

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6874312号
(P6874312)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月26日(2021.4.26)

| | |
|--------------|---------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| C09D 133/04 | (2006.01) C09D 133/04 |
| C09D 7/62 | (2018.01) C09D 7/62 |
| C09C 3/12 | (2006.01) C09C 3/12 |
| B05D 5/00 | (2006.01) B05D 5/00 |
| B05D 7/24 | (2006.01) B05D 7/24 302 P |

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-189522 (P2016-189522)
 (22) 出願日 平成28年9月28日 (2016.9.28)
 (65) 公開番号 特開2018-53068 (P2018-53068A)
 (43) 公開日 平成30年4月5日 (2018.4.5)
 審査請求日 令和1年8月10日 (2019.8.10)

(73) 特許権者 000135184
 株式会社ニデック
 愛知県蒲郡市拾石町前浜34番地14
 (72) 発明者 中根 朝樹
 愛知県蒲郡市拾石町前浜34番地14 株式会社ニデック拾石工場内
 (72) 発明者 海老 博則
 愛知県蒲郡市拾石町前浜34番地14 株式会社ニデック拾石工場内

審査官 上條 のぶよ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコート用樹脂組成物の製造方法、及びハードコート用樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 - メルカブトプロピルトリメトキシシランと多官能のウレタンアクリレートモノマーとを共有結合させることにより多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤を得る第1ステップと、

前記第1ステップにて得られた前記多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤をシリカ粒子又はジルコニア粒子に修飾させる第2ステップと、

前記第2ステップの後に、シリコーン変性アクリルポリマーを添加する第3ステップと、

を有することを特徴とするハードコート用樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

ハードコート用樹脂組成物において、

3 - メルカブトプロピルトリメトキシシランと、多官能のウレタンアクリレートモノマーと、が共有結合してなる多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤にて修飾されたシリカ粒子又はジルコニア粒子と、

シリコーン変性アクリルポリマーと、

を含むことを特徴とするハードコート用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、無機微粒子が配合された(メタ)アクリレート系ハードコート用樹脂組成物の製造方法、及びハードコート用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリメチルメタクリレート(以下、PMMAと記す)等の基材の機械的物性、耐熱性等を向上させる目的で、樹脂中に無機微粒子を配合させた樹脂組成物が知られている。このような樹脂組成物には、アルコキシリル基を有するアクリル系ポリマーと金属アルコキシドをゾル・ゲル反応させることにより、機械的物性を向上させる樹脂組成物が知られている(特許文献1参照)。

【0003】

このような樹脂組成物はハードコート液として、プラスチックシート、プラスチックレンズ、プラスチックフィルム等の樹脂基板に塗布し、基板の機械的物性を高めるために使用することができる。また、このような有機・無機からなるハードコート用塗布液としては、チオール基を有するシランカップリング剤のチオール基と3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーのアクリロイル基及び/またはメタクリロイル基とがスルフィド結合してなる多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤にて修飾された金属酸化物微粒子であって、さらに、2官能以下の(メタ)アクリレートモノマー、及びフッ素樹脂を含むハードコート用塗布液が知られている(特許文献2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-277512号公報

【特許文献2】特開2011-213989号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、樹脂組成物を樹脂基板に塗布して硬化した後に、印刷処理、真空成膜処理、接着処理等のリコート処理をする際に、樹脂組成物に材料が良好にコートできないことがあった。この対応として、樹脂組成物を樹脂基板に塗布して、硬化した後に、リコート処理によって材料をコートする前に、樹脂組成物が塗布された面にプラズマ処理等を実施していた。しかしながら、処理のための設備を別途必要とするとともに、処理を行う手間があった。

【0006】

また、例えば、樹脂組成物を樹脂基板に塗布した後に、耐擦傷性等の機械的物性を向上させることができるが、保存安定性に問題がある場合が多かった。

【0007】

本開示は、上記従来技術の問題点に鑑み、耐擦傷性、保存安定性、及びリコート性に優れたハードコート用樹脂組成物の製造方法、及びハードコート用樹脂組成物を提供することを技術課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は以下のような構成を備えることを特徴とする。

