

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-113943

(P2017-113943A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 101	4F006
C08L 83/06 (2006.01)	C08L 83/06	4F100
C08J 7/04 (2006.01)	C08J 7/04 M	4J002
B32B 7/06 (2006.01)	B32B 7/06	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2015-250384 (P2015-250384)	(71) 出願人	00000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(22) 出願日	平成27年12月22日 (2015.12.22)	(72) 発明者	藤田 雅幸 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ 高砂工業所内
		(72) 発明者	深海 洋樹 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ 高砂工業所内
		(72) 発明者	塚尾 淳司 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ 高砂工業所内
		Fターム(参考)	4F006 AA35 AB39 AB43 BA01 CA01

最終頁に続く

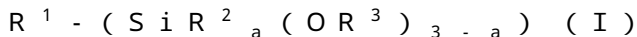
(54) 【発明の名称】 転写フィルム

(57) 【要約】

【課題】耐傷性に優れ、硬化収縮による反りをほとんど有さない転写物を与える転写フィルムを作製すること。

【解決手段】支持基材上に、下記一般式(I)で表されるエポキシ構造含有基を有するオルガノアルコキシシランを必須成分として加水分解・縮合して得られる縮合物を硬化することにより、硬化収縮を抑えつつ、硬度に優れ且つ反りの少ない転写フィルムおよびその転写物を得ることができる。

一般式(I):



(式中、R¹は末端がエポキシ構造含有基で置換された炭素数1~10のアルキル基であり、R²はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~25のアリール基及び炭素数7~12のアラルキル基から選ばれる1価の炭化水素基であり、R³はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~10のアルキル基である。aは0~2の整数である。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

離形性を有する厚み $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の支持基材 (L1) 上に、熱または光硬化性樹脂組成物 (L2) の硬化層を有する転写フィルム (TF1) であって、前記硬化性樹脂組成物が、

下記一般式 (I) :



(式中、 R^1 は末端がエポキシ構造含有基で置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。a は 0 ~ 2 の整数である。) で表される、加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (I)、及び、

下記一般式 (II) :



(式中、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、並びに、置換アリール基から選ばれ、エポキシ構造含有基を有さない基である。 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。a は 0 ~ 2 の整数である。) で表される、加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (II) との加水分解・縮合物であって、シラン化合物 (I) に対するシラン化合物 (II) のモル比が 0 以上 9 以下である縮合物 (A) と、エポキシ基を硬化せしめる硬化剤 (B) から成り、前記縮合物 (A) に関して、原料であるシラン化合物 (I) および (II) が有するケイ素原子に直接結合した OR^3 基のモル数 X に対する、縮合物 (A) が有するケイ素原子に直接結合した OR^3 基のモル数 Y の比 Y/X が 0 以上 0.5 以下であることを特徴とする、転写フィルム。

【請求項 2】

前記エポキシ基を硬化せしめる硬化剤 (B) がカチオン重合開始剤であることを特徴とする、請求項 1 に記載の転写フィルム。

【請求項 3】

前記カチオン重合開始剤が、フッ化リン酸系、フッ化アンチモン酸系、フッ化フェニルボロン酸系のカチオン重合開始剤であることを特徴とする、請求項 2 に記載の転写フィルム。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の転写フィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記縮合物 (A) が、加水分解・縮合触媒として中性塩 (C) を用いていることを特徴とする、請求項 4 に記載の転写フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記縮合物 (A) の加水分解・縮合触媒として用いられる前記中性塩 (C) が、カチオンとして第一族元素イオン、第二族元素イオンよりなる群から選ばれるいずれかと、アニオンとして塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンよりなる群から選ばれるいずれかとの組合せからなる塩であることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の転写フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、離形性を有する支持基材上に硬化性組成物層を有する転写フィルムに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

従来、家電表示板、自動車部品、電気機器のカバー、建築または家具構成材料などの幅広い分野でプラスチック表面にハードコート性、耐擦傷性等の機能を付与する為に、薄い機能層を設けたフィルムが貼り付けられていた。これに対して、構成材料の軽量化やリサイクル率の向上を目的に、インモールド成形により、一旦転写フィルムとして設けた機能層だけを構成材料表面へ転写させることにより、構成材料製品の耐擦傷性、耐薬性などを向上させる手法が検討されている。

【0003】

機能層の代表的な例として、ハードコートである耐擦傷機能が挙げられる。一般に高い耐擦傷性が得られる多官能(メタ)アクリル系樹脂のハードコートでは、活性エネルギー線による硬化時の収縮が大きい為、フィルムの変形が大きく、フィルムが大きく反ってしまう。そのため、転写フィルムを作製する際のフィルムの取り扱い性、および構成材料表面へ機能層の転写加工をする際に、転写フィルムから構成材料表面に転写されたハードコートにより、構成材料全体が大きく反りが生じることが大きな課題となっている。

10

【0004】

特許文献1では、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含有する電離放射線硬化性樹脂の硬化物を用い、合計2回塗布することにより、厚みが10 μ m以上のハードコート層を設けた転写フィルムとしている。しかし、この手法では、硬化収縮が大きいことから、転写フィルム、転写後の構成材料において発生する反りを抑制することが難しい。

20

【0005】

特許文献2では、転写箔(フィルム)として用いることができるハードコートとして、高硬度の多官能(メタ)アクリレートに、ウレタンアクリレートをブレンドすることにより、硬化収縮を抑え、低カール性を向上させている。しかし、この手法では、ハードコートとして用いている多官能(メタ)アクリレート中において硬化収縮の少ないウレタンアクリレートを多く混在させることにより、硬化収縮を低減している。しかし、この手法では、ウレタンアクリレートブレンドにより光硬化後の硬度が低下してしまう為、硬度低下分を無機成分であるオルガノシリカゾルで補う必要がある。

【0006】

これら(メタ)アクリル系樹脂によるハードコートでは、反りを解消する為に、例えば、熱処理等の後加工が必要になり、転写フィルム製造および被転写材への転写加工に際して余計な工程や加工コストがかさんでしまう。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-118465号(2007年5月17日公開)

【特許文献2】特開2010-107956号(2010年5月13日公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、被転写基材表面へ耐擦傷性、耐薬品性機能を付与し得る、且つ、反りが少ない特性に優れた転写フィルムを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記した従来の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、耐擦傷性・耐薬品性および、低硬化収縮に起因する低反り特性に優れたエポキシ構造を含有するシロキサン系樹脂を、樹脂シート上にハードコート層として設ける転写フィルムとすることにより、本発明を完成させるに至った。

【0010】

以下に、本発明を示す。

50

[1] 離形性を有する厚み $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の支持基材 (L1) 上に、熱または光硬化性樹脂組成物 (L2) の硬化層を有する転写フィルム (TF1) であって、前記硬化性樹脂組成物が、

下記一般式 (I) :



(式中、 R^1 は末端がエポキシ構造含有基で置換された炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基であり、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 25$ のアリール基及び炭素数 $7 \sim 12$ のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基である。a は $0 \sim 2$ の整数である。) で表される、加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (I)、及び、

下記一般式 (II) :



(式中、 R^4 は炭素数 $1 \sim 10$ の置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、並びに、置換アリール基から選ばれ、エポキシ構造含有基を有さない基である。 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 25$ のアリール基及び炭素数 $7 \sim 12$ のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基である。a は $0 \sim 2$ の整数である。) で表される、加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (II) との加水分解・縮合物であって、シラン化合物 (I) に対するシラン化合物 (II) のモル比が 0 以上 9 以下である縮合物 (A) と、エポキシ基を硬化せしめる硬化剤 (B) から成り、前記縮合物 (A) に関して、原料であるシラン化合物 (I) および (II) が有するケイ素原子に直接結合した OR^3 基のモル数 X に対する、縮合物 (A) が有するケイ素原子に直接結合した OR^3 基のモル数 Y の比 Y/X が 0 以上 0.5 以下であることを特徴とする、転写フィルム。

[2] 前記エポキシ基を硬化せしめる硬化剤 (B) がカチオン重合開始剤であることを特徴とする、[1] に記載の転写フィルム。

[3] 前記カチオン重合開始剤が、フッ化リン酸系、フッ化アンチモン酸系、フッ化フェニルボロン酸系のカチオン重合開始剤であることを特徴とする、[2] に記載の転写フィルム。

[4] [1] ~ [3] のいずれか 1 に記載の転写フィルムの製造方法。

[5] 前記縮合物 (A) が、加水分解・縮合触媒として中性塩 (C) を用いていることを特徴とする、[4] に記載の転写フィルムの製造方法。

[6] 前記縮合物 (A) の加水分解・縮合触媒として用いられる前記中性塩 (C) が、カチオンとして第一族元素イオン、第二族元素イオンよりなる群から選ばれるいずれかと、アニオンとして塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンよりなる群から選ばれるいずれかとの組合せからなる塩であることを特徴とする、[4] または [5] に記載の転写フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、離形性を有する支持基材 (L1) 上に、エポキシ構造含有基を有するシロキサン樹脂系の硬化性組成物 (L2) を塗布して硬化させることによって、高い耐傷性を有し、且つ、低硬化収縮に由来する低反り特性を有する転写フィルムを得ることができる。また、該転写フィルムから、機能層が転写される機能層付き転写物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のエポキシ構造含有基を含有するシロキサン系樹脂からなる硬化性組成物 (L2) は、下記一般式 (I) および (II) で表される加水分解性シリル基を有するシラン化合物を、中性塩あるいは塩基性化合物を触媒として加水分解・縮合させて得られる縮合物 (A)、エポキシ基を硬化せしめる硬化剤 (B) を含有するものである。

10

20

30

40

50

一般式 (I) :



(式中、 R^1 は末端がエポキシ構造含有基で置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。a は 0 ~ 2 の整数である。)

一般式 (II) :



(式中、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、並びに、置換アリール基から選ばれ、エポキシ構造含有基を有さない基である。 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。a は 0 ~ 2 の整数である。)

【0013】

更に、シラン化合物 (II) は、シラン化合物 (I) に対するシラン化合物 (II) のモル比を 9 以下として塩基性化合物、或いは中性塩を触媒として加水分解・縮合させ、重量平均分子量 30,000 以下であり、シラン化合物 (I) およびシラン化合物 (II) が有するケイ素原子に直接結合した OR^3 基のモル数 X に対する、縮合物 (A) が有するケイ素原子に直接結合した OR^3 基のモル数 Y の比 Y/X が 0.5 以下であることを特徴とする。

【0014】

< (A) 縮合物 >

加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (I) は、下記一般式 (I) :



(式中、 R^1 は末端がエポキシ構造含有基で置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。a は 0 ~ 2 の整数である。) で表される。

【0015】

加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (II) は、下記一般式 (II) :



(式中、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、並びに、置換アリール基から選ばれ、エポキシ構造含有基を有さない基である。 R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 価の炭化水素基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。a は 0 ~ 2 の整数である。) で表される。

【0016】

一般式 (I) の R^1 における末端がエポキシ構造含有基で置換されたアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、等が挙げられる。

【0017】

一般式 (I) の R^1 におけるエポキシ構造含有基としては、エポキシ基を含有してさえすればよく、例えば、エポキシ基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基、等が挙げられる。

【0018】

10

20

30

40

50

一般式 (I) の R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 25 のアリール基及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる 1 個の炭化水素基である。このような炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、及び、フェネチル基が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

一般式 (I) 及び (I I) の R^3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、及び、デシル基が挙げられる。加水分解性シリル基を有するシラン化合物を加水分解・縮合させやすいという観点から、 R^3 のアルキル基の炭素数は 1 ~ 3 が好ましく、最も好ましくは 1 である。

10

【 0 0 2 0 】

一般式 (I I) の R^4 は、炭素数 1 ~ 10 の置換若しくは非置換のアルキル基、アルケニル基、並びに、置換アリール基から選ばれ、エポキシ基を有さない基である。

【 0 0 2 1 】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘブチル基、イソヘブチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、等が挙げられる。アルキル基の置換基としては、チオール基、アミノ基、イソシアナート基、(メタ)アクリロイル基、フェニル基、及び、クロロ基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-メチルエテニル基、2-メチルエテニル基、2-プロペニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ビスシクロヘキセニル基、6-ヘブテニル基、7-オクテニル基、デセニル基、ペンタデセニル基、エイコセニル基、トリコセニル基、等が挙げられる。置換アリール基としては、スチリル基が挙げられる。

20

【 0 0 2 2 】

これらの中でも、貯蔵安定性がよく、硬化速度が速く、さらに得られた塗膜のクラック発生が抑制できる点から、 R^4 としては、非置換のアルキル基である場合、炭素数 3 以上 10 以下のアルキル基であることが好ましく、炭素数 3 以上 6 以下のアルキル基であることがより好ましい。置換アルキル基である場合、アルキル基は炭素数 3 以上 10 以下であることが好ましく、炭素数 3 以上 6 以下であることがより好ましく、置換基はフェニル基、シクロヘキシル基、及び、(メタ)アクリロイル基が好ましい。アルケニル基である場合、ビニル基又はアリル基が好ましい。置換アリール基としては、スチリル基が好ましい。非置換アルキル基で炭素数が 2 以下である場合や、置換アルキル基で置換基がフェニル基、シクロヘキシル基、又は、(メタ)アクリロイル基より嵩高くない場合、架橋時に緻密な架橋構造となり、ゲル化することがある。また、アルキル基の炭素数が 11 以上である場合や、置換アルキル基で置換基がフェニル基、シクロヘキシル基、又は、(メタ)アクリロイル基よりも嵩高い場合、疎水性が高くなり加水分解速度が極端に低下したり、硬化速度が低下したりすることがある。

30

40

【 0 0 2 3 】

一般式 (I) および一般式 (I I) の *a* は、0 ~ 2 の整数であり、硬化性組成物に要求される物性に依じて適宜選択する。

【 0 0 2 4 】

シラン化合物 (I) の具体例としては、例えば、1-グリシジルオキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシジルオキシメチルメチルジメトキシシラン、1-グリシジルオキシメチルトリエトキシシラン、1-グリシジルオキシメチルメチルジエトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルメチルジメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3

50

- グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルトリメトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルメチルジメトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルトリエトキシシラン、4 - グリシジルオキシブチルメチルジエトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルトリエトキシシラン、6 - グリシジルオキシヘキシルメチルジエトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルメチルジメトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルトリエトキシシラン、8 - グリシジルオキシオクチルメチルジエトキシシラン、1 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、1 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルメチルジメトキシシラン、1 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、1 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルメチルジエトキシシラン、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)エチルメチルジメトキシシラン、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)エチルメチルジエトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジエトキシシラン、4 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチルメチルジメトキシシラン、4 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、4 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチルメチルジエトキシシラン、6 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ヘキシルトリメトキシシラン、6 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ヘキシルトリエトキシシラン、6 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ヘキシルメチルジエトキシシラン、8 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)オクチルトリメトキシシラン、8 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)オクチルメチルジメトキシシラン、8 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)オクチルトリエトキシシラン、8 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)オクチルメチルジエトキシシラン、エポキシトリメトキシシラン、エポキシメチルジメトキシシラン、エポキシトリエトキシシラン、エポキシメチルジエトキシシラン、1 - エポキシメチルトリメトキシシラン、1 - エポキシメチルメチルジメトキシシラン、1 - エポキシメチルトリエトキシシラン、1 - エポキシメチルメチルジエトキシシラン、2 - エポキシエチルトリメトキシシラン、2 - エポキシエチルメチルジメトキシシラン、2 - エポキシエチルトリエトキシシラン、2 - エポキシエチルメチルジエトキシシラン、3 - エポキシプロピルトリメトキシシラン、3 - エポキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - エポキシプロピルトリエトキシシラン、3 - エポキシプロピルメチルジエトキシシラン、4 - エポキシブチルトリメトキシシラン、4 - エポキシブチルメチルジメトキシシラン、4 - エポキシブチルトリエトキシシラン、4 - エポキシブチルメチルジエトキシシラン、6 - エポキシヘキシルトリメトキシシラン、6 - エポキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - エポキシヘキシルトリエトキシシラン、6 - エポキシヘキシルメチルジエトキシシラン、8 - エポキシオクチルトリメトキシシラン、8 - エポキシオクチルメチルジメトキシシラン、8 - エポキシオクチルトリエトキシシラン、8 - エポキシオクチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0025】

上述のように、加水分解性シリル基を有するシラン化合物を加水分解・縮合させやすいという観点から、一般式(I)におけるR³のアルキル基の炭素数は1~3が好ましく、最も好ましくは1である。また、硬化時におけるエポキシ基の反応性(モビリティ)という観点から、エポキシ基とケイ素原子を結合するアルキレン基の炭素数が重要であり、その炭素数は1~6が好ましく、更に好ましくは2又は3である。

【0026】

上記観点を併せて、シラン化合物（I）としては、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）エチルメチルジメトキシシラン、3 - （3，4 - エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、3 - （3，4 - エポキシシクロヘキシル）プロピルメチルジメトキシシラン、2 - グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、2 - グリシジルオキシエチルメチルジメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。中でも、R¹が、2 - （3，4 - エポキシシクロヘキシル）エチル基、及び3 - グリシジルオキシプロピル基である化合物が好ましい。

10

【0027】

シラン化合物（II）の中で、一般式（II）におけるR⁴が非置換のアルキル基であるものとしては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルメチルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルメチルジエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルメチルジエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、オキチルトリメトキシシラン、オキチルメチルジメトキシシラン、オキチルトリエトキシシラン、オキチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0028】

また、一般式（II）におけるR⁴が置換アルキル基であるものとしては、下記のもの
が挙げられる。ここで、置換基としては特に制限は無いが、入手しやすさという観点から
チオール基、イソシアネート基、（メタ）アクリロイル基、フェニル基、シクロヘキシル
基、及び、クロロ基が好ましい。

【0029】

ただし、これら置換基のうち、チオール（メルカプト）基は加水分解性シリル基を加水
分解・縮合反応させている最中にエポキシ基と反応する可能性がある為、シラン化合物（
I）としては求核攻撃を受けにくいエポキシシクロヘキシル基を有するエポキシシラン化
合物を選択することが好ましい。

30

【0030】

他方、置換基としてアミノ基や酸無水物基を有するシラン化合物は、メルカプト基以上
に加水分解性シリル基を加水分解・縮合反応させている最中にエポキシ基と反応する可能
性が高い為、本願において用いることは好ましくない。

【0031】

R⁴がチオール基置換アルキル基である化合物としては、1 - メルカプトメチルトリメ
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、1 - メルカプトメチルト
リエトキシシラン、1 - メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、2 - メルカプトエチ
ルトリメトキシシラン、2 - メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、2 - メルカプト
エチルトリエトキシシラン、2 - メルカプトエチルメチルジエトキシシラン、3 - メルカ
プトプロピルトリメトキシシラン、3 - 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エトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシ
ラン、4 - メルカプトブチルトリメトキシシラン、4 - メルカプトブチルメチルジメトキ
シシラン、4 - メルカプトブチルトリエトキシシラン、4 - メルカプトブチルメチルジエ
トキシシラン、6 - メルカプトヘキシルトリメトキシシラン、6 - メルカプトヘキシルメ
チルジメトキシシラン、6 - メルカプトヘキシルトリエトキシシラン、6 - メルカプトヘ
キシルメチルジエトキシシラン、8 - メルカプトオキチルトリメトキシシラン、8 - メル
カプトオキチルメチルジメトキシシラン、8 - メルカプトオキチルトリエトキシシラン、
8 - メルカプトオキチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

40

50

【0032】

R⁴がイソシアネート基置換アルキル基である化合物としては、1 - イソシアネートメチルトリメトキシシラン、1 - イソシアネートメチルメチルジメトキシシラン、1 - イソシアネートメチルトリエトキシシラン、1 - イソシアネートメチルメチルジエトキシシラン、2 - イソシアネートエチルトリメトキシシラン、2 - イソシアネートエチルメチルジメトキシシラン、2 - イソシアネートエチルトリエトキシシラン、2 - イソシアネートエチルメチルジエトキシシラン、3 - イソシアネー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メチルジメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、4 - イソシアネートブチルトリメトキシシラン、4 - イソシアネートブチルメチルジメトキシシラン、4 - イソシアネートブチルトリエトキシシラン、4 - イソシアネートブチルメチルジエトキシシラン、6 - イソシアネートヘキシルトリメトキシシラン、6 - イソシアネートヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - イソシアネートヘキシルトリエトキシシラン、6 - イソシアネートヘキシルメチルジエトキシシラン、8 - イソシアネートオクチルトリメトキシシラン、8 - イソシアネートオクチルメチルジメトキシシラン、8 - イソシアネートオクチルトリエトキシシラン、8 - イソシアネートオクチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0033】

R⁴が(メタ)アクリロイル基置換アルキル基である化合物としては、1 - (メタ)アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、1 - (メタ)アクリロイルオキシメチルメチルジメトキシシラン、1 - (メタ)アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、1 - (メタ)アクリロイルオキシメチルメチルジエトキシシラン、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルメチルジエトキシシラン、3 - (メタ)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)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)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルトリメトキシシラン、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルメチルジメトキシシラン、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルトリエトキシシラン、4 - (メタ)アクリロイルオキシブチルメチルジエトキシシラン、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリエトキシシラン、6 - (メタ)アクリロイルオキシヘキシルメチルジエトキシシラン、8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルメチルジメトキシシラン、8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルトリエトキシシラン、8 - (メタ)アクリロイルオキシオクチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

20

30

【0034】

R⁴がフェニル基置換アルキル基である化合物としては、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、2 - フェニルエチルトリメトキシシラン、2 - フェニルエチルトリエトキシシラン、3 - フェニルプロピルトリメトキシシラン、3 - フェニルプロピルトリエトキシシラン、4 - フェニルブチルトリメトキシシラン、4 - フェニルブチルトリエトキシシラン、5 - フェニルペンチルトリメトキシシラン、5 - フェニルペンチルトリエトキシシラン、6 - フェニルヘキシルトリメトキシシラン、6 - フェニルヘキシルトリエトキシシラン、等が挙げられる。

40

【0035】

R⁴がシクロヘキシル基置換アルキル基である化合物としては、シクロヘキシルメチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルトリエトキシシラン、2 - シクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、2 - シクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、3 - シクロヘキシルプロピルトリメトキシシラン、3 - シクロヘキシルプロピルトリエトキシシラン、

50

4 - シクロヘキシルブチルトリメトキシシラン、4 - シクロヘキシルブチルトリエトキシシラン、5 - シクロヘキシルペンチルトリメトキシシラン、5 - シクロヘキシルペンチルトリエトキシシラン、6 - シクロヘキシルヘキシルトリメトキシシラン、6 - シクロヘキシルヘキシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0036】

R⁴ がクロロ基置換アルキル基である化合物としては、例えば、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、2 - クロロエチルトリメトキシシラン、2 - クロロエチ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 - クロロプロピルトリエトキシシラン、4 - クロロブチルトリメトキシシラン、4 - クロロブチルトリエトキシシラン、5 - クロロペンチルトリメトキシシラン、5 - クロロペンチルトリエトキシシラン、6 - クロロヘキシルトリメトキシシラン、6 - クロロヘキシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0037】

