組成物ともいう）の硬化体からなる層である。

(a) 多官能性ウレタンアクリレートとしては、ハードコート層 I の項で挙げられたものが同様に使用される。

[0019] < (c) シリカゾル >

ハードコート層 II (B2) に含有させるシリカゾルは、耐擦傷性の向上に寄与する粒子であり、平均粒径が 5 ~ 30 nm であって屈折率が 1.44 ~ 1.50 である。平均粒径が上記範囲を外れると、耐クラック性が悪くなる。

上記シリカゾルは単粒子からなる、内部が密な、内部に空間を有しない非中空の粒子であり、密度は通常  $1.9 \text{ g/cm}^3$  以上である。当該シリカゾルはそれ自体公知で市販されているので、上記平均粒径と屈折率を満足する市販品を選択して使用すればよい。該シリカゾルは、通常、溶媒に分散された状態で供されるので、この溶媒は、ハードコート層 II 形成用の硬化性組成物溶液中に必然的に混入し、他の溶媒と同様に挙動する。

[0020] < (d) シランカップリング化合物またはその加水分解物 >

シランカップリング化合物またはその加水分解物は、それ自体が加水分解して緻密な珪酸質の被膜を形成する。

該シランカップリング化合物としては、公知のものを制限なく使用できる。例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\rho$ -スチリルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -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

プロピルメチルジメトキシシラン、N-2（アミノエチル）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エトキシシラン、3-メルカプト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トリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

該シランカップリング化合物は、その種類によっては、水や溶剤に対する溶解性を向上させる目的で、希薄な酸等で予め加水分解された分解物とすることが好適である。予め加水分解する方法は特に制限なく、酢酸などの酸触媒を用いてその一部を加水分解する方法が一般的である。

[0021] < (e) 金属キレート化合物 >

金属キレート化合物は、層の緻密性や強度、更には硬度を高める目的で含有させる。該金属キレート化合物は、二座配位子を代表例とするキレート剤が、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属に配位した化合物である。

具体的には、トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテイト）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテイト）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテイト）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテイト）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテイト）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテイト）チタン等のチタンキレート化合物；

トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム、モノエト

キシ・トリス（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテイト）ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；

ジエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、ジイソプロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノエトキシ・ビス（エチルアセトアセテイト）アルミニウム、ジエトキシ・モノ（エチルアセトアセテイト）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物が挙げられる。

[0022] < B 2 組成物 >

B 2 組成物は、（ a ） 、 （ c ） 、 （ d ） および （ e ） 成分を必須成分とする硬化性の組成物であり、下記特定比率で配合される。

（ c ） シリカゾルは、多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して 1 ~ 50 質量部配合する。1 質量部未満では耐擦傷性が発現しなく、50 質量部を超えると膜密着性が悪くなる。

（ d ） シランカップリング化合物又はその加水分解物は、多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して 1 ~ 30 質量部配合する。1 質量部未満では膜密着性が悪く、50 質量部を超えると耐擦傷性が悪くなる。

（ e ） 金属キレート化合物は、多官能性ウレタンアクリレート 100 質量部に対して 0.1 ~ 3.0 質量部配合する。この範囲を外れると、このハードコート膜 I I 上に形成される反射防止層 C との間の密着性が悪くなる。

B 2 組成物は、B 1 組成物と同様に、任意の添加成分を添加することができる。通常、硬化を促進する目的で重合開始剤を添加し、塗布の目的で溶媒が使用される。B 2 組成物の調製方法も、B 1 組成物のそれに準じて行われる。

[0023] < ハードコート層 I I の形成 >

ハードコート層ⅠⅠは、透明樹脂基板上に積層されたハードコート層Ⅰの上に直接積層され、二層からなるハードコート層が形成される。該ハードコート層ⅠⅠの形成は、ハードコート層Ⅰの形成に準じ、コーティング法、硬化方法などは同様に行われる。形成される層の厚みは1～10 $\mu$ mの範囲に設定される。

[0024] [反射防止層(C)]

本発明の透明樹脂積層板は、前記透明樹脂基板上に積層されたハードコート層の上に、直接反射防止層(C)が積層されている。該反射防止層(C)は、屈折率が1.50未満であり、厚みが50～200nmである低屈折率層(C1)から構成される。なお、後述するように、反射防止層(C)が、複数の反射防止層から成る場合には、当該低屈折率層は、最外層(視野側)となる反射防止層である。

低屈折率層(C1)は、その屈折率が1.50以上であると十分な反射防止機能を発現しない。また、厚みが50～200nmの範囲を外れると、反射防止機能を発現しない。

該低屈折率層(C1)は、(f)平均粒径が5～150nmであって屈折率が1.44以下のシリカゾル、(d)シランカップリング化合物又はその加水分解物、および(e)金属キレート化合物を含んでなり、且つ、(f)シリカゾルが10～50質量%配合され、(d)シランカップリング化合物又はその加水分解物と(e)金属キレート化合物との配合比が、60～99質量%：40～1質量%である硬化性組成物(C1組成物)の硬化体からなる層である。

[0025] <(f)シリカゾル>

低屈折率層(C1)に含有させるシリカゾルは、該層の屈折率を制御する粒子であり、平均粒径が5～150nmであって屈折率が1.44以下である。平均粒径が上記範囲を外れると、反射性能が低下したり、ヘイズ率が上昇する。屈折率が1.44を超えると、反射性能が低下する。

上記シリカゾルは、市販品の中から、上記平均粒径と屈折率を満たすもの

を選択して使用すればよい。特に、反射防止効果の観点からは、内部が中空のシリカゾル粒子が好適である。該シリカゾルも、通常、溶媒に分散された状態で供されるので、この溶媒は、前記(c)シリカゾルの場合と同様に挙動する。

(d) シランカップリング化合物又はその加水分解物および(e) 金属キレート化合物は、前出のものが同様に使用できる。

[0026] <C 1 組成物>

C 1 組成物は、(f)、(d) および(e) 成分を必須成分とする硬化性の組成物であり、下記特定比率で配合される。

(f) シリカゾルは、層中に10~50質量%含まれている必要がある。10質量%未満では十分な反射防止効果が期待できない。50質量%を超えると耐擦傷性、密着性が低下する。

(d) シランカップリング化合物又はその加水分解物と(e) 金属キレート化合物との配合比は、60~99質量% : 40~1質量%である。(e) 金属キレート化合物の配合比が40質量%を超える場合は、膜が脆くなったり、キレート化合物が析出するので、好ましくない。1質量%未満ではその効果が発現しない。

C 2 組成物は、B 1 やB 2 組成物と同様に、任意の添加成分を添加することができる。通常、塗布の目的で溶媒が使用される。C 2 組成物の調製方法も、B 1 やB 2 組成物のそれに準じて行われる。

[0027] <低屈折率層(C 1)の形成>

低屈折率層は、透明樹脂基板上に積層されたハードコート層、詳しくはハードコートII層の上に積層される。該低屈折率層の形成は、ハードコート層の形成に準じ、C 1 組成物の溶液を、硬化体であるハードコートII層上に塗布した後乾燥し、次いで70~120℃で加熱、硬化させて行う。該層の厚みは、反射防止性能の観点から、50~200nmの範囲に設定される。

尚、反射防止層が後出の中屈折率層と低屈折率層との二層からなる場合は

、ハードコートⅠⅠ層上に、先ず中屈折率層用を形成し、次いで該層の上に低屈折率層が形成される。更に、反射防止層が後出の中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層との三層から成る場合は、ハードコートⅠⅠ層上に、先ず中屈折率層用を形成し、次いで該層の上に高屈折率層、更にその上に低屈折率層が形成される。

[0028] [中屈折率層 (C2)]

本発明の透明樹脂積層板は、その反射防止効果をより高めるために、低屈折率層の基板面側に中屈折率層が積層された二層構造とすることが好ましい。

該中屈折率層は、その屈折率が1.50以上1.75未満であり、厚みが50~200nmである層が好適である。

この中屈折率層は、代表的には、前出の(d)シランカップリング化合物またはその加水分解物20~80質量部および(e)金属キレート化合物0.1~2質量部に加えて、(g)屈折率が1.70以上2.80以下の金属酸化物粒子20~80質量部{(d)、(e)および(g)の合計量を100質量部とする}を含有する硬化性組成物を硬化させて形成する。

また、中屈折率層には、バインダーとして熱硬化性樹脂を含有させることができる。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、シラン変性フェノール樹脂、フランホルムアルデヒド樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(シラン変性)エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、アクリル樹脂、(シラン変性)アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は単独でも2種以上の組合せでも使用される。バインダーとして用いる上記熱硬化性樹脂は、光活性による酸化に対して耐性を有するという利点を有する。