【0009】

(1) 本開示の第1態様に係るハードコート用樹脂組成物の製造方法は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランと多官能のウレタンアクリレートモノマーとを共有結合させることにより多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤を得る第1ステップと、前記第1ステップにて得られた前記多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤をシリカ粒子又はジルコニア粒子に修飾させる第2ステップと、前記第2ステップの後に、シリコーン変性アクリルポリマーを添加する第3ステップと、を有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

(2) 本開示の第2態様に係るハードコート用樹脂組成物は、ハードコート用樹脂組成物において、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランと、多官能のウレタンアクリレートモノマーと、が共有結合してなる多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤にて修飾されたシリカ粒子又はジルコニア粒子と、シリコーン変性アクリルポリマーと、を含むことを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0010】

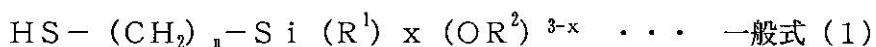
本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、チオール基(メルカプト基)を有する修飾剤と3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとを付加反応させて得られる多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤で修飾した金属酸化物微粒子と、シリコーン樹脂と、を含む有機-無機のハイブリッド型の樹脂組成物は、簡便な方法で合成できるとともに、耐擦傷性の機械的物性、保存安定性、及びリコート性にも優れたハードコート用の樹脂組成物として特に好適に使用できることを見出した。

【0011】

本開示において、使用させる修飾剤としては、一般式(1)で示されるようなチオール基を有するシランカップリング剤を特に好適に用いることができる。

【0012】

【数1】



20

(R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1~4の低級アルキル基及びフェニル基から選ばれる基を示す。nは、メチレン基の連鎖数を表す1~11の整数であり、xは、0、1又は2である。)

【0013】

例えば、チオール基を有するシランカップリング剤としては、3-メルカプト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エチルジエトキシシラン、1-メルカプトメチルメチルジメトキシシラン、11-メルカプトウンデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0014】

また、本開示において、使用される3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーは以下に挙げるものを使用することができる。なお、表記上「・・・(メタ)アクリレート」とあるのは「・・・アクリレート」または「・・・メタクリレート」を表す。

【0015】

例えば、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、ジペントエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート等の分岐鎖状、環状の(メタ)アクリレート類、又はウレタンアクリレート類等を挙げることができる。もちろん、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとしては、ここに挙げるものに限るものではない。また、例えば、これらを1種類または複数組み合せて使用することができる。

【0016】

例えば、使用する金属酸化物微粒子としては、シリカ(SiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、ジルコニア(ZrO₂)、チタニア(TiO₂)、ITO(スズドープ酸化インジウム)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化アンチモン(Sb₂O₃、Sb₂O₅)

30

40

50

₅等)、及びこれらの複合微粒子等を挙げることができる。なお、このような金属酸化物微粒子は表面に水酸基を有する。

【0017】

例えば、本実施形態で使用される金属酸化物微粒子の粒径としては平均一次粒子径が100nm以下であり、好ましくは30nm以下である。この平均一次粒子径が100nm以下であるとハードコート樹脂組成物を紫外線で硬化した後も(メタ)アクリレート樹脂特有の透明性が維持される。

【0018】

例えば、金属酸化物微粒子の含有量は、多官能(3官能以上)(メタ)アクリレートモノマーと表面に水酸基を有する金属酸化物微粒子との混合量に対して、好ましくは20重量%~70重量%、さらに好ましくは40重量%~60重量%である。金属酸化物微粒子が20重量%を下回ると、その効果が現れにくい。また、60重量%を超えると、得られた樹脂組成物が脆くなりやすい。尚、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの反応性の高い金属アルコキシドを金属酸化物微粒子と共に添加したり、金属酸化物微粒子の代わりに添加したりすることも可能である。

【0019】

例えば、本実施形態において、多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤で修飾した金属酸化物微粒子を含む樹脂組成物にシリコーン樹脂を添加することで、リコート性を向上させることができる。

【0020】

例えば、本実施形態において、シリコーン樹脂は、シロキサン結合を基本骨格とし、ケイ素の側鎖にメチル基などの有機基を有する有機ケイ素樹脂が挙げられる。例えば、シリコーン樹脂としては、反応性シリコーン、ポリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、(メタ)アクリロイル基を有するポリシロキサン、等を挙げることができる。また、シリコーン樹脂としては、これらを1種類または複数組み合せて使用することができる。なお、シリコーン樹脂は、他の成分(例えば、溶媒、無機物、添加物、等)を含む構成としてもよい。

