

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/045823 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
C08F 20/28 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073618
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 8 日(08.09.2014)
- (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 2013-201766 2013 年 9 月 27 日(27.09.2013) JP
- (71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 高村 直宏 (TAKAMURA Naohiro); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

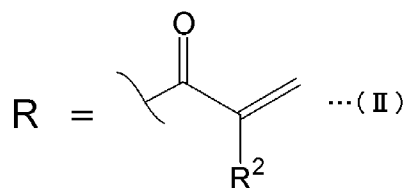
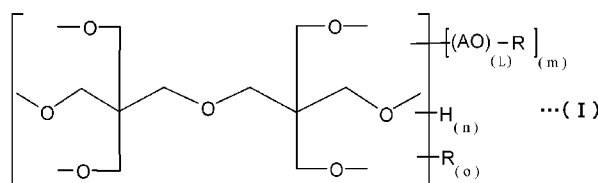
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, AND COMPOSITION FOR HARD COAT

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a curable resin composition and a composition for a hard coat, each of which contains hard inorganic microparticles such as silica and zirconia at a high concentration, in which dispersion stability is excellent and various properties of a cured film produced from each of the compositions can become good without requiring the treatment of the surfaces of the inorganic microparticles or the use of a dispersing agent. A curable resin composition comprises an alkylene oxide-modified dipentaerythritol (meth)acrylate which has structures respectively represented by general formulae (I) and (II) and surface-untreated inorganic microparticles which are dispersed in the alkylene oxide-modified dipentaerythritol (meth)acrylate and have an average particle diameter of 1 to 150 nm, wherein the content ratio of the inorganic microparticles relative to the total weight of the composition is 10 to 45% by weight and the content of a solvent is 1% by weight or less. In the formulae, L expresses the average polymerization degree of an alkylene oxide chain and represents more than 0 and 5 or less ($0 < L \leq 5$); the average value of m is more than 0 and 6 or less; $L \times m$ expresses the average number of moles of an alkylene oxide added and represents more than 0 and 5 or less ($0 < L \times m \leq 5$); n represents 1 or 2; the average value of o is 0 to 5 inclusive; the sum total of m, n and o is 6; and R^2 represents a hydrogen atom or a methyl group.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/045823 A1



シリカやジルコニアなどの硬質の無機微粒子を高濃度で含む硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物において、無機微粒子の表面処理や分散剤を必要とせず、分散安定性に優れ、硬化膜の種々の物性を良好にできるものを提供する。下記一般式 (I) 及び (II) で表される構造を有するアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレートと、この中に分散された、平均粒径が 1~150nm である表面未処理の無機微粒子とからなり、これらの合計重量中における無機微粒子の比率が 10~45 重量%であり、溶剤含有量が 1 重量%以下である。但し、アルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示す L は $0 < L \leq 5$ 、 m の平均値は 0 より大きく 6 以下、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 $L \times m$ は $0 < L \times m \leq 5$ 、 n は 1 もしくは 2、 o の平均値は 0 以上 5 以下、 m 、 n 及び o の合計値は 6 である。 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリカやジルコニアなどの硬質の無機微粒子を高濃度で含む硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物に関する。特に、無溶剤型であって、無機微粒子に表面処理がなされておらず、また、紫外線（UV）、電子線（EB）等の活性エネルギー線の照射により即時に硬化可能なものに関する。

背景技術

[0002] 電子・電気デバイスや各種プラスチック材の表面に、耐擦過性などを付与するためのハードコートを行うべく、エネルギー線硬化性樹脂と、硬質（特にモース硬度6以上）の無機微粒子とを含む組成物について、従前より検討されている。

[0003] 特許文献1に具体的に記載されたUV硬化性樹脂は、液晶ディスプレイの表示面を保護するために、多官能ウレタンアクリレートと、コロイダルシリカの微粒子表面にメタクリル酸などにより反応性基を導入した表面処理シリカ微粒子と、比較的多量の有機溶媒とからなる。一方、特許文献2においては、帯電防止のためのアンチモン酸亜鉛の微粒子と、分散剤と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能アクリレート化合物と、トルエンなどの有機溶媒とからなるUV硬化性樹脂を用いることが記載されている。ここで、「アミン類のエチレンオキサイド（EO）・プロピレンオキサイド（PO）付加体である分散剤」が必須成分とされている（請求項1）。

[0004] 他方、特許文献3においては、「平均粒子径1-100nmのコロイダルシリカの存在下、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等(a-1)とフェニルトリメトキシシラン等(a-2)の二段階の加水分解、縮重合で得たシリカ系縮重合体(a)と、多官能（メタ）アクリレート(d)、開始剤(e)を配合した硬化性組成物」を得ること、及び、このための「各反応を、45-100℃、3-24時

間で行う」ことが記載されている（要約）。なお、特許文献3の実施例においては、「シリカ系縮重合体(a)」が有機溶媒中に分散した液に、ビス（4－メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン及びトリエチレングリコールジメタクリレートを加えてから揮発分を減圧留去したものを硬化性組成物として用いている。

[0005] 一方、特許文献4においては、レジスト樹脂などに用いるエネルギー線硬化樹脂として、アルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートからなるものを提案している。他方、特許文献5には、「表面が疎水処理されたシリカと、（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体に3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートを反応させた分散剤とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型ハードコート用組成物」（要約）が示されている。また、特許文献6には、有機溶媒分散シリカゾルを製造し、これをエステル変性エポキシ樹脂中に分散させて、熱硬化させることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-084328
特許文献2：特開平10-244618
特許文献3：特開平10-298253
特許文献4：特開2013-177339
特許文献5：特開2011-201930
特許文献6：W02009/101974（再公表）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記の特許文献1～3並びに5に記載のハードコート用のエネルギー線硬化樹脂においては、いずれも、シリカ微粒子を均一に樹脂中に分散させるために、（1）比較的多量の有機溶剤、（2）シリカの表面処理、及び（3）

分散剤のうちの少なくとも1つを必要としていたと考えられる。上記特許文献1の実施例では硬化性樹脂分の2倍の重量の有機溶剤を用いるとともに、アクリロイル基などを導入したシリカ微粒子を用いており、上記特許文献2及び5の実施例では、同様に多量の有機溶媒と、分散剤とを用いている。特に特許文献5の比較例3では、有機溶媒分散コロイダルシリカ（オルガノシリカゾル）について、表面処理を行わなかった場合に、ヘーズ値は低かったものの、耐擦傷性が劣るとしている（表1）。また、上記特許文献3では、有機溶剤を含まないものの、シリカ微粒子を2段階の反応で「シリカ系縮重合体(a)」とする、比較的複雑な表面処理を必要としている。

[0008] これら従来技術のハードコート用組成物は、硬化後の性能などにおいても、必ずしも充分でないと推測される。上記の特許文献1では、低カール、高硬度、耐クラックを達成したとしており、硬度は一定の数値が得られている。しかし、薄膜基材において、最も優れた実施例でもカール性が10mmと非常に大きく、フィルムの反りを抑制出来ていたとは言えない。また、耐クラック性も不足していると言える。さらに、無機粒子を分散させた樹脂組成物は、粒子が経時的に沈降・凝集を起こすことからポットライフが問題となって来るが、このような無機粒子の安定分散についての評価結果は示されていない。

[0009] 一方、特許文献2では、分散剤を安定分散の為に分散材を必須成分としており、この分散剤がヘーズ等の外観に及ぼす影響をパラメーターとして検討を行っているが、耐屈曲性などへの影響は不明である。また、特許文献5も同様であると思われる。他方、特許文献3では、最終的に脱溶剤を行った無機微粒子の樹脂分散体について、流動性が良好などと記載しているが、分散体の安定性や粘度に関する具体的な記載はなされていない。そのため、この点で必ずしも不十分であった可能性もある。また、多官能（メタ）アクリレートと言いつつも、実施例では、2官能のビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパンを用いており、また、トリエチレングリコールジメタクリレートが必ず含まれている。このことから、得られた組成物は、

必ずしも疎水的と言えず、硬化により得られる膜による疎水性基材への密着性なども、充分でない可能性がある。

[0010] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、シリカなどの無機微粒子の表面処理や分散剤を必要とせず、分散安定性に優れ、硬化により得られるハードコート膜の種々の物性を良好とすることができるものを提供することにある。