[0029] <(g) 金属酸化物粒子>

(g) 金属酸化物粒子は、中屈折率層の屈折率が1.50以上1.75未

満になることを満たす目的で含有させる、代表的には、平均粒径が10～100nmであり、屈折率が1.70以上2.80以下の金属酸化物粒子である。

金属酸化物粒子としては、酸化ジルコニウム粒子（屈折率=2.40）；酸化ジルコニウムと酸化ケイ素等の他の酸化物とを分子レベルで複合化させて屈折率を調整した複合ジルコニウム金属酸化物粒子；酸化チタニウム粒子（屈折率=2.71）；酸化チタニウムと酸化ケイ素や酸化ジルコニウム等の他の酸化物とを分子レベルで複合化させて屈折率を調整した複合チタニウム金属酸化物粒子；シリカ粒子（屈折率=1.55）などが使用される。これらの金属酸化物粒子から選択して、或いは適宜組み合わせ、上記所望の屈折率の層となるように調整する。このような粒子はそれ自体公知であり、市販されている。

[0030] <中屈折率層（C2）の形成>

中屈折率層は、透明樹脂基板の上に積層されたハードコート層、具体的にはハードコートII層の上に積層される。該中屈折率層の形成は、前記低屈折率層の形成と同様にして実施され、該層の厚みは、反射防止性能の観点から、50～200nmの範囲に設定される。

[0031] [高屈折率層（C3）]

本発明の透明樹脂積層板は、極めて高い反射防止効果を発現させるために、低屈折率層（C1）と中屈折率層（C2）の間に高屈折率層（C3）が積層された三層構造とすることが、特に好ましい。

該高屈折率層は、その屈折率が1.60以上2.00未満であり、厚みが50～200nmである層が好適である。なお、該高屈折率層の屈折率は、中屈折率層の屈折率より高いことを必須とする。

この高屈折率層は、代表的には、前出の（d）シランカップリング化合物またはその加水分解物10～50質量部、および（g）金属酸化物粒子50～90質量部{（d）および（g）の合計量を100質量部とする}を含有する硬化性組成物を硬化させて形成する。（g）金属酸化物粒子は、高屈折率



層の屈折率が1.60以上2.00未満になるように、前出の金属酸化物粒子から選択して、或いはこれらを組みわせて使用される。

また、中屈折率層と同様に、バインダーとして熱硬化性樹脂を含有させることもできる。

[0032] <高屈折率層（C3）の形成>

高屈折率層は、ハードコート層上に積層された前記中屈折率層の上に積層され、次いで当該高屈折率層の上に低屈折率層が積層され三層構造となる。該高屈折率層の形成は、前記低屈折率層の形成と同様にして実施され、該層の厚みは、反射防止性能の観点から、50～200nmの範囲に設定される。

[0033] 本発明の透明樹脂積層板は、前記層構成のものに限定されない。例えば、反射防止層の保護の目的で、オーバーコート層を設けることができる。このようなオーバーコート層としては、耐磨耗性、耐擦傷性を付与する有機ポリシロキサン系材料やフッ素樹脂系のコート層を挙げることができる。

更に、透明樹脂積層板の裏側には、アクリル系、ゴム系、シリコン系の粘着剤からなる、粘着剤層を設けることができる。更にまた、本発明の透明樹脂積層板は、透明樹脂基板の表及び裏の両面に、ハードコート層（B）および反射防止層（C）を積層してもよい。

## 実施例

[0034] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。また、実施例の中で説明されている特徴の組み合わせすべてが本発明の解決手段に必須のものとは限らない。

以下の実施例及び比較例で用いた各種成分と略号、並びに試験方法は、次の通りである。

[0035] (a) 多官能ウレタンアクリレート

a-1 ; 脂肪族有機イソシアネート系6官能アクリレート

a-2 ; 芳香族有機イソシアネート系6官能アクリレート

## (b) 表面処理シリカゾル

b-1 ; アクリレート基修飾シリカゾル(3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランで処理) 平均粒径 : 20nm、MIBK分散、固形部 : 30wt%

b-2 ; ビニル基修飾シリカゾル(ビニルトリメトキシシランで処理) 平均粒径 : 20nm、MEK分散、固形部 : 30wt%

## (c) シリカゾル

c-1 ; 平均粒径 : 10nm、屈折率 : 1.46、IPA分散、固形部 : 20wt%

c-2 ; 平均粒径 : 80nm、屈折率 : 1.46、IPA分散、固形部 : 30wt%

## (d) シランカップリング剤化合物又はその加水分解物

d-1 ;  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

d-2 ; 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

d-3 ; 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

## (e) 金属キレート化合物

e-1 ; ジルコニウムジブトキシビス (エチルアセトアセテート)

