

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4069498号
(P4069498)

(45) 発行日 平成20年4月2日(2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

(51) Int.Cl.		F I			
B 3 2 B	7/02	(2006.01)	B 3 2 B	7/02	1 0 3
C 0 8 F	2/48	(2006.01)	C 0 8 F	2/48	
C 0 8 J	7/04	(2006.01)	C 0 8 J	7/04	K
C 0 9 D	4/02	(2006.01)	C 0 9 D	4/02	

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平10-175060	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成10年6月22日(1998.6.22)		旭硝子株式会社
(65) 公開番号	特開平11-77877		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(43) 公開日	平成11年3月23日(1999.3.23)	(72) 発明者	近藤 聡
審査請求日	平成17年6月20日(2005.6.20)		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-186930	(72) 発明者	樋口 俊彦
(32) 優先日	平成9年7月11日(1997.7.11)		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	山本 博嗣
			神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 智子
			神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明被覆成形品およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明合成樹脂成形基材および透明合成樹脂成形基材表面の少なくとも一部に設けられた少なくとも2層の活性エネルギー線硬化性被覆組成物の透明硬化物層を含む透明被覆成形品において、少なくとも2層の透明硬化物層のうち成形基材に接する層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物(A)の硬化物の層でありかつ最外層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物(B)の硬化物の層であることを特徴とする透明被覆成形品。

被覆組成物(A)：活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2以上有する多官能性化合物と365～400nmに最大吸収波長のピークを有する光重合開始剤(C1)とを含む被覆組成物。

被覆組成物(B)：活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2以上有する多官能性化合物と2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オンからなる光重合開始剤(C2)とを含む被覆組成物。

被覆組成物(A)、被覆組成物(B)の少なくとも一方の組成物がさらに紫外線吸収剤を含む。

【請求項2】

被覆組成物(A)における多官能性化合物100重量部に対する光重合開始剤(C1)の割合および被覆組成物(B)における多官能性化合物100重量部に対する光重合開始剤(C2)の割合が、いずれも0.02～10重量部である、請求項1記載の透明被覆成形品。

【請求項 3】

光重合開始剤（C1）がアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤である請求項 1 または 2 記載の透明被覆成形品。

【請求項 4】

被覆組成物（A）、被覆組成物（B）の少なくとも一方の組成物がさらに平均粒径 200 nm 以下のコロイド状シリカを含む、請求項 1、2 または 3 記載の透明被覆成形品。

【請求項 5】

透明合成樹脂成形基材および透明合成樹脂成形基材表面に設けられた少なくとも 2 層の活性エネルギー線硬化性被覆組成物の透明硬化物層を含む透明被覆成形品を製造する方法において、少なくとも 2 層の透明硬化物層のうち成形基材に接する層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物（A）の硬化物の層でありかつ最外層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物（B）の硬化物の層であり、被覆組成物（A）の未硬化層の形成と硬化、被覆組成物（B）の未硬化層の形成と硬化を順次行うか、被覆組成物（A）の未硬化層と被覆組成物（B）の未硬化層を形成した後それらを同時に硬化させることを特徴とする透明被覆成形品の製造方法。

10

被覆組成物（A）：活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物と 365 ~ 400 nm に最大吸収波長のピークを有する光重合開始剤（C1）とを含む被覆組成物。

被覆組成物（B）：活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物と 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンからなる光重合開始剤（C2）とを含む被覆組成物。

20

被覆組成物（A）、被覆組成物（B）の少なくとも一方の組成物がさらに紫外線吸収剤を含む。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明合成樹脂成形基材上に、活性エネルギー線（特に紫外線）を照射して形成された耐磨耗性、透明性、耐候性などに優れた透明な硬化物層を有する透明被覆成形品、およびその製造方法に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

近年、ガラスに代わる透明材料として透明合成樹脂材料が用いられるようになってきている。とりわけ芳香族ポリカーボネート樹脂は耐破砕性、透明性、軽量性、易加工性などに優れ、その特徴を生かして、外壁、アーケード等の大面積の透明部材の材料として各方面で使用されている。また、建築物や自動車等におけるガラスに代わる窓材としての用途も検討されている。しかし、ガラスの代替として使用するには耐候性が不十分であり、また、成形物表面の硬度が充分ではなく、傷つきやすく磨耗しやすいことから透明性が損なわれやすい欠点がある。

【0003】

従来、芳香族ポリカーボネート樹脂成形物表面の耐擦傷性や耐磨耗性を改良するために多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つに分子中にアクリロイル基等の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物を成形物表面に塗布し、熱または紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐擦傷性や耐磨耗性に優れた透明硬化物層を有する成形品を得る方法がある。この方法は、コート液も比較的安定で、特に紫外線硬化が可能であるため生産性に優れ、成形品に曲げ加工を施した場合でも硬化物皮膜にクラックが発生することがなく表面の耐擦傷性や耐磨耗性を改善できる。しかし、硬化物皮膜が有機物のみからなることから長期間屋外使用する等の厳しい条件では多量の紫外線吸収剤を添加する必要がある。

40

【0004】

しかし、紫外線硬化性の多官能性化合物と紫外線吸収剤とを併用するには制限がある。つ

50

まり、多量の紫外線吸収剤を用いれば、硬化の際の紫外線照射時に紫外線吸収剤が紫外線を吸収し、肝心の多官能性化合物の硬化性が不十分になる。多官能性化合物の硬化性が不十分であると、表面の耐擦傷性や耐磨耗性が不十分であったり、成形物表面との密着性が不十分であるなど様々な不都合が生じる。そこで、これまで紫外線の吸収波長と光開始剤の吸収波長をずらして用いるなどの工夫がされてきたが、紫外線吸収剤共存下で、成形物表面との界面から最表面までを均一に充分硬化させるには至っていない。

【0005】

一方、より高い表面硬度を成形物表面に付与させるための方法として、金属アルコキシドを基材に塗布し熱により硬化させる方法がある。金属アルコキシドとしてはケイ素系の化合物が広く用いられており、耐磨耗性に非常に優れた硬化物皮膜を形成できる反面、金属アルコキシドの硬化に高温を必要とするため生産性が低く、また硬化皮膜と成形物表面との密着性に乏しいため、硬化皮膜の剥離やクラックを生じやすい等の欠点があった。

10

【0006】

これらの技術の欠点を改良する方法として、アクリロイル基を有する多官能性化合物とコロイド状シリカの混合物を成形物表面に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐磨耗性に優れた透明被覆層を形成する方法（特開昭61-181809）がある。コロイド状シリカを多官能性化合物と併用することにより、かなり高い表面硬度と生産性を両立させうる。また、特開平1-188509、特開平1-315403、特開平2-64138、特開平5-93170、特開平5-117545には、このような方法においてビニル官能性シラン、アクリル官能性シラン、エポキシ官能性シラン、アミノ官能性シラン等で表面修飾したコロイド状シリカを用いる技術が開示されている。

20

【0007】

しかし、こうした非常に硬い硬化物被膜を透明合成樹脂成形物表面に直接形成すると、成形物と硬化物被膜の熱膨張率の差が非常に大きくなり、耐候試験の過程でマイクロクラックが生じることがある。こうしたマイクロクラックが生じると巨視的には透明な成形物のヘーズとなって現れる。さらに、耐候試験を進めるとこうしたマイクロクラックを起点にして硬化物被膜が成形物表面からはがれ落ちるなどの問題が生じることが分かった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前述の欠点を解消しようとするものである。すなわち、紫外線吸収剤共存下であっても成形物表面との界面における硬化性を確保し、かつ表面の硬化性も確保することで、十分な表面耐磨耗性、成形物との密着性を有し、さらに耐候性に優れた透明硬化物層を有する成形品およびその製造方法を提供することを目的とする。

30

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題の解決の目的として検討を行った結果、特定の層構成を有する透明被覆成形品およびその製造方法を見いだした。本発明はこの透明被覆成形品およびその製造方法にかかわる下記発明である。また、下記被覆組成物（A）、（B）には紫外線吸収剤やコロイド状シリカを配合でき、特に被覆組成物（A）や（B）に紫外線吸収剤を配合し、被覆組成物（B）にコロイド状シリカを配合することが好ましい。

40

【0010】

透明合成樹脂成形基材および透明合成樹脂成形基材表面の少なくとも一部に設けられた少なくとも2層の活性エネルギー線硬化性被覆組成物の透明硬化物層を含む透明被覆成形品において、少なくとも2層の透明硬化物層のうち成形基材に接する層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物（A）の硬化物の層でありかつ最外層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物（B）の硬化物の層であることを特徴とする透明被覆成形品。

透明合成樹脂成形基材および透明合成樹脂成形基材表面に設けられた少なくとも2層の活性エネルギー線硬化性被覆組成物の透明硬化物層を含む透明被覆成形品を製造する方法において、少なくとも2層の透明硬化物層のうち成形基材に接する層が下記活性エネルギー線硬化性被覆組成物（A）の硬化物の層でありかつ最外層が下記活性エネルギー線硬化

50

性被覆組成物 (B) の硬化物の層であり、被覆組成物 (A) の未硬化層の形成と硬化、被覆組成物 (B) の未硬化層の形成と硬化を順次行うか、被覆組成物 (A) の未硬化層と被覆組成物 (B) の未硬化層を形成した後それらを同時に硬化させることを特徴とする透明被覆成形品の製造方法。

被覆組成物 (A) : 活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物と 365 ~ 400 nm に最大吸収波長のピークを有する光重合開始剤 (C 1) とを含む被覆組成物。

被覆組成物 (B) : 活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物と 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン からなる光重合開始剤 (C 2) とを含む被覆組成物。

上記被覆組成物 (A) 、被覆組成物 (B) の少なくとも一方の組成物がさらに平均粒径 200 nm 以下のコロイド状シリカを含む上記透明被覆成形品。

被覆組成物 (A) 、被覆組成物 (B) の少なくとも一方の組成物がさらに紫外線吸収剤を含む。

【 0 0 1 1 】

本発明における透明硬化物層のうち透明合成樹脂成形基材に接する層 (以下、接触層という) を形成する被覆組成物 (A) に、通常用いられる紫外線吸収剤の吸収波長領域よりも長波長側に最大吸収波長のピークを持つ光開始剤 (C 1) を配合することで良好な深部硬化性が得られ、これにより良好な基材密着性を有する接触層が得られる。そして、透明硬化物層の最外層 (以下、露出層という) を形成する被覆組成物 (B) には非常に高い吸光係数を有する光開始剤 (C 2) を配合することで、紫外線照射時の酸素の悪影響を受けにくく、最表面での多官能性化合物の硬化も充分に進み、高い表面硬度が得られる。

【 0 0 1 2 】

したがって、透明硬化物層全体としては基材界面から最外表面にかけて、耐候性保持のための紫外線吸収剤存在下でも充分な多官能性化合物の硬化が進み、良好な基材密着性および耐摩耗性が実現するという特徴を有する。さらに、本発明の製造方法は、上記透明被覆成形品の特徴に加えて、複数の未硬化層を同時に硬化させる場合には未硬化層の形成工程が増加すること以外は従来と同様の製造方法で製造できかつ透明硬化物層の層間接着強度も高いという特徴を有する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、上記のように被覆組成物 (A) や被覆組成物 (B) が紫外線吸収剤存在下でも充分な硬化性を有するものであることを特徴の一つとしているように、この被覆組成物 (A) や被覆組成物 (B) には紫外線吸収剤が含まれていることが本発明の好ましい態様である。

【 0 0 1 4 】

さらに、本発明における被覆組成物 (A) や被覆組成物 (B) には平均粒径 200 nm 以下のコロイド状シリカを配合できる。コロイド状シリカの配合は透明硬化物層表面の耐摩耗性の向上に極めて有効である。したがって、露出層が被覆組成物 (B) の硬化物の層からなることより、特に被覆組成物 (B) にコロイド状シリカを配合することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、被覆組成物 (B) に比較して少ない量のコロイド状シリカを配合したまたはコロイド状シリカを配合していない被覆組成物 (A) とコロイド状シリカを配合した被覆組成物 (B) を用いて接触層と露出層を形成した場合、接触層が露出層に比較して柔軟であることより、従来のようにマイクロクラックを生じるおそれが少ない。したがって、硬化物層全体としては基材密着性および耐候性を維持したうえで非常に耐摩耗性が高いにもかかわらずマイクロクラックの発生が少ないという透明被覆成形品が得られる。

【 0 0 1 6 】

【 発明の実施の形態 】

本発明における透明合成樹脂成形基材は、透明な合成樹脂を成形して得られる成形物であり、透明な合成樹脂の種類は問わない。好ましい基材の合成樹脂は熱可塑性樹脂であり、

10

20

30

40

50

たとえば、芳香族ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂などの透明な熱可塑性合成樹脂が好ましい。そのうちでも、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。透明合成樹脂成形基材の形状は特に限定されないが、平板や波板などのシート状またはフィルム状の形状が好ましい。さらに、シート状等の形状のものを曲げ加工などの2次加工したもの、またはそれに相当する形状に成形されたものであってもよい。好ましい形状の透明合成樹脂成形基材はシート状基材であり、特に平板状基材が好ましい。また、剛性等の機械的物性の要求性能からシート状基材の厚さは1～100mmが好ましい。

【0017】

本発明における透明合成樹脂成形基材はさらに上記のような透明合成樹脂の層を有する多層構造体であってもよい。たとえば、芳香族ポリカーボネート樹脂と透明熱可塑性アクリル系樹脂の積層体であってもよい。積層体は芳香族ポリカーボネート樹脂と透明熱可塑性アクリル系樹脂のシートやフィルムを積層することにより製造でき、また共押し出し成形により製造することもできる。透明硬化物層は芳香族ポリカーボネート樹脂表面と透明熱可塑性アクリル系樹脂表面のいずれにも形成できる。

10

【0018】

なお、ここにおける透明熱可塑性アクリル系樹脂とは、アルキルメタクリレートやアルキルアクリレートの単独重合体やそれらの共重合体であり、またそれら単量体と他の単量体との共重合体であってもよい。さらにこれら重合体と他の重合体との混合物であってもよい。より好ましくは、耐候性に優れるポリメチルメタクリレート系樹脂（メチルメタクリレートの単独重合体やそれを主とする他の共重合性単量体との共重合体）である。芳香族ポリカーボネート樹脂と透明熱可塑性アクリル系樹脂の積層体を用いる場合には、透明熱可塑性アクリル系樹脂表面に透明硬化物層を形成することが好ましく、また芳香族ポリカーボネート樹脂の保護のために透明熱可塑性アクリル系樹脂には紫外線吸収剤を配合することが好ましい。

20

【0019】

少なくとも2種の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を用いて少なくとも2層の硬化物の層を形成する手段は特に限定されない。通常的手段では、1つの硬化物層を形成後その上に次の硬化物層を形成する。本発明においては、この手段を採用できるが、より好ましくは2以上の硬化物層を同時に形成する手段を採用する。すなわち、被覆組成物を用いて2以上の未硬化の層を形成し、次いでそれら未硬化層を同時に硬化させて2層以上の硬化物層を形成する。この同時硬化手段を採用することにより、硬化物層の層間接着強度が高くなる。

30

【0020】

本発明における透明硬化物層は、被覆組成物(A)の硬化物からなる接触層と被覆組成物(B)の硬化物からなる露出層の少なくとも2層構成であることを必須とする。場合によっては接触層と露出層との間に中間層を1層以上有していてもよい。中間層は活性エネルギー線硬化性被覆組成物の硬化物からなることが好ましい。この中間層の被覆組成物は被覆組成物(A)と同等～類似の組成物であってもよく、被覆組成物(B)と同等～類似の組成物であってもよく、他の活性エネルギー線硬化性被覆組成物であってもよい。たとえば、中間層の被覆組成物における光重合開始剤としては、光重合開始剤(C1)、光重合開始剤(C2)、光重合開始剤(C1)と光重合開始剤(C2)の併用、または光重合開始剤(C1)、(C2)以外の光重合開始剤のいずれであってもよい。

40

【0021】

被覆組成物(A)における365～400nmに最大吸収波長のピークを有する光重合開始剤(C1)とは、 λ_{max} とよばれる最大吸収波長のピークが365～400nmの範囲に存在する光重合開始剤をいう。光重合開始剤(C1)としては、アシルホスフィンオキシド系重合開始剤などのアシル基がリン原子に結合したアシル化有機リン系重合開始剤、チオキサントン系光開始剤などが挙げられる。チオキサントン系光開始剤の具体例としては、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、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、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等が

50

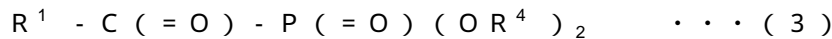
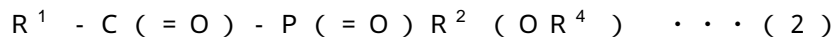
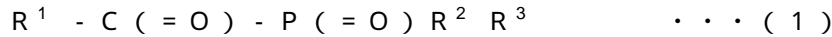
ある。これらチオキサソ系光開始剤を使用したときには、配合量が多くなると硬化被膜が黄色く帯色する場合があるので、そのような帯色を起さないように配合量を調整することが好ましい。

【0022】

アシル化有機リン系重合開始剤としては、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、アシルホスフィネート系重合開始剤、アシルホスホネート系重合開始剤などがある。アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤としては下記式(1)で表される化合物が、アシルホスフィネート系重合開始剤としては下記式(2)で表される化合物が、アシルホスホネート系重合開始剤としては下記式(3)で表される化合物が好ましい。

【0023】

【化1】



【0024】

式(1)、(2)、(3)において、 R^1 、 R^4 は、それぞれ独立して、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、または炭素数15以下の置換フェニル基もしくは置換ベンジル基を表す。 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、炭素数8以下のアルキル基、炭素数15以下のアシル基、フェニル基、ベンジル基、または炭素数15以下の置換フェニル基もしくは置換ベンジル基を表す。炭素数15以下のアシル基としては、炭素数8以下のアルカノイル基、ベンゾイル基、および炭素数12以下の置換ベンゾイル基が好ましい。ここにおいて置換フェニル基、置換ベンジル基、置換ベンゾイル基の置換基としては炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、ハロゲン原子などが好ましく、置換基の数は3以下が好ましい。

【0025】

アシル化有機リン系重合開始剤としては、特にアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤が好ましい。

このようなアシル化有機リン系光重合開始剤としてはたとえば以下の化合物がある。

2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6 - ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、エチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、メチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、イソプロピル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、ジメチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスホネート、ジエチル ベンゾイルホスホネート。

【0026】

光重合開始剤(C1)は、多官能性化合物100重量部に対し、0.02~10重量部で使用される。このうちチオキサソ系光重合開始剤は硬化被膜の帯色を避けるために0.02~5重量部の範囲で用いられることが好ましい。チオキサソ系、アシルホスフィンオキシド系どちