

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成25年10月24日(2013.10.24)

【公開番号】特開2012-97132(P2012-97132A)

【公開日】平成24年5月24日(2012.5.24)

【年通号数】公開・登録公報2012-020

【出願番号】特願2010-243352(P2010-243352)

【国際特許分類】

C 09 D 165/00 (2006.01)

C 09 D 5/24 (2006.01)

C 09 D 161/28 (2006.01)

C 09 D 183/12 (2006.01)

C 09 D 7/12 (2006.01)

C 09 D 183/04 (2006.01)

G 02 B 1/10 (2006.01)

B 05 D 5/12 (2006.01)

【F I】

C 09 D 165/00

C 09 D 5/24

C 09 D 161/28

C 09 D 183/12

C 09 D 7/12

C 09 D 183/04

G 02 B 1/10 Z

B 05 D 5/12 B

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月6日(2013.9.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 導電性ポリマー、

(b) メラミン樹脂誘導体、

(c) スルホン酸硬化触媒、

(d) 両末端ポリエーテル変性シリコーン、

(e) 導電性向上剤、及び、

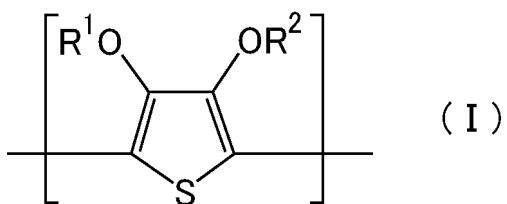
(f) 溶媒又は分散媒

を含有することを特徴とする熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項2】

導電性ポリマー(a)は、以下の式(I)：

【化1】



(式中、R¹およびR²は相互に独立して水素原子またはC₁～₄のアルキル基を表すか、又は、一緒になって置換されていてもよいC₁～₄のアルキレン基を表す)の反復構造を有するポリ(3,4-ジアルコキシチオフェン)又はポリ(3,4-アルキレンジオキシチオフェン)と、ドーパントとの複合体である請求項1に記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項3】

メラミン樹脂誘導体(b)の含有量は、導電性ポリマー100重量部に対して150～750重量部である請求項1又は2に記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項4】

スルホン酸硬化触媒(c)は、芳香族スルホン酸であり、その含有量は、メラミン樹脂誘導体100重量部に対して8～40重量部である請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項5】

両末端ポリエーテル変性シリコーン(d)の含有量は、メラミン樹脂誘導体100重量部に対して10～60重量部である請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項6】

導電性向上剤(e)は、アミド基、スルホ基及びヒドロキシル基のうちの少なくとも1つの置換基を有する化合物である請求項1～5のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項7】

更に、(g)水溶性酸化防止剤を含有する請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項8】

水溶性酸化防止剤(g)は、アスコルビン酸又はエリソルビン酸である請求項7に記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項9】

更に、(h)濡れ性向上剤を含有する請求項1～8のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項10】

更に、(i)消泡剤を含有する請求項1～9のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項11】

消泡剤(i)は、シリコーンエマルジョンである請求項10に記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物。

【請求項12】

基材と、前記基材上に積層された導電性被膜とからなる光学フィルムであって、前記導電性被膜は、請求項1～11のいずれかに記載の熱硬化型導電性コーティング用組成物を用いて形成された被膜であることを特徴とする光学フィルム。

【請求項13】

前記導電性被膜は、前記熱硬化型導電性コーティング用組成物を前記基材に塗布し、130以下の温度で、乾燥・熱硬化させることにより形成される請求項12に記載の光学フィルム。

【請求項 1 4】

前記導電性被膜の計算膜厚は、45nm未満である請求項12又は13に記載の光学フィルム。

【請求項 1 5】

請求項12～14のいずれかに記載の光学フィルムからなることを特徴とするプロテクトフィルム。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

特許文献5には、導電性ポリマー、メラミン樹脂誘導体及び酸触媒を含む組成物が開示されており、この組成物を用いることで、帯電防止機能、耐スクラッチ性、耐溶剤性、防汚性を有する被膜を、100℃で1分程度の低温短時間で形成可能であることが示されている。しかしながら、この組成物を用いて形成した被膜では、印字性及び印字密着性と、耐スクラッチ性とを両立することができなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、導電性ポリマー(a)、メラミン樹脂誘導体(b)、スルホン酸硬化触媒(c)、両末端ポリエーテル変性シリコン(d)、導電性向上剤(e)、及び、溶媒又は分散媒(f)を含有する導電性組成物が、低温短時間での熱硬化により、耐スクラッチ性、耐溶剤性、印字性及び印字密着性に優れた導電性被膜を形成することが可能であることを見出し本発明を完成した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明の光学フィルムは、基材と、上記基材上に積層された導電性被膜とからなる光学フィルムであって、

上記導電性被膜は、本発明の熱硬化型導電性コーティング用組成物を用いて形成された被膜であることを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

【図1】実施例28で作製した導電性被膜を10万倍の倍率で撮影したTEM観察画像である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】**【0034】****2. メラミン樹脂誘導体 (b)**

上記メラミン樹脂誘導体 (b) は、導電性組成物に低温での熱硬化性を付与し、被膜外観、導電性（例えば、表面抵抗率、以下；SR）、透明性（例えば、全光線透過率、以下；T_t およびヘイズ値、以下；Haze）、基材への密着性、耐溶剤性に優れた導電性被膜を形成することを可能とする。

【手続補正7】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0041****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0041】**

上記脂肪族スルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、イソブレンスルホン酸、カンファースルホン酸、ヘキサンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸等が挙げられる。また、上記芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、クメンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

これらの中では、塗布液のポットライフと低温での硬化性の観点から、芳香族スルホン酸が好ましく、特にドデシルベンゼンスルホン酸が好ましい。

【手続補正8】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0043****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0043】****4. 両末端ポリエーテル変性シリコーン (d)**

上記両末端ポリエーテル変性シリコーン (d) は、導電性被膜に耐スクラッチ性、耐溶剤性、印字性、印字密着性を付与する役割を有する。

特に、本発明の熱硬化型導電性コーティング用組成物では、両末端ポリエーテル変性シリコーンを他の成分と併用しているため、形成した導電性被膜に耐スクラッチ性と印字性及び印字密着性を同時に付与することができる。

ポリエーテル変性シリコーンには、側鎖変性タイプ、両末端変性タイプがあるが、これらのなかで、両末端ポリエーテル変性シリコーンを使用した場合にのみ特異的に形成した導電性被膜に耐スクラッチ性と印字性及び印字密着性を同時に付与することができ、側鎖ポリエーテル変性シリコーンを使用してもこのような効果は享受することができない。そして、このような知見は、本願発明者らによって新たに見出された知見である。

また、両末端ポリエーテル変性シリコーンを使用することにより、上述した効果を享受することができる理由については、(1)導電性被膜表面へのポリエーテル変性シリコーンの配向性が向上し、優れたスリップ性が発現するため、結果として耐スクラッチ性が向上する、(2)両末端のポリエーテル鎖によってインクの密着性が向上し、印字性と印字密着性をも高いレベルで付与することができる、ためと考えられる。

また、両末端ポリエーテル変性シリコーンを使用した場合、耐溶剤性も維持される。これは、両末端ポリエーテル変性シリコーンが表面に均一に配向するため、メラミン樹脂誘導体の架橋を阻害しないため、被膜の架橋密度が低下しないからと考えられる。

【手続補正9】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0046****【補正方法】変更**

【補正の内容】

【0046】

(式中、 R^{1^0} はポリエーテル基であり、エチレンオキシドからなる $R^{1^1}(C_2H_4O)_aR^{1^2}$ 、プロピレンオキシドからなる $R^{1^1}(C_3H_6O)_bR^{1^2}$ 、又は、それらが混成した $R^{1^1}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^{1^2}$ を表す。ポリエーテル基中の R^{1^1} および R^{1^2} はそれぞれ独立してアルキル基又はアルキレン基を表す。)で示されるものが挙げられる。また、上記式(III)の両末端のポリエーテル基 R^{1^0} は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