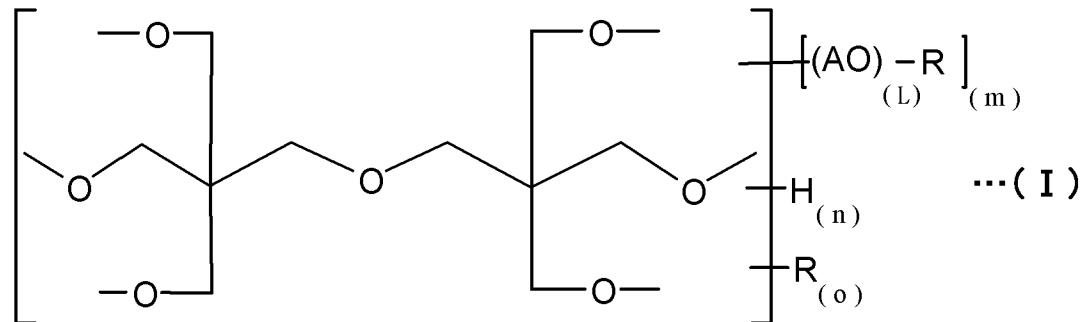
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、エネルギー線硬化性の樹脂成分をなす架橋性モノマーとしてアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートであって、この変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートとして、アルキレンオキサイド付加モル数が、適度に少ないものを用いるとともに、オルガノシリカゾルなどの、平均粒径が1～150nmの無機微粒子が有機溶媒中に分散されたものを、該架橋性モノマーに添加し、該架橋性モノマーと無機微粒子との重量比が所定範囲内となるように混合してから、有機溶媒を減圧除去するという、シンプルな試みを行った。すると、全く意外にも、均一かつ安定に無機微粒子が分散させることができ、ハードコート用組成物として良好なものとすることができることを見出した。すなわち、特定の（メタ）アクリレート化合物を選択するとともに、該化合物と無機微粒子との重量比が所定範囲内となるように、該化合物とオルガノシリカゾルとを混合してから溶媒除去を行うという方法を採用することで、予想外に優れた効果を得たものである。上述したハードコート用組成物の先行技術に鑑みるならば、エネルギー線硬化樹脂中に無機微粒子を均一かつ安定に分散させるためには、無機微粒子の表面処理や分散剤が不可欠であるという先入観を克服しつつ、以上のようにして、本発明を完成するに至った。

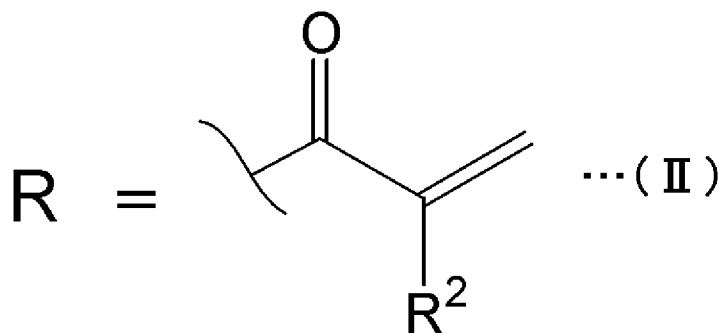
[0012] 即ち、本発明の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、下記一般式（I）及び（II）で表される構造を有したアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートと、この中に分散された、平均粒

径が1～150nmの無機微粒子とからなり、これらの合計重量中におけるこの無機微粒子の比率が10～45重量%である。特に、この無機微粒子の表面は、実質上、疎水性基または反応性基を有さず、また、実質上、（メタ）アクリレート化合物以外の分散剤を含まないものである。

[化1]



[化2]



但し、一般式 (I) 中、Rは一般式 (II) で表される置換基を表し、AOは $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$ 、又は $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O---}$ で表されるアルキレンオキサイド単位の中から選択された1種又は2種以上を示し、付加しているアルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示すLは $0 < L \leq 5$ であり、mの平均値は0より大きく5以下であり、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 $L \times m$ は $0 < L \times m \leq 5$ であり、nは1もしくは2、oの平均値は0以上6以下であり、m、n及びoの合計値は6である。一般式 (II) 中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。

発明の効果

[0013] 本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用

組成物であると、無機微粒子に予め表面処理を行うための工程及びコストを省くことができる。また、均一かつ安定な分散、及び、低粘度化・粘度調整のために添加される、溶剤、単官能モノマー、及び、非架橋性の分散剤化合物の添加が不要であるか、または、含有量を大幅に低減させることができる。また、このことから、反応性組成物中の重合性官能基である（メタ）アクリロイル基濃度を向上させることが可能となり、硬化後には良好な機械的強度を維持することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、上記一般式（I）、（II）で表される構造を有する架橋性モノマーと、この中に分散された、平均粒径が1～150nmの無機微粒子とからなり、これらの合計重量中における無機微粒子の比率が10～45重量%、好ましくは15～45重量%である。好ましくは、この無機微粒子の表面には、実質上、疎水性基または反応性基が未結合であり、また、無機微粒子を分散させる作用を有する成分が、実質上、前記架橋性モノマーのみである。ここで、無機微粒子は、実質上、非多孔性で非空洞性の粒子であり、窒素吸着法（BET法）により測定して得られる比表面積が、1～150nm、好ましくは1～100nm、より好ましくは10～80nm、さらに好ましくは20～70nmである。但し、高い透明性が要求される場合には、約10～30nmが好ましい。平均粒径の測定には、上記特許文献6の0074段落に記載の「モノソープ（登録商標）MS-16（ユアサイオニクス（株）製）」を用いることができる。硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物中、前記架橋性モノマーの含量が好ましくは25～85重量%、より好ましくは30～80重量%である。

[0015] 本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、好ましくは、溶剤を全く含まない。また、溶剤を含む場合も、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下、一層好ましくは0.1重量%以下である。上記架橋性モノマーとの反応性を有しない非反応性の分散剤化合物についても、好ましくは全く含まず、含

む場合も、3重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、好ましくは、25℃での粘度が、300～10,000mPasであり、より好ましくは500～9000mPasである。この粘度の測定は、JIS K 5600-2-3に従って行うことができる。

[0016] 本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、特には、紫外線、電子線、青色可視光線、ガンマ線等の活性エネルギー線の照射により硬化可能なものである。紫外線を用いる場合、波長150～450nmの範囲内の光を含む光源を用いることができ、必要に応じて、光重合開始剤を含む。また、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等による熱の併用も可能である。本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物にあって、無機微粒子及び顔料を除いた部分の中における、エネルギー線硬化性成分、特には紫外線硬化性成分の比率は、通常70～100重量%、典型的には80～100重量%である。なお、活性エネルギー線の照射による硬化は、例えば、塗布ロールまたは吐出ノズルの直後に照射ランプを配置して、塗布とほぼ同時に行うこともでき、また、全面塗布の後または塗布パターンを完成した後に、照射装置内にセットして行うこともできる。

[0017] <アルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレート>

本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、架橋性モノマーとして、上記一般式（I）、（II）で表される構造を有するものである。式（I）中、AOは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ で表されるアルキレンオキサイド単位を示す。すなわち、エチレンオキサイド（EO）単位、プロピレンオキサイド（PO）単位、及びブチレンオキサイド単位のいずれかを示し、中でも粘度、光感度、重合率という点からはエチレンオキサイド単位であるのが好ましい。これらのアルキレンオキサイド単位は、1種単独で存在していても、2種以上が併存していてもよい。

[0018] ジペンタエリスリトール 1 モルあたりの、アルキレンオキシドの平均付加モル数 ($L \times m$) は、0 を越えて 5 以下であり、好ましくは 1 以上 3 以下である。アルキレンオキシドの平均付加モル数が、この範囲より小さいと、架橋モノマーの粘度を低下させる作用などが不充分となる。また、この範囲より大きいと、架橋性モノマーの粘度がかえって大きくなり、単官能性（希釈）モノマーの配合量を増やす必要がある。また、アルキレンオキシド鎖が長くなる分だけ架橋密度も下がるため、硬化物の強度が低下する。一方、付加したアルキレンオキシド鎖の平均重合度を示す L は $0 < L \leq 5$ であり、好ましくは $1 \leq L \leq 3$ である。また、 m の平均値は 0 より大きく 6 以下であり、1 以上、2 以下が好ましい。残存する水酸基を示す n の平均値は 0 以上、6 未満であり、1 以上、2 以下が好ましい。 o の平均値は 0 以上、6 以下であり、0 以上、4 以下が好ましい。これら m 、 n 及び o の合計値は 6 である。

[0019] R は一般式 (II) で表される（メタ）アクリロイル基であり、一般式 (II) における R^2 は水素原子またはメチル基であり、波線部は結合部を示す。

[0020] すなわち、上記の架橋モノマーは、ジペンタエリスリトールの 6 個の水酸基の一部又は全部が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、又はこれらの複数種からなるスペーサーを経て、一般式 (II) で表される（メタ）アクリル酸エステル基に変換された構造を有している。そして、（メタ）アクリル酸エステル基を有さない 1 個、ないしは 2 個の水酸基が親水性基として残留するため、各種基板などに対する密着性に寄与することができる。