【0021】

例えば、シリコーン樹脂の含有量は、多官能(3官能以上)の(メタ)アクリレートモノマーに対して、0.6重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%~0.4重量%である。シリコーン樹脂の含有量が0.4重量%を超えると、ハードコートの弾きの原因、白化、ブリードアウト等になりやすい。また、シリコーン樹脂の含有量が0.01重量%を下回ると、ハードコートの平滑性が無くなり、均一な面が得られない。

【0022】

なお、例えば、本実施形態において、多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤で修飾した金属酸化物微粒子を含む樹脂組成物に2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーを添加してもよい。例えば、2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーを添加することで耐候堅牢性(耐久性)を向上させることができる。

【0023】

例えば、本実施形態において、2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボニル(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、グリシジル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-アクリロイロプロピル(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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ヘプタンジオールジ(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、ジエ

10

20

30

40

50

チレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ブテン-1,4-ジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート等の直鎖状、分岐鎖状、環状の(メタ)アクリレート類、又は2官能以下のウレタンアクリレート類等を挙げることができる。もちろん、2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーとしては、ここに挙げるものに限るものではない。また、例えば、これらを1種類または複数組み合せて使用することができる。

10

【0024】

例えば、2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーの含有量は、多官能(3官能以上)の(メタ)アクリレートモノマーに対して30重量%以下、さらに好ましくは10重量%~25重量%である。2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーが30重量%を超えると得られた樹脂組成物塗膜(ハードコート層)が柔かくなりやすい。

【0025】

なお、例えば、本実施形態において、光重合開始剤を含んでもよい。例えば、光重合開始剤は、得られたハードコート用の樹脂組成物を紫外線にて硬化させる。例えば、本実施形態において、光重合開始剤としては、トリス(クロロメチル)トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-5-トリアジンなどのトリアジン系化合物、ベンゾイソメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾイン系化合物、ジエトキシアセトフェノン、4-フェノキシジクロロラセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフオリノフェニル)-ブタン-1-オン、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルブロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルアセトフェノンなどのアセトフェノン系化合物、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、ベンジルジメチルケタール、2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルフォスフィンオキサイド、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、アシルフォスピンオキサイド等が挙げられ、これらを1種類または2種類以上を併用して用いてもよい。例えば、添加量は(メタ)アクリレートモノマーに対して10重量%以下で、好ましくは0.5~5重量%で使用してもよい。

20

【0026】

次に、本実施形態における樹脂組成物の製造方法について説明する。例えば、始めに多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤で修飾した金属酸化物微粒子を得るために、チオール基(メルカプト基)を有する修飾剤と、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとを所定量混ぜて混合物を作製する。

30

【0027】

例えば、得られた混合物をアルカリ条件下で反応させるために、トリエチルアミンを若干量加え、室温~90の範囲で所定時間反応させ、付加反応させる。例えば、このようなアルカリ条件下による付加反応では、修飾剤が持つチオール基と3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーが持つアクリロイル基及び/またはメタクリロイル基とが共有結合(スルフィド結合、-R-S-R'-:R及びR'は脂肪族及び/又は芳香族炭化水素鎖)されるマイケル付加反応となり、多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤が得られる。

40

【0028】

例えば、この反応は、下記化学式1が示すように、修飾剤が持つチオール基と3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーが持つアクリロイル基及び/またはメタクリロイル基