R⁴ がアルケニル基である化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、1 - オキセタニルオキシメチルトリメトキシシラン、1 - オキセタニルオキシメチルメチルジメトキシシラン、1 - オキセタニルオキシメチルトリエトキシシラン、1 - オキセタニルオキシメチルメチルジエトキシシラン、2 - オキセタニルオキシエチルトリメトキシシラン、2 - オキセタニルオキシエチルメチルジメトキシシラン、2 - オキセタニルオキシエチルトリエトキシシラン、2 - オキセタニルオキシエチルメチルジエトキシシラン、3 - オキセタニルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - オキセタニルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - オキセタニルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - オキセタニルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、4 - オキセタニルオキシブチルトリメトキシシラン、4 - オキセタニルオキシブチルメチルジメトキシシラン、4 - オキセタニルオキシブチルトリエトキシシラン、4 - オキセタニルオキシブチルメチルジエトキシシラン、6 - オキセタニルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6 - オキセタニルオキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6 - オキセタニルオキシヘキシルトリエトキシシラン、6 - オキセタニルオキシヘキシルメチルジエトキシシラン、8 - オキセタニルオキシオクチルトリメトキシシラン、8 - オキセタニルオキシオクチルメチルジメトキシシラン、8 - オキセタニルオキシオクチルトリエトキシシラン、8 - オキセタニルオキシオクチルメチルジエトキシシラン、等が挙げられる。

20

30

R⁴ が置換アリール基である化合物としては、p - スチリルトリメトキシシラン、p - スチリルトリエトキシシラン、等が挙げられる。

【0038】

本発明の縮合物(A)においては、シラン化合物(I)、(II)は、それぞれ1種でも、2種以上含まれていてもよい。

【0039】

本発明の硬化性組成物において、硬化物の物性として耐擦り傷性や耐薬品性を求める場合は、縮合物(A)中におけるエポキシ基の架橋が十分に進行することが重要であり、シラン化合物(I)に対するシラン化合物(II)のモル比[=シラン化合物(II)のモル数/シラン化合物(I)のモル数]が0以上9以下となる条件で加水分解・縮合させて縮合物(A)を得ることが好ましい。

40

【0040】

エポキシ構造含有基以外の官能基のモル比が9を超えても、耐擦り傷性や耐薬品性の高い硬化物を得ることはできるが、硬化収縮などの他の性能において問題が出る場合がある。例えば(メタ)アクリロイル基のモル比が9を超える場合には、高耐傷性、高耐薬品性を有する硬化物を得ることができるが、エポキシ基の架橋に比べて硬化収縮が大きくなる為、樹脂シートの反りが大きくなり、更に熱や湿度による環境負荷がかかった際にハードコート層にクラックを生じる場合がある。

50

【0041】

これに対して、エポキシ構造含有基による硬化は開環反応を伴う為、収縮が少なく、硬化収縮をほとんど生じずに硬化物を得ることが可能である。

【0042】

また、例えば、シラン化合物(II)としてメチルトリメトキシシランを用いた場合、シラン化合物(I)の有機基に対して嵩高さが低く、エポキシ基の硬化を阻害しないことに加え、1分子中におけるシロキサン割合(分子中におけるSiとOとの和の割合)が高く、得られる縮合物(A)中におけるシロキサン架橋密度が高くなるのが相まって、高耐傷性、高耐薬性を発現させられる。上記観点を考慮すると、モル比は、0以上7以下であることがより好ましく、0以上6以下であることがさらに好ましく、0以上5以下であることが特に好ましい。

10

【0043】

本発明の縮合物(A)の縮合度としては、シラン化合物が加水分解・縮合して、シロキサン結合を形成した2~200量体が好ましく、4~100量体がより好ましい。

【0044】

縮合物(A)の縮合度が4量体より小さいと、高温下や高減圧下で揮発する懸念がある。但し、縮合物(A)がシラン化合物(II)を含む場合には、1分子あたりの平均エポキシ基数が2個以上であることが好ましい。

【0045】

また、縮合物(A)の縮合度が200量体より大きいと、有機溶剤・硬化物等との相溶性が著しく低下する懸念がある。

20

【0046】

本発明の縮合物(A)の重量平均分子量は、500以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、2,000以上がさらに好ましい。また、重量平均分子量は、30,000以下が好ましく、28,000以下がより好ましく、25,000以下がさらに好ましい。

【0047】

縮合物(A)の重量平均分子量が500未満(さらには1,000未満)であると、揮発性があり、高温下や高減圧下で硬化前に一部あるいは全量が揮発してしまうことがある。重量平均分子量が30,000を超えると、有機溶剤・硬化物等との相溶性が低下し、塗膜形成時に白濁する虞がある。

30

【0048】

なお、重量平均分子量は、GPCで測定した重量平均分子量である。

【0049】

ここで、シロキサン樹脂の重量平均分子量は、反応に用いる水の量、触媒の種類・量を適切に選択することにより、コントロールすることができる。例えば、最初に仕込む水の量を増やすことにより、重量平均分子量を高くすることができる。

【0050】

本発明の縮合物(A)の原料であるシラン化合物(I)およびシラン化合物(II)が有するケイ素原子に直接結合したOR³基のモル数Xに対する、縮合物(A)が有するケイ素原子に直接結合したOR³基のモル数Yの比Y/Xは、0.5以下であることが好ましく、0.3以下がより好ましく、0.2以下が特に好ましく、実質的に0であることが最も好ましい。

40

【0051】

Y/Xが0.5を超えると、硬化後に経時で塗膜が収縮してクラックが発生したり、エポキシ基の貯蔵安定性を損ねる場合がある。特にY/Xが0.2以下であると、硬化後の経時での反応はほとんどない。

【0052】

なお、Y/Xは、¹H-NMRおよび²⁹Si-NMRで測定することによって求めることができる。

50

【0053】

ここで、応に用いる水の量、触媒の種類・量を適切に選択することより、 Y/X を0.5以下にすることができる。例えば、水の量が多いほど加水分解が促進され、 Y/X は低い値となる。

【0054】

硬化物内のエポキシ基に起因する架橋密度を高めて、硬化物の硬度や耐擦傷性を向上させるという観点から、縮合物(A)におけるエポキシ構造含有基の残存率、すなわち、原料であるシラン化合物(I)が有するエポキシ構造含有基のモル数に対する、縮合物(A)におけるエポキシ構造含有基のモル数の割合は高い方が好ましい。

【0055】

本発明のエポキシ構造含有基の残存率として、具体的には、20%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。

10

【0056】

なお、エポキシ構造含有基の残存率は $^1\text{H NMR}$ 測定によって求めることができる。

【0057】

また、縮合物(A)におけるエポキシ構造基の残存率、さらには、1分子中のエポキシ構造基の数が小さい場合においても、 R^1 、 R^2 、 R^4 が嵩高い基でない場合には、硬化物内のエポキシ基に起因する架橋密度を高めることができる為、 R^1 、 R^2 、 R^4 としては嵩高くない基であることが好ましい。

20

【0058】

<加水分解・縮合触媒>

本発明の縮合物(A)を合成するに際して、加水分解・縮合反応は、中性塩あるいは塩基性化合物を触媒として実施することが好ましい。

【0059】

中性塩あるいは塩基性化合物を触媒として加水分解・縮合反応を実施することにより、加水分解・縮合反応の前後および貯蔵中に、エポキシ基を失活させにくくなる。

【0060】

一方で、酸性化合物を触媒として加水分解・縮合反応を実施した場合、エポキシ基の加水分解が併発しやすく、エポキシ構造基の残存率が低下する。また、得られる縮合物(A)は酸性となり、保存容器が金属の場合は錆びの原因となりやすく、樹脂の場合は加水分解による劣化を引き起こしやすい為、除去工程や中和工程を経る必要がある。これに対し、中性塩や塩基性化合物を触媒として得られる縮合物(A)は、汎用な保存容器として用いられる材質に対する腐食作用が低い為、好適に用いることができる。

30

【0061】

更に、エポキシ基をカチオン重合で硬化させる場合には、残存触媒がカチオントラッパーとして作用すると好ましくなく、この観点から塩基性化合物よりも中性塩を触媒として用いる方が好ましい場合がある。

【0062】

<(B)エポキシ基を硬化せしめる硬化剤>

本発明のエポキシ基含有シロキサン系縮合物(A)に対する、エポキシ基を硬化せしめる硬化剤(B)としては、特に制限はなく、一般的にエポキシ樹脂硬化剤として知られているものはすべて使用できる。

40

【0063】

好ましい硬化剤としては、例えば、酸無水物系硬化剤、カチオン重合開始剤、有機リン化合物、アミン系硬化剤、第3級アミン等が挙げられる。

【0064】

硬化剤(B)が縮合物(A)中におけるエポキシ基の重合を促す硬化剤(以降、「重合型硬化剤」と称する場合がある。)である場合には、0.5~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

50

【0065】

エポキシ基の重合を促す硬化剤（重合型硬化剤）の使用量が0.5重量部より少ない場合には、エポキシ基の重合が十分に進行しない場合があり、10重量部より多い場合には、重合開始点が増えることに起因し、エポキシ基の重合度が十分に進行しない場合がある。また、重合開始点として作用せずに可塑剤として塗膜内に残存する場合もある。

【0066】

硬化剤（B）が活性水素を有しており、縮合物（A）中におけるエポキシ基と付加反応する硬化剤である（以降、「付加型硬化剤」と称する場合がある。）場合には、10～150重量部が好ましく、30～150重量部がより好ましい。

【0067】

エポキシ基と付加反応する硬化剤（付加型硬化剤）の配合量が10重量部より少ない場合には、硬化が十分に進行しない場合があり、150重量部より多い場合には、硬化剤が過剰で、エポキシ基の架橋は十分に進行するものの、残存する硬化剤（B）が可塑剤となり、架橋密度が十分に高くない場合がある。

【0068】

以下に、酸無水物系硬化剤、カチオン重合開始剤、有機リン化合物、および、その他の使用可能な硬化剤の詳細に関して、記す。

【0069】

（b-1）酸無水物系硬化剤

本発明におけるエポキシ基を硬化せしめる硬化剤としては、耐熱性の観点から、酸無水物系硬化剤が好ましい。なお、酸無水物系硬化剤は、重合型・付加型の複合型硬化剤に分類される。

【0070】

酸無水物系硬化剤としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメレート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、5-（2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル）-3-メチル-3-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1-メチル-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

【0071】

これら酸無水物硬化剤は、単独で用いても良いし、2種以上を任意の組み合わせ及び配合量にて用いてもよい。

【0072】

酸無水物系硬化剤を用いる場合には、縮合物（A）中のエポキシ基に対する硬化剤中の官能基の当量比が、0.5～10の範囲となるように用いることが好ましい。当量比が0.5～110の範囲内であると、未反応のエポキシ基や硬化剤の官能基が残留しにくくなる為、好ましい。

【0073】

（b-2）カチオン重合開始剤

本発明におけるエポキシ基を硬化せしめる硬化剤としては、得られる硬化物の耐摩耗性、耐薬品性等の物性の観点から、カチオン重合開始剤が好ましい。なお、カチオン重合開始剤は、重合型硬化剤に分類される。

【0074】

10

20

30

40

50

カチオン重合開始剤としては、熱によりカチオン種および/またはルイス酸を発生する熱カチオン重合開始剤、光によりカチオン種および/またはルイス酸を発生する光カチオン重合開始剤等が挙げられる。なお、熱カチオン重合開始剤と光カチオン重合開始剤の間には明確な区分はなく、熱及び光のいずれに対しても硬化剤として作用するものもある。

【0075】

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩系カチオン重合開始剤；アルミニウム錯体とシラノール化合物との組み合わせ、アルミニウム錯体とビスフェノールSとの組み合わせ等のアルミニウム錯体複合系カチオン重合開始剤、または、フッ化リン酸系、フッ化アンチモン酸系、フッ化フェニルボロン酸系のカチオン重合開始剤等が挙げられる。

10

【0076】

光カチオン重合開始剤としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン系化合物等が挙げられる。

【0077】

カチオン重合開始剤は、市販品として入手することができる。例えば、FC-520 [以上、3M社製]、UVR-6990、UVR-6974 [以上、ユニオン・カーバイド社製]、UVE-1014、UVE-1016 [以上、ジェネラルエレクトリック社製]、KI-85 [以上、デグッサ社製]、SP-15、SP-170 [以上、旭電化(株)製]、SI-60L、SI-80L、SI-100L [以上、三新科学工業(株)製]、CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-200S [以上、サンプロ(株)製]、WPI-124、WPI-113、WPI-116、WPI-169、WPI-170、WPI-124 [以上、和光純薬工業(株)製]、ロードシル2074 [以上、ローディア社製]、IRGACURE PAG250、PAG290 [以上、BASF社製]、等が挙げられる。

20

【0078】

これらカチオン重合開始剤の中でも、オニウム塩が、取り扱い性の観点から好ましい。更に、オニウム塩の中でも、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩が特に好ましい。

30

【0079】

これらカチオン重合開始剤は、単独で用いても良いし、2種以上を任意の組み合わせ及び配合量にて用いてもよい。

【0080】

カチオン重合開始剤の添加量は、生成する酸の発生量、発生速度に応じて調整が必要だが、縮合物(A)(固形分)100質量部に対して、0.5~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましく、0.1~5重量部がさらに好ましい。

【0081】

カチオン重合開始剤の添加量が0.01~15質量部の範囲内であると、エポキシ樹脂硬化物の耐摩耗性、耐薬品性が良好となる為に、好ましい。

40

【0082】

更に、フルオロフォスフェート系、フルオロアンチモネート系、フルオロボレート系などの超強酸を用いたカチオン開環重合で硬化させた際には、その酸強度の高さからエポキシ基の重合が速やかに進行し、耐摩耗性、耐薬品性の高い硬化物が得られる。

【0083】

更に、エポキシ基を硬化させる為の硬化剤(B)としてカチオン重合開始剤を用いて得られる硬化物は、硬化時に膨張する特性を特異的に有する。

【0084】

(b-3)有機リン化合物

本発明におけるエポキシ基を硬化せしめる硬化剤としては、効果反応の促進の観点から

50

、有機リン化合物が好ましい。なお、有機リン化合物は、重合型硬化剤に分類される。

【0085】

有機リン化合物としては、例えば、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類；メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレート等のホスホニウム塩、等が挙げられる。

【0086】

これら有機リン化合物は、単独で用いても良いし、2種以上を任意の組み合わせ及び配合量にて用いてもよい。

10

【0087】

有機リン化合物の添加量は、生成する酸の発生量、発生速度に応じて調整が必要だが、縮合物(A)(固形分)100重量部に対して、0.5~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

【0088】

(b-4)アミン系硬化剤

本発明におけるエポキシ基を硬化せしめる硬化剤としては、入手しやすさとコストの観点から、アミン系硬化剤(ただし、第3級アミンを除く)が好ましい。なお、アミン系硬化剤は、付加型硬化剤に分類される。

20

【0089】

アミン系硬化剤(ただし、第3級アミンを除く)の例としては、例えば、脂肪族アミン類、ポリエーテルアミン類、脂環式アミン類、芳香族アミン類等が挙げられる。

【0090】

脂肪族アミン類としては、例えば、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、テトラ(ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、等が挙げられる。

30

【0091】

ポリエーテルアミン類としては、例えば、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス(プロピルアミン)、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン類等が挙げられる。

【0092】

脂環式アミン類としては、例えば、イソホロンジアミン、メタセンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、ノルボルネンジアミン等が挙げられる。

【0093】

芳香族アミン類としては、例えば、テトラクロロ-p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノアニソール、2,4-トルエンジアミン、2,4-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、2,4-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-アミノフェノール、m-アミノベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、2-ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエタノールアミン、メチルベンジルアミン、(m-アミノフェニル)エチルアミン、(p-アミノフェニル)エチルアミン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

40

50

【0094】

これらアミン系硬化剤は、単独で用いても良いし、2種以上を任意の組み合わせ及び配合量にて用いてもよい。

【0095】

アミン系硬化剤は、縮合物(A)(固形分)100質量部に対して、10~150重量部が好ましく、30~150重量部がより好ましい。

【0096】

(b-5) 第3級アミン

本発明におけるエポキシ基を硬化せしめる硬化剤としては、入手しやすさとコストの観点から、第3級アミンが好ましい。なお、3級アミンは、重合型硬化剤に分類される。

10

【0097】

第3級アミンとしては、例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、等が挙げられる。

【0098】

これら第3級アミンは、単独で用いても良いし、2種以上を任意の組み合わせ及び配合比率にて用いてもよい。

【0099】

第3級アミンは、縮合物(A)(固形分)100質量部に対して、0.5~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

20

【0100】

(b-6) その他の硬化剤

本発明におけるエポキシ基を硬化せしめる硬化剤として、酸無水物系硬化剤、カチオン重合開始剤及び有機リン化合物、アミン系硬化剤(ただし、第3級アミンを除く。)、第3級アミン以外のものとしては、例えば、アミド系硬化剤、フェノール系硬化剤、イミダゾール類、テトラフェニルボロン塩、有機酸ジヒドラジド、ハロゲン化ホウ素アミン錯体、ポリメルカプタン系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、ブロックイソシアネート系硬化剤、等が挙げられる。これらその他の硬化剤は1種のみでも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0101】

また、本発明の縮合物(A)を熱または光で硬化させる際、必要に応じて、(メタ)アクリレート化合物(C)、エポキシ化合物(D)、金属酸化物微粒子(E)を混合して硬化させることができる。

30

【0102】

<(C)中性塩>

本発明で用いられる中性塩とは、強酸と強塩基からなる正塩のことであり、例えば、カチオンとして第一族元素イオン、第二族元素イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、グアニジウムイオンよりなる群から選ばれるいずれかと、アニオンとしてフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを除く第十七族元素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオンよりなる群から選ばれるいずれかとの組合せからなる塩のことであり。

40

【0103】

本発明における中性塩の具体的な化合物としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ラビジウム、塩化セシウム、塩化フランシウム、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化ラジウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラペンチルアンモニウム、塩化テトラヘキシルアンモニウム、塩化グアニジウム；臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ラビジウム、臭化セシウム、臭化フランシウム、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウム、臭化ラジウム、

50

臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラペンチルアンモニウム、臭化テトラヘキシルアンモニウム、臭化グアニジウム；ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ラビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化フランシウム、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化ラジウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラペンチルアンモニウム、ヨウ化テトラヘキシルアンモニウム、ヨウ化グアニジウム；硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ラビジウム、硫酸セシウム、硫酸フランシウム、硫酸ベリリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸ラジウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラペンチルアンモニウム、硫酸テトラヘキシルアンモニウム、硫酸グアニジウム；硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ラビジウム、硝酸セシウム、硝酸フランシウム、硝酸ベリリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸ラジウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラプロピルアンモニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラペンチルアンモニウム、硝酸テトラヘキシルアンモニウム、硝酸グアニジウム；過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ラビジウム、過塩素酸セシウム、過塩素酸フランシウム、過塩素酸ベリリウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸ストロンチウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸ラジウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラペンチルアンモニウム、過塩素酸テトラヘキシルアンモニウム、過塩素酸グアニジウム、等が挙げられる。これら中性塩は、単独でも使用することができるし、2種以上を組合せ使用することもできる。

10

20

【0104】

これら中性塩の中でも、触媒として用いるという観点から、アニオンとしては求核性が高い第十七族元素イオンがより好ましく、カチオンとしては、求核作用を阻害しないように、嵩高くないことが求められ、第一族元素イオン、第二族元素イオンがより好ましい。

30

【0105】

更に、入手性、取扱い時の安全性を考慮すると、中性塩としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ラビジウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ラビジウム、臭化セシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ラビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化ストロンチウムが特に好ましい。

【0106】

本発明においては、中性塩の使用量が多い程、シラン化合物の加水分解・縮合反応は促進されるが、縮合物の透明性や精製工程などを考慮した際には、添加量は少ない程よい。

40

【0107】

本発明における中性塩の使用量は、シラン化合物の加水分解性シリル基1モルに対して、0.000001モル以上0.1モル以下が好ましく、0.000001モル以上0.01モル以下がより好ましく、0.000005モル以上0.05モル以下が特に好ましく、0.000005モル以上0.01モル以下が最も好ましい。

【0108】

<(D)塩基性化合物>

本発明で用いられる塩基性化合物としては、塩基性であれば特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア等の無機塩基；トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、n-ブチルアミン、ジメチルアミノエタノ

50

ール、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド等の有機塩基を使用することができる。

【0109】

これらの中でも、縮合物(A)からの除去しやすさを考慮して、無機塩基が好ましい。

【0110】

本発明においては、塩基性化合物の使用量が多い程、シラン化合物の加水分解・縮合反応は促進されるが、縮合物の透明性や精製工程などを考慮した際には、添加量は少ない程よい。

【0111】

本発明における塩基性化合物の使用量は、シラン化合物の加水分解性シリル基1モルに対して、0.000001モル以上0.1モル以下が好ましく、0.000001モル以上0.01モル以下がより好ましく、0.000005モル以上0.05モル以下が特に好ましく、0.000005モル以上0.01モル以下が最も好ましい。

10

【0112】

エポキシ構造基を含有するシラン化合物に対する加水分解・縮合反応触媒として考えた際、加水分解・縮合反応後におけるエポキシ構造基の残存率が高く、縮合物(A)の保存容器に対する腐食性はより低く、また、取り扱う工程において人体に対する悪影響も低い場合が多い観点から、中性塩の方が好ましい。

【0113】

本発明の縮合物(A)の製造における、加水分解・縮合反応に必要な水の量は、ケイ素原子に直接結合したOR³基に対して0.2~20当量が好ましく、0.4~3当量がより好ましく、0.45~2当量がさらに好ましい。

20

【0114】

水の量が0.2当量未満では、加水分解せずに残存したOR³基によって、ハードコート硬化時に硬化収縮が大きくなる場合がある。水の量が20当量を超えると、加水分解・縮合反応の速度が大きすぎて高分子量の縮合物が生成され、塗膜の物性、透明性を低下させる場合がある。

【0115】

本発明の縮合物(A)の製造においては、製造上の安全性を考慮し、希釈溶剤および、加水分解により発生するアルコール等を還流しながら、行うことが好ましい。

30

【0116】

本発明の縮合物(A)製造において用いられる希釈溶剤としては、アルコールまたはエーテル化合物のことを指し、更に水溶性であることが好ましい。

【0117】

その理由としては、本発明において用いるシラン化合物(I)、(II)は、中性塩(A)や加水分解に用いる水との相溶性が低いものが多い為、反応を円滑に進める上で、反応溶液としては相溶していることが好ましいである。

【0118】

これに対して、ケトンやエステル系の溶剤は、カルボニル基を有し、反応を阻害しやすい為、適切ではない。

40

【0119】

本発明の縮合物(A)の製造において用いられる希釈溶剤の沸点としては、40以上250以下が好ましく、50以上230以下がより好ましく、60以上200以下が特に好ましい。

【0120】

希釈溶剤の沸点が40未満では、低温で還流状態となって、反応の妨げとなる傾向があり、250超では、高すぎると反応後に取り除くことが困難となる為、分液抽出等の煩雑な工程を組み込む必要となる場合がある。

【0121】

本発明の縮合物(A)製造において用いられる希釈溶剤の具体例としては、例えば、メ

50

タノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

【0122】

これら希釈溶剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0123】

本発明の縮合物(A)製造における希釈溶剤の使用量は、水および希釈溶剤の合計量として、シラン化合物(I)、(II)合計量が90質量%以下であることが好ましく、30質量%以上80質量%以下がより好ましく、40質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。

10

【0124】

希釈溶剤の使用量が多すぎると、反応系中におけるシラン化合物の濃度が低下し、反応速度が低下することが懸念される。一方で、水とシラン化合物との相溶性を向上させたり、反応の進行に伴う系中の粘度上昇を抑え反応速度の低下を抑制する効果も期待できる為、適切な量を選択することが重要である。

【0125】

一方で、シラン化合物(I)、(II)のいずれか一方、あるいは、両方が高い親水性を有する場合には、加水分解後の縮合反応の進行が遅くなる場合がある。これは、加水分解によって生じるシラノール基が水和等の理由により分散安定化して、シラノール基同士の接触・縮合反応が生じ難いなる為である。そのような場合には、疎水性の溶剤を添加することにより、反応が促進される場合がある。

20

【0126】

本発明の縮合物(A)製造における反応温度は、40~250の範囲が好ましく、50~230の範囲がより好ましく、60~200の範囲がさらに好ましい。

【0127】

反応温度が40よりも低いと、中性塩の触媒活性が低下し、反応時間が大幅に増加する傾向があり、反応温度が250よりも高い場合には、有機置換基が副反応を起こして失活してしまう懸念がある。

30

【0128】

<(E)(メタ)アクリレート化合物>

本発明における(メタ)アクリレート化合物(E)は、本発明の転写フィルムを作製するにあたり、被転写基材への密着性を調整したり、転写剥離性を調整するため、もしくは硬化時における反応熱により光あるいは熱による硬化直後の架橋密度を調整する等の目的、で使用できる。

【0129】

(E)成分としては、通常のラジカル硬化で使用されている(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば、特に問題はない。

【0130】

(メタ)アクリレート化合物(E)の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートやポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリスシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート類；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等のテトラ(メタ)アクリレート類；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の4官能以上の(メタ)アクリレート類が挙げられる。

40

50

【0131】

さらに、市販品としてNKオリゴUA-122PやNKオリゴU-4HA、NKオリゴU-6LPA（以上、新中村化学（株）製）、AT-600やUA-306H、UA-510H（以上、共栄社化学（株）製）、EBECRYL220やEBECRYL8210、EBECRYL8311（以上、ダイセル・サイテック（株）製）などの多官能ウレタンアクリレート類；NKオリゴEA-1020やNKオリゴEA-6310、NKオリゴEA-7120（以上、新中村化学（株）製）、エポキシエステル70PAやエポキシエステル3002A（以上、共栄社化学（株）製）、EBECRYL600やEBECRYL6040（以上、ダイセル・サイテック（株）製）などの多官能エポキシアクリレート類を挙げることができる。

10

【0132】

（メタ）アクリレート化合物（E）は単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。

【0133】

本発明の硬化性組成物における縮合物（A）に対する（メタ）アクリレート化合物（E）との混合割合は、縮合物（A）100重量部に対して、1～9900重量部が好ましく、1～1900重量部がより好ましく、1～900重量部がさらに好ましく、10～200重量部がより好ましい。

【0134】

縮合物（A）に対する（E）成分の混合割合が、1重量部未満では、ラジカル重合による架橋が十分に進行できない傾向があり、9900重量部を超えると、エポキシ基による架橋が十分に進行できない傾向がある。

20

【0135】

<（F）エポキシ化合物>

本発明における（F）成分であるエポキシ化合物は、硬化時に縮合物（A）と共架橋することが出来、縮合物（A）の粘度を下げることや、コストダウンを目的として使用することが出来る。

【0136】

エポキシ化合物（F）としては、エポキシ基を有する化合物であれば、特に問題はなく、公知のもの等が使用でき、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシドが含まれる。芳香族エポキシドとしては、少なくとも1個の芳香環を有する1価又は多価のフェノール（フェノール、ビスフェノールA、フェノールノボラック及びこれらのアルキレンオキシド付加体した化合物）のグリシジルエーテル等が挙げられる。脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンやシクロペンテン環を有する化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られる化合物（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、等）が挙げられる。脂肪族エポキシドとしては、脂肪族多価アルコール又はこのアルキレンオキシド付加体のポリ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、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等）、脂肪族多塩基酸のポリグリシジルエステル（ジグリシジルテトラヒドロフタレート等）、長鎖不飽和化合物のエポキシ化物（エポキシ化大豆油及びエポキシ化ポリブタジエン等）が挙げられる。

30

40

【0137】

本発明の硬化性組成物における縮合物（A）に対するエポキシ化合物（F）との混合割合は、縮合物（A）100重量部に対して、0～100重量部が好ましく、0～70重量部がより好ましく、1～50重量部がさらに好ましい。

【0138】

縮合物（A）に対するエポキシ化合物（F）の混合割合が、100重量部を超えると、エポキシ基による架橋が十分に進行できない傾向がある。これはエポキシ化合物が2官能であるものが多く、かつビスフェノール構造など、平面構造をとりやすい化合物が多いことや、多官能エポキシ化合物である場合、エポキシ化合物の高分子量化に伴う、縮合物（A）との相溶性の低下に起因する。

50

【0139】

ところで、転写フィルムの被転写基材が透明である場合、縮合物(A)と(メタ)アクリレート化合物(E)やエポキシ化合物(F)は相溶する必要がある。

【0140】

硬化前から相溶していない場合、白濁した硬化物が得られ、透明用部材として用いることは困難である。また、硬化物が白濁している場合、縮合物(A)と(E)成分や(F)成分との硬化物は互いに結合しておらず、また、相互侵入網目(IPN)もそれほど形成できていない可能性があり、硬度や耐擦傷性、耐薬品性などの物性が若干悪くなる傾向にある。

【0141】

互いに相溶し、透明な硬化物が得られる場合には、ナノスケールで分散・IPNを形成し、互いに結合していなくても高硬度、高耐擦傷性、高耐薬品性を発現することがある。

【0142】

他方、互いに結合しておらず、硬化物が3次元架橋・高分子量化していない場合、硬化直後には透明であっても、熱や湿度がかかることによりIPNが解きほぐれるなどして、硬化物中で相分離が進行し、白濁してくる場合がある。

【0143】

この観点から、(メタ)アクリレート化合物(E)、エポキシ化合物(F)としては、低分子であることが好ましい。より具体的には、本発明における(メタ)アクリレート化合物(E)、エポキシ化合物(F)の分子量は、30000以下であることが好ましく、25000以下であることがより好ましく、20000以下であることがさらに好ましい。

【0144】

本発明における(メタ)アクリレート化合物(E)、エポキシ化合物(F)の官能基数は、2以上200未満が好ましく、2以上100未満がより好ましい。

【0145】

官能基数が2未満の場合、硬化物が3次元架橋・高分子量化しない場合があり、硬化直後には透明であっても、熱や湿度がかかることにより白濁してくる場合がある。また、官能基数が200超の場合には(メタ)アクリレート化合物(E)やエポキシ化合物(F)の分子量が大きくなりすぎて、硬化前から相溶しない懸念がある。

【0146】

<(G)金属酸化物微粒子>

本発明の縮合物(A)には、必要に応じて、金属酸化物微粒子(G)を使用することができる。金属酸化物粒子(G)を配合することにより、塗膜の耐傷性がさらに向上する場合がある。

【0147】

金属酸化物微粒子(G)としては、例えば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、チタニア(TiO_2)、ITO(スズ・酸化インジウム)、酸化アンチモン(Sb_2O_3 、 Sb_2O_5)および、これらの複合微粒子等を挙げることができる。

【0148】

これらの中でも、高硬度の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニアおよび酸化アンチモンが好ましい。特に、シリカ微粒子およびアルミナ微粒子が、入手のしやすさやコスト、表面硬度などから好ましく、シリカ微粒子が特に好ましい。

【0149】

これら金属酸化物微粒子は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0150】

本発明における金属酸化物微粒子(G)は、粉体状または溶剤分散ゾルであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0151】

金属酸化物微粒子が溶剤分散ゾルである場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノ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、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、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ブチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、アルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルが好ましい。

10

【0152】

本発明における金属酸化物微粒子(G)の平均粒子径(平均一次粒子径)は、100nm以下であることが好ましく、40nm以下であることがより好ましくは、20nm以下であることがさらに好ましい。

【0153】

金属酸化物微粒子の平均粒子径が100nmを超えると、得られる塗膜の透明性が損なわれる傾向がある。

【0154】

市販されているシリカ微粒子分散品としては、コロイダルシリカとして、メタノールシリカゾル、IPA-ST、MGK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、MIBK-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等[以上、日産化学工業(株)製]、OSCALシリーズ、ELECOMシリーズ[以上、日揮触媒化成(株)製]等を挙げることができる。

20

【0155】

また、粉体シリカとしては、アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50等[以上、日本アエロジル(株)製]、シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122等[以上、旭硝子(株)製]、G220A、G220等[以上、日本シリカ工業(株)製]、SYLISIA470[富士シリシア(株)製]、SGフレ-ク[日本板硝子(株)製]等を挙げることができる。

30

【0156】

また、アルミナ微粒子分散品としては、NANOBYK-3601、NANOBYK-3602、NANOBYK-3610等[以上、ビックケミー・ジャパン(株)製]、アルミナのイソプロパノール分散品としては、AS-150I等[住友大阪セメント(株)製]、アルミナのトルエン分散品としては、AS-150T[住友大阪セメント(株)製]、ジルコニアのトルエン分散品としては、HXU-110JC[住友大阪セメント(株)製]、アルミナ、チタニア、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の粉末及び溶剤分散品としては、商品名ナノテック[シーアイ化成(株)製]等を挙げることができる。

40

【0157】

これらの中でも、ELECOM V-8802およびELECOM V-8804(以上、日揮触媒化成株式会社製)は、塗液中の微粒子の分散性が高く、得られる塗膜の透明性や硬度、耐摩耗性がより向上する為、好ましい。

【0158】

金属酸化物粒子(G)の使用量は、縮合物(A)100重量部に対して、0~100重量部が好ましく、さらに好ましくは0~50重量部である。

【0159】

金属酸化物粒子(G)の使用量が100重量部を超えると、塗膜を形成できない場合や塗膜の透明性が低下する場合がある。

50

【 0 1 6 0 】

本発明において、金属酸化物微粒子（G）は、塗膜の強度に悪影響を与えない為、縮合物（A）と共に存在しても問題ない。しかし、シリカ粒子表面のシラノール基などによって一部の金属水酸化物は、酸性度が高く、エポキシ基などのオキシラン環やビニルエーテルなどをカチオン重合せしめることがある為、硬化性組成物中のマトリックスとなる濃度 [縮合物（A）および（メタ）アクリレート化合物（E）、エポキシ化合物（F）、金属酸化物微粒子（G）の和を、硬化性組成物全重量で除したものを] を 0.1 ~ 0.6 に調整する必要がある。

【 0 1 6 1 】

硬化性組成物中のマトリックスとなる濃度が 0.1 よりも低いと、塗液の粘度が低くなりすぎて塗膜厚みを調整しづらくなる傾向がある。硬化性組成物中のマトリックスとなる濃度が 0.6 より高いと、貯蔵中にゲル化する懸念がある。

10

【 0 1 6 2 】

ところで、濃度を高めたい場合には、金属水酸化物微粒子（G）の表面をアルコキシ化するなど、シラノール基を封止する化学的変性が有効となる。なお、上述の E L E C O M V - 8 8 0 2、E L E C O M V - 8 8 0 4 などシラノール基を封止することにより、有機成分中への分散を改良した製品であり、有効である。

【 0 1 6 3 】

<（H）ラジカル重合開始剤>

本発明において、（メタ）アクリレート化合物（E）を用いる場合や、縮合物（A）の合成時に用いたシラン化合物（I I）が（メタ）アクリロイル基を有する場合には、硬化剤としてラジカル重合開始剤（H）を用いることが必要である。

20

【 0 1 6 4 】

ラジカル重合開始剤（H）としては、一般的に光や熱エネルギーを与えることでラジカルを発生させる化合物として知られているものは、すべて使用できる。

【 0 1 6 5 】

発生させるラジカル種として使用できるものは、炭素ラジカル、酸素ラジカル、チールラジカル、等があるが、チールラジカルを発生させる化合物は貯安性に乏しく、また一般的な重合禁止剤を用いて重合を禁止し難い。それらの観点から、ラジカル源としては、炭素ラジカルまたは酸素ラジカルを発生させるものが好ましく、ラジカル発生剤としては、例えば、光ラジカル発生剤、熱ラジカル発生剤、等を用いることができる。以下、その具体例を挙げる。

30

【 0 1 6 6 】

（h - 1）光ラジカル発生剤

本発明における光ラジカル発生剤（h - 1）は、活性エネルギー線に暴露されることによりラジカルを発生する化合物であり、（E）成分に対する重合開始剤として作用する。

【 0 1 6 7 】

光ラジカル発生剤（h - 1）の具体例としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p - メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、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 - ト、エチルフェニルグリオキシレ - ト、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物、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シドなどのアシルフォスフィンオキシド等を挙げるができる。I R G A C U R E 1 8 4 や I R G A C U R E 8 1 9 などの I R G A C U R E シリーズや D A R O C U R 1 1 7 3 や D A R O C U R T P O などの D A R O C U R シリーズ [以上、B A S F 社製]、K A Y A C U R E D E T X - S、K A Y A C U R E C T X などの K A Y A C U R E シリーズ [以上、日本化薬（株）

40

50

製]、T A Z - 1 0 1、T A Z - 1 1 0などのT A Zシリーズ[以上、みどり化学(株)製]等が市販されている。

【0168】

これら光ラジカル発生剤(h-1)は単独で用いてもよく、硬化速度等を考慮して複数併用してもよい。

【0169】

光ラジカル発生剤(h-1)の添加量は、生成するラジカルの発生量、目的の分子量に応じて調整が必要だが、(メタ)アクリレート化合物(E)100重量部に対し、0.05~50重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1~30重量部となる量である。

【0170】

光ラジカル開始剤(h-1)の添加量が0.05重量部未満では生成するラジカルが不足し、(メタ)アクリレート化合物(E)が十分に硬化せず、タックが生じる場合があり、50重量部を超えると、着色や耐候性が低下するなどの問題が発生する傾向にある。

【0171】

(h-2)熱ラジカル発生剤

本発明における熱ラジカル発生剤(h-2)は、加熱することによりラジカルを発生する化合物であり、(E)成分に対する重合開始剤として作用する。

【0172】

熱ラジカル発生剤(h-2)の具体例としては、代表的な重合開始剤を例示すると、熱重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-s e c -ブチルパーオキシジカーボネート等のパークーボネート；アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができる。

【0173】

これら熱ラジカル発生剤(h-2)は単独で用いてもよく、硬化速度等を考慮して複数併用してもよい。

【0174】

熱ラジカル発生剤(h-2)の添加量は、生成するラジカルの発生量、目的の分子量に応じて調整が必要だが、(メタ)アクリレート化合物(E)100重量部に対し、0.05~50重量部が好ましく、0.1~30重量部がより好ましい。

【0175】

熱ラジカル開始剤(h-2)の添加量が0.05重量部未満では、生成するラジカルが不足し、(メタ)アクリレート化合物(E)が十分に硬化せずタックが生じる場合があり、50重量部を超えると、着色や耐候性が低下するなどの問題が発生する傾向にある。

【0176】

また、光ラジカル発生剤(h-1)と熱ラジカル発生剤(h-2)は混合して用いても構わない。光ラジカル発生剤(h-1)を用いる場合には、3級アミン等の公知の重合促進剤を併用することができる。

【0177】

<光増感剤(I)>

また、本発明の硬化性組成物において、カチオン重合開始剤(b-2)、ラジカル重合開始剤(H)が活性エネルギー線を照射することで性能を発現する場合には、それらの感光性を向上させる目的で、必要に応じて、光増感剤(I)を用いることができる。

【0178】

光増感剤は、使用する光開始剤では吸収できない波長域の光を吸収できるものがより効率的である為、吸収波長域の重なりが少ないものがよい。

【0179】

10

20

30

40

50

光増感剤 (I) としては、特に限定されないが、例えば、アントラセン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、ベンゾイン誘導体等が挙げられる。

【 0 1 8 0 】

これらの中でも、酸化電位が低く、電子移動に関与する一重項あるいは三重項状態の励起エネルギーの高いものが理想的であり、光誘起電子供与性の観点から、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体、及び、ベンゾフェノン誘導体が好ましい。より詳しくは、9, 10 - ジアルコキシアントラセン、2 - アルキルチオキサントン、2, 4 - ジアルキルチオキサントン、2 - アルキルアントラキノン、2, 4 - ジアルキルアントラキノン、p, p' - アミノベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - アルコキシベンゾフェノン、ベンゾインエーテル等が挙げられる。さらに具体的には、アントロン、アントラセン、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9 - エトキシアントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、フェナントレン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、2 - ベンゾイル安息香酸メチル、2 - ベンゾイル安息香酸ブチル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン - i - ブチルエーテル、9 - フルオレノン、アセトフェノン、p, p' - テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' - テトラエチルアミノベンゾフェノン、2 - クロロチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、フェノチアジン、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン - T、2 - ニトロフルオレン、5 - ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、N - アセチル - p - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、N - アセチル - 4 - ニトロ - 1 - ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、3 - メチル - 1, 3 - ジアザ - 1, 9 - ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2 - ナフトキノ、3, 3' - カルボニル - ビス (5, 7 - ジメトキシカルボニルクマリン)、9, 10 - ジプロキシアントラセン、9, 10 - ジプロポキシアントラセン等が挙げられる。

10

20

【 0 1 8 1 】

これら光増感剤は、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【 0 1 8 2 】

光増感剤 (I) を使用する場合の添加量は、目的とする硬化速度に応じて適宜調整すればよいが、光開始剤 100 重量部に対して、0.1 重量部以上が好ましく、0.5 重量部以上がより好ましく、また、10 重量部以下が好ましく、5 重量部以下がより好ましい。

30

【 0 1 8 3 】

光増感剤 (I) の添加量が 0.1 重量部未満では、目的とする光増感剤 (I) の効果が得られにくい傾向があり、10 重量部を超えると塗膜が着色したり、コストアップに繋がる傾向がある。

【 0 1 8 4 】

< 紫外線吸収剤 (J) >

本発明の縮合物 (A) には、必要に応じて、紫外線吸収剤 (J) を使用することができる。縮合物 (A) に含有する紫外線吸収剤 (J) の例としては、アクリル樹脂層の透明性を維持するためベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸フェニルエステル系、トリアジン系の紫外線吸収剤が挙げられる。

40

【 0 1 8 5 】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2 - メチレンビス [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチレンブチル) - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール] 等を例示することができる。

【 0 1 8 6 】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベ

50

ンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 4' - クロルベンゾフェノン、2, 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2 - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン等を例示することができる。

【0187】

サリチル酸フェニルエステル系紫外線吸収剤としては、例えば、p - t - ブチルフェニルサリチル酸エステル等が例示できる。

【0188】

トリアジン系紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - エトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - (2 - ヒドロキシ - 4 - プロポキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - (2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ベンジルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシエトキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン等を挙げることができる。

10

20

【0189】

縮合物(A)における紫外線吸収剤含有量は、使用する紫外線吸収剤の紫外線吸収能及び縮合物(A)を硬化させてなる塗膜の厚みにもよるが、縮合物(A)に対して好ましくは0.01~3重量%である。

【0190】

紫外線吸収剤(J)の含有量が0.01重量%未満の場合は、耐紫外線性が不十分であり、また3重量%を超えると縮合物(A)に紫外線吸収剤特有の着色が起こりやすく、更に縮合物(A)への飽和溶解量を超え白濁しやすい。縮合物(A)における紫外線吸収剤含有量は、縮合物(A)に対して、より好ましくは0.02~2.5重量%であり、特に好ましくは0.03~2.2重量%である。

30

【0191】

<硬化性組成物(L2)>

本発明の硬化性組成物は、上記(A)成分を必ず含み、更に必要に応じて(B)~(J)成分を含有するが、その他物性・機能を調整、付与する為に、さらに各種の添加剤を適宜配合してもよい。例えば、無機フィラー、無機顔料・有機顔料、界面活性剤、可塑剤、分散剤、湿潤剤、増粘剤、消泡剤、等の通常塗料に用いられる添加剤を添加することができる。

【0192】

本発明の硬化性組成物には、溶剤を配合することができる。

【0193】

溶剤としては特に制限はないが、メチルイソブチルケトンやジイソブチルケトンなどのケトン類、ブタノールやイソプロピルアルコールなどのアルコール類、酢酸ブチルや酢酸イソプロピルなどのエステル類、ジエチレングリコールメチルエーテルやプロピレングリコールメチルエーテルなどのエーテル類が入手しやすさの観点から好ましい。特に、基材が樹脂の場合、エーテル系あるいはアルコール系の溶剤を全溶剤の30重量%以上使用することが、基材を傷めない点で好ましい。

40

【0194】

溶剤の配合量としては、(A)~(J)成分の総量100重量部に対して、0~400重量部が好ましく、0~100重量部がより好ましい。

【0195】

50

溶剤の配合量が400重量部より多くなると、上記のごとく基材を傷める可能性がある為、好ましくない。

【0196】

本発明の硬化性組成物の調製方法としては、特に限定はなく、上記の成分を配合し、必要であれば遮光して、ハンドミキサーやスタティックミキサーで混合する、プラネタリーミキサーやディスペー、ロール、ニーダーなどを用いて、常温または加熱下で混練する、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合する、等の通常の方法が挙げられる。

【0197】

<硬化物>

本発明の硬化物には、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させて得られるものが含まれる。硬化させる際に照射する活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、線、線、線などを挙げることができるが、反応速度が速く、活性エネルギー線発生装置が比較的安価であるという点からは、紫外線が最も好ましい。

【0198】

活性エネルギー線の照射量としては、50~10,000mJ/cm²の積算光量が好ましく、100~2,000mJ/cm²の積算光量がより好ましい。

【0199】

活性エネルギー線の照射量が50mJ/cm²未満の場合、光量が少ないために硬化に時間がかかり、生産性が悪くなる場合がある。一方、活性エネルギー線の照射量が10,000mJ/cm²を超える場合、硬化性組成物の分解を招き、綺麗に硬化しない場合がある。

【0200】

本発明の硬化物には、熱硬化性組成物を硬化させて得られるものも含まれる。その際、硬化温度には特に限定はなく、通常300以下が好ましく、200以下がより好ましく、150以下がさらにより好ましい。300より高温で硬化させる場合、縮合物中の有機成分が分解される懸念がある。

【0201】

<転写フィルム(TF)の作製>

本発明の硬化性組成物(L2)を用いて、転写フィルムを製造することができる。

【0202】

本発明の転写フィルム(TF)は、厚み1μm~1mmの離形性を有する支持基材(L1)上に、熱および光硬化性樹脂組成物(L2)を塗布し硬化させた層を有してなる転写フィルムである。

【0203】

本発明の転写フィルムは、本発明の硬化性組成物を基材に塗布する工程および、活性エネルギー線または熱源を用いて硬化させ、硬化被膜を形成する工程を含む製造方法により得られる。

【0204】

硬化性組成物(L2)の塗布は、例えばディップコート法、フローコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、バーコート法、スピンコート法、ロールコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、はけ塗り法等により行うことができる。

【0205】

塗布の厚みは、硬化後に0.01~100μm程度とすることが適している。

【0206】

本発明の硬化性組成物(L2)は、その硬化物は厚みが100μmにおいても、反りが小さい転写フィルムまたは転写物を提供しうるが、その硬化物が十分に高い硬度を有し且つ、低反り特性に優れる膜厚としては、0.01~50μmの範囲が、余分な膜厚を有さない領域としてより好適である。

【0207】

硬化性組成物を硬化する場合は、前述の通り、活性エネルギー線の照射による光照射ま

10

20

30

40

50

たは熱源による硬化を行う。

【0208】

本発明において、転写フィルムを構成する支持基材、もしくは、離形性を有する支持基材(L1)とは、硬化性樹脂組成物(L2)を支持する為のものであり、種類は特に限定されず、従来公知の全てのフィルムが使用可能である。

【0209】

支持基材(L1)として具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリエチレン・ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ノルボルネンフィルム等の樹脂フィルム、布、紙等を挙げることができる。これら以外にも、支持基材としては、特に限定されず、例えば、金属、セラミックス、ガラス、セメント、窯業系基材、木材、紙、繊維なども好適に使用できる。