[0021] <アルキレンオキシド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレート
の製造方法>

上記の架橋性モノマーは、例えば以下の方法により製造することができるが、その製造ルートは特に限定されず、どのような製造方法でも採用することが可能である。

[0022] ジペンタエリスリトールを原料とするアルキレンオキシド変性方法は、任意に選択することができる。一般的な手法としては、エチレンオキシド、

プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを使用した方法に加えて、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネートを使用した方法、エチレンクロロヒドリンを使用した方法が挙げられる。

[0023] なお、以下に述べる製造方法において、上記の架橋性モノマーの原料として使用する（メタ）アクリル酸化合物は重合性が高いので、製造時や製品保管中に重合が進行しないよう重合禁止剤を適宜使用することができる。重合禁止剤としては、p-ベンゾキノン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジフェニルパラベンゾキノンなどのハイドロキノン類、テトラメチルピペリジニル-N-オキシラジカル（TEMPO）などのN-オキシラジカル類、t-ブチルカテコールなどの置換カテコール類、フェノチアジン、ジフェニルアミン、フェニル-β-ナフチルアミンなどのアミン類、クペロン、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、分子状酸素、硫黄、塩化銅（II）などを挙げることができる。この中でもハイドロキノン類、フェノチアジンおよびN-オキシラジカル類が汎用性かつ重合抑制効果の点で好ましい。

[0024] 重合禁止剤の添加量は、目的物である一般式（I）で示される化合物に対して、下限がおおよそ10ppm以上、好ましくは30ppm以上であり、上限が、通常5000ppm以下、好ましくは1000ppm以下である。少なすぎる場合は、十分な重合禁止効果が発現せず、製造時や製品保管中に重合が進行する危険性があり、多すぎる場合は、逆に硬化・重合反応を阻害してしまう可能性がある。その為、本発明の化合物単独、またはその重合性樹脂組成物とした際の光感度の低下、硬化物の架橋不良、力学的強度などの物性低下などを引き起こしてしまう恐れがあり、好ましくない。

[0025] 上記の架橋性モノマーを製造する上での（メタ）アクリル酸エステル基の一般的な導入方法としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の目的とする構造に対応した（メタ）アクリル酸エステルを使用したエステル交換法、（メタ）アクリル酸クロライドを用いた酸クロライド法、N, N'-ジ

シクロヘキシルカルボジイミド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、プロパンホスホン酸無水物、カルボニルジイミダゾール(CDI)、WSCD(水溶性カルボジイミド)などの縮合剤を使用した方法、酸触媒の存在下で(メタ)アクリル酸と共沸・脱水する脱水エステル化法等が挙げられる。以下に代表的なアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールのエステル化反応について、製造上可能な条件を記載する。

[0026] 反応は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールを酸触媒の存在下、生成する水を留去しながら行うことができる。使用される酸としては、通常のエステル化反応に用いられる酸であれば特に制限なく使用できる。例えば、硫酸や、塩酸などの無機酸、p-トルエンスルホン酸やメタンスルホン酸、カンファースルホン酸などの有機スルホン酸、酸型イオン交換樹脂、フッ素化ホウ素・エーテル錯体などのルイス酸、ランタニドトリフレートなどの水溶性のルイス酸等が挙げられる。これらの酸は1種単独でも、任意の酸を2種以上混合して用いてもよい。

[0027] 酸の使用量は、基質であるアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールに対して下限が0.1モル当量以上、好ましくは0.5モル当量以上である。一方、上限は制限がないが、通常は20モル等量以下、好ましくは10モル等量以下である。酸触媒量が少なすぎる場合は、反応の進行が遅かったり停止したりするため好ましくなく、また、多すぎる場合には、製品着色や、触媒の残存等の問題が生じたり、マイケル付加物の生成等の好ましくない副反応が起きたりする傾向にある。

[0028] 反応は、溶媒系、無溶媒系のどちらでも行うことができるが、副生物の生成、工程上のハンドリング面から溶剤系が好ましい。溶媒を使用する場合は、特に使用する溶媒に制限はないが、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノ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メチルエーテルなどのエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒などが好適に用いられる。これ

らの溶媒は1種を単独で用いることもでき、任意の複数の溶媒を混合して使用することもできる。

[0029] 溶媒を使用する場合、その量は原料であるアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールの濃度を、通常は1質量%以上、好ましくは20質量%以上とし、上限は特に制限はないが、通常は80質量%以下、好ましくは70質量%以下とする。反応は、通常は使用する溶媒の沸点以上で行い、生成する水を留去しながら行う。ただし、上記(メタ)アクリル酸クロライドや縮合剤を使用した反応を行う際は、溶剤の沸点以下、もしくは氷冷下で反応を行うことがある。反応時間は任意に選択されるが、生成する水の量、系内の酸価を測定することにより反応の終点を認知することができる。

[0030] 反応時間は、下限が通常は30分間以上、好ましくは60分間以上であり、上限は特に限定はされないが通常は20時間以下、好ましくは10時間以下である。

[0031] <精製方法>

上記の反応により製造された一般式(I)で表される化合物は、従来から用いられている精製方法で特に制限なく精製することができる。例えば、蒸留法、再結晶法、抽出洗浄法、吸着処理法などである。蒸留を行う場合は、その形態としては、単蒸留、精密蒸留、薄膜蒸留、分子蒸留などを任意に選択することができる。

[0032] <(メタ)アクリル酸エステルモノマーの保存方法>

上記の架橋性モノマーは、重合性を有しているため、冷暗所に保存することが望ましい。また、重合を防止するために上記した重合禁止剤を上記した量使用して保存することも可能である。

[0033] <無機微粒子>

無機微粒子は、モース硬度が、好ましくは5以上、より好ましくは6以上の材質からなる。無機微粒子としては、シリカ、ジルコニア、アルミナなどが好ましい。しかし、場合によっては、チタニア、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化ア

ンチモン、酸化セリウム等の金属酸化物微粒子、フッ化マグネシウム、フッ化ナトリウム等の金属フッ化物微粒子などを用いることもできる。また、中空シリカ微粒子を適宜添加して良く、帯電防止性、導電性を付与したい場合には、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化スズ等を適宜添加することができる。また、必要に応じて、着色成分としての顔料または染料、または、導電性付与などのための金属微粉末などを含み、また、顔料を用いる場合、必要に応じて顔料分散剤を含む。

- [0034] 好ましい一実施形態において、無機微粒子は、コロイダルシリカである。コロイダルシリカの合成法には、四塩化珪素の熱分解によるアエロジル合成のような気相合成法、水ガラスを原料とする方法や、アルコキシドの加水分解といった液相合成法などがあり、いずれも使用可能である。但し、液相の珪酸から合成した場合に、球状無定形の単分散の微粒子が容易に得られるので、好ましい。コロイダルシリカの市販品としては、日産化学工業(株)の「オルガノシリカゾル」（有機溶媒分散シリカゾル）の各製品、及び、扶桑化学工業(株)の「高純度オルガノゾル」の各製品を、好ましいものとして挙げることができる。これらは、有機溶媒中にコロイダルシリカが分散したものである。これらの中でも、表面改質を行っていない「オルガノシリカゾル」「通常タイプ」のうち、「Lタイプ」（40-50nm）を特に好ましいものとして挙げることができる。但し、「通常タイプ」のうち「標準タイプ」（10-15nm）も使用可能である。有機溶媒に分散したコロイダルシリカを得るには、例えば、上記特許文献6の0075～0076段落及び0080段落に記載されたように、イオン交換樹脂及び限外濾過を用いて濃厚なシリカゾルを得た後、有機溶媒により水を置換することで行うことができる。また、場合によっては、有機溶媒分散シリカゾルに代えて、水中分散シリカゾル、例えば、(株)ADEKAの「アデライト ATシリーズ」の各製品などを使用することもできる。シリカゾルは、水に分散した場合のpHの酸性が、中性、酸性、アルカリ性のいずれであっても良い。

- [0035] 好ましい実施形態において、無機微粒子は、表面改質を行っていないもの

である。すなわち、無機微粒子の表面官能基が、カップリング剤や反応性モノマー等と反応することによる、表面の被覆が、実質上行われていないものである。例えば、水酸基などの表面官能基が、90%以上、特には95%以上、未結合（フリー）の状態にあるものである。珪酸塩から得られるコロイダルシリカである場合、ゾルを形成してから限外濾過による濃縮を行っただけのもの、または、この後、必要により溶媒置換やpH調整を行っただけのものである。