また、ポリシロキサンの重合度(n)は、380以下であることが望ましく、45~230であることが好ましい。上記の重合度のポリシロキサンを配合することによって、形成した導電性被膜に、より優れた耐スクラッチ性を付与することができる。

また、 R^{1^0} に含まれるポリエーテル基の重合度(a 及び b)は、上記導電性組成物において、上記両末端ポリエーテル変性シリコーンの溶解性が維持され、且つ要求の特性が発現するのであれば、特に制限されない。

上記ポリエーテル基の骨格は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、又は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体がある。これらのなかでは、水溶性の観点からは、エチレンオキシドであることが好ましく、印字性や印字密着性を考慮すると、プロピレンオキシドやエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体が好ましい。

上述のように、最適な構造のポリエーテル変性シリコーンを選択することによって、形成した導電性被膜において、耐スクラッチ性と印字性及び印字密着性を確実に両立することができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

上記導電性組成物に含有される両末端ポリエーテル変性シリコーンは、耐溶剤性を落とさず耐スクラッチ性を付与し、印字性、印字密着性に優れた導電性被膜を形成することを可能にするものであり、上記式(III)で示される構造の両末端ポリエーテル変性シリコーンが好ましい。上記式(III)で示される両末端ポリエーテル変性シリコーンは、1種類のものを単独で用いても良いし、分子量の異なる2種類以上の両末端ポリエーテル変性シリコーンを併用してもよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

上記導電性組成物が水系の導電性組成物である場合、導電性組成物のpHは1~14の範囲であることが好ましく、低温での硬化性を考慮すると、より好ましくは1~7であり、1.5~3であることが特に好ましい。導電性組成物のpHは、塩基等のpH調整剤により調整すればよい。

上記pH調整剤としては、例えば、アンモニア、エタノールアミン、イソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類等が挙げられる。

ここで、pH調整剤の添加量は、塩基は酸と塩を形成し、メラミン樹脂誘導体の硬化促進効果を低下させることがあり、一方、導電性組成物のpHが高くなるほど、低温での硬化性は低下するが、メラミン樹脂誘導体の溶液中での自己架橋は抑制されるため、溶液の安定性やポットライフが良くなる場合があることを考慮して、適宜決定すればよい。なお、上記pH調整剤は、上記導電性組成物における任意成分である。

【手続補正12】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0060****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0060】****8.濡れ性向上剤(h)**

上記導電性組成物は、濡れ性向上剤(h)を含有していてもよい。上記濡れ性向上剤(h)は、導電性組成物の基材への濡れ性を向上させ、形成される導電性被膜の均一性を向上させることを可能にする。

上記濡れ性向上剤としては、例えば、アクリル系の共重合物やポリオキシエチレン脂肪酸エステル系の化合物等が挙げられる。

これらのなかでは、アクリル系の共重合物が好ましい。導電性被膜の透明性、耐スクラッチ性、耐溶剤性に優れるからである。

上記濡れ性向上剤の固形分としての含有量は特に制限されないが、その上限はメラミン樹脂誘導体100重量部に対して70重量部であることが好ましく、40重量部であることがより好ましい。一方、その下限は、メラミン樹脂誘導体100重量部に対して4重量部であることが好ましい。

上記含有量が、70重量部を超えると、メラミン樹脂誘導体の架橋密度が低下し、耐溶剤性が悪化する場合があり、4重量部未満では、成膜性が向上せず、被膜が不均一になる場合がある。

【手続補正13】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0062****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0062】**

本発明の熱硬化型導電性コーティング用組成物は、上述した成分以外に、必要に応じて、他の成分を含有していてもよい。

10.その他成分**10-1.バインダー樹脂**

上記導電性組成物には、形成した導電性被膜の成膜性や印字性を向上させる目的で、バインダー樹脂を含有させても良い。

本発明の導電性組成物においては、メラミン樹脂誘導体の自己架橋膜がバインダー機能を有しているが、バインダー樹脂を添加することにより、成膜性、被膜の可撓性および密着性、さらには印字性と印字密着性がより向上する場合がある。

上記バインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニアルコール、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール等の単独重合体；スチレン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、およびアルキル(メタ)アクリレートからなる群より選択される化合物を共重合成分とする共重合体等が挙げられる。