10

【0210】

これらの中でも、活性エネルギー線照射硬化においては、硬化時に高熱を必要としないという点を生かすという観点から、有機樹脂基材が好ましく、中でも、入手の容易性、耐熱性、コスト、取り扱い性を考慮すると、ポリエチレンテレフタレート(以降、「PET」と称する)が好ましい。

【0211】

PET樹脂基材としては、例えば、ベツトエース[住友ベークライト(株)製]、エステラ、エステラ・スーパー[積水成型工業(株)製]、ペテルス[三菱樹脂(株)製]、ペテック[タキロン(株)製]、ミネロン[ミネロン化成工業(株)製]、ポリテックA-PETシート[ポリテック(株)製]、A-PET樹脂シート[帝人化成(株)製]、テトロン[帝人(株)製]、ルミラー[東レ(株)製]、コスモシャイン[東洋紡(株)製]、等が挙げられる。

20

【0212】

特に本発明の低硬化収縮性を活かすという観点および、転写フィルムとしての生産性を考慮すると、ロール・トゥ・ロール加工でフィルム状に巻き取ることができる薄い基材であることがより好ましい。

【0213】

本発明における離形性を有する支持基材の厚みは、 $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ が好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ が更に好ましい。

30

【0214】

支持基材の厚みが $1\mu\text{m}$ 未満である場合、塗装中にかかる応力や、塗液中に含まれる溶剤に侵され、破断する場合がある。一方、支持基材の厚みが 1mm 超の場合には、基材自身が有する剛性が高まり、表面に施したコーティングから受ける硬化収縮などの応力には影響を受け難くなり、低硬化収縮性という利点は活かせなくなる。すなわち、硬化収縮が大きな硬化物であっても反りが発生しなくなることが多い。

【0215】

本発明の転写フィルムにおいては、硬化性組成物(L2)を設ける為の基材として、離形性を有する支持基材が用いられるが、支持基材の「離形性」に関しては、支持基材から硬化性組成物(L2)が転写する、すなわち、硬化性組成物が割れ等の破壊を生じずに均一な膜として剥がれる機能を有していれば良い。仮に転写フィルムの作製に際し、選択した支持基材から硬化性組成物(L2)が剥がれない場合には、支持基材上に別途離形層を設けても良い。

40

【0216】

離形層を形成する組成物として、特に限定は無く、硬化性組成物が剥がれる機能を付与する為に、シリコン、オレフィン、アクリル-メラミン等を始めとした、従来公知のものが使用できる。

【0217】

本発明の転写フィルムにおいては、硬化性組成物(L2)を機能層として、被転写基材

50

(K)に転写して強固に密着させる為に、必要であれば、転写フィルムとして、離形性を有する支持基材上に設けた硬化性組成物(L2)上に、プライマー層や接着層と呼ばれる、1層以上の層を設けた転写フィルムとすることもできる。

【0218】

プライマーや接着層を構成する材料としては、公知のヒートシール性接着剤又は粘着剤を使用できる。

【0219】

ヒートシール性接着剤又は粘着剤としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、塩酢ビ樹脂、アクリル樹脂、ブチラル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ウレタン系粘着剤などが挙げられる。これらは、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

10

【0220】

プライマーや接着層の厚みは、0.5 μm以上10 μm以下の範囲内の厚みが最適である。

【0221】

本発明の転写フィルムを構成するプライマー層や接着層の形成方法は、既存の塗布・印刷方法を採用することができ、例えば、ダイレクトグラビア、グラビアリバーブ、マイクログラビア、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スプレーコート、マイヤーコート、コンマコート、スクリーン印刷、フレキソ印刷などが挙げられる。

20

【0222】

被転写基材(K)に、硬化性組成物(L2)である機能層を、熱や化学的な作用によって、強固に密着させる為に設ける層を構成する材料として、従来公知のものを必要に応じて使用することができる。更に、これらの層を構成する材料へ、必要に応じて、硬化性組成物(L2)の項で述べたように、(B)~(J)成分や、その他物性・機能を調整、付与する為に、公知各種の添加剤を適宜配合してもよい。

【0223】

例えば、無機フィラー、無機顔料・有機顔料、界面活性剤、可塑剤、分散剤、湿潤剤、増粘剤、消泡剤、等の通常塗料に用いられる添加剤を添加することができる。

【0224】

以上から、本発明の転写フィルムの最低限の構成例として、支持基材(L1)/硬化性組成物(L2)、支持基材(L1)/硬化性組成物(L2)/接着層、支持基材(L1)/硬化性組成物(L2)/プライマー層/接着層、支持基材(L1)/離形層/硬化性組成物(L2)、支持基材(L1)/離形層/硬化性組成物(L2)/接着層、支持基材(L1)/離形層/硬化性組成物(L2)/プライマー層/接着層、が挙げられる。また、硬化性組成物(L2)層の上に設ける層は、必要に応じて、これ以外に設けても良い。

30

【0225】

本発明の転写フィルムを用い、最終的に転写物に絵柄等を付与したい場合、転写フィルム(TF)の構成において、(i)離形性を有するPETフィルムと硬化性組成物(L2)層の間、あるいは、(ii)硬化性組成物(L2)と被転写基材(K)との間、あるいは、(iii)硬化性組成物(L2)とプライマー層、および接着層の間に、絵柄層として、加飾層を設けてもよい。また、被転写層(K)に予め、加飾層を設けておき、その上から本発明の転写フィルムを転写することも可能である。

40

【0226】

加飾層は、上記転写フィルムを構成し得る各層と比べて、特に材料的な違いはない。

【0227】

加飾層の形成において採用可能な加飾技術としては、色インキによる一般印刷は勿論のこと、パールや蛍光、ミラー、再帰反射、磁気印刷などの特殊印刷、熱や紫外線によって凹凸構造(各種レンズ効果やホログラム)を形成するエンボス加工、アルミニウムや銀、クロム、酸化チタン、硫化亜鉛などを真空蒸着やスパッタによって形成する薄膜形成技術

50

など、従来公知の材料、方法を用いることが可能である。

【0228】

<転写材>

本発明による転写フィルムは、熱ロールプレス等の方法を用いて、転写フィルムの硬化性組成物側の最表面層を被転写材に密着させつつ加熱することによって、被転写材（K）に硬化性組成物（L2）が成す機能層を熱転写することが可能である。

【0229】

被転写材（K）としては、形状等は特に限定されないが、好ましい例として、例えば、樹脂シート、フィルムの有機基材でも良いし、ガラス板等の無機基材などを適宜使用することができる。

10

【0230】

また、昨今では、有機基材が用いられるケースが多く、携帯表示端末等の画面保護板などに使用する場合には、軽量で割れにくい特性を志向する為、被転写材として有機基材である樹脂シートおよびフィルムであることが好ましい。

【0231】

係る樹脂の具体例としては、可視光波長において透明であれば特に制限されないが、例えば、アクリル樹脂；PET；ポリカーボネート；ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（以降、「ABS」と略する場合がある）等のポリスチレン系樹脂；ポリエチレン・ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；塩化ビニル系樹脂、等のプラスチック基板、熱硬化性樹脂基板等が好ましく用いられる。

20

【0232】

被転写材（J）の厚みとしては、0.1mm以上50mm以下の厚みを有するものが好ましい。

【0233】

更に、別の転写フィルムの被転写材（K）への転写方法としては、例えば、有機基材であれば、被転写材（J）の作製工程として、被転写材（K）原料を加熱、熔融状態におけるTダイ等を用いた押出成形法、または、被転写材（K）原料を溶媒に溶解させた状態でキャスト法等のコーティング法により成形を行う際に、予め本発明の転写フィルムの硬化性組成物を有する層（L2）を支持シートとしておくことにより、熔融、加温状態から冷却または、化学的な作用により、被転写材の成形と硬化性組成物である機能層の転写を同時に行うこともできる。

30

【0234】

その他転写フィルムに含まれる機能層を被転写材（K）へ移す方法として、特に制約は無く、従来公知の手法を利用する事ができる。

【0235】

本発明の転写フィルムは、被転写基材にハードコート層や耐薬品性等の機能層を転写することにより、パソコンやスマートフォン、タブレット等の前面板、液晶部材、自動車等の窓ガラス、自動車等のランプの保護具材、建材、家電等に好適に使用できる。

40

【実施例】

【0236】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0237】

実施例・比較例で用いた物質は、以下のとおりである。

加水分解性シリル基を有するシラン化合物（I）

A-186：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、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、分子量246.3

A-187：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、分子量236.3

50

加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (I I)

A - 1 7 4 : モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、3 -
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、分子量 2 4 8 . 4

A - 1 6 3 0 : モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、メ
チルトリメトキシシラン、分子量 1 3 6 . 2

中性塩 (C)

塩化マグネシウム (和光純薬工業株式会社製、特級、分子量 9 5 . 2)

(メタ) アクリレート化合物 (E)

D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学工業株式会社製、分
子量 5 7 8)

T M P T A : トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学工業株式会社製、分
子量 2 9 6)

H D D A : ヘキサジオールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製、分子量 2 2 6
)

エポキシ基を硬化せしめる硬化剤 (B)

C P I - 1 0 1 A : サンアプロ株式会社製、トリアリールスルホニウム・S b F₆ 塩

A L C H - T R : 川研ファインケミカル株式会社、アルミニウムトリスエチルアセトアセ
テート

ラジカル発生剤 (H)

2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン : 東京化成工業株式会社製、分子量 1 6 4
. 2

【 0 2 3 8 】

希釈溶剤

P G M E : 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (株式会社ダイセル製、分子量 9 0)

メタノール (三菱ガス化学株式会社製、分子量 3 2)

離形性を有する P E T フィルム

P E T フィルム [東洋紡製、厚み 3 8 μ m 厚]

転写フィルムを構成する、硬化性組成物 (L 2) 上に積層する接着層

熱可塑性ポリアミド系樹脂 [ヘンケルジャパン (株) 製、マクロメルト 6 2 4 0] とポリ
ビニルブチラル系樹脂 [積水化学工業 (株) 製、B X - 1] の固形分比で 1 / 0 . 2 の
混合物

を M E K / トルエン / n - ブタノール = 1 / 1 / 1 の混合溶媒により希釈し、固形分 2 0
% の溶液としたもの

被転写材 (K)

P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム [東レ (株) 製、ルミラー、T - 6 0、
厚み 3 8 μ m 厚]

P M M A (ポリメチルメタクリレート) シート [旭化成 (株) デラグラス、9 9 9、2 .
0 m m 厚]

P C (ポリカーボネート) シート [タキロン (株) 製、P C - 1 6 0 0、2 . 0 m m 厚]

A B S (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体) シート (白色) [T P 技研
(株) 製、A B S 板 (白)、2 . 0 m m 厚]

A B S シート (黒色) [T P 技研 (株) 製、A B S 板 (黒)、2 . 0 m m 厚]

白色 P V C (ポリ塩化ビニル) シート [住友ベークライト (株) 製、K P 4 5、2 . 0 m
m 厚]。

【 0 2 3 9 】

合成例で得られた縮合物に対する評価は、以下のとおりである。

【 0 2 4 0 】

(ケイ素に直接結合した O R 基の定量)

以下の方法により、反応前後のシラン化合物中のケイ素に直接結合した O R 基を測定し
て、Y / X 比を算出した。

10

20

30

40

50

【0241】

日本電子製 JNM-LA400 を用いて、重アセトン を溶媒として ^1H -NMR および ^{29}Si -NMR 測定を行った。

【0242】

(重量平均分子量の測定)

重量平均分子量は、GPC で測定した。すなわち、送液システムとして東ソー(株)製 HLC-8220 GPC を用い、カラムとして東ソー(株)製 TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒として THF を用い、ポリスチレン換算で算出した。

【0243】

(エポキシ基の残存性評価)

得られた縮合物に対して、日本電子製 JNM-LA400 を用いて、重アセトン を溶媒として ^1H -NMR 測定を行った。

【0244】

実施例・比較例で得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価は、以下のとおりである。なお、試験片に対する評価は、硬化後、室温で7日間静置した後に、測定した。

【0245】

(耐擦傷性)