50

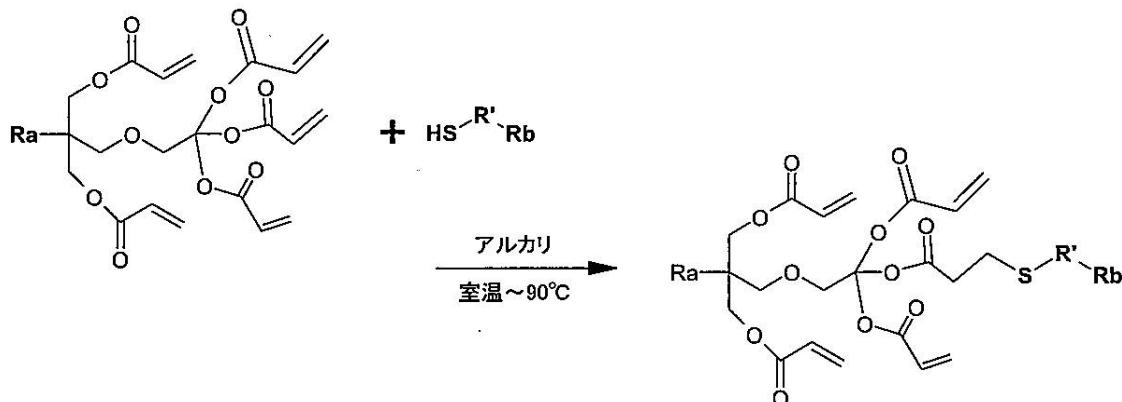
が、1:1で付加反応するため、得られる多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤には未反応のアクリロイル基及び/またはメタクリロイル基が残る。

【0029】

例えば、この反応によって得られるスルフィド結合(-R-S-R'-) : R及びR'は脂肪族及び/又は芳香族炭化水素鎖)により、得られる多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤には柔軟性が付与される。

【0030】

【化1】



10

20

(式中R'aは多官能(メタ)アクリレートモノマーの残基、R'bはチオール基を有する修飾剤の残基をそれぞれ示し、R'は脂肪族及び/又は芳香族炭化水素鎖を示す)

【0031】

例えば、得られた多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤に、有機溶媒中に分散した表面に水酸基を有する金属酸化物微粒子を所定量添加する。多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤と金属酸化微粒子との縮合反応を進行させるため、水に希釈したアルカリ又は酸を添加し攪拌する。攪拌させて反応させることにより、多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤にて修飾された金属酸化物微粒子を含む溶液が得られることとなる。

30

【0032】

例えば、得られた溶液にシリコーン樹脂を所定量添加する。シリコーン樹脂を添加後、得られた溶液に上述の重合開始剤を所定量添加することにより、目的のハードコート用樹脂組成物を得る。

【0033】

なお、例えば、本開示ではシリカ粒子の表面の水酸基数を1.68 mmol/g(参考: Polymer, Volume 47, Issue 11, 2006, 3754-3759)として、シリカ粒子の表面の水酸基が何%、多官能(メタ)アクリレートモノマー変性修飾剤に置き換わったかを計算し、表面修飾率とした。例えば、表面修飾率が低すぎると表面硬度、耐擦傷性に劣り、高すぎると樹脂組成物の保存安定性が悪くなる。金属酸化物微粒子の表面修飾率が好ましくは10~85%の範囲、より好ましくは40~65%の範囲とされる。

40

【0034】

なお、例えば、さらに、耐擦傷性、耐候性や耐衝撃性をより向上させる場合に、重合開始剤の添加時に合わせて2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーを加えておいてよい。例えば、ハードコート用樹脂組成物に用いられる2官能以下の(メタ)アクリレートモノマーは、多官能(3官能以上)の(メタ)アクリレートモノマーに対して30重量%以下、さらに好ましくは10重量%~25重量%である。

【0035】

なお、例えば、本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物に、必要に応じて光増感剤、レベリング剤、消泡剤、流動性調整剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色

50

剤、顔料などを適宜配合してもよい。

【0036】

なお、本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物は、製造プロセスも簡単であり、安価に製造することが可能である。例えば、ハードコート用樹脂組成物は、基材（樹脂基体）の表面に、スピンドルコート、スプレーコート、ディップコート、バーコート、フローコート、キャップコート、ナイフコート、ダイコート、ロールコート、グラビアコート法、スクリーン印刷、刷毛塗り等の少なくともいずれかを用いて所定の厚みだけ塗布される。もちろん、ハードコート用樹脂組成物を塗布する方法としては、上記方法とは異なる方法が用いられてもよい。例えば、ハードコート用樹脂組成物が塗布された後、紫外線を照射し光重合させ硬化させることにより、表面硬度や耐擦傷性を向上させる効果を有するハードコート層が基材上に形成されることとなる。

