

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年10月23日 (23.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/126902 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 83/04 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/02 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
C08K 5/375 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/057097

(22) 国際出願日: 2008年4月10日 (10.04.2008)

(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2007-103949 2007年4月11日 (11.04.2007) JP
特願2007-310945

2007年11月30日 (30.11.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑野 英昭
(KUWANO, Hideaki) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横
浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式
会社横浜技術研究所内 Kanagawa (JP). 竹内 浩史

(TAKEUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県
横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式
会社横浜技術研究所内 Kanagawa (JP). 加藤 有希子
(KATO, Yukiko) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴
見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜
技術研究所内 Kanagawa (JP). 元永 彰 (MOTONAGA,
Akira) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大
黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜技術研
究所内 Kanagawa (JP). 野村 美菜 (NOMURA, Mina)
[JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町
10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜技術研
究所内 Kanagawa (JP). 鈴木 正法 (SUZUKI, Masanori)
[JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町
10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜技術研
究所内 Kanagawa (JP).

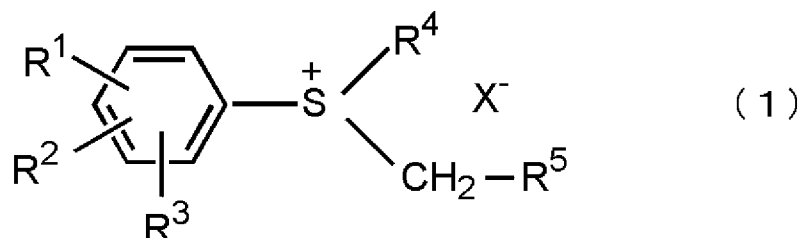
(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興
和ビル8階 Tokyo (JP).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION, METHOD FOR FORMING PROTECTIVE COATING FILM, LAMINATE AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 組成物、保護被膜形成方法及び積層体とその製法



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a protective coating film, which enables to form an inorganic transparent protec-
tive coating film having excellent coating film properties such as abrasion resistance in a short time. In this method, a photocurable
composition containing (A) at least one substance selected from siloxane oligomers, organosilanes and alkyl silicates, and (B) an
aromatic sulfonium salt acid generator represented by the general formula (1) is applied over a base, and the photocurable composi-
tion is cured thereon by irradiation of light. (1)(In the formula, R¹, R² and R³ respectively represent a hydrogen, an organic group
having 1-10 carbon atoms, a halogen group or a hydroxy group; R⁴ represents an aliphatic hydrocarbon group having 1-10 carbon
atoms; R⁵ represents an optionally substituted aromatic hydrocarbon group; and X⁻ represents a counter anion.)

(57) 要約: 耐擦傷性等の被膜性能に優れた無機系の透明保護被膜を短時間で形成可能な保護被膜形成方法とし
て、シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種 (A)、
及び一般式 (1) で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤 (B) を含有する光硬化性組成物を基材に塗布し、
光照射により前記光硬化性組成物を硬化させる。(式中、R¹、R²、R³は、それぞれ水素、炭素数1~10の有
機基、ハロゲン基、水酸基を表し、R⁴は、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表し、R⁵は、置換基を有しても
良い芳香族炭化水素基を表す。X⁻は、カウンターアニオンを表す。)



WO 2008/126902 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

組成物、保護被膜形成方法及び積層体とその製法

技術分野

[0001] 本発明は、耐擦傷性に優れた透明な保護被膜を短時間に形成可能な保護被膜形成方法、そのための組成物及び当該保護被膜を形成した積層体とその製法に関する。

背景技術

[0002] 近年、透明ガラスの代替として、耐破碎性、軽量性に優れるアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明プラスチック材料が広く使用されるようになってきた。しかし、透明プラスチック材料はガラスに比較して表面硬度が低いので、表面に傷を受け易いという問題を有している。

[0003] そこで、従来からプラスチック材料の耐擦傷性を改良すべく多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つとして、アルコキシシラン化合物の加水分解とそれに続く縮合反応を利用して、基材表面にシロキサン結合を有する無機系高分子からなる保護被膜を形成する方法が広く知られている(特許文献1、2参照)。しかし、これらの方法では、保護被膜を形成するために数十分から数時間もの加熱時間が必要となるので生産性の点で問題を有している。

[0004] これらの問題を解決するために、例えば、分子内にシロキサン骨格を有し、かつ反応性のシラノール基、アルコキシシラン基などを有するシロキサンオリゴマーと活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤を必須成分として含有し、活性エネルギー線照射により硬化して短時間で保護被膜を形成する組成物が提案されている(例えば特許文献3、4参照)。

[0005] 具体的には、このような組成物を基材に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線を照射することでカチオン重合開始剤より発生する酸を触媒として、シラノール基、アルコキシシラン基間にシロキサン結合が形成されて硬化し保護被膜が形成される。この方法によれば、短時間に被膜形成が可能であるが、使用する活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤の種類と添加量、活性エネルギー線の照射方法によって

は、得られる保護被膜の物性が大きく変わり、耐擦傷性等の物性が発現されない問題があった。

特許文献1:特開昭48-26822号公報

特許文献2:特開昭55-94971号公報

特許文献3:特開昭53-97098号公報

特許文献4:特開昭56-106958号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

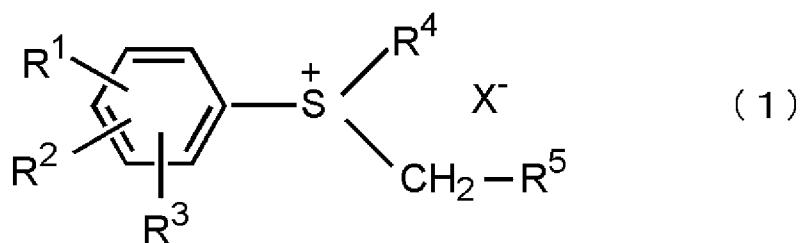
[0006] 本発明は、上述の従来技術における問題を解決するためになされたものである。すなわち本発明の目的は、耐擦傷性等の被膜性能に優れた無機系の透明保護被膜を短時間で形成可能な保護被膜形成方法、そのための組成物及び当該保護被膜を形成した積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造の芳香族スルホニウム塩型酸発生剤が、活性エネルギー線照射によるシロキサン結合の形成に極めて効果的であることを見出し、シロキサンオリゴマー等の特定のシロキサン結合を形成し得る化合物と特定構造の芳香族スルホニウム塩型酸発生剤とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布し活性エネルギー線照射することで、短時間で硬化し、優れた被膜性能を有する保護被膜を形成できることを見出し本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明は、シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種(A)、及び一般式(1)で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線照射により前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる保護被膜形成方法である。

[0009] [化1]

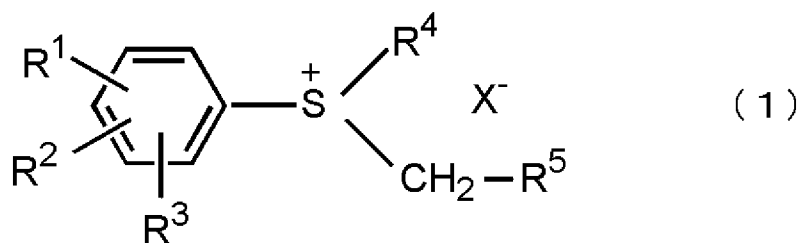


[0010] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素、炭素数1～10の有機基、ハロゲン基又は水酸基を表し、 R^4 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表し、 R^5 は、芳香族炭化水素基又は置換基を有する芳香族炭化水素基を表す。 X^- は、カウンターアニオンを表す。)

[0011] さらに、本発明は活性エネルギー線照射により前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させるに際して、活性エネルギー線照射時、活性エネルギー線照射後、あるいはその両方に活性エネルギー線硬化性組成物を加熱する保護被膜形成方法である。

[0012] また、本発明はシロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種(A)、及び一般式(1)で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化用の組成物である。

[0013] [化2]



[0014] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素、炭素数1～10の有機基、ハロゲン基又は水酸基を表し、 R^4 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表し、 R^5 は、芳香族炭化水素基又は置換基を有する芳香族炭化水素基を表す。 X^- は、カウンターアニオンを表す。)

[0015] さらに、本発明は基材の表面に上記活性エネルギー線硬化用の組成物の硬化被膜を有する積層体に関する。

[0016] またさらに、本発明は基材の表面に上記保護被膜形成方法により保護被膜を設ける積層体の製造方法に関する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、外観、透明性、耐擦傷性に優れた無機系の保護被膜を短時間で形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の活性エネルギー線硬化用の組成物における(A)成分としては、シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から少なくとも1種選択して使用する。

[0019] 本発明で使用するシロキサンオリゴマーは、シロキサン結合を主骨格とし、光照射により芳香族スルホニウム塩型酸発生剤(B)より発生する酸を触媒として縮合可能なシラノール基、あるいはアルコキシシリル基を分子内に含有するオリゴマーである。オリゴマー含有のシラノール基は、シラノール基又は、アルコキシシリル基と縮合しシロキサン結合を形成する。オリゴマー含有のアルコキシシリル基は、シラノール基と直接縮合することも可能であるし、一旦加水分解しシラノール基とした後、シラノール基又は、アルコキシシリル基と縮合しシロキサン結合を形成することが可能である。

[0020] アルコキシシリル基としては、例えば、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロピルオキシシリル基が挙げられる。好ましくは、加水分解速度、縮合速度の速い点から、メトキシシリル基又はエトキシシリル基である。

[0021] シロキサンオリゴマーの分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量で500～50,000の範囲内であることが好ましい。重量平均分子量を500以上とすることで、組成物の成膜性を向上できると共に、得られる被膜の耐擦傷性、耐クラック性を向上できる。また、50,000以下とすることで、得られる保護被膜の均一性と透明性を高めることができる。特に、この重量平均分子量は800～10,000の範囲内であることがより好ましい。

[0022] シロキサンオリゴマーは、1種類を単独で利用することもできるし、複数種を混合して使用することもできる。

[0023] シロキサンオリゴマーは、各メーカーより市販されているものをそのまま利用すること

もできるし、各種オルガノシラン類、アルキルシリケート類などを原料として加水分解、縮合により合成したものを使用することも可能である。

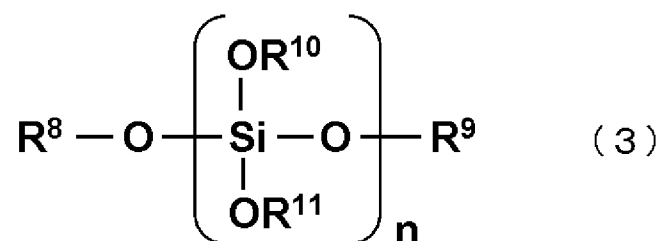
[0024] 好ましくは、一般式(2)で示されるオルガノシラン類及び一般式(3)で示されるアルキルシリケート類のいずれか1種以上の化合物の加水分解、縮合物である。

[0025] [化3]



[0026] (式中、 R^6 は炭素数1～10の有機基を表し、 R^7 は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を表し、 a は0～3のいずれかの整数を表す。)

[0027] [化4]



[0028] (式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立して炭素数1～5のアルキル基を表し、 n は2～20のいずれかの整数を表す。)

[0029] オルガノシラン類の具体例としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニ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、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、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-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トリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピ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、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0030] 中でも、加水分解、縮合反応が早い点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ

ン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、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などが好ましい。

[0031] アルキルシリケート類の具体例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、*n*-プロピルシリケート、イソブチルシリケート、*n*-ブチルシリケートなどを挙げることができる。

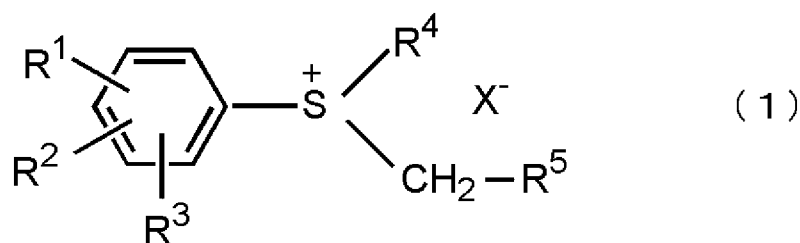
[0032] これらの内、加水分解、縮合反応の速度が速い点で、 $R^8 \sim R^{11}$ の総てがメチル基を示すメチルシリケート、 $R^8 \sim R^{11}$ の総てがエチル基を示すエチルシリケートが好ましい。

[0033] 本発明の(A)成分におけるオルガノシラン類としては、先にシロキサンオリゴマーの原料として例示した一般式(2)で示されるオルガノシラン類が挙げられる。

[0034] 本発明の(A)成分におけるアルキルシリケート類としては、先にシロキサンオリゴマーの原料として例示した一般式(3)で示されるアルキルシリケート類が挙げられる。

[0035] 本発明では、一般式(1)で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤(B)を用いる。

[0036] [化5]



[0037] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素、炭素数1～10の有機基、ハロゲン基又は水酸基を表し、 R^4 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表し、 R^5 は、芳香族炭化水素基又は置換基を有する芳香族炭化水素基を表す。 X^- は、カウンターアニオンを表す。)

[0038] X^- の具体例としては、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ などを挙げることができる。活性の点から、 SbF_6^- 、 PF_6^- が好ましい。

[0039] 一般式(1)に示した、芳香族スルホニウム塩型酸発生剤を用いることで、活性エネ

ルギー線照射により短時間に効率よくシロキサン系無機被膜を形成することができる。他の光感应性光酸発生剤を用いた場合に比較して良好な被膜物性が得られる。

[0040] オルガノシラン類やアルキルシリケート類と一般の活性エネルギー線感应性カチオン重合開始剤とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布して活性エネルギー線を照射しても、組成物の成膜性が低く、保護被膜を形成することができない。しかしながら、活性エネルギー線感应性カチオン重合開始剤として、一般式(1)で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤を用いることで、組成物の成膜性が向上し、保護被膜を形成することができる。

[0041] オルガノシラン類やアルキルシリケート類を使用する場合には、それらを単独で使用しても良いし、それらの加水分解に要する水を加えて使用しても良い。

[0042] (A)成分としては、シロキサンオリゴマーの少なくとも1種と、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種とを併用することが好ましい。シロキサンオリゴマーの含有率を高くすることによって硬化被膜の耐クラック性が向上する。オルガノシラン類やアルキルシリケート類の含有率を高くすることによって硬化被膜の耐擦傷性や硬度が向上する。シロキサンオリゴマーの少なくとも1種と、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種とを併用する場合、それらの併用物だけを使用しても良いし、オルガノシラン類やアルキルシリケート類の加水分解に要する水を加えて使用しても良い。

[0043] また、活性エネルギー線照射により前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させるに際して、活性エネルギー線照射時、活性エネルギー線照射後、あるいはその両方に加熱を行うことでさらに被膜性能の向上ができる。

[0044] 芳香族スルホニウム塩型酸発生剤の具体例としては、例えば、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムp-トルエンスルフォネート、メチルベンジル-4-ヒドロキシ

シフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、メチルベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3, 5-ジニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 β -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 β -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0045] 中でも光照射による硬化速度の速い点、得られる保護被膜の耐擦傷性良好な点から、4-ヒドロキシフェニル基が直接硫黄原子(S)に結合した構造を有するものが好ましい。具体例としては、 β -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 β -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルボスフェート、 α -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルボスフェート、メチルベンジル-4-ヒ

ドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、メチルベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェートが挙げられる。

- [0046] これらの芳香族スルホニウム塩型酸発生剤は、例えば、フェニルメチルスルフィドまたは置換基を有するフェニルメチルスルフィドと、芳香族メチルクロライドまたは置換基を有する芳香族メチルクロライドとを、水の存在下35℃で20時間反応させた後、酢酸エチルを加えて塩交換(例えば NaSbF_6)を15℃で30分行って、酢酸エチル層より濃縮する等の公知の方法により製造することができる。
- [0047] また市販品を購入して使用することもできる。一般式(1)で表される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤の市販品としては、例えば、「サンエイドSI-60」、「サンエイドSI-80」、「サンエイドSI-100」、「サンエイドSI-110」(以上、三新化学工業(株)製、商標名)等が挙げられる。
- [0048] 芳香族スルホニウム型酸発生剤(B)の配合量は、特に限定されないが、(A)成分(シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類の合計)の固形分100質量部に対して、0.01~10質量部の範囲内が好ましい。ただし、ここで言う固形分とは、(A)成分が完全に加水分解、縮合した場合に得られる化合物を意味し、以下の記載においても同様である。後述する加水分解、縮合物(H)を含む場合には(A)の固形分と(H)の固形分との合計100質量部に対して、0.01~10質量部の範囲内が好ましい。0.01質量部以上であれば、光照射によって短時間に硬化し、良好な保護被膜が得られる傾向にある。また、10質量部以下であれば、硬化して得られる保護被膜の物性について、特に着色が少なく、表面硬度や耐擦傷性が良好となる傾向にある。さらに、硬化性が良好である点、良好な性能の保護被膜が得られる点から、その配合量は(A)成分(シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類の合計)の固形分100質量部に対して、0.05~5質量部の範囲内がより好ましい。
- [0049] 本発明で使用する組成物には、発明の効果を妨げない範囲内で、他の反応性化

合物を含有させることもできる。具体的には、カチオン重合可能な、エポキシ化合物(C)、ビニルエーテル化合物(D)などである。さらに、ラジカル重合性二重結合基含有モノマー(E)と光感応性を有するラジカル重合開始剤(F)を含有してもよい。

[0050] エポキシ化合物(C)は、分子内にエポキシ基を含有するものであれば特に限定されない。その具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。中でも、硬化速度が速く、得られる保護被膜の耐擦傷性が良好な点から、分子内に2個以上のエポキシ基を含有する芳香族エポキシ化合物が好ましい。エポキシ化合物は1種類を単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用しても構わない。

[0051] ビニルエーテル化合物(D)は、分子内にビニルエーテル基を含有する化合物である。ビニルエーテル化合物の具体例としては、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニ

ルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 9-ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリールテトラビニルエーテル、などを挙げることができる。

[0052] ラジカル重合性二重結合含有モノマー(E)は、ラジカル重合性二重結合基を有していればその構造は特に限定されない。特に、重合速度の速い点から、分子内にアクリロイル基又はメタクリロイル基を含有する単官能又は多官能(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

[0053] 単官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フォスフォエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0054] 多官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(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、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサン

ジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ープロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]ープロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル]ープロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]ープロパン、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]ープロパン、ビス[4-(メタ)アクリロイルチオフェニル]スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ースルホン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]ースルホン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル]ースルホン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]ースルホン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]ースルホン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジメチルフェニル]ースルホン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]ースルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジメチルフェニル]ースルフィド、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジブromoフェニルプロパン]、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0055] 中でも、硬化性が良好な点、得られる保護被膜の耐擦傷性が優れている点から、多官能(メタ)アクリレートがより好ましい。ラジカル重合性二重結合含有モノマー(E)は、1種類を単独で使用してもよいし、数種類を混合して使用してもよい。

[0056] 光感应性ラジカル重合開始剤(F)は、可視光線や紫外線等の活性エネルギー線に感应して活性ラジカル種を発生し、ラジカル重合性二重結合含有モノマー(E)の重合を開始する成分である。光感应性ラジカル重合開始剤(F)の具体例としては、3, 3-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、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、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1, 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等が挙げられる。中でも、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、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が硬化速度の点からより好ましい。これらの光感应性ラジカル重合開始剤(F)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0057] 光感应性ラジカル重合開始剤(F)の配合量は、特に限定されないが、(E)成分100質量部に対して、0.01~10質量部の範囲内が好ましい。この配合量が0.01質量部以上であると、活性エネルギー線照射による硬化速度の点から好ましく、10質量部以下であると、得られる被膜の耐擦傷性の点から好ましい。さらに好ましくは、0.05~5質量部の範囲内である。

[0058] 本発明で使用する活性エネルギー線硬化性組成物は、さらに高分子化合物(G)を含有することも好ましい。これを配合することで、被膜に柔軟性が付与され、クラックの発生が抑制される。高分子化合物(G)としては、例えば、ポリアクリル系ポリマー、ポリビニル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、ポリジアルキルシロキサン(シリコーン樹脂)等が挙げられる。中でも、ポリエーテル系ポリマーは好適に用いることができ、具体的にはポリエチレングリコールが挙げられる。

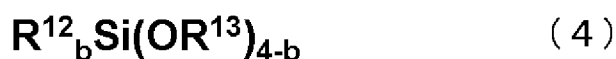
[0059] 高分子化合物(G)の配合量は、特に限定されないが、(A)成分(シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類の合計)の固形分100質量部に対して、0~50質量部の範囲内が好ましく、1~10質量部の範囲内がより好ましい。

[0060] 本発明で使用する活性エネルギー線硬化性組成物には、その他、必要に応じて、ポリマー微粒子、コロイド状シリカ、コロイド状金属、光増感剤(例えば、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物、アントラキノン系化合物、ナフタレン系化合物、ピレン系化合物等)、充填剤、染料、顔料、顔料分散剤、流動調整剤、レベリング剤、

消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、熱感応性ラジカル重合開始剤、熱感応性カチオン重合開始剤などを配合してもよい。

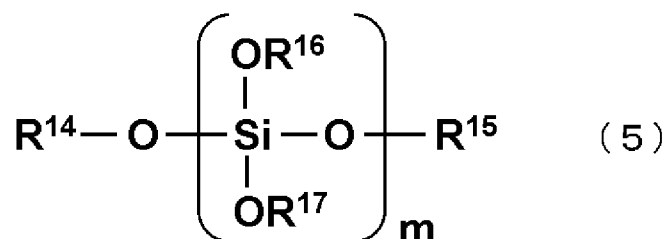
[0061] 本発明で使用する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物に耐磨耗性を向上させるには一般式(4)で表されるオルガノシラン類及び一般式(5)で表されるアルキルシリケート類のいずれか1種以上の化合物と、数平均粒子径5～200nmのコロイド状シリカとの加水分解、縮合物(H)を含有させることが好ましい。(H)成分を含有させる場合、(A)成分(シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類の合計)の固形分と(H)成分の固形分との好ましい比は9:1～5:5、特に好ましいのは8:2～6:4である。

[0062] [化6]



[0063] (式中、 R^{12} は炭素数1～10の有機基を表し、 R^{13} は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を表し、 b は0～3の整数を表す。)

[0064] [化7]



[0065] (式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は独立して炭素数1～5のアルキル基を表し、 m は2～20のいずれかの整数を表す。)

[0066] オルガノシラン類及びアルキルシリケート類の具体例としては、前述のものが挙げられる。

[0067] コロイド状シリカとしては、例えば、シリカ微粒子が水に均一分散した水性シリカゾル及び分散溶媒に均一分散したオルガノシリカゾルが挙げられる。分散溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類、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