e-2 ; アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート

e-3 ; アルミニウムトリスアセチルアセトナート

e-4 ; ジルコニウムテトラアセチルアセトネート

## (f) シリカゾル

f-1 ; 平均粒径 : 50nm、中空シリカゾル、屈折率 : 1.30、IPA分散、固形部 : 20wt%

f-2 ; 平均粒径 : 80nm、シリカゾル、屈折率 : 1.46、IPA分散、固形部 : 20wt%

f-3 ; 平均粒径 : 10nm、シリカゾル、屈折率 : 1.46、IPA分散、固形部 : 20wt%

## (g) 金属酸化物粒子

g-1 ; 平均粒径 : 50nm、ジルコニアゾル、屈折率 : 2.40、PGM分散、固形部 : 55wt%

g-2 ; 平均粒径 : 20nm、チタニアゾル、屈折率 : 2.71、MIBK分散、固形

部：20wt%

(h) その他

h-1 ; IPA (イソプロピルアルコール)

h-2 ; MIBK (メチルイソブチルケトン)

h-3 ; トルエン

h-4 ; 光重合開始剤 (1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン)

h-5 ; 0.05N酢酸

h-6 ; アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂

[0036] [反射性試験]

日本分光社製「V-550」試験機を用いて、走査速度1000nm/minの速度、波長380~780nmの範囲で、最下点（透明樹脂積層板表面）における反射率を測定した。数値が小さいほど反射防止能に優れることを示す。

[耐擦傷性試験]

擦り試験器に試験片をセットし、スチールウール#0000（日本スチールウール社「BONSTER」）上で2kg/cm<sup>2</sup>荷重で40mm間を100往復させ、キズの入り方とその本数を測定し、評価した。評価基準は以下のとおりであり、透過光は透明樹脂積層板を透過した光を意味し、反射光は当該積層板表面で反射した光を意味する。

「◎」：透過光、反射光の何れで観察しても、キズは確認されなかった。

「○」：透過光で観察するとキズが数本確認されたが、反射光では確認されなかった。

「△」：透過光、反射光の何れで観察しても、キズが数本確認された。

「×」：透過光、反射光の何れで観察しても、十本以上のキズが確認された。

[硬度試験]

吉光精密社製硬度計「C-2210」を用い、鉛筆（三菱鉛筆社製「Uni」）で硬度を測定した。硬度は、鉛筆硬度で表され、この硬度が高いほど

耐擦傷性に優れることを示す。尚、鉛筆硬度 7 H とは、7 H の鉛筆でキズが付かないが、8 H の鉛筆ではキズが確認される場合の硬度を言う。

[0037] 実施例 1

厚さ 1 mm の芳香族ポリカーボネート樹脂 (PC) とポリメチルメタクリレート樹脂 (PMMA) との積層樹脂基板 (PC 層の厚み 0.93 mm、PMMA 層の厚み 0.07 mm) の PMMA 側に、以下の方法でハードコート層、更にその上に反射防止層を形成した。

[ハードコート層 I 形成用溶液組成]

- ・ a-1 ; 300 g
- ・ b-1 ; 450 g
- ・ h-1 ; 235 g
- ・ h-4 ; 15 g

[ハードコート層 II 形成用溶液組成]

- ・ a-1 ; 175 g
- ・ c-1 ; 300 g
- ・ d-1 ; 20 g
- ・ e-3 ; 1.5 g
- ・ h-1 ; 198.1 g
- ・ h-2 ; 274.6 g
- ・ h-3 ; 17.5 g
- ・ h-4 ; 8.8 g
- ・ h-5 ; 4.5 g

[反射防止層形成用溶液組成]