[0036] 上記の架橋性モノマー（特定のアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレート）からなるエネルギー線重合性モノマー中に、無機微粒子を分散させるにあたっては、有機溶媒に分散した濃厚シリカゾル（通常、濃度（固形分）15～35%）と、エネルギー線重合性モノマーとを、窒素パージまたは減圧が可能な容器中で、通常のスクリープロペラ式等の攪拌羽根により強力に攪拌することで行うことができる。そして、ある程度攪拌が完了した状態で、攪拌を続けつつ減圧脱溶媒を行うことにより、有機溶媒をほぼ完全に除去することができる。この減圧脱溶媒の操作のためには、窒素または空気を、溶液中に配置したノズルなどから少量ずつ導入することで、脱溶媒を促進することができる。なお、上記の記のアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートの粘度が低いため、室温（18～25℃）で脱溶媒操作を行うことができるが、必要により、40℃程度まで加熱を行うこともできる。このように有機溶媒に分散した濃厚シリカゾルを添加することで、エネルギー重合性モノマーとの混合分散を行うのに代えて、水中に分散した濃厚シリカゾルを、エネルギー重合性モノマーと攪拌混合し、これに有機溶媒を加えてから、上記と同様にして、水及び有機溶媒を除去することもできる。

[0037] <他のエネルギー線重合性モノマー>

上記の架橋性モノマーとともに、他の架橋性モノマーを用いることもでき、このような架橋性モノマーとともに、少量の非架橋性モノマーを用いることができる。このように併用する場合、エネルギー線重合性モノマー中にお

ける上記の架橋性モノマーの比率を30～99重量%、好ましくは35～99重量%、40～99重量%とすることができる。また、非架橋性（単官能性）モノマーを添加する場合、エネルギー線重合性モノマー中における非架橋性モノマーの比率を、10重量%以下、特には5重量%以下とすることができる。このように併用するモノマーとしては、エネルギー線の照射時に、共に重合反応を行うものであれば、いずれでも使用可能である。具体的には、炭素数4～30の（メタ）アクリレート類、炭素数5～35の（メタ）アクリルアミド類、炭素数5～35の芳香族ビニル類、炭素数2～20のビニルエーテル類及びその他のラジカル重合性化合物等が挙げられる。この中でも、（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリルアミドが好ましい。なお、本明細書中において、「アクリレート」、「メタクリレート」の双方あるいはいずれかを指す場合「（メタ）アクリレート」という。

[0038] 上記の架橋性モノマーとともに用いる他の架橋性モノマーは、好ましくは、重合性不飽和基を1分子内に2つ以上有する多官能（メタ）アクリレート系モノマーである。多官能（メタ）アクリレート系モノマーとしては、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、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレート化合物；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びそのEO（エチレンオキサイド、以下EOという）、PO（プロピレンオキサイド、以下POという）、エピクロルヒドリン変性品；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品；イソシアヌール酸EO変性トリ（メタ）アクリレート（東亜合成製アロニックスM-315等）、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、フタル酸水素-（2,2,2-トリ-（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチル、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品等の3官能（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテ

トラ（メタ）アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン変性品；ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等の4官能（メタ）アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品等の5官能（メタ）アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びそのEO、PO、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品等の6官能（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

[0039] <分子量1万以下の、他の架橋性のエネルギー線重合性化合物>

上記の他に、分子量が1万以下、好ましくは3000以下である、グリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸若しくはカルボン酸塩基を持つモノマーとの付加反応によって得られるエポキシ（メタ）アクリレート類；ポリオールとポリイソシアネートとの反応物と水酸基を含有する（メタ）アクリレートとの付加反応によって得られるウレタン（メタ）アクリレート類；ポリオールと多塩基酸から成るポリエステルポリオールと、（メタ）アクリル酸とのエステル化によって得られるポリエステルアクリレート類；ポリブタジエン又は水添ポリブタジエン骨格を有する（メタ）アクリル化合物であるポリブタジエン（メタ）アクリレート等を用いることができる。ウレタン（メタ）アクリレートは、硬化膜に硬度と柔軟性を与える上で好ましい。2つ以上の重合性不飽和基を有する（架橋性の）ウレタン（メタ）アクリレートとしては、第一工業製薬(株)のニューフロンティアシリーズの R-1901、R-1214、R-1150D、GX-8801Aなどを好ましいものとして挙げる事ができる。また、共栄社製 商品名AH-600、AT-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I等；日本合成化学製 商品名UV-1700B、UV-3000B、UV-3200B、UV-6300B、UV-6330B、UV-7000B等；荒川化学工業製 商品名ビームセット500シリーズ（502H、504H、550B等）；新中村化学工業製

商品名U-6HA、U-15HA、UA-32P、U-324A等；東亜合成製 商品名M-9050等も挙げられる。上記エポキシ（メタ）アクリレート類に用いられるグリシジルエーテルとして、1,6-ヘキサンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン系エポキシ樹脂、カルドエポキシ樹脂、グリセロールトリグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記ウレタン（メタ）アクリレート類に用いられるポリオールとして、1,6-ヘキサンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンポリオール、ポリエステルジオール等が挙げられる。上記ウレタン（メタ）アクリレート類に用いられるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ヘキサメレチンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。上記ウレタン（メタ）アクリレート類に用いられる水酸基を含有する（メタ）アクリレートとしては、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、上記ポリエステルアクリレート類に用いられるポリエステルポリオールを形成するためのポリオールとして、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられ、多塩基酸として、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。他方、非架橋性（単官能）モノマーとしては、ヘキシル（メタ）アクリレートなどの炭素数5～35の（メタ

）アクリレート化合物、及び、（メタ）アクリルアミド、N－メチル（メタ）アクリルアミドなどの炭素数5～35の（メタ）アクリルアミド類の化合物を挙げることができる。

[0040] <重合開始剤>

本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、必要に応じてラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル及びカチオン重合開始剤等を含むことができる。重合開始剤としては、ラジカル重合又はカチオン重合のエネルギー線重合開始剤が挙げられ、例えば、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物及び活性エステル化合物を有する化合物等が挙げられる。

[0041] ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N－アリアルグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、有機過酸化物、N－アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、具体的には、1,3－ジ（tert－ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'－テトラキス（tert－ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3－フェニル－5－イソオキサゾロン、2－メルカプトベンズイミダゾール、ビス（2,4,5－トリフェニル）イミダゾール、2,2－ジメトキシ－1,2－ジフェニルエタン－1－オン（商品名イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製）、1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（商品名イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製）、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルフォリノフェニル）－ブタン－1－オン（商品名イルガキュア369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製）、ビス（ η^5 －2,4－シクロペンタジエン－1－イル）－ビス（2,6－ジフルオロ－3－（1H－ピロール－1－イル）－フェニル）チタニウム）（商品名イルガキュア784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製）等

が挙げられる。また、カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、具体的には、ベンゾイントシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシフタル酸イミド等が挙げられる。一方、ラジカル重合開始剤としても、カチオン重合開始剤としても用いられるものとしては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレーン錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム等のスルホニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等の2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物等が挙げられる。

[0042] 活性エネルギー線による重合開始剤の使用量は、公知の重合反応に準じて選択すればよい。例えば、ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線重合性モノマーの総量に対して、通常は0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部使用するのが適当である。硬化反応の際の温度は、下限が通常0℃以上、好ましくは10℃以上であり、一方上限は、通常は200℃以下、好ましくは100℃以下である。

[0043] <その他の成分>

本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、必要に応じて、5～10重量%の密着性付与剤（シランカップリング剤等）や増感剤、または1～5重量%の溶剤等を含有することができる。更に、使用目的に合わせて、プラスチックビーズなどの防眩剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤、スリップ剤、難燃剤、帯電防止剤、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等を含有することができる。密着性付与剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム及びアセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。増感剤としては、ケトクマリン、フルオレン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アントラキノン、ナフチアゾリン、ピアセチル、ベンジル及びこれらの誘導体、ペリレン並びに置換アントラセン等が挙げられる。

[0044] 有機溶媒分散シリカゾルを用いる場合など、無機微粒子を分散させておいて、エネルギー線重合性モノマーとの混合に用いる有機溶媒、及び、硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物中に残留可能な有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、メチルグリコール、メチルグリコールアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類；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、ジアセトンアルコール等のケトン類；蟻酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物；ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン等のその他の物

；またはこれらの混合物が挙げられる。より好ましい溶剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0045] <塗布及びフィルム>

本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキシソ印刷法、スクリーン印刷法、ピードコーター法等の各種方法により、基材上に塗布することができる。場合によっては、インクジェット方式により、特定の部位のみに塗布することもできる。このようにして形成されるハードコート層の厚みは、例えば、1~100 μ m、好ましくは5~30 μ mである。ハードコート層が薄すぎると、ハードコート層の耐擦傷性が不十分であり、一方、ハードコート層が厚すぎると硬度は向上するものの、クラックやカールが発生しやすくなる。ハードコート層は、特には、樹脂のフィルムや樹脂板、金属薄膜やシートなどの各種の薄膜基材またはシート基材の上に設けることができる。好ましい一実施形態において、薄膜基材（例えば厚みが0.05~0.3mm）またはシート基材は、透明であって、ディスプレイ部や窓板などに用いられるものである。薄膜基材などをなす基材としては、トリアセテートセルロース（TAC）、ジアセチルセルロース、アセテートプロピオネートセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエチレンテレフタレート（PET）、環状ポリオレフィン、ポリエーテルサルホン、（メタ）アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテル、トリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、（メタ）アクリロニトリル等により形成したフィルム又はシート等が挙げられる。ハードコート層を設ける薄膜基材は、特には、液晶ディスプレイ用の偏光板、プリズムシート、視野角拡大板、保護板などである。好ましい具体例において、薄膜基材が、液晶ディスプレイ用の偏光板などの基材フィルムとして用いられるアシルセルロースフィルムであり、特には、トリアセテートセルロース（TAC）のフィルムである。

実施例

[0046] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない範囲内において、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、特にことわらない限り、「%」は質量%、「部」は質量基準とする。

[0047] <ジペンタエリスリトールE O付加体アクリレートの合成例の分析>

下記合成例1～3で得られた生成物につき、それぞれ、<液体クロマトグラフ質量分析（以下、LC-MS分析と略す）条件>各合成例についてのLC-MS分析は次の条件で行った。

・LC部分：Agilent Technologies製 1100シリーズ カラム：Inertsil ODS-2(4.6mmφ×250mm, 5μm)、溶離液：水80.0%→30min→0.0%、メタノール20.0%→30min→100.0%、カラム温度：40℃、流量：1mL/min、注入量：5μL（200 ppmメタノール溶液）、検出器：UV、RI

・MS部分：JMS T100LP（日本電子製） リングレンズ電圧：10V、イオン化法：APCI+、脱溶媒室温度：350℃、ニードル電圧：2500V、オリフィス1温度：80℃、オリフィス1電圧：60V、イオンガイドピーク間電圧：1000V、オリフィス2電圧：5V

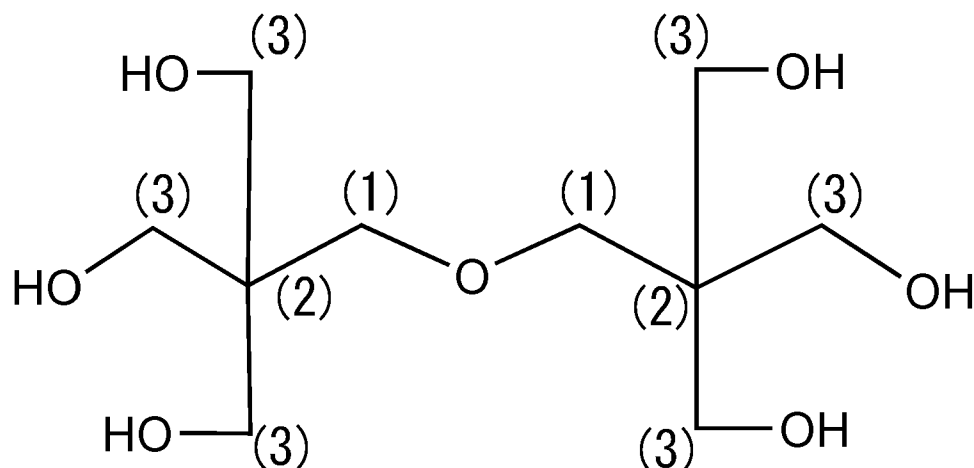
[0048] <水酸基価（OH価）測定条件>

酢酸とピリジンを重量比1：9で混合し、アセチル化試薬とした。サンプルをフラスコに秤量し、アセチル化試薬を加え、80℃で2時間加熱した。反応後、フェノールフタレインを指示薬とし、1mol/l水酸化カリウム水溶液で滴定を行った。

[0049] <NMR分析>

NMR分析の結果は、各ピークの帰属を次式に記載する番号（(1)～(3)）で示す。

[化3]



[0050] <E O付加体アクリレートの¹³C-NMR分析 (400MHz), in CDCl₃> 45 ppm: (2) 由来、60 ppm: (3) 由来、61~63 ppm: エチレンオキサイドが付加した(3) 由来、68~73 ppm: (3) に付加したエチレンオキサイド由来、77~79 ppm: 重クロロホルム由来、128~131 ppm: エステル結合したアクリル酸由来、165~167 ppm: エステル結合部

[0051] <EO付加体アクリレートの¹H-NMR分析 (400MHz), in CDCl₃>

3. 3~4. 1 ppm (16H) : (1)、(3) 由来、3. 6~4. 4 ppm (8H) : (3) のOHに付加したエチレンオキサイド由来、5. 7~6. 4 ppm (18H) : アクリル酸エステル²の2重結合由来、7. 3 ppm : 重クロロホルム由来

[0052] <EO付加体アクリレートのLC-MS分析>

8. 8～11分：エチレンオキサイド重合体ジアクリレート、14～16分：ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性モノアクリレート、16～20分：ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性ヘキサアクリレート

[0053] <合成例1：ジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート>

攪拌装置を備えた容量 1 L のオートクレーブ内に、ジペンタエリスリトール（広栄化学工業株式会社製、OH価1324）254 g（1.0 mol）、トルエン 1

27 g、KOH 0.3 gを仕込み、90℃まで昇温、攪拌し、スラリー状の液体とした。次いで130℃に加熱し、エチレンオキサイド176 g (4 mol)を徐々にオートクレーブ内に導入し反応せしめた。エチレンオキサイドの導入とともに、オートクレーブ内温度は上昇した。随時冷却を加え、反応温度は140℃以下に保つようにした。反応後、140℃にて水銀柱10mmHg以下にて減圧する事で、過剰のエチレンオキサイド、副生するエチレングリコールの重合体を除去した。その後、酢酸にて中和を行い、pH6~7に調整した。得られたジペンタエリスリトール3EO付加体のOH価は897であった。

[0054] 得られたエチレングリコール変性ジペンタエリスリトール(OH価897)375 g (1 mol)、アクリル酸562 g (7.8 mol)、パラトルエンスルホン酸46 g、トルエン900 g、ハイドロキノン0.9 gをガラス製四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら加熱反応を行った。反応で生じた水はトルエンと共沸する事で系外に随時除去した。反応温度は100~110℃であり、反応終了時に系外へ除去された反応水量は112 gであった。反応後、アルカリ水洗、水洗を行い、上層のトルエン層を分離し、トルエンを減圧留去し、一般式(I)、(II)で表される、ジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートを得た。

[0055] これにつき、水酸基価の測定、並びに¹H-NMR、¹³C-NMR、HPLC、及びLC-MS、水酸基価による分析を実施したところ、水酸基含有ジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートであることが明らかとなった。

[0056] <合成例2：ジペンタエリスリトール4EO付加体アクリレート>

攪拌装置を備えた容量1Lのオートクレーブ内に、ジペンタエリスリトール(広栄化学工業株式会社製、OH価1324)254 g (1.0 mol)、トルエン127 g、KOH 0.3 gを仕込み、90℃まで昇温、攪拌し、スラリー状の液体とした。次いで130℃に加熱し、エチレンオキサイド220 g (5 mol)を徐々にオートクレーブ内に導入し反応せしめた。エチレンオキサイドの導入とともに、オートクレーブ内温度は上昇した。随時冷却を加え、反応温度は

140℃以下に保つようにした。反応後、140℃にて水銀柱10mmHg以下にて減圧する事で、過剰のエチレンオキサイド、副生するエチレングリコールの重合体を除去した。その後、酢酸にて中和を行い、pH6~7に調整した。得られたジペンタエリスリトール4EO付加体のOH価は765であった。

[0057] 得られたエチレングリコール変性ジペンタエリスリトール(OH価765)440g(1mol)、アクリル酸562g(7.8mol)、パラトルエンスルホン酸50g、トルエン900g、ハイドロキノン1gをガラス製四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら加熱反応を行った。反応で生じた水はトルエンと共沸する事で系外に随時除去した。反応温度は100~110℃であり、反応終了時に系外へ除去された反応水量は113gであった。反応後、アルカリ水洗、水洗を行い、上層のトルエン層を分離し、トルエンを減圧留去し、一般式(I)、(II)で表される、ジペンタエリスリトール4EO付加体アクリレートを665g(収率87%)得た。

[0058] これにつき、水酸基価の測定、並びに¹H-NMR、¹³C-NMR、HPLC、及びLC-MS、水酸基価による分析を実施したところ、水酸基含有ジペンタエリスリトール4EO付加体アクリレートであることが明らかとなった。