ン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のグリコールエーテルが挙げられる。分散溶媒は1種で又は2種以上を併用して使用できる。

[0068] コロイド状シリカ中の数平均粒子径は5～200nmである。数平均粒子径5nm以上のコロイド状シリカを使用することで、硬化被膜に耐擦傷性と硬度を付与できる。また、数平均粒子径200nm以下のコロイド状シリカを使用することで、硬化被膜の透明性の低下を抑制できる。コロイド状シリカの数平均粒子径は好ましくは10～100nmである。尚、数平均粒子径の測定法としては、例えば、電子顕微鏡観察による方法が挙げられる。

[0069] 本発明で使用する活性エネルギー線硬化性組成物には、固形分濃度調整、分散安定性向上、塗布性向上、基材への密着性向上等を目的として、有機溶媒を含有させてもよい。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、セロソルブ類、芳香族化合物類などが挙げられる。

[0070] 具体的には、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、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジ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エチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタ

ン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、グリセリンエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-フェノキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0071] 有機溶剤の含有量は、(A)～(H)成分の合計100質量部に対して0～1000質量部の範囲内が好ましく、0～100質量部の範囲内がより好ましい。これが1000質量部以下であれば、固形分が低くなりすぎて塗膜が薄くなるという問題が生じ難くなり、耐擦傷性が良好な保護被膜が得られる傾向にある。

[0072] 本発明で使用する活性エネルギー線硬化性組成物を、例えば、プラスチック等からなる基材の表面に塗布し(被膜厚0.5～100 μ m程度)、次いで活性エネルギー線を照射して硬化させて、保護被膜を形成することができる。

[0073] 活性エネルギー線硬化性組成物の塗布は、従来から公知の方法、例えば、スプレー、ロールコーター、グラビアコーター、フレキソ、スクリーン、スピンコーター、フローコーター、静電塗装等で行うことができる。

[0074] 活性エネルギー線としては、例えば、真空紫外線、紫外線、可視光線などを用いることができる。具体例としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、白熱電球、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、ガリウムランプ、エキシマーレーザー、太陽光などを光源とする光が挙げられる。中でも低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀棟、メタルハライドランプを光源とした光が好ましい。活性エネルギー線は、一種類を単独で使用しても良いし、異なるものを複数種使用しても良い。

- [0075] また、本発明で使用する活性エネルギー線硬化性組成物は、活性エネルギー線照射による硬化と合わせて、加熱を行うことで効果的に硬化を行うことができる。一般的に、光酸発生剤を用いたこの種の反応では、光照射と同時、あるいは光照射後に加熱することで、硬化を促進できることは知られていた。しかし、本発明の(A)成分の場合、本発明の酸発生剤以外では、加熱による促進効果があまり見られない。それに対して、本発明の酸発生剤を用いた場合、加熱による大きな促進効果が見られる。
- [0076] 加熱は、活性エネルギー線照射時に加熱しても良いし、活性エネルギー線照射後に加熱してもよい。また、その両方で加熱してもよい。加熱は、赤外線ヒーターなどを用いて加熱してもよいし、熱風を循環させ加熱しても良い。
- [0077] なお、本発明における活性エネルギー線照射時の加熱とは、照射と同時に加熱するだけではなく、照射前に硬化性組成物を加熱して、硬化性組成物が高温に保持されている状態で活性エネルギー線を照射することも含む。
- [0078] 活性エネルギー線照射前に加熱する場合は、活性エネルギー線硬化性組成物の温度を50～100℃の範囲にすることが好ましい。活性エネルギー線照射と同時に加熱する場合は、活性エネルギー線硬化性組成物の温度を50～100℃の範囲にすることが好ましい。活性エネルギー線照射後に加熱する場合は、50～100℃の雰囲気下で、1～60分間加熱することが好ましい。
- [0079] 本発明において、組成物は、例えば、金属板、金属缶などの金属材料、紙、木質材などの天然材料、セラミックなどの無機質材、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などのプラスチック成形物、PET、ポリオレフィン等のフィルム、電着塗装板、ラミネート板などの複合材料、などからなる基材に対して、塗料材やインキ材として塗布でき、これを硬化することにより基材の上に保護被膜を形成することができる。

実施例

- [0080] 以下、本発明の実施例について詳細に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の記載において「部」は「質量部」を示す。

- [0081] <合成例>

<合成例1>シロキサンオリゴマーA1の合成

メチルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、分子量136.2)18.0g、フェニルト

リトキシシラン(信越化学工業(株)製、分子量198.3)2.97g、イソプロピルアルコール10.0g、水を加え攪拌し均一な溶液とした。さらに、水15.9gを加え、攪拌しつつ80℃で9時間過熱し加水分解、縮合を行い、シロキサンオリゴマーとした。さらにイソプロピルアルコールを追加して全体を54.1gとし、固形分濃度20質量%のシロキサンオリゴマーA1溶液を得た。さらに、GPCにより重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算分子量は約2,000であった。

[0082] ただし、ここで言う固形分濃度とは、完全に加水分解、縮合した場合に得られるシロキサンオリゴマーの溶液全体に対する質量分率を意味し、以下のシロキサンオリゴマーA2及びA3も同様である。

[0083] <合成例2>シロキサンオリゴマーA2の合成

シリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート(コルコート(株)製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名:メチルシリケート53A)10.0g、メチルトリメトキシシラン17.3gにイソプロピルアルコール10.0gを加え攪拌し均一な溶液とした。さらに、水10.5gを加え、攪拌しつつ80℃で3時間過熱し加水分解、縮合を行い、シロキサンオリゴマーとした。さらに、イソプロピルアルコールを加え、全体を69.2gとし、固形分濃度20質量%のシロキサンオリゴマーA2溶液を得た。さらに、GPCにより重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算分子量は約6,500であった。

[0084] <合成例3>シロキサンオリゴマーA3の合成

メチルトリメトキシシラン16.34g、フェニルトリメトキシシラン5.95g、イソプロピルアルコール10.0gを加え攪拌し均一な溶液とした。さらに、水16.2gを加え、攪拌しつつ80℃で9時間加熱し加水分解、縮合を行い、シロキサンオリゴマーとした。さらにイソプロピルアルコールを追加して全体を59.6gとし、固形分濃度20質量%のシロキサンオリゴマーA3溶液を得た。さらに、GPCにより重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算分子量は約1,700であった。

[0085] <合成例4>オルガノシランとコロイド状シリカとの加水分解、縮合物H1の合成

攪拌子及びコンデンサーを備えた500mlナス型フラスコに、コロイド状シリカとしてイソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製、商品名:スノーテックスIPA-ST-L)100g、メチルトリメトキシシラン6.8g、純水5.4g及びイソプロ

ピルアルコール74.6gを仕込み、ウォーターバスを用いて80℃で4時間、加熱、攪拌して加水分解、縮合を行い、固形分濃度20質量%の縮合物H1溶液を得た。

[0086] ただし、ここで言う固形分濃度とは、完全に加水分解、縮合した場合に得られるオルガノシラン類やアルキルシリケート類とコロイド状シリカとの加水分解、縮合物の溶液全体に対する質量分率を意味し、以下のH2及びH3も同様である。

[0087] <合成例5>アルキルシリケートとコロイド状シリカとの加水分解、縮合物H2の合成
攪拌子及びコンデンサーを備えた500mlナス型フラスコに、コロイド状シリカとしてイソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製、商品名:スノーテックスIPA-ST)100g、メチルシリケート4量体(コルコート(株)製、商品名:メチルシリケート51)11.75g、純水9.0g及びイソプロピルアルコール59.25gを仕込み、ウォーターバスを用いて80℃で4時間、加熱、攪拌して加水分解、縮合を行い、固形分濃度20質量%の縮合物H2溶液を得た。