- ・ f-1 ; 45 g
- ・ d-1 ; 13 g
- ・ e-3 ; 3 g
- ・ h-1 ; 935 g
- ・ h-5 ; 4 g

[0038] 先ず、上記組成のハードコート層Ⅰ形成用溶液を用いて積層樹脂基板をディップコートし、60℃、5分間乾燥し、UV硬化して厚さ12μmのハードコート層Ⅰを形成した。次いで、前記組成のハードコート層ⅠⅠ形成用溶液で、上記ハードコート層Ⅰを有する基板をディップコートし、60℃、5分間乾燥し、UV硬化して厚さ3μmのハードコート層ⅠⅠを形成した。更に、該ハードコート層を有する基板を、反射防止層形成用溶液でディップコートし、80℃、20分間加熱処理し、厚さ100nmの反射防止層（低屈折率層）を形成した。その後フッ素系防汚剤をディップコートでオーバーコートした後、100℃、120分間加熱処理を行って膜を硬化させた。

得られた透明趣旨積層板の反射率、硬度、並びに耐擦傷性を、前記試験方法に従って測定し評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例2～6

表1に示す、ハードコート層Ⅰ形成用溶液、ハードコート層ⅠⅠ形成用溶液、および反射防止層形成用溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、透明樹脂積層板を作製し、同様に測定を行った。結果を表1、2に示す。

[0039]

[表1]

		実施例1		実施例2		実施例3	
成分		配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)
ハードコート I層	a-1	300.0	100.0	390.0	100.0	120.0	100.0
	a-2						
	b-1	450.0	45.0	585.0	45.0	800.0	200.0
	b-2						
	h-1	235.0		5.5		75.0	
	h-4	15.0	5.0	19.5	5.0	5.0	4.2
	合計	1000.0	150.0	1000.0	150.0	1000.0	304.2
層厚(μm)		12.0		18.0		12.0	
ハードコート II層	a-1	175.0	100.0	315.0	100.0	150.0	100.0
	a-2						
	c-1	300.0	34.3	540.0	34.3		
	c-2					50.0	6.7
	d-1	20.0	11.4	36.0	11.4		
	d-2					80.0	53.3
	d-3						
	e-1						
	e-2			2.70	0.9		
	e-3	1.5	0.9			1.2	0.8
	e-4						
	h-1	198.1				400.0	
	h-2	274.6		76.2		278.3	
	h-3	17.5		6.2		15.0	
h-4	8.8	5.0	15.8	5.0	7.5	5.0	
h-5	4.5		8.10		18.0		
合計	1000.0	151.6	1000.0	151.6	1000.0	165.8	
層厚(μm)		3.0		8.0		3.0	
低屈折率層	f-1	45.0	36.0	45.0	17.3		
	f-2					45.0	36.0
	f-3						
	d-1	13.0	52.0	13.0	25.0		
	d-2					13.0	52.0
	e-1						
	e-2			30.0	57.7		
	e-3	3.0	12.0			3.0	12.0
	e-4						
	h-1	935.0		908.0		935.0	
	h-5	4.0		4.0		4.0	
合計	1000.0	100.0	1000.0	100.0	1000.0	100.0	
層厚(μm)		0.1		0.1		0.1	
物性	反射率	3.5%		3.5%		7.6%	
	硬度	7H		8H		7H	
	擦り試験	◎		◎		◎	

[0040]

[表2]

		実施例4		実施例5		実施例6	
成分		配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)
ハードコート I層	a-1	300.0	100.0	300.0	100.0		
	a-2					300.0	100.0
	b-1					450.0	45.0
	b-2	450.0	45.0	450.0	45.0		
	h-1	235.0		235.0		235.0	
	h-4	15.0	5.0	15.0	5.0	15.0	5.0
	合計	1000.0	150.0	1000.0	150.0	1000.0	150.0
層厚(μm)		12.0		12.0		12.0	
ハードコート II層	a-1	150.0	100.0	175.0	100.0		
	a-2					175.0	100.0
	c-1			300.0	34.3	300.0	34.3
	c-2	375.0	50.0				
	d-1					20.0	11.4
	d-2	4.0	2.7				
	d-3			51.0	29.1		
	e-1			1.5	0.9		
	e-2						
	e-3					1.5	0.9
	e-4	1.2	0.8				
	h-1	156.8		175.3		198.1	
	h-2	289.6		259.4		274.6	
	h-3	15.0		17.5		17.5	
	h-4	7.5	5.0	8.8	5.0	8.8	5.0
h-5	0.9		11.5		4.5		
合計	1000.0	158.5	1000.0	169.3	1000.0	151.6	
層厚(μm)		3.0		3.0		3.0	
低屈折率層	f-1			9.0	10.1	45.0	36.0
	f-2						
	f-3	45.0	28.6				
	d-1	21.0	66.7	13.0	73.0	13.0	52.0
	d-2						
	e-1			3.0	16.9		
	e-2						
	e-3					3.0	12.0
	e-4	1.5	4.8				
	h-1	926.0		971.0		935.0	
	h-5	6.5		4.0		4.0	
合計	1000.0	100.0	1000.0	100.0	1000.0	100.0	
層厚(μm)		0.1		0.1		0.1	
物性	反射率	7.6%		6.8%		3.5%	
	硬度	7H		7H		7H	
	擦り試験	◎		◎		◎	

[0041] 比較例1～5

表2に示す、ハードコート層I形成用溶液、ハードコート層II形成用溶

液、および反射防止層形成用溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、透明樹脂積層板を作製し、同様に測定を行った。結果を表3に示す。

[0042] [表3]

成分	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)
ハードコート I 層	a-1	300.0	100.0	100.0	300.0	100.0	100.0	100.0	300.0	100.0
	b-1	200.0	20.0	150.0	45.0	450.0	45.0	255.0	450.0	45.0
	b-2			745.0		235.0		45.0	235.0	
	h-1	15.0	5.0	5.0	5.0	15.0	5.0	5.0	15.0	5.0
	h-4	1000.0	125.0	1000.0	150.0	1000.0	150.0	1000.0	1000.0	150.0
層厚(μm)	12.0	2.0	2.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
ハードコート II 層	a-1	175.0	100.0	35.0	100.0	150.0	100.0	240.0	-	-
	c-1	300.0	34.3	60.0	34.3	750.0	100.0	0.0	-	-
	d-1	20.0	11.4	4.0	11.4	0.0	0.0	32.0	-	-
	e-3	1.5	0.9	0.4	1.1	1.2	0.8	1.9	-	-
	合計	198.1		519.6		84.5		424.1		
ハードコート III 層	h-2	274.6		374.9		84.5		258.8		
	h-3	17.5		3.5		6.8		24.0		
	h-4	8.8	5.0	1.8	5.0	7.5	5.0	12.0	5.0	-
	h-5	4.5		0.9				7.2		-
	合計	1000.0	151.6	1000.0	151.8	1000.0	205.8	1000.0	119.1	-
層厚(μm)	3.0	0.5	0.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-	-
低屈折率層	f-1	45.0	36.0	45.0	36.0	45.0	36.0	45.0	45.0	36.0
	d-1	13.0	52.0	13.0	52.0	13.0	52.0	13.0	13.0	52.0
	e-3	3.0	12.0	3.0	12.0	3.0	12.0	3.0	3.0	12.0
	h-1	935.0		935.0		935.0		935.0		935.0
	合計	1000.0	100.0	1000.0	100.0	1000.0	100.0	1000.0	100.0	1000.0
層厚(μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
物性	反射率	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%
	硬度	5H	4H	4H	6H	6H	6H	6H	4H	4H
	擦り試験	○	×	×	△	△	△	△	×	×



[0043] 実施例1と比較例1との比較により、ハードコート層I中に(A)表面処理シリカゾルが、多官能性ウレタンアクリレート100質量部に対して50質量部未満で含まれると硬度性能が悪くなることが理解できる。また、比較例2より、ハードコート層Iの膜厚が5 $\mu$ m以上でない場合は、硬度性能が悪い上に耐擦傷性が極めて悪い。更に、比較例3より、ハードコート層II中にシランカップリング剤が含まれない場合は、硬度性能、耐擦傷性共に不十分である。比較例4より、ハードコート層II中にシリカゾルが含まれない場合は、耐擦傷性が不十分である。比較例5より、ハードコート層IIが存在しない場合は、硬度性能が不十分である上に耐擦傷性が極めて悪い。

[0044] 実施例7～9

表3に示す組成の低屈折率層形成用溶液、中屈折率層形成用溶液、更には必要に応じて高屈折率層形成用溶液を用いて以下の方法で、二層或いは三層から成る反射防止膜を有する透明樹脂積層板を作製し評価した。結果を表4に示す。

実施例1と同様にして、積層樹脂基板にハードコート層を形成した後、中屈折率層形成用溶液に上記ハードコート層を有する基板をディップコートし、90 $^{\circ}$ C、30分間、加熱処理して、厚さ85nmの中屈折率層を形成した。次いで、低屈折率層形成用溶液に該基板をディップコートし、80 $^{\circ}$ C、20分間、加熱処理して、厚さ100nmの低屈折率層を形成した。但し、実施例7、8においては、低屈折率層を形成する前に、即ち、中屈折率層を形成した後に、高屈折率層形成用溶液に基板をディップコートし、80 $^{\circ}$ C、20分間、加熱処理して、厚さ80nmの高屈折率層を形成した。