[0059] <合成例3：ジペンタエリスリトール5EO付加体アクリレートの合成>

攪拌装置を備えた容量1Lのオートクレーブ内に、ジペンタエリスリトール(広栄化学工業株式会社製、OH価1324)254g(1.0mol)、蒸留水36g、KOH0.3gを仕込み、90℃まで昇温、攪拌し、スラリー状の液体とした。次いで130℃に加熱し、エチレンオキサイド264g(6mol)を徐々にオートクレーブ内に導入し反応せしめた。エチレンオキサイドの導入とともに、オートクレーブ内温度は上昇した。随時冷却を加え、反応温度は140℃以下に保つようにした。反応後、140℃にて水銀柱10mmHg以下にて減圧する事で、過剰のエチレンオキサイド、副生するエチレングリコールの重合体を除去した。その後、酢酸にて中和を行い、pH6~7に調整した。得られたジペンタエリスリトール5EO付加体のOH価は706であった。

[0060] 得られたエチレングリコール変性ジペンタエリスリトール(OH価706)477g(1mol)、アクリル酸562g(7.8mol)、パラトルエンスルホン酸52g、トルエン900g、ハイドロキノン1gをガラス製四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら加熱反応を行った。反応で生じた水はトルエンと共沸する事で系外に随時除去した。反応温度は100~110℃であり、反応終了時に系外へ除去された反応水量は113gであった。反応後、アルカリ水洗、水洗を行い、上層のトルエン層を分離し、トルエンを減圧留去し、一般式(I)、(II)で表される、ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレートを697g(収率87%)得た。

[0061] これにつき、水酸基価の測定、並びに¹H-NMR、¹³C-NMR、HPLC、及びLC-MSによる分析を実施したところ、水酸基含有ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレートであることが明らかとなった。

[0062] <実施例1：ジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート、20%シリカ>
ガラス製四つ口フラスコに、合成例1で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート80部、シリカ微粒子のメチルエチルケトン(MEK)分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を66.7部添加、混合した後にガラス管を用いて溶液中に空気を導入しながら、減圧脱溶剤を行いオルガノシリカゾル「MEK-ST」に含有されるMEKを除去する事で、シリカ微粒子を20%含有する無溶剤(揮発分0.01%以下)の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。

[0063] このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gに対して、光重合開始剤としてBASF社製Irgacure184を3g(固形分)を添加し、60℃の湯浴にて加温しながら開始剤を樹脂に溶融させた。この樹脂組成物をPET基板上にバーコーターにて膜厚5μmに塗布した。メタルハライドランプを装着したベルトコンベアー式UV硬化装置にて積算照度200mj/cm²にて硬化し、各種試験を実施した。使用したPETフィルムは東レ社製ルミラー(T-60、100μm)を使用した。

[0064] <比較例1：ジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート、0%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、合成例 1 で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート100gをそのまま用い、実施例 1 と同様の手法にて試験を実施した。

[0065] <実施例 2 : ジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート、30%シリカ>

合成例 1 で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート70部、MEK-ST Lタイプ100部を添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例 1 と同様の手法にて試験を実施した。

[0066] <実施例 3 : ジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート、40%シリカ>

合成例 1 で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート60部、MEK-ST Lタイプ133.3部を添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例 1 と同様の手法にて試験を実施した。

[0067] <比較例 2 : ジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート、50%シリカ>

合成例 1 で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート50部、MEK-ST Lタイプ166.7部を添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例 1 と同様の手法にて試験を実施した。

[0068] <実施例 4 : ジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート、20%シリカ>

合成例 2 で得られたジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート80部、MEK-ST Lタイプ66.7部を添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例 1 と同様の手法にて試験を実施した。

[0069] <比較例 3 : ジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート、0%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、合成例2で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート100gをそのまま用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0070] <実施例5：ジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート、30%シリカ>

合成例2で得られたジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート70部、MEK-ST Lタイプ100部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0071] <実施例6：ジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート、40%シリカ>

合成例2で得られたジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート60部、MEK-ST Lタイプ133.3部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0072] <比較例4：ジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート、50%シリカ>

合成例2で得られたジペンタエリスリトール4E0付加体アクリレート50部、MEK-ST Lタイプ166.7部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0073] <実施例7：ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート、20%シリカ>

合成例3で得られたジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート80部、MEK-ST Lタイプ66.7部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0074] <比較例5：ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート、0%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、合成例3で得られたジペンタエリスリトール3E0付加体アクリレート100gをそのまま用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0075] <実施例8：ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート、30%シリカ>

合成例3で得られたジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート70部、MEK-ST Lタイプ100部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0076] <実施例9：ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート、40%シリカ>

合成例3で得られたジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート60部、MEK-ST Lタイプ133.3部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0077] <比較例6：ジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート、50%シリカ>

合成例3で得られたジペンタエリスリトール5E0付加体アクリレート50部、MEK-ST Lタイプ166.7部を添加した以外は実施例1と同様の操作を行うことで、シリカ微粒子を30%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。このようにして得られた微粒子分散硬化性樹脂組成物100gを用い、実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0078] <比較例7：ジペンタエリスリトールのアクリレート、0%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製DPHA(ジペンタエリスリトールのペンタ、ヘキサアクリレート混合物)100gを使用し、他は実施例1と同様の手法にて試験を実施した

[0079] <比較例8：ジペンタエリスリトールのアクリレート、10%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製DPHA(ジペンタエリスリトールのペンタ、ヘキサアクリレート混合物)90gを使用し、シリカ

微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を33.4部添加し、実施例1と同様の手法にてシリカ微粒子を10%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、開始剤添加、物性測定は実施例1と同様の手法にて実施した。

[0080] <比較例 9 : ジペンタエリスリトールのアクリレート、20%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製DPHA(ジペンタエリスリトールのペンタ、ヘキサアクリレート混合物)80gを使用し、シリカ微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を66.7部添加、実施例1と同様の手法にてシリカ微粒子を20%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、開始剤添加、物性測定は実施例1と同様の手法にて実施した。

[0081] <比較例 10 : ペンタエリスリトールのアクリレート>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製PET-30(ペンタエリスリトールのトリ、テトラアクリレート混合物)100gを使用し、他は実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0082] <比較例 11 : ペンタエリスリトールのアクリレート、10%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製PET-30(ペンタエリスリトールのトリ、テトラアクリレート混合物) 90gを使用し、シリカ微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を33.4部添加、実施例1と同様の手法にてシリカ微粒子を10%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、開始剤添加、物性測定は実施例1と同様の手法にて実施した。

[0083] <比較例 12 : ペンタエリスリトールのアクリレート、20%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製PET-30(ペンタエリスリトールのトリ、テトラアクリレート混合物) 90gを使用し、シリカ微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を66.7部添加、実施例1と同様の手法にてシリカ微粒子を20%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、

開始剤添加、物性測定は実施例 1 と同様の手法にて実施した。

[0084] <比較例 1 3 : トリメチロールプロパン トリアクリレート>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、新中村化学社製A-TMPT(トリメチロールプロパン トリアクリレート(TMPTA)) 100gを使用し、他は実施例 1 と同様の手法にて試験を実施した。

[0085] <比較例 1 4 : トリメチロールプロパン トリアクリレート、10%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、新中村化学社製A-TMPT(トリメチロールプロパン トリアクリレート(TMPTA)) 90gを使用し、シリカ微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を33.4部添加、実施例 1 と同様の手法にてシリカ微粒子を10%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、開始剤添加、物性測定は実施例 1 と同様の手法にて実施した。

[0086] <比較例 1 5 : トリメチロールプロパン トリアクリレート、20%シリカ>

微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、日本化薬株式会社製PET-30(ペンタエリスリトールのトリ、テトラアクリレート混合物) 80gを使用し、シリカ微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を66.7部添加、実施例 1 と同様の手法にてシリカ微粒子を20%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、開始剤添加、物性測定は実施例 1 と同様の手法にて実施した。

[0087] <実施例 1 0 : ウレタンオリゴマー+実施例 6 (ジペンタエリスリトール4EO付加体アクリレート、40%シリカ)>

第一工業製薬株式会社製ウレタンオリゴマー(製品名: ニューフロンティア R-1901、9官能アクリレート) 50gに、実施例 6 で調製した開始剤を含有していない無機微粒子分散硬化性樹脂組成物50gを混合した後、実施例 1 と同様にIrgacure184を3g添加、60℃の湯浴にて溶融させた。その後の、硬化膜作成、評価も実施例 1 と同様に行った。

[0088] <比較例 1 6 : ウレタンオリゴマー、0%シリカ>

無機微粒子分散硬化性樹脂組成物に代えて、第一工業製薬株式会社製ウレ

タンオリゴマー(製品名：ニューフロンティアR-1901、9官能アクリレート) 100gを使用し、他は実施例1と同様の手法にて試験を実施した。

[0089] <比較例 17：ウレタンオリゴマー、20%シリカ>

第一工業製薬株式会社製ウレタンオリゴマー(製品名：ニューフロンティアR-1901、9官能アクリレート) 80gを使用し、シリカ微粒子のMEK分散溶液である日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)を66.7部添加、実施例1と同様の手法にてシリカ微粒子を20%含有する無溶剤の微粒子分散硬化性樹脂組成物を得た。その後の、開始剤添加、物性測定は実施例1と同様の手法にて実施した。

[0090] <比較例 18：ウレタンオリゴマー、20%シリカ>

第一工業製薬株式会社製ウレタンオリゴマー(製品名：ニューフロンティアR-1901、9官能アクリレート) 50gに、比較例4で調製した、開始剤を含有していない無機微粒子分散硬化性樹脂組成物50gを混合した後、実施例1と同様にIrgacure184を3g添加、60℃の湯浴にて溶融させた。その後の、硬化膜作成、評価も実施例1と同様に行った。

[0091] 上記の実施例1～10、及び比較例1～17のハードコート用組成物についての評価を下記のとおりに行った。

[0092] [硬化フィルムの作成] 実施例1～10、及び比較例1～17のハードコート用組成物を、易接着処理PETフィルム(東レ株式会社製ルミラーT-60、100 μ m)の易接着処理面にバーコーターを用いて乾燥膜厚5 μ mにて塗布した。そして、ベルトコンベア式UV照射装置UV照射装置(GSユアサ UVシステム CSN2-40)、及び、スポット式UV照射装置(USHIO OpticalModule SX-UID500H)にて、積算照度200mj/cm²にて硬化を行った。

[0093] [脱溶剤後の粒子の分散安定性] 各ジペンタエリスリトールA0付加体アクリレート、DPHA、PET3、R-1901と日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ、固形分30%)をそれぞれ所定の配合量で混合し各合成例に従って脱溶剤した際の外観を目視で判別した。

○：透明均一溶解 △：白濁 ×沈降もしくは凝集物の発生

[0094] [粘度] 初期粘度は、各ジペンタエリスリトールA0付加体アクリレート、DPH A、PET3、R-1901と日産化学製オルガノシリカゾル通常型(製品名MEK-ST Lタイプ[®]、固形分30%)をそれぞれ所定の配合量で混合し、各合成例に従って脱溶剤した際の粘度をJIS K 5600-2-3に従って測定を行った。加速試験後の分散体粘度は脱溶剤後の各樹脂を50℃の恒温庫内にて3ヶ月保管し、加熱促進した後の粘度を測定している。

[0095] [鉛筆硬度] 各樹脂の硬化皮膜を作成し、JIS K 5600-5-4に従いPETフィルム上での皮膜硬度を測定した。

[マルテンス硬度] JIS Z2255超微小負荷硬さ試験方法に準拠し、(株)エリオニクス製超微小押し込み硬さ試験機ENT-1100aを用いて、PETフィルム上に形成された樹脂硬化層の硬度測定を実施した。

[0096] [耐スチールウール性] 易接着処理PETフィルム(東レ株式会社製ルミラーT-60)に、上記硬化性の評価と同様の手法で硬化皮膜を作成した。そして、00番のスチールウールで500gの荷重を掛けて100回研磨した際の塗膜の状態を目視にて観察し、次の基準で評価した。;

○: 傷なし、△: 試験片に10本前後の傷が確認できる、×: 多数の傷が確認できる。

[0097] [ブロッキング性] 同様にPETフィルム上に形成した硬化皮膜を、硬化皮膜部と未塗装のPETフィルムを張り合わせ、60℃にて24時間、2kg/cm²の加重をかけ続けた後のフィルム同士の張り付きを確認した。

○: 張り付き無し ×: 張り付き有り

[0098] [密着性] PETフィルム上に各樹脂にて形成した硬化物層に対して、JIS - K5400規定の碁盤目試験を行い残存マス数を密着性とした。

[カール性] 6×6cmの易接着処理PETフィルム(東レ株式会社製ルミラーT-60)に硬化性の項目と同様の手法で硬化皮膜を作成し、硬化性の項目と同様の手法で硬化皮膜を作成した。平坦な面にフィルムの4隅の一点を固定し、その時の残りの3点の高さを測定し、その平均値をカール性とした。

[硬化膜のヘーズ] 各樹脂組成物を形成したPETフィルムをヘーズメーター (

スガ製作所 HGM型)にて測定した。

[0099] [硬化膜耐屈曲性] JIS K 5600に従い、円筒型マンドレル法にてフィルムの耐屈曲性を試験した。試験は各樹脂組成物の硬化皮膜を形成したPETフィルムを皮膜形成面を外側になる様にして実施した。

[耐汚染性] 硬化皮膜上に汚染物として油性マジック(赤、青、黒)にて線を引き、18時間静置、エタノール綿にてふき取りした際の外観を目視で観察し、次の基準で評価した；

○：着色なし、△：わずかに着色あり、×：着色が濃い。

[0100] [耐擦傷性] (250g×50回)

各樹脂組成物の硬化皮膜を形成したPETフィルムにてテーバー磨耗試験を行った。250 g 荷重でCS-10F磨耗輪を使用し所定の回数回転させた時のヘーズをヘーズメーター(スガ製作所 HGM型)にて測定し、試験前後のヘーズの差異を求めた。

[0101] 下記の表1には、上記の測定の結果について、まとめて示す。表1に示された結果から知られるように、本発明の各実施例の組成物であると、全ての評価項目において、良好な結果が得られた。また、粘度が低く安定であるため、通常の反応フラスコ内でプロペラ羽根により攪拌するだけで、均一な混合が実現できた。すなわち、超音波処理、ビーズミルなどによる分散処理は不要であった。特には、分散安定性に寄与している溶剤を脱溶剤しても安定分散を維持可能であり、樹脂組成物を無溶剤化することができた。

[0102] シリカ含量の増加につれて粘度は上昇するが、50重量%までは均一に分散可能であり、かつ外観の透明性を損なう事もなく、シリカを添加しなかった場合(比較例1, 3及び5)と比べて一定の粘度上昇は見られるものの、加速試験による保存安定性を確認しても、増粘やゲル化と言った、微粒子の凝集を示す兆候は発生せず、微粒子分散硬化性樹脂組成物として優れたポットライフを有している事が判った。なお、シリカ含量が50重量%である場合(比較例2, 4及び6)には、粘度が過大となり、密着性が低かった。また、耐屈曲性も低くなる傾向にあった。一方、シリカを含まない場合(比較例1, 3

及び5)、部ロック性が不良であり、硬度が不足する傾向にある。

[0103] 一方、従来の微粒子含有ハードコート組成物に用いられていた代表的な多官能アクリレートである、ジペンタエリスリトールのペンタ/ヘキサアクリレート(DPHA; 比較例8~9)、ペンタエリスリトールのトリ/テトラアクリレート混合物(日本化薬のPET-3; 比較例11~12)、トリメチロールプロパン・トリアクリレート(TMPTA; 比較例14~15)を用いた場合、いずれも、10%程度の低濃度の微粒子量であっても、外観に白濁が確認され光学用途に必要とされる透明性を確保できなかった。更には、濃度20%にまで上昇させると、樹脂の流動性が著しく損なわれる事が判った。

[0104]

[表1]

実施例	液物性					硬化物物性									
	脱溶剤後の粒子の分散安定性	樹脂量(wt%)	シリカ量(wt%)	初期粘度(mPas/25°C)	加速試験後の分散体粘度(mPas/25°C)	鉛筆硬度	マルデンス硬度(N/mm ²)	耐スクラッチ性	プロキシング性	密着性	カール性(mm)	硬化膜ヘーズ(%)	硬化膜全透過率	硬化膜耐屈曲性(mm)(マンフレ法)	耐汚染性
比較例1	—	100	0	530	520	2H	372	△	×	90/100	8.6	1.80	89.2	5	○
実施例1	○	80	20	1100	1090	3H	393	○	○	100/100	5.2	1.81	89.4	4	○
実施例2	○	70	30	3600	3700	4H	451	○	○	100/100	5.3	1.77	89.3	4	○
実施例3	○	60	40	8800	8900	4H	485	○	○	100/100	5.1	1.80	89.5	2	○
比較例2	○	50	50	38,000	44,000	4H	490	○	○	70/100	4.1	1.77	89.4	2	○
比較例3	—	100	0	400	400	2H	340	○	×	100/100	3.2	1.7	89.4	3	○
実施例4	○	80	20	800	810	2H	370	○	○	100/100	3.0	1.72	89.4	2	○
実施例5	○	70	30	2900	2950	3H	430	○	○	100/100	2.8	1.73	89.2	2	○
実施例6	○	60	40	8000	8200	4H	460	○	○	100/100	2.4	1.72	89.5	2	○
比較例4	○	50	50	240,000	260,000	4H	465	○	○	70/100	2.0	1.72	89.6	1	○
比較例5	—	100	0	310	320	H	319	○	×	100/100	5.1	1.3	90.1	2	○
実施例7	○	80	20	620	610	2H	344	○	○	100/100	3.3	1.33	89.9	2	○
実施例8	○	70	30	1700	1740	2H	413	○	○	100/100	2.9	1.31	90.0	2	○
実施例9	○	60	40	6500	6530	3H	430	○	○	100/100	2.8	1.35	90.2	1	○
比較例6	○	50	50	210,000	230,000	3H	438	○	○	70/100	2.6	1.33	90.0	1	○
比較例7	—	100	0	7200	7200	4H	462	○	×	100/100	15.2	1.6	90.2	10	○
比較例8	△	90	10	12000	流動性なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例9	×	80	20	流動性なし	流動性なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例10	—	100	0	700	730	3H	406	○	×	100/100	12.3	1.6	90.4	8	△
比較例11	△	90	10	1300	流動性なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例12	×	80	20	流動性なし	流動性なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例13	—	100	0	100	110	HB	260	×	×	100/100	7.1	1.2	88.9	5	△
比較例14	△	90	10	280	流動性なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例15	×	80	20	流動性なし	流動性なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
樹脂組成(wt%)															
	ウレタンアクリレート	樹脂B	シリカ量(wt%)	初期粘度(mPas/40°C)	加速試験後の分散体粘度(mPas/40°C)	鉛筆硬度	マルデンス硬度(N/mm ²)	耐擦傷性(250g×50)	プロキシング性	密着性	カール性(mm)	硬化膜ヘーズ(%)	硬化膜全透過率	硬化膜耐屈曲性(mm)(マンフレ法)	
比較例16	R-1901:100部	0	0	97,000	98,000	5H	311	0.9	1.0	×	100/100	0.9	91.0	3	
比較例17	R-1901:80部	0	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較例18	R-1901:50部	比較例4の樹脂組成物:50	比較例4の樹脂組成物:50	51,000	54,000	5H	383	1.2	1.2	○	100/100	1.2	90.1	3	
実施例10	R-1901:50部	実施例3の樹脂組成物:50	実施例3の樹脂組成物:50	3,000	3,200	5H	370	1.2	1.2	○	100/100	1.2	90.2	2	

[0105] 以上の結果から、本発明で用いるジペンタエリスリトールE0付加体アクリレートと特定の無機微粒子との組み合わせは、従来から用いられているジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレートと無機微粒子との組み合わせと同様の、高い硬度及び透明性を実現しつつ、無溶剤化を実現しているといえる。本発明で用いるジペンタエリスリトールE0付加体アクリレートは、それ自身が硬度の高い架橋材でありつつ、無機微粒子を安定分散させる分散材としても機能していると考えられる。すなわち、従来の架橋成分と違って、その構造自身が、特定の微粒子に対する高度の分散性を有していることから、無機フィラーに相当する微粒子を均一分散する事で、上述の利点を維持しながら硬化皮膜の硬度を向上する事が可能となっていると考えられる。なお、ジペンタエリスリトールE0付加体アクリレートは、スペーサーを導入した構造になっており、これが、低粘度化や低カールと言った低硬化収縮、硬化膜のかとう性に寄与していると考えられる。また、架橋密度の観点からは従来のジペンタエリスリトール・アクリレートに比べると若干低下していると考えられる。

産業上の利用可能性

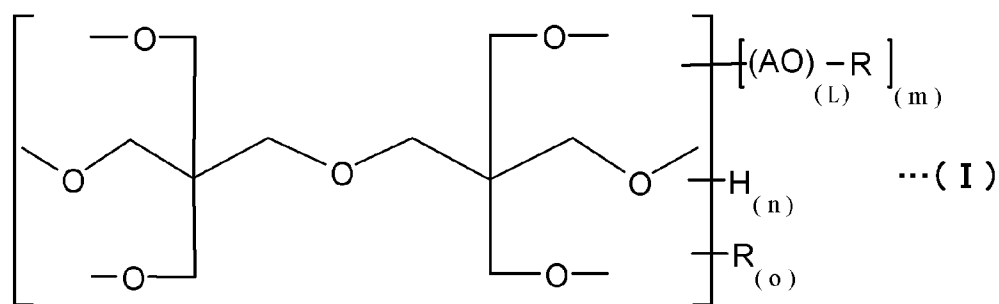
[0106] 以上説明した通り、上記一般式 (I) 及び (II) で示される、アルキレンオキサイド (AO) 付加モル数を最適化したアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレートを架橋性モノマーとし、平均粒径が1〜150nmの無機微粒子と特定の比率で組み合わせた、本発明による、無機微粒子含有の硬化性樹脂組成物およびハードコート用組成物は、低粘度の均一分散及びその安定性を有し、良好な硬化性、並びに低収縮性を示し、かつ硬化物は良好な耐擦過性などを有している。従って、樹脂フィルムなどの薄膜基材またはその他の基材へのハードコートに適しており、特に、ハードコート層を設ける工程を無溶剤化することができる。

請求の範囲

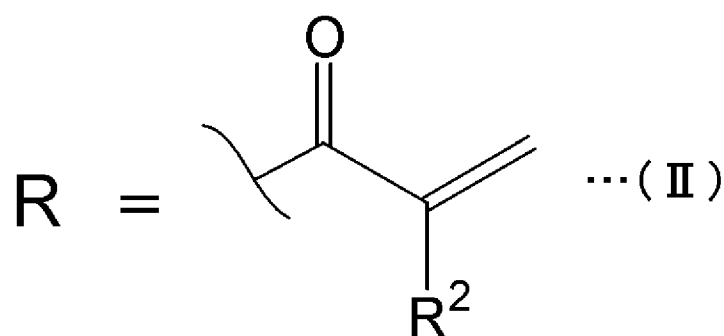
[請求項1]

下記一般式（I）及び（II）で表される構造を有するアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートと、この中に分散された、平均粒径が1～150nmである表面未処理の無機微粒子とからなり、これらの合計重量中における無機微粒子の比率が10～45重量%であり、溶剤含有量が1重量%以下であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[化1]



[化2]



但し、一般式 (I) 中、R は一般式 (II) で表される置換基を表し、A O は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ で表されるアルキレンオキサイド単位の中から選択された 1 種又は 2 種以上を示し、付加したアルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示す L は $0 < L \leq 5$ であり、m の平均値は 0 より大きく 5 以下であり、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 $L \times m$ は $0 < L \times m \leq 5$ であり、n は 1 もしくは 2、o の平均値は 0 以上 6 以下であり、m、n 及び o の合計値は 6 である。

。一般式 (II) 中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。

- [請求項2] ジペンタエリスリトール1モルあたりのアルキレンオキシサイドの平均付加モル数 ($L \times m$) が3～5であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 分散性成分が、実質上、前記のアルキレンオキシサイド変性ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかの硬化性樹脂組成物であることを特徴とするハードコート用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記無機微粒子を有機溶媒に分散させた分散液を、前記のアルキレンオキシサイド変性ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレートに加えて、攪拌し脱溶媒することによる請求項1～3のいずれかの硬化性樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F20/28(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(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)

C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70, C09D4/02, C09D7/12

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-075409 A (Bridgestone Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), paragraph [0091] (Family: none)	1-4 5
Y A	WO 2013/129173 A1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), paragraphs [0003] to [0007] & JP 2013-177339 A & TW 201348197 A	1-4 5
A	JP 62-061049 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March 1987 (17.03.1987), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
02 December, 2014 (02.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-106240 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text & US 2008/0187732 A1 & WO 2005/087884 A1 & KR 10-2007-0029669 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F20/28(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(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. C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70, C09D4/02, C09D7/12

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2013-075409 A（株式会社ブリヂストン） 2013.04.25, 段落【0091】 （ファミリーなし）	1-4 5
Y A	WO 2013/129173 A1（第一工業製薬株式会社） 2013.09.06, 段落 [0003] ～ [0007] & JP 2013-177339 A & TW 201348197 A	1-4 5

☒ 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 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

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）

武貞 亜弓

4 J

5 0 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-061049 A (富士写真フイルム株式会社) 1987.03.17, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-106240 A (大日本印刷株式会社) 2012.06.07, 全文 & US 2008/0187732 A1 & WO 2005/087884 A1 & KR 10-2007-0029669 A	1-5