[0088] <合成例6>化合物A4の合成

メチルトリメトキシシラン14.72g、フェニルトリメトキシシラン2.68g、ジメチルジメトキシシラン(東レダウコーニング(株)製、分子量120.2)1.64gに、イソプロピルアルコール16.84g、純水14.12gを加え攪拌し、固形分濃度20質量%の化合物A4溶液を得た。ただし、ここで言う固形分濃度とは、完全に加水分解、縮合した場合に得られるオルガノシラン類やアルキルシリケート類の加水分解、縮合物の溶液全体に対する質量分率を意味し、以下のA5～A7も同様である。

[0089] <合成例7>化合物A5の合成

メチルトリメトキシシラン17.73g、フェニルトリメトキシシラン1.94gに、イソプロピルアルコール15.18g、純水15.14gを加え攪拌し、固形分濃度20質量%の化合物A5溶液を得た。

[0090] <合成例8>化合物A6の合成

メチルトリメトキシシラン9.16g、フェニルトリメトキシシラン3.08g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、分子量236.1)4.92gに、イソプロピルアルコール21.64g、純水11.20gを加え攪拌し、固形分濃度20質量%の化合物A6溶液を得た。

[0091] <合成例9>化合物A7の合成

シリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート1.78g、メチルトリメトキシシラン13.32g、フェニルトリメトキシシラン2.42g、ジメチルジメトキシシラン1.48gに、イソプロピルアルコール16.92g、純水14.08gを加え攪拌し、固形分濃度20質量%の化合物A7溶液を得た。

[0092] <合成例10>オルガノシランとコロイド状シリカとの加水分解、縮合物H3の合成
攪拌子及びコンデンサーを備えた500mlナス型フラスコに、コロイド状シリカとしてイソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製、商品名:スノーテックスIPA-ST)100g、メチルトリメトキシシラン6.8g、純水5.4g及びイソプロピルアルコール74.6gを仕込み、ウォーターバスを用いて80℃で4時間、加熱、攪拌して加水分解、縮合を行い、固形分濃度20質量%の縮合物H3溶液を得た。

[0093] <実施例1>

[活性エネルギー線硬化性組成物の調製]

(A)成分として、合成例1で得られたシロキサンオリゴマーA1の固形分濃度20質量%溶液50.0部(固形分として10.0部)に、(B)成分としてベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液0.4部(固形分として0.2部)、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0部、 γ -ブチロラクトン15.0部、ブチルセロソルブ10.0部、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤(東レダウコーニング株式会社製、商品名L-7001)0.01部を混合し活性エネルギー線硬化性用組成物とした。

[0094] [光硬化性組成物膜の形成]

この活性エネルギー線硬化性組成物を、長さ10cm、幅10cm、厚み3mmの亚克力板(三菱レイヨン株式会社製、商品名「アクリライトEX」)上に適量滴下し、バーコーティング法(バーコーターNo. 26使用)にて乾燥後の厚みが3~4 μ mになるように塗布し、室温で約60分自然乾燥した。

[0095] [保護被膜の形成]

さらに、コンベアを備えた120W/cmの高圧水銀ランプ(株式会社オーク製作所製、紫外線照射装置、ハンディーUV-1200、QRU-2161型)を用いて、積算光量

1000mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化させて保護被膜を得た。積算光量は、紫外線光量計(株式会社オーク製作所製、UV-351型)を用いて測定した。紫外線照射によるサンプルの最高温度は33℃であった。

[0096] [被膜の評価]

得られた保護被膜を、以下の方法により評価した。

[0097] 1) 外観

目視にて保護被膜を有するアクリル板の透明性、クラック、白化の有無を観察し、以下の基準で評価した。

「○」: 透明でクラック、白化の欠陥の無いもの(良好)。

「×」: 不透明な部分のあったもの、クラック、白化などの欠陥があったもの(不良)。

[0098] 2) 膜厚

保護被膜を有するアクリル板の切断面を走査型電子顕微鏡で観察し膜厚を測定した。

[0099] 3) 耐擦傷性

保護被膜を有するアクリル板の表面を、#0000スチールウールで、 9.8×10^4 Paの圧力を加えて10往復擦り、1×1cmの範囲に生じたキズの本数にて以下の基準により評価した。

A : キズ 0本(光沢面あり)

B : キズ 1～9本(光沢面あり)

C+ : キズ 10～49本(光沢面あり)

C- : キズ 50～99本(光沢面あり)

D : キズ 100本以上(光沢面あり)

E : 光沢面が消失

[0100] 4) 鉛筆硬度

保護被膜の鉛筆硬度をJIS-K5600(鉛筆引っかき試験)に準じて評価した。

[0101] その結果、本実施例の被膜は、良好な外観、耐擦傷性、鉛筆硬度を有していた。結果を表1に示す。

[0102] <実施例2～5>

(A)成分および(B)成分として表1記載のものを配合する以外は、実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、被膜の評価を実施した。結果を表1に示した。

[0103] <実施例6>

実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成を行い、さらに紫外線を照射すると同時にハロゲンヒーターにて、サンプルを約70℃に加熱し、被膜の硬化を行った。その後は、実施例1と同様にして、被膜の評価を実施した。結果を表1に示した。

[0104] <実施例7>

実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射による膜の硬化を行った。さらに熱風乾燥器にてポストキュアーとして、90℃にて10分間加熱し、保護被膜を形成した。その後は、実施例1と同様の方法にて被膜の評価を実施した。結果を表1に示した。

[0105] <実施例8>

実施例6と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射及び加熱による膜の硬化を行った。さらにポストキュアーとして、熱風乾燥器にて90℃にて10分間加熱し、保護被膜を形成した。その後は、実施例1と同様の方法にて被膜の評価を実施した。結果を表1に示した。

[0106] <比較例1～3>

(A)成分および(B')成分として表2記載のものを配合する以外は、実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射による膜の硬化、被膜の評価を実施した。結果を表2に示した。

[0107] <比較例4>

(A)成分および(B')成分として表2記載のものを配合する以外は、実施例6と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射及び加熱による膜の硬化を行い、保護被膜を形成した。その後は、実施例1と同様の方法にて被膜の評価を実施した。結果を表2に示した。

[0108] <比較例5>

(A)成分および(B')成分として表2記載のものを配合する以外は、実施例7と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射による膜の硬化、ポストキュアを行い、保護被膜を形成した。その後は、実施例1と同様の方法にて被膜の評価を実施した。結果を表2に示した。

[0109] <比較例6>

(A)成分および(B')成分として表2記載のものを配合する以外は、実施例8と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射及び加熱による膜の硬化、ポストキュアを行い、保護被膜を形成した。その後は、実施例1と同様の方法にて被膜の評価を実施した。結果を表2に示した。

[0110] <比較例7>

実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成を行った。さらに、光照射に替え、90℃120分加熱を行い被膜の硬化を行った。その後は、実施例1と同様の方法により被膜の評価を実施した。結果を表2に示した。

[0111] 実施例、比較例から分かるように、本発明の保護被膜形成方法によれば、光照射により短時間で、外観、耐擦傷性に優れた保護被膜を形成できる。一方、他の光酸発生剤を用いた場合には、良好な耐擦傷性を発現することが困難であることが明確である。なお、比較例7に示すように、本発明で使用する光硬化性組成物は、加熱のみでは外観、耐擦傷性に優れた保護被膜は形成できなかった。

[0112] [表1]

成分	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A2 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)
(B)成分 配合量(部) (固形分(部))	B1 0.4 (0.2)	B2 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B4 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
UV照射時加熱	—	—	—	—	—	70℃	—	70℃
ポストキュアー	—	—	—	—	—	—	90℃、 10分	90℃、 10分
外観	○	○	○	○	○	○	○	○
膜厚(μm)	3.4	4.0	3.7	3.3	3.8	3.4	3.9	3.2
耐擦傷性	C+	C+	C+	C+	B	B	B	B
鉛筆硬度	5H	5H	5H	5H	5H	4H	6H	4H