[0045]

[表4]

		実施例7		実施例8		実施例9	
成分		配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)	配合量(g)	固形分量(部)
ハードコート I層	a-1	300.0	100.0	390.0	100.0	120.0	100.0
	b-1	450.0	45.0	585.0	45.0	800.0	200.0
	h-1	235.0		5.5		75.0	
	h-4	15.0	5.0	19.5	5.0	5.0	4.2
		1000.0	150.0	1000.0	150.0	1000.0	304.2
層厚(μm)		12.0		18.0		12.0	
ハードコート II層	a-1	175.0	100.0	315.0	100.0	150.0	100.0
	c-1	300.0	34.3	540.0	34.3	250.0	33.3
	d-1	20.0	11.4	36.0	11.4		
	e-2			2.70	0.9		
	e-3	1.5	0.9			1.2	0.8
	h-1	198.1				264.0	
	h-2	274.6		76.2		294.3	
	h-3	17.5		6.2		15.0	
	h-4	8.8	5.0	15.8	5.0	7.5	5.0
	h-5	4.5		8.10		18.0	
	1000.0	151.6	1000.0	151.6	1000.0	139.1	
層厚(μm)		3.0		8.0		3.0	
中屈折率層	g-1	25.6	14.1			23.0	12.7
	g-2			23.0	4.6		
	d-1	19.2	19.2	37.0	37.0	37.0	37.0
	e-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	h-1	466.3		466.3		466.3	
	h-2	466.3		466.3		466.3	
	h-5	2.9		6.9		6.9	
	h-6	19.2	19.2				
	1000.0	53.0	1000.0	42.1	1000.0	50.2	
層厚(μm)		0.085		0.085		0.085	
高屈折率層	g-1	40.8	22.4			-	-
	g-2			38.0	7.6	-	-
	d-1	10.2	10.2	14.0	14.0	-	-
	e-1	2.4	2.4	1.1	1.1	-	-
	h-1	470.5		471.0		-	-
	h-2	470.5		471.0		-	-
	h-5	5.7		4.9		-	-
	1000.0	35.0	1000.0	22.7	-	-	
層厚(μm)		0.08		0.08		-	
低屈折率層	f-1	9.0	10.1	9.0	10.1	9.0	10.1
	d-1	13.0	73.0	13.0	73.0	13.0	73.0
	e-1	3.0	16.9	3.0	16.9	3.0	16.9
	h-1	971.0		971.0		971.0	
	h-5	4.0		4.0		4.0	
	1000.0	100.0	1000.0	100.0	1000.0	100.0	
層厚(μm)		0.1		0.1		0.1	
物性	反射率	0.9%		0.8%		1.4%	
	硬度	7H		8H		7H	
	擦り試験	○		○		○	

## 請求の範囲

[請求項1]

透明樹脂基板 (A) 上にハードコート層 (B) が積層され、更に該ハードコート層 (B) 上に反射防止層 (C) が積層されてなる透明樹脂積層板において、

ハードコート層 (B) が、透明樹脂基板側に位置するハードコート層 I (B1) と反射防止層側に位置するハードコート層 II (B2) とからなり、

ハードコート層 I (B1) は層厚が  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  であって、(a) 1分子中に6個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性ウレタンアクリレートと、該多官能性ウレタンアクリレート100質量部に対して、(b) 表面処理シリカゾル40～200質量部を含んでなる硬化性組成物の硬化体からなり、

ハードコート層 II (B2) は層厚が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であって、(a) 1分子中に6個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性ウレタンアクリレートと、該多官能性ウレタンアクリレート100質量部に対して、(c) 平均粒径が  $5 \sim 30 \text{nm}$  であって屈折率が  $1.44 \sim 1.50$  のシリカゾル1～50質量部、(d) シランカップリング化合物又はその加水分解物1～30質量部、および(e) 金属キレート化合物  $0.1 \sim 3.0$  質量部を含んでなる硬化性組成物の硬化体からなり、

反射防止層 (C) は、屈折率が  $1.50$  未満であり、厚みが  $50 \sim 200 \text{nm}$  である低屈折率層 (C1) から構成され、