10

【0037】

また、ハードコート用樹脂組成物の塗装前に、基材に対してコロナ放電、プラズマ処理などを行ってもよい。このような処理を行うことでハードコート層と基材との密着性を向上させることができる。

【0038】

なお、例えば、本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物はPMMA樹脂シートに限らず、種々の基材に用いることができる。例えば、基材としては、PMMA樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリルバジエンスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリシクロオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリエチレン樹脂、等の少なくともいずれかに用いてもよい。もちろん、本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物は、上記基材とは異なる基材に用いられてもよい。

20

【0039】

例えば、本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物は、シート、フィルム、成型品（立体構造物）等の成形材料に用いてもよい。例えば、シートは、一般的には厚みとして、0.3～100mmであってもよい。例えば、フィルムは、一般的には厚みとして、30～300μmであってもよい。例えば、フィルムやシートは、PMMA樹脂とポリカーボネート樹脂を貼り合わせた2層および3層樹脂等で形成されていてもよい。

【0040】

30

例えば、本実施形態におけるハードコート層の膜厚は1～50μm、好ましくは1～20μmとなるようにする。もちろん、ハードコート層の膜厚は、上記構成とは異なる膜厚であってもよい。UV照射は、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、無電極ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、カーボンアーチ灯、LEDランプ、タンゲステンランプ等の光源から発せられる紫外線にて行い成膜する。

【0041】

なお、例えば、ハードコート用樹脂組成物を基材に塗布してハードコート層を形成した後に、このハードコート層の上に既存の材料を塗布してもよい。例えば、材料としては、SiO₂、TiO₂、アルミニウム、ニッケル、銅等であってもよい。もちろん、ハードコート層の上に塗布される材料としては、上記材料に限定されず、種々の材料を用いることができる。

40

【0042】

例えば、ハードコート層の上に材料を塗布するためのリコート処理（リコート方法）としては、印刷処理（印刷加工）であってもよい。この場合、例えば、印刷処理としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、シール印刷、活版印刷等の少なくともいずれかであってもよい。また、例えば、リコート処理としては、真空成膜処理（真空成膜処理加工）であってもよい。この場合、例えば、真空成膜処理としては、蒸着処理、スパッタリング処理、CVD（Chemical vapor deposition）処理等であってもよい。例えば、蒸着処理としては、真空蒸着、分子線蒸着、イオンプレーティング、イオンビーム蒸着等であってもよい。例えば、スパッタリング処理としては、コンベンショナルスパッタリ

50

ング、マグнетロンスパッタリング、イオンビームスパッタリング等であってもよい。例えば、CVD処理としては、熱CVD、MOCVD、プラズマCVD等であってもよい。

【0043】

なお、リコート処理としては、上記構成に限定されない。ハードコート層の上に材料を塗布可能な処理であればよい。例えば、リコート処理としては、接着処理（接着加工）であってもよい。また、例えば、リコート処理としては大気圧プラズマCVDであってもよい。なお、リコート処理としては、上記処理の1つの処理が実施されるようにしてもよいし、複数のリコート処理が実施されるようにしてもよい。

【0044】

本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物は、ハードコート層上に材料を良好に塗布することができる。すなわち、本実施形態におけるハードコート用樹脂組成物は、リコート性に優れている。

【0045】

以下、本開示に関する実施例及び比較例を挙げ、説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

【0046】

<実施例1>

多官能のウレタンアクリレートモノマー（共栄社化学株式会社製、UA-510H）90gに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、KBM803）6.42gを添加し、トリエチルアミン（キシダ化学株式会社製）0.408gを加え、70℃で2時間加熱し、多官能（メタ）アクリレートモノマー変性修飾剤を調製した。付加反応をNMRにて確認した。多官能（メタ）アクリレートモノマー変性修飾剤にMIBK分散シリカ粒子（メチルイソブチルケトン）溶液（日産化学工業株式会社製、MIBK-ST、SiO₂ 30wt%）を300g添加し、室温で攪拌後、メチルエチルケトン21gと純水2.64gの混合液を加え一晩室温で攪拌し、多官能ウレタンアクリレートモノマー変性修飾剤にて修飾されたシリカ粒子を含む反応溶液を調製した。この溶液をエバポレーターで濃縮後、多量のプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下PGM）を加えた後、エバポレーターで濃縮を行った。同操作を繰り返すことによってPGM溶媒のハードコート用樹脂組成物を得た。固体分を50wt%とした後、ろ過した。上記濃縮液に光ラジカル重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガキュア-184）2.27g、シリコーン変性アクリルポリマー（共栄社化学株式会社製、LE-303）0.45g、を加え攪拌し、目的のハードコート用樹脂組成物（ハードコート液）を作製した。

厚さ2mmの透明なPMMA基材（旭化成テクノプラス株式会社製、デラグラス）にバーコーターを用いて上記ハードコート液を塗工し、これを空気雰囲気下、高圧水銀灯を用いて約900mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚約7μmのハードコート層を形成した。上記のようにして得られたPMMA板上のハードコート層について下記の測定及び試験を行い、評価した。なお、これら測定及び試験はハードコート層作製後24時間以上経過してから行った。また、下記実施例2又は3、比較例1~4についても同様な測定及び試験を行い評価し、結果を表1に示した。

[耐スチールワール性試験]

ハードコート層表面について#0000スチールワール（ボンスター販売株式会社製、ボンスター）を用いて1.5kg荷重/cm²、10往復擦ったときのキズの本数を下記基準で評価した。試験はストローク長10cm、1往復/秒の速さで行い、キズの最も多い5mm角内の深いキズの本数を目視で確認した。

キズ有り : ×

キズ無し : ○

[リコート性試験]

リコート性試験として、マジック試験、蒸着試験、印刷試験をそれぞれ行った。マジック試験としては、ハードコート層表面について、マジック（ゼブラ株式会社製、マッキ 極

10

20

30

40

50

細 黒 M O - 1 5 0 - M C - B K) を用いて、マジックの弾き性を確認した。また、蒸着試験としては、ハードコートを塗工した基材に対し、真空蒸着法によりハーフミラー蒸着 (S i O ₂ 、 T i O ₂ の交互層) を実施し、密着性を確認した。また、印刷試験としては、ハードコートを塗工した基材に対し、シルク印刷 (株式会社セイコーアドバンス製、 H A C - 7 1 0 ブラック、印刷後 6 0 / 3 0 分乾燥) し、外観確認を行った。なお、試験はハードコート層作製後 2 4 時間以上経過してから行った。

マジック試験で弾き無し、蒸着試験で剥がれ無し、印刷試験で弾き無し、のいずれかの項目を満たさない : ×

マジック試験で弾き無し、蒸着試験で剥がれ無し、印刷試験で弾き無し、の全ての項目を満たす :

10

[安定性試験]

ハードコート液をオイルバスにて 5 0 / 1 w e e k 加温保管した後、ハードコート液外観を確認した。

ハードコート成分沈殿無し : ○

ハードコート成分沈殿有り : ×

【 0 0 4 7 】

< 実施例 2 >

シリコーン変性アクリルポリマー (共栄社化学株式会社製、 L E - 3 0 2) 0 . 4 5 g の代わりに異なる種類のシリコーン変性アクリルポリマー (共栄社化学株式会社製、 L E - 3 0 3) 0 . 4 5 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に濃縮工程まで行い固形分を 5 0 w t % としたのち、ハードコート液を作製した。このハードコート液を用いて実施例 1 と同様に P M M A 板への塗工、測定及び試験を行い、評価した。以上の結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 4 8 】

< 実施例 3 >

M I B K 分散シリカ粒子 3 0 0 g の代わりに市販の M E K 分散ジルコニア粒子 3 0 0 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に濃縮工程まで行い固形分を 5 0 w t % としたのち、ハードコート液を作製した。このハードコート液を用いて P C 板への塗工し、実施例 1 と同様測定及び試験を行い、評価した。以上の結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 9 】

30

< 比較例 1 >

シリコーン変性アクリルポリマーの代わりに、フッ素樹脂であるパーフルオロポリエーテルアクリレート (ソルベイ ソレクシス株式会社製、 A D - 1 7 0 0) 1 . 2 6 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行いハードコート液を作製した。このハードコート液を用いて実施例 1 と同様に P M M A 板への塗工、測定及び試験を行い、評価した。以上の結果を表 2 に示した。