[0113] [表2]

成分	比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)	A1 50.0 (10.0)
(B)成分 配合量(部) (固形分(部))	—	—	—	—	—	—	B1 0.4 (0.2)
(B')成分 配合量(部) (固形分(部))	B'1 0.4 (0.2)	B'2 0.4 (0.2)	B'3 0.4 (0.2)	B'1 0.4 (0.2)	B'1 0.4 (0.2)	B'1 0.4 (0.2)	—
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	—
UV照射時加熱	—	—	—	70℃	—	70℃	—
ポストキュアー	—	—	—	—	90℃、 10分	90℃、 10分	90℃、 120分
外観	○	○	○	○	○	○	○
膜厚 μm	3.2	3.3	3.4	3.1	3.9	3.2	3.4
耐擦傷性	D	E	E	D	D	D	E
鉛筆硬度	3H	4H	3H	3H	3H	3H	3H

[0114] [表3]

表中の略号	
A1	合成例1で得た固形分濃度20質量%のシロキサンオリゴマーA1溶液
A2	合成例2で得た固形分濃度20質量%のシロキサンオリゴマーA2溶液
B1	ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液
B2	β -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液
B3	メチルベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液
B4	ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液
B' 1	チオビス(4, 1-フェニレン)-S, S, S', S'-テトラフェニルジスルフォニウムビスヘキサフルオロフォスフェートとジフェニル(4-フェニルチオフェニル)スルフォニウムヘキサフルオロフォスフェートの50質量%プロピレンカーボネート溶液(ダウケミカル日本株式会社製、商品名:「サイラキュアUVI-6992」)
B' 2	ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液
B' 3	ヨードニウム, (4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]-ヘキサフルオロフォスフェート(1-)の75質量%プロピレンカーボネート溶液(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名:「IRGACURE250」)
A3	合成例3で得た固形分濃度20質量%のシロキサンオリゴマーA3溶液
H1	合成例4で得た固形分濃度20質量%の縮合物H1溶液(オルガノシランとコロイド状シリカとの加水分解、縮合物)
H2	合成例5で得た固形分濃度20質量%の縮合物H2溶液(アルキルシリケートとコロイド状シリカとの加水分解、縮合物)
A4	合成例6で得た固形分濃度20質量%の化合物A4溶液
A5	合成例7で得た固形分濃度20質量%の化合物A5溶液
A6	合成例8で得た固形分濃度20質量%の化合物A6溶液
A7	合成例9で得た固形分濃度20質量%の化合物A7溶液
H3	合成例10で得た固形分濃度20質量%の縮合物H3溶液(オルガノシランとコロイド状シリカとの加水分解、縮合物)

[0115] <実施例9>

[活性エネルギー線硬化性組成物の調製]

(A)成分として、合成例3で得られたシロキサンオリゴマーA3の固形分濃度20質量%溶液35.0部(固形分として7.0部)、(H)成分として、合成例4で得られた縮合物H1の固形分濃度20質量%溶液15.0部(固形分として3.0部)に、(B)成分としてベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液0.4部(固形分として0.2部)、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0部、 γ -ブチロラクトン15.0部、ブチルセロソルブ10.0部、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤(東レダウコーニング(株)製、商品名

:L-7001)0.01部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物とした。以下、実施例7と同様にして光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、評価を行った。さらに、被膜評価として耐磨耗性も評価した。結果を表4に示した。

[0116] [被膜の評価]

6) 耐磨耗性

テーバー磨耗試験(片側500g荷重、CS-10F(商品名)磨耗輪を用い、回転速度60rpm、試験回数500回で試験を実施)後の曇価の値を測定した。そして(試験後の曇価の値) - (試験前の曇価の値) で表される数値を耐磨耗性(%)として示した。

[0117] なお、実施例6、7においても耐磨耗性を追加評価した。その結果、実施例6では21%、実施例7では18%となった。

[0118] <実施例10~13>

(A)成分、(H)成分及び(B)成分として表4記載のものを表4記載の配合量で配合する以外は、実施例9と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射による膜の硬化、ポストキュアを行い、保護被膜を形成した。その後、被膜の評価を実施した。結果を表4に示した。

[0119] <実施例14>

実施例13と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成を行い、さらに紫外線を照射すると同時にハロゲンヒーターにて、サンプルを約70℃に加熱し、被膜の硬化を行い、ポストキュアは行わなかった。その後は、実施例13と同様にして、被膜の評価を実施した。結果を表4に示した。

[0120] <比較例8、9>

(A)成分、(H)成分及び(B')成分として表5記載のものを表5記載の配合量で配合する以外は、実施例9と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射による膜の硬化、ポストキュアを行い、保護被膜を形成した。その後、被膜の評価を実施した。結果を表5に示した。

[0121] [表4]

成分	実 施 例					
	9	10	11	12	13	14
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A3 35.0 (7.0)	A3 40.0 (8.0)	A3 35.0 (7.0)	A3 40.0 (8.0)	A1 35.0 (7.0)	A1 35.0 (7.0)
(H)成分 配合量(部) (固形分(部))	H1 15.0 (3.0)	H2 10.0 (2.0)	H1 15.0 (3.0)	H2 10.0 (2.0)	H1 15.0 (3.0)	H1 15.0 (3.0)
(B)成分 配合量(部) (固形分(部))	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
UV照射時加熱	—	—	—	—	—	70°C
ポストキュアー	90°C、 10 分	90°C、 10 分	90°C、 10 分	90°C、 10 分	90°C、 10 分	—
外観	○	○	○	○	○	○
膜厚(μm)	3.5	4.1	3.8	3.5	3.9	3.3
耐擦傷性	C+	C+	C+	C+	B	C+
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	6H	5H
耐磨耗性(%)	9	6	10	8	7	9

[0122] [表5]

成分	比 較 例	
	8	9
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A3 35.0 (7.0)	A3 35.0 (7.0)
(H)成分 配合量(部) (固形分(部))	H1 15.0 (3.0)	H1 15.0 (3.0)
(B')成分 配合量(部) (固形分(部))	B' 1 0.4 (0.2)	B' 3 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000
UV照射時加熱	—	—
ポストキュアー	90°C、10 分	90°C、10 分
外観	○	○
膜厚(μm)	4.2	3.6
耐擦傷性	D	D
鉛筆硬度	4H	4H
耐磨耗性(%)	53	42

[0123] <実施例15>

(A)成分として、合成例6で得られた化合物A4の固形分濃度20質量%溶液50.0部(固形分として10.0部)に、(B)成分としてベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液0.4部(固形分として0.2部)、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0部、 γ -ブチロラクトン15.0部、ブチルセロソルブ10.0部、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤(東レダウコーニング(株)製、商品名:L-7001)0.01部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物とした。その後は、実施例6と同様にして光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、評価を行った。結果を表6に示した。

[0124] <実施例16~20>

(A)成分および(B)成分として表6記載のものを配合する以外は、実施例15と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、被膜の評価を実施した。結果を表6に示した。

[0125] <実施例21>

実施例16と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射及び加熱による膜の硬化を行った。さらにポストキュアとして、熱風乾燥器にて90℃にて10分間加熱し、保護被膜を形成した。その後は、実施例1と同様の方法にて被膜の評価を実施した。結果を表6に示した。