該低屈折率層 (C1) は、(f) 平均粒径が  $5 \sim 150 \text{nm}$  であって屈折率が  $1.44$  以下のシリカゾル、(d) シランカップリング化合物又はその加水分解物、および(e) 金属キレート化合物を含んでなり、且つ、(f) シリカゾルが  $10 \sim 50$  質量%配合され、(d) シランカップリング化合物又はその加水分解物と(e) 金属キレート化合物との配合比が、 $60 \sim 99$  質量% :  $40 \sim 1$  質量%である硬化

性組成物の硬化体からなる

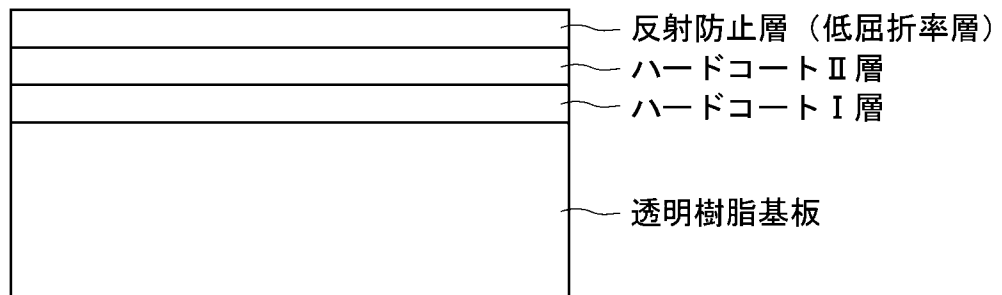
ことを特徴とする前記透明樹脂積層板。

[請求項2] 反射防止層(C)が、前記低屈折率層(C1)と透明樹脂基板側に位置する中屈折率層(C2)との二層から構成され、該中屈折率層(C2)は、その屈折率が1.50以上1.75未満であり、厚みが50~200nmであることを特徴とする請求項1に記載の透明樹脂積層板。

[請求項3] 反射防止層(C)が、前記低屈折率層(C1)、前記中屈折率層(C2)、および該低屈折率層と該中屈折率層との間に設けられた高屈折率層(C3)の三層から構成され、該高屈折率層(C3)は、その屈折率が1.60以上2.00未満であり、厚みが50~200nmであり、高屈折率層(C3)の屈折率が中屈折率層(C2)の屈折率より大きいことを特徴とする請求項2に記載の透明樹脂積層板。

[請求項4] 表面処理シリカゾルが、(メタ)アクリロイル基修飾シリカゾルまたはビニル基修飾シリカゾルであることを特徴とする請求項1~3の何れか一項に記載の透明樹脂積層板。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/059984

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G02B1/10(2006.01) i, G02B1/11(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B1/10, G02B1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-271400 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), paragraphs [0010], [0012], [0015], [0022], [0030] to [0034], [0059], [0062], [0075], [0076], [0079], [0082], [0089] to [0092] (Family: none)	1-4
Y	JP 2008-165041 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claim 8; paragraphs [0088], [0091], [0136], [0142] (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 July, 2012 (11.07.12)

Date of mailing of the international search report  
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059984

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-257308 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims 1 to 8; paragraphs [0023] to [0055], [0101], [0104] (Family: none)	1-4
A	JP 2008-151996 A (Toray Advanced Film Co., Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), paragraphs [0026] to [0038] (Family: none)	1-4
A	JP 2002-221602 A (Fukuvi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims 1 to 5; paragraphs [0008] to [0035] & US 2001/0031317 A1 & TW 518423 B & KR 10-2001-0089191 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B1/10(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B1/10, G02B1/11		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の 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
Y	JP 2010-271400 A (大日本印刷株式会社) 2010.12.02, 【0010】 【0012】【0015】【0022】【0030】-【0034】【0059】 【0062】【0075】【0076】【0079】【0082】 【0089】-【0092】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2008-165041 A (大日本印刷株式会社) 2008.07.17, 請求項8 【0088】 【0091】【0136】【0142】 (ファミリーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.07.2012	国際調査報告の発送日 24.07.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 竹村 真一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 9810



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-257308 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.28, 請求項 1-8 【0023】 - 【0055】 【0101】 【0104】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-151996 A (東レフイルム加工株式会社) 2008.07.03, 【00 26】 - 【0038】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-221602 A (フクビ化学工業株式会社) 2002.08.09, 請求項1 -5 【0008】 - 【0035】 & US 2001/0031317 A1 & TW 518423 B & KR 10-2001-0089191 A	1-4