【 0 0 5 0 】

< 比較例 2 >

シリコーン変性アクリルポリマーの代わりに、パーフルオロポリエーテルアクリレート (ソルベイ ソレクシス株式会社製、 A D - 1 7 0 0) 1 . 2 6 g を用いるとともに、 M I B K 分散シリカ粒子 3 0 0 g の代わりに市販の M E K 分散ジルコニア粒子 3 0 0 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にハードコート液を作製した。このハードコート液を用いて実施例 3 と同様に P C 板への塗工し、実施例 1 と同様測定及び試験を行い、評価した。以上の結果を表 2 に示した。

40

【 0 0 5 1 】

< 比較例 3 >

3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製、 K B M 8 0 3) 6 . 4 2 g と、トリエチルアミン (キシダ化学株式会社製) 0 . 4 0 8 g と、を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に行いハードコート液を作製した。このハードコート液を用いて実施例 1 と同様に P M M A 板への塗工、測定及び試験を行い、評価した。以上の結

50

果を表2に示した。

【0052】

<比較例4>

MIBK分散シリカ粒子300gの代わりに市販のMEK分散ジルコニア粒子300gを用いた以外は、比較例3と同様にハードコート液を作製した。このハードコート液を用いて実施例3と同様にPC板への塗工、測定及び試験を行い、評価した。以上の結果を表2に示した。

【0053】

【表1】

| 実施例 | シランカップリング剤 | (メタ)アクリレートモノマー | アルカリ | 金属酸化物 | 添加剤 | | 基材 | スチール ウール試験 | リコート性試験 | 液の安定性 |
|-----|------------|----------------|----------|---------|---------|-------|------|---------------|---------|-------|
| | | | | | シリコーン樹脂 | フッ素樹脂 | | | | |
| 1 | KBM803 | UA-510H | トリエチルアミン | MIBK-ST | LE-303 | なし | PMMA | ○ | ○ | ○ |
| | 6.42g | 90g | 0.408g | 300g | 0.45g | | | | | |
| 2 | KBM803 | UA-510H | トリエチルアミン | MIBK-ST | LE-302 | なし | PMMA | ○ | ○ | ○ |
| | 6.42g | 90g | 0.408g | 300g | 0.45g | | | | | |
| 3 | KBM803 | UA-510H | トリエチルアミン | ジルコニア | LE-303 | なし | PC | ○ | ○ | ○ |
| | 6.42g | 90g | 0.408g | 300g | 0.45g | | | | | |

【0054】

【表2】

| 比較例 | シランカップリング剤 | (メタ)アクリレートモノマー | アルカリ | 金属酸化物 | 添加剤 | | 基材 | スチール ウール試験 | リコート性試験 | 液の安定性 |
|-----|------------|----------------|----------|---------|---------|---------|------|---------------|---------|-------|
| | | | | | シリコーン樹脂 | フッ素樹脂 | | | | |
| 1 | KBM803 | UA-510H | トリエチルアミン | MIBK-ST | なし | AD-1700 | PMMA | ○ | × | ○ |
| | 6.42g | 90g | 0.408g | 300g | | 1.26g | | | | |
| 2 | KBM803 | UA-510H | トリエチルアミン | ジルコニア | なし | AD-1700 | PC | ○ | × | ○ |
| | 6.42g | 90g | 0.408g | 300g | | 1.26g | | | | |
| 3 | なし | UA-510H | なし | MIBK-ST | LE-303 | なし | PMMA | ○ | ○ | × |
| | | 90g | | 300g | 0.45g | | | | | |
| 4 | なし | UA-510H | なし | ジルコニア | LE-303 | なし | PC | ○ | ○ | × |
| | | 90g | | 300g | 0.45g | | | | | |

【0055】

(結果)

表1、表2に示すように、実施例1～3の樹脂組成物は耐擦傷性能、保存安定性、及びリコート性に優れていることが示された。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-201444(JP, A)
特開2011-213989(JP, A)
特開2011-088962(JP, A)
国際公開第2011/013611(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 9 D
B 0 5 D
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)