[0126] <実施例22>

(A)成分として、合成例6で得られた化合物A4の固形分濃度20質量%溶液35.0部(固形分として7.0部)、(H)成分として、合成例10で得られた縮合物H3の固形分濃度20質量%溶液15.0部(固形分として3.0部)に、(B)成分としてメチルベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液0.4部(固形分として0.2部)、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0部、 γ -ブチロラクトン15.0部、ブチルセロソルブ10.0部、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤(東レダウコーニング(株)製、商品名:L-7001)0.01部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物とした。その後は、実施例15と同様にして光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、評価を行った。結果を表6に示した。

[0127] <比較例10～12>

(A)成分および(B')成分として表7記載のものを配合する以外は、実施例15と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射等を行ったが、膜は硬化しなかった。結果を表7に示した。

[0128] <比較例13>

(B')成分として表7記載のものを配合する以外は、実施例22と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射等を行ったが、膜は硬化しなかった。結果を表7に示した。

[0129] <実施例23>

(A)成分として、合成例1で得られたシロキサンオリゴマーA1の固形分濃度20質量%溶液15.0部(固形分として3.0部)、合成例7で得られた化合物A5の固形分濃度20質量%溶液35.0部(固形分として7.0部)に、(B)成分としてベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液0.4部(固形分として0.2部)、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0部、 γ -ブチロラクトン15.0部、ブチルセロソルブ10.0部、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤(東レダウコーニング(株)製、商品名:L-7001)0.01部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物とした。その後は、実施例6と同様にして光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、評価を行った。結果を表8に示した。

[0130] <実施例24>

(A)成分および(B)成分として表8記載のものを配合する以外は、実施例23と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、被膜の評価を実施した。結果を表8に示した。

[0131] <実施例25>

(A)成分として、合成例1で得られたシロキサンオリゴマーA1の固形分濃度20質量%溶液12.0部(固形分として2.4部)、合成例7で得られた化合物A5の固形分濃度20質量%溶液28.0部(固形分として5.6部)、(H)成分として、合成例10で得られた縮合物H3の固形分濃度20質量%溶液10.0部(固形分として2.0部)に、(

B)成分としてベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの50質量% γ -ブチロラクトン溶液0.4部(固形分として0.2部)、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0部、 γ -ブチロラクトン15.0部、ブチルセロソルブ10.0部、レベリング剤としてシリコン系界面活性剤(東レダウコーニング(株)製、商品名:L-7001)0.01部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物とした。その後は、実施例23と同様にして光硬化性組成物膜の形成、保護被膜の形成、評価を行った。結果を表8に示した。

[0132] <比較例14、15>

(A)成分および(B')成分として表9記載のものを配合する以外は、実施例15と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、光硬化性組成物膜の形成、紫外線照射による膜の硬化、被膜の評価を実施した。結果を表9に示した。

[0133] [表6]

成分	実 施 例							
	15	16	17	18	19	20	21	22
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A4 50.0 (10.0)	A4 50.0 (10.0)	A4 50.0 (10.0)	A5 50.0 (10.0)	A6 50.0 (10.0)	A7 50.0 (10.0)	A4 50.0 (10.0)	A4 35.0 (7.0)
(H)成分 配合量(部) (固形分(部))	—	—	—	—	—	—	—	H3 15.0 (3.0)
(B)成分 配合量(部) (固形分(部))	B1 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B4 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)	B3 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
UV照射時加熱	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C
ポストキュアー	—	—	—	—	—	—	90°C、 10 分	—
外観	○	○	○	○	○	○	○	○
膜厚(μ m)	3.5	3.2	3.6	3.7	3.9	3.8	3.3	4.0
耐擦傷性	C+	C+	C+	B	B	C+	B	B
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	5H	4H	5H	6H

[0134] [表7]

成分	比 較 例			
	10	11	12	13
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A4 50.0 (10.0)	A4 50.0 (10.0)	A4 50.0 (10.0)	A4 35.0 (7.0)
(H)成分 配合量(部) (固形分(部))	—	—	—	H3 15.0 (3.0)
(B')成分 配合量(部) (固形分(部))	B' 1 0.4 (0.2)	B' 2 0.4 (0.2)	B' 3 0.4 (0.2)	B' 1 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000	1000
UV照射時加熱	70°C	70°C	70°C	70°C
ポストキュアー	—	—	—	—
外観	成膜できず	成膜できず	成膜できず	成膜できず
膜厚(μm)	—	—	—	—
耐擦傷性	—	—	—	—
鉛筆硬度	—	—	—	—

[0135] [表8]

成分	実 施 例		
	23	24	25
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A1 15.0 (3.0)	A1 15.0 (3.0)	A1 12.0 (2.4)
	A5 35.0 (7.0)	A6 35.0 (7.0)	A5 28.0 (5.6)
(H)成分 配合量(部) (固形分(部))	—	—	H3 10.0 (2.0)
(B)成分 配合量(部) (固形分(部))	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)	B1 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000	1000
UV照射時加熱	70°C	70°C	70°C
外観	○	○	○
膜厚(μm)	3.3	3.5	4.1
耐擦傷性	B	B	B
鉛筆硬度	5H	5H	6H

[0136] [表9]

成分	比 較 例	
	14	15
(A)成分 配合量(部) (固形分(部))	A1 15.0 (3.0)	A1 15.0 (3.0)
	A5 35.0 (7.0)	A6 35.0 (7.0)
(H)成分 配合量(部) (固形分(部))	—	—
(B')成分 配合量(部) (固形分(部))	B' 1 0.4 (0.2)	B' 1 0.4 (0.2)
UV照射量 (mJ/cm ²)	1000	1000
UV照射時加熱	70°C	70°C
外観	○	○
膜厚(μm)	3.5	3.2
耐擦傷性	D	D
鉛筆硬度	4H	4H

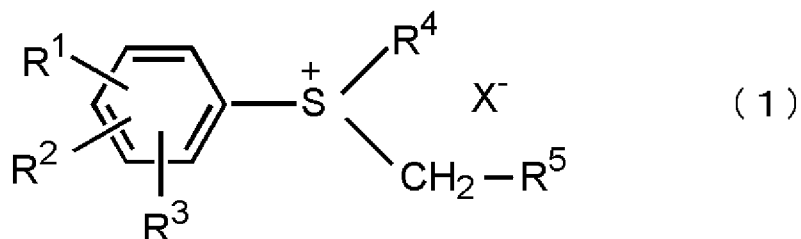
産業上の利用可能性

- [0137] 本発明の積層体は、ヘッドランプレンズやサンルーフなどの自動車用部材、バイクの風防、鉄道車両や航空機等の窓、高速道路の遮音板、レンズやフィルター等の光学機器部品、携帯電話や情報機器筐体、光学ディスク、ディスプレイやタッチパネル用の機能性フィルム等に好適である。

請求の範囲

- [1] シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種(A)、及び一般式(1)で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化用の組成物。

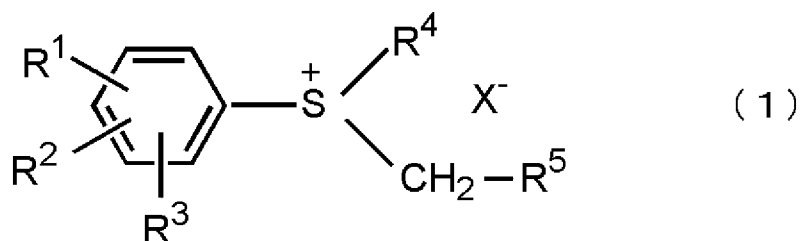
[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素、炭素数1～10の有機基、ハロゲン基又は水酸基を表し、 R^4 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表し、 R^5 は、芳香族炭化水素基又は置換基を有する芳香族炭化水素基を表す。 X^- は、カウンターアニオンを表す。)

- [2] シロキサンオリゴマー、オルガノシラン類及びアルキルシリケート類から選択される少なくとも1種(A)、及び一般式(1)で示される芳香族スルホニウム塩型酸発生剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線照射により前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる保護被膜形成方法。