上記バインダー樹脂の含有量は特に限定されないが、メラミン樹脂誘導体100重量部に対して、200重量部以下であることが好ましく、40重量部以下であることがより好ましい。上記バインダー樹脂の量が200重量部を超えると、メラミン樹脂誘導体の架橋密度が低下し、形成した導電性被膜の耐溶剤性が悪化する場合がある。

【手続補正14】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0064****【補正方法】変更****【補正の内容】**

【0064】**10-2. 界面活性剤**

上記導電性組成物には、レベリング性を向上させる目的で界面活性剤を含有させてもよい。

上記界面活性剤としては、パーカルオロアルキルカルボン酸、パーカルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール等のフッ素系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、プロピレンオキシド重合体、エチレンオキシド重合体等のポリエーテル系化合物；ヤシ油脂肪酸アミン塩、ガムロジン等のカルボン酸；ヒマシ油硫酸エステル類、リン酸エステル、アルキルエーテル硫酸塩、ソルビタン脂肪酸エステル、スルホン酸エステル、コハク酸エステル等のエステル系化合物；アルキルアリールスルホン酸アミン塩、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホン酸塩化合物；ラウリルリン酸ナトリウム等のリン酸塩化合物；ヤシ油脂肪酸エタノールアミド等のアミド化合物；アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、シリコン変性アクリル化合物等が挙げられる。

上記界面活性剤の含有量は特に限定されないが、メラミン樹脂誘導体100重量部に対して、100重量部以下であることが好ましい。100重量部を超えると、メラミン樹脂誘導体の架橋密度が低下し、形成した導電性被膜の耐溶剤性が悪化する場合がある。

【手続補正15】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0069****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0069】**

次に、本発明の光学フィルムについて説明する。

本発明の光学フィルムは、基材と、上記基材上に積層された導電性被膜とからなる光学フィルムであって、

上記導電性被膜は、本発明の熱硬化型導電性コーティング用組成物を用いて形成された被膜であることを特徴とする。

【手続補正16】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0076****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0076】**

溶媒又は分散媒を蒸発させるための乾燥、及び熱硬化には、通常の通風乾燥機、熱風乾燥機、赤外線乾燥機などの乾燥機などが用いられる。乾燥および加熱を同時に行うためには、加熱手段を有する乾燥機（熱風乾燥機、赤外線乾燥機など）を用いる必要がある。また、加熱手段としては、上記乾燥機の他、加熱機能を具備する加熱・加圧ロール、プレス機などを用いてもよい。

【手続補正17】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0077****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0077】**

本発明の導電性組成物は、上述のように、導電性ポリマー、メラミン樹脂誘導体、スルホン酸硬化触媒、両末端ポリエーテル変性シリコーン、導電性向上剤、及び、溶媒又は分散媒を必須成分として、さらに、必要に応じて、水溶性酸化防止剤、濡れ性向上剤、消泡剤、バインダー樹脂、界面活性剤、シランカップリング剤、増粘剤、微粒子材料等を含有する。

このような構成からなる組成物は、通常、メラミン樹脂誘導体の溶液中での自己架橋を防ぐため、メラミン樹脂誘導体と酸性成分とを分離した状態で供給する（ここで、酸性を示す成分としては、導電性ポリマーやスルホン酸硬化触媒等が挙げられる）。

そして、上記の各成分を使用前に所定の割合で混合して、すべての成分が混合された状態で使用する。なお、塩基等で酸性成分を中和した場合には、すべての成分を混合した状態で供給しても、保存安定性は維持されうる。

通常、上記導電性組成物を調製するための塗液は、組成物のポットライフならびに保存安定性を考慮して、メラミン樹脂誘導体と酸性成分を分離した2～3液の状態で供給される。

これらの塗液の成分は、コストの観点から、十分に濃縮されていてもよい。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

上記導電性組成物（塗布液）の調製方法に特に制限はないが、各成分をメカニカルスターラーやマグネットイックスターラーなどの攪拌機で攪拌しながら混合して調製する。ここで、上記攪拌は約1～60分間続けることが好ましい。

なお、攪拌時には、導電性ポリマーやスルホン酸硬化触媒、さらにはメラミン樹脂誘導体が高濃度で混合されるのを避けるため、アルコール等の希釈剤を、先に添加することが望ましい。

特に、水溶性の導電性ポリマーを含む溶液をアルコールなどの有機溶剤を含む溶液と高濃度で混ぜると、分散安定性が低下して凝集し、ポットライフが低下する場合がある。

また、メラミン樹脂誘導体と酸性成分を直接混合した場合、メラミンの自己架橋が溶液中で進行し易いため、導電性組成物のポットライフが短くなる場合がある。

また、導電性組成物のポットライフは、組成物の温度にも依存するため、液温を30より低く保って調製することが好ましい。より好ましい液温は-5～10である。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

上記導電性組成物は、25前後の常温において安定であるが、酸性成分を含有する場合、メラミン樹脂誘導体の自己架橋が液中で進行し、ポットライフが悪化することがある。ポットライフは塗布液の温度に依存するため、温度を-20～20に維持したまま塗布することにより、ポットライフを向上させることができる。特に好ましくは-5～10の温度を維持したまま基材に塗布するのがよい。

温度を低く保つほどポットライフは向上するが、水系の導電性組成物の場合、-20より低い温度では組成物が氷結する可能性がある。上記導電性組成物は調製時から温度を30より低く保って調製することが好ましく、-5～10の温度が維持されることがより好ましい。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

（実施例28）

表2に示した各成分(使用原料)を、実施例1～27と同様に、1成分ずつ攪拌しながら添加し、熱硬化型導電性コーティング用組成物を調製した。その後、本組成物を80%エタノールで4倍に希釈(1:3、重量比)して塗布液を調製した。

この塗布液を調製後すぐに、ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ社製のルミラーツ-60(商品名))からなる基材上に、No.4のワイヤーバー(ウェット膜厚9μm)で塗布し、熱風乾燥機にて130℃で1分間乾燥・熱硬化させ、導電性被膜を形成した。

また、ポットライフの評価として、熱硬化型導電性コーティング用組成物を調製してから24時間経過時にも、同様にして導電性被膜を作製した。

さらに、作成した導電性被膜を切り出し、TEM観察を行った。結果を図1に示した。

図1は、実施例28で作製した導電性被膜を10万倍の倍率で撮影したTEM観察画像である。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

I. 使用原料

I.1 導電性ポリマー(a)

導電性材料を含む水分散液として、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸との複合体からなる導電性ポリマーの水分散液である、H.C.スタルク社製のClevios P(商品名)(1.3重量%ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸(重量平均分子量=150000)の複合体分散水溶液、水98.7重量%)を用いた。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

I.6 導電性向上剤(e)

導電性向上剤として、和光純薬工業社製のN-メチルピロリドン(以下、NMP)、ジメチルスルホキシド(以下、DMSO)、又は、エチレングリコール(以下、EG)、N-メチルホルムアミド(以下、NMF)を使用した。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

I.11 その他の添加剤

他の添加剤として、シランカップリング剤であるモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のSIRQUEST A-189(商品名)(化合物名:3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン)、微粒子材料である日産化学社製のスノーテックスOXS(商品名)(化合物名:コロイダルシリカの水分散体)、有機カルボン酸である三菱ガス化学社製のトリメリット酸(商品名)を使用した。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 2】

比較例 1 ~ 4 と実施例 1 ~ 3 から、メラミン樹脂誘導体、スルホン酸硬化触媒、両末端ポリエーテル変性シリコーン、導電性向上剤のうち一つでも欠けると、被膜外観、導電性、全光線透過率、Haze、基材への密着性、耐スクラッチ性、耐溶剤性、印字性、印字密着性のすべてを同時に満足できないことが明らかとなつた。導電性ポリマーと導電性向上剤がないと SR が発現せず、メラミン樹脂誘導体とスルホン酸硬化触媒がないと被膜が硬化しない。両末端ポリエーテル変性シリコーンは、耐スクラッチ性と印字性、印字密着性とを両立するために必須の成分である。