消しゴム磨耗試験機[(株)光本製作所製]を用い、スチールウール#0000に500g/cm²の荷重をかけて、得られた積層体の塗膜面上を100回往復させ、塗膜に傷が入るかどうか確認した。

【0246】

(反り)

本発明で得られた転写フィルム、およびその転写物を100mm×100mmの正方形サイズで切り出し、転写フィルムにおいては塗膜面、転写物においては転写フィルムが転写された面が上になるように、水平な台の上に静置した。

【0247】

上記サイズの転写フィルム、および転写物の正方形の4つの頂点のそれぞれについて、台の上面から垂直方向の距離を測定し、その平均値を算出した。塗装した面側、もしくは転写面に反る(下面の角が台の面から浮く)場合には正の値、その逆の場合には負の値とした。

【0248】

また、転写フィルムにおいて、硬化性組成物の硬化収縮が大きく、反りが大きい為、転写フィルムが正方形状を保てない状態、すなわち、筒状に丸まってしまう場合においては、丸まった筒状の端面から見て丸まりを形成している円の直径mmを測定し、測定値の前に「 ϕ 」を付けて表記した。

【0249】

なお、転写フィルムを形成する離形性を有するPETフィルム単独、被転写基材であるPCシート単独で、同条件で評価した反りの結果は、0mmであった。

【0250】

<縮合物(A)の合成例1~7>

表1に記載の配合物(配合量の単位は重量部)を、攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた反応器に仕込み、表1に記載の反応温度、反応時間で攪拌させて、縮合物を得た。得られた縮合物はエバポレータを用いて減圧脱揮・濃縮し、PGMEを用いて50%溶液に調整した。

【0251】

得られた縮合物に対する評価結果を、表1に示す。

【0252】

10

20

30

40

【表 1】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
シラン化合物 (I)	100	100	100	100	100	100		10
A186								
A187							100	
シラン化合物 (I I)		14.4	231					
A174				11.7	45.1	105.1		188.4
中性塩	0.05	0.06	0.17	0.06	0.07	0.10	0.05	0.10
水	11.0	13.8	56.7	11.0	15.9	22.4	11.0	1.1
溶剤	11.0	13.8	56.7	11.0	15.9	22.4	11.0	1.1
加水分解・縮合条件								
モル比<(II)/(I)>	0	0.25	4.0	0.11	0.43	1.0	0	19
反応温度	105	105	105	105	105	105	105	105
反応時間	8	8	8	8	8	8	8	8
縮合物(A)の物性								
重量平均分子量	3200	3000	2300	3000	2800	2900	3200	2700
残存エポキシ率	>0.9	>0.9	>0.9	>0.9	>0.9	>0.9	>0.9	>0.9
Y/X比	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2

< 実施例 1 >

[硬化性組成物塗工液 (L 2) の作製]

縮合物として合成例 1 [A - 1 8 6 (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) の縮合物 (5 0 % 溶液)] 1 0 0 重量部に対して、エポキシ基の硬化剤として A L C H - T R 1 . 5 重量部を配合し、塗工液を調製した。なお、塗工液は、不揮発分が 4 0 % になるように、希釈溶剤として P G M E (1 - メトキシ - 2 - プロパノール) 2 7 . 3 重量部を用いて希釈したものを使用した。

【 0 2 5 4 】

[転写フィルムの作製]

得られた塗工液を、離形性を有する P E T フィルム (3 8 μ m 厚) 上に、バーコータ # 2 0 を用いて、乾燥膜厚が約 1 0 μ m となるように塗布した。

次いで、熱風乾燥機を用いて 1 2 0 ° C で 1 時間かけて、希釈溶剤の除去と硬化反応を同時に完了させ (以下、「熱硬化」と称する。)、硬化させた。

更に、硬化させた硬化性組成物 (L 2) を熱転写して、被転写基材への良好な密着性を得る為に、硬化させた硬化性組成物の上に、接着層溶液をバーコータ # 1 0 を用いて、乾燥膜厚が約 2 μ m となるように塗布した。

【 0 2 5 5 】

次いで、熱風乾燥機を用いて 1 2 0 ° C で 3 分間かけて、溶媒の除去を行い、塗膜乾燥を行い、転写フィルムを作製した。

【 0 2 5 6 】

[転写物の作製]

得られた転写フィルムを用い、被転写基材 (K) であるポリカーボネート (P C) シートに転写を行う為、P C シートの上に、転写フィルムの接着層側が接するようにセットし、ロール転写装置 [ナビタス (株) 製、R H - 3 0 0] を用いて、ロール温度 2 3 0 ° C 設定、転写速度 5 0 m m / 分で、転写フィルムの非接着層側より、ロールを押し付け、硬化性組成物 (L 2) が成す機能層と接着層を被転写基材 (K) である P C シートに転写し、離形性を有する P E T を剥がして、転写物を作製した。

【 0 2 5 7 】

< 実施例 2 >

エポキシ基の硬化剤の種類および量を W P I - 1 2 4 / 1 . 0 重量部に、P G M E の量を 2 6 . 5 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、塗工液を得、次いで、希釈溶剤を除去する為に熱風乾燥機を用いて 8 0 ° C で 3 分間加熱した後、空气中で高圧水銀ランプを用い、2 4 0 m W で、波長 3 1 0 ~ 3 9 0 n m の積算光量が 1 0 0 0 m J / c m ² となるように紫外線を照射することで硬化させ (以下、「紫外線硬化」と称する。)、実施例 1 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【 0 2 5 8 】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【 0 2 5 9 】

< 実施例 3 >

被転写材を、ポリメタクリル酸メチル (P M M A) シートに変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【 0 2 6 0 】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【 0 2 6 1 】

< 実施例 4 >

被転写材を、A B S シート (白色) に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【 0 2 6 2 】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【 0 2 6 3 】

10

20

30

40

50

< 実施例 5 >

被転写材を、ABSシート（黒色）に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0264】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0265】

< 実施例 6 >

被転写材を、白色ポリ塩化ビニル（PVC）シートに変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0266】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0267】

< 実施例 7 >

金属酸化物微粒子として、V8804（シリカ微粒子、50%固形分）53.57重量部を加えた以外は実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0268】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0269】

< 実施例 8 >

縮合物として、合成例 2 [A186 と A1630（メチルトリメトキシシラン）の共縮合物（50%溶液）] の 100 重量部に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0270】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0271】

< 実施例 9 >

縮合物として、合成例 3 [A186 と A1630 の共縮合物（50%溶液）] の 100 重量部に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0272】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0273】

< 実施例 10 >

縮合物として、合成例 4 [A186 と A174（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）の共縮合物（50%溶液）] の 100 重量部に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0274】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0275】

< 実施例 11 >

縮合物として、合成例 5 [A186 と A174 の共縮合物（50%溶液）] の 100 重量部に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【0276】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【0277】

< 実施例 12 >

縮合物として、合成例 6 [A186 と A174 の共縮合物（50%溶液）] の 100 重量部に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

10

20

30

40

50

【 0 2 7 8 】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【 0 2 7 9 】

< 実施例 1 3 >

縮合物として、合成例 7 [A 1 8 7 (3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン) の共縮合物 (5 0 % 溶液)] の 1 0 0 重量部に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、転写フィルムを得、更に転写物を得た。

【 0 2 8 0 】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表 2 に示す。

【 0 2 8 1 】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
縮合物(A)	100	100	100	100	100	100	100						
合成例1 (50重量%希釈)	重量部												
合成例2 (50重量%希釈)	重量部							100					
合成例3 (50重量%希釈)	重量部								100				
合成例4 (50重量%希釈)	重量部									100			
合成例5 (50重量%希釈)	重量部										100		
合成例6 (50重量%希釈)	重量部											100	
合成例7 (50重量%希釈)	重量部												100
イボキソ硬化剤(C)	1.5												
ALCH-TR													
WPI-124	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
金属酸化物微粒子(E)							53.6						
V8804(シリカ微粒子_50重量%希釈)													
希釈溶剤	27.3	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5
硬化条件	熱	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
転写フィルム(TF1)の物性	0.2	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.7	-0.8	-0.3	-0.5	0.2	0.6	0.1
被転写材	PC	PC	PMMA	白色ABS	黒色ABS	白色PVC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
反り	0.1	-0.2	-0.3	0.2	0.2	0.1	-0.1	-0.3	-0.3	-0.1	-0.1	-0.1	0.1
鉛筆硬度	5H	5H	8H	H	H	HB	6H	5H	3H	5H	4H	4H	3H
耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

< 比較例 1 >

[硬化性組成物塗工液の作製]において、DPHA 100重量部、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン3重量部、PGME 154.5重量部を用いて実施例2と同様の操作により塗工液を得た。更に[転写フィルムの作製]においても、実施例2と同様の操作を行い、転写フィルムおよび転写物を得た。

【0283】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表3に示す。

【0284】

< 比較例 2 >

(メタ)アクリレート化合物(E)をTMPTAに変えた以外は比較例1と同様の操作により転写フィルムおよび転写物を得た。

【0285】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表3に示す。

【0286】

< 比較例 3 >

(メタ)アクリレート化合物(E)をHDDAに変えた以外は同様の操作により塗工液を得、紫外線硬化により積層体を得た。

【0287】

得られた積層体に対する物性評価結果を、表3に示す。

【0288】

< 比較例 4 >

[硬化性組成物塗工液の作製]において、合成例8[A186とA174(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)の共縮合物(50%溶液)]の100重量部、エポキシ基の硬化剤の種類および量をWPI-124の1.0重量部、PGME 25.8重量部を用いて実施例2と同様の操作を行い、転写フィルムおよび転写物を得た。

【0289】

得られた転写フィルムおよび転写物に対する物性評価結果を、表3に示す。

【0290】

【表3】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
縮合物(A)	合成例8					100
エポキシ硬化剤(B)	WPI-124					1
アクリレート化合物(D)	DPHA	重量部	100.0			
	TMPTA	重量部		100.0		
	HDDA	重量部			100.0	
ラジカル開始剤(G)	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	重量部	3	3.00	3	
希釈溶剤	PGME	重量部	154.5	154.5	154.5	25.8
硬化条件			UV	UV	UV	UV
転写フィルム(TF1)の物性	反り	mm	φ15	φ20	φ30	φ10
転写物の物性	被転写材		PC	PC	PC	PC
	反り	mm	7.3	6.1	3.8	2.5
	鉛筆硬度		5H	4H	3H	2H
	耐擦傷性		○	○	○	○

【0291】

実施例1~14は、合成例1~7を用いてエポキシ基のカチオン重合硬化物層からなる転写フィルムを得、更に転写フィルムを用いた転写物を得ており、いずれも転写フィルムとして反りが小さく、その転写物として、耐傷性に優れつつ、硬化収縮による積層体の反りもほとんど生じなかった。

10

20

30

40

50

【 0 2 9 2 】

比較例 1 ~ 4 は、多官能アクリレート化合物、およびシラン化合物 (I) に対するシラン化合物 (I I) のモル比を 9 以上の合成例を用いて転写フィルム、転写物を得ており、アクリロイル基による高架橋密度が形成され、耐傷性は優れるものの、高架橋密度に由来する硬化収縮が大きい事により反りも大きくなってしまっている。

【 0 2 9 3 】

よって、比較例 1 ~ 4 各々を用いた転写フィルムは、作製後の取り扱い性が悪く、またその転写物としても、反りが大きいため、例えば電子機器である携帯情報端末の表示板に使用した際においては、反りに起因して経時で表示板の浮きが生じるなど製品品質が低下してしまう問題が生じる恐れがある。

本発明により、例えば、電子機器である携帯情報端末の表示板に使用すると、反りが少ない為、取り扱い性に優れ、板反りに起因する表示板の浮きなどが生じる懸念が少なくなる為、品質が安定した製品の提供が可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AH06B AK01B AK42 AK52B AK53B AL05B AT00A BA02 CA02B EH46
EJ08B GB07 GB32 GB48 JB01 JB13B JB14B JK09 JL14A
4J002 CP051 CP161 DE166 DH046 EY016 FD156 GF00