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ水素、炭素数1～10の有機基、ハロゲン基又は水酸基を表し、 R^4 は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表し、 R^5 は、芳香族炭化水素基または置換基を有する芳香族炭化水素基を表す。 X^- は、カウンターアニオンを表す。)

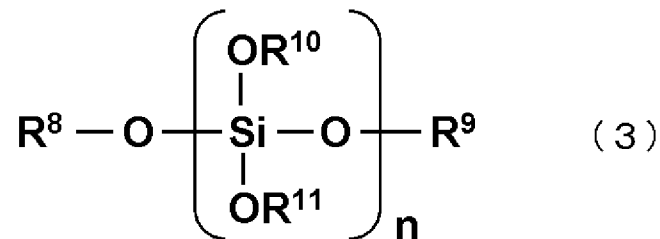
- [3] シロキサンオリゴマーが、一般式(2)で表されるオルガノシラン類及び一般式(3)で示されるアルキルシリケート類のいずれか1種以上の化合物の加水分解、縮合物である請求項2の保護被膜形成方法。

[化3]



(式中、 R^6 は炭素数1～10の有機基を表し、 R^7 は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を表し、 a は0～3のいずれかの整数を表す。)

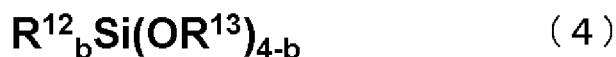
[化4]



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は独立して炭素数1～5のアルキル基を表し、 n は2～20のいずれかの整数を表す。)

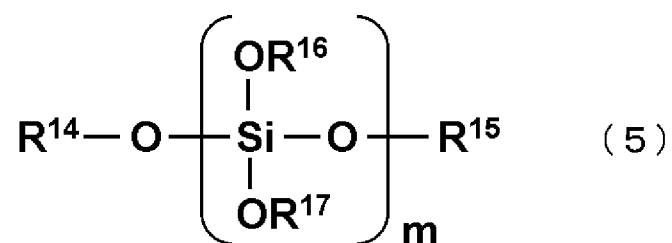
- [4] さらに、一般式(4)で表されるオルガノシラン類及び一般式(5)で表されるアルキルシリケート類のいずれか1種以上の化合物と、数平均粒子径5～200nmのコロイド状シリカとの加水分解、縮合物(H)を含む活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる請求項2または3に記載の保護被膜形成方法。

[化5]



(式中、 R^{12} は炭素数1～10の有機基を表し、 R^{13} は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を表し、 b は0～3の整数を表す。)

[化6]



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は独立して炭素数1～5のアルキル基を表し、 m は2～20のいずれかの整数を表す。)

[5] 活性エネルギー線照射により前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させるに際して、活性エネルギー線照射時、活性エネルギー線照射後、あるいはその両方に活性エネルギー線硬化性組成物を加熱する請求項2～4のいずれかに記載の保護被膜形成方法。

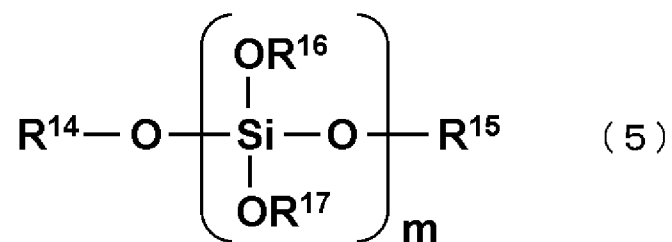
[6] さらに、一般式(4)で表されるオルガノシラン類及び一般式(5)で表されるアルキルシリケート類のいずれか1種以上の化合物と、数平均粒子径5～200nmのコロイド状シリカとの加水分解、縮合物(H)を含む請求項1に記載の活性エネルギー線硬化用の組成物。

[化7]



(式中、 R^{12} は炭素数1～10の有機基を表し、 R^{13} は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を表し、 b は0～3の整数を表す。)

[化8]



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は独立して炭素数1～5のアルキル基を表し、 m は2～20のいずれかの整数を表す。)

[7] 基材の表面に請求項1又は6に記載の活性エネルギー線硬化用の組成物の硬化

被膜を有する積層体。

- [8] 基材の表面に請求項2～5のいずれかに記載の保護被膜形成方法により保護被膜を設ける積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/04(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08G77/04(2006.01)i, C08K5/375(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/02(2006.01)i, C09D183/04(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)

C08L83/04, B05D5/00, B32B27/00, C08G77/04, C08K5/375, C09D5/00, C09D7/12, C09D183/02, C09D183/04

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-109694 A (JSR Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0132] to [0134]; examples 1 to 15 & US 6207728 B1 & EP 965618 A1	1-8
X	JP 2000-109695 A (JSR Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0085] to [0093], [0097], [0098]; example 4 & US 6207728 B1 & EP 965618 A1	1-8
X	JP 2000-171604 A (JSR Corp.), 23 June, 2000 (23.06.00), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0063], [0065], [0076] to [0081]; examples 1, 2, 4, 5, 9 (Family: none)	1-8

☒ 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
03 July, 2008 (03.07.08)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2008 (15.07.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-041361 A (Toray Industries, Inc.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0040] to [0047], [0104] to [0110]; compositions 1, 4, 7, 10 on table 1 (Family: none)	1-8
X	JP 11-349895 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0077] to [0079]; examples 6 to 8 & US 6322892 B1	1-3,5,7,8
X	JP 2003-089723 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims 1 to 9; Par. No. [0039]; example 9 (Family: none)	1-3,5,7,8
P,X	JP 2007-226214 A (Toray Industries, Inc.), 06 September, 2007 (06.09.07), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0025] to [0032], [0092] to [0097]; compositions 1 to 8, 13, 16 on table 1 (Family: none)	1-8
P,X	JP 2007-277332 A (Atomix Co., Ltd.), 25 October, 2007 (25.10.07), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0015] to [0019], [0052] to [0053]; examples 1 to 6 (Family: none)	1-8
E,A	JP 2008-120870 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 May, 2008 (29.05.08), Claims 1, 2 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L83/04(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08G77/04(2006.01)i, C08K5/375(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/02(2006.01)i, C09D183/04(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 (I P C))

Int.Cl. C08L83/04, B05D5/00, B32B27/00, C08G77/04, C08K5/375, C09D5/00, C09D7/12, C09D183/02, C09D183/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-109694 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.04.18, 請求項 1-11、【0132】-【0134】、実施例 1-15 & US 6207728 B1 & EP 965618 A1	1-8
X	JP 2000-109695 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.04.18, 請求項 1-8、【0085】-【0093】【0097】【0098】、 実施例 4 & US 6207728 B1 & EP 965618 A1	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

0 3 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

小川 由美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 4 4 4

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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-171604 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.06.23, 請求項1-7、【0063】【0065】【0076】-【0081】、 実施例1, 2, 4, 5, 9 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2007-041361 A (東レ株式会社) 2007.02.15, 請求項1-5、 【0040】-【0047】【0104】-【0110】、 表1組成物1, 4, 7, 10 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 11-349895 A (関西ペイント株式会社) 1999.12.21, 請求項1-5、【0077】-【0079】、実施例6-8 & US 6322892 B1	1-3, 5, 7, 8
X	JP 2003-089723 A (関西ペイント株式会社) 2003.03.28, 請求項1-9、【0039】、実施例9 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 8
PX	JP 2007-226214 A (東レ株式会社) 2007.09.06, 請求項1-4、【0025】-【0032】 【0092】-【0097】、表1組成物1-8, 13, 16 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2007-277332 A (アトミクス株式会社) 2007.10.25, 請求項1-9、【0015】-【0019】 【0052】-【0053】、実施例1-6 (ファミリーなし)	1-8
EA	JP 2008-120870 A (三菱レイヨン株式会社) 2008.05.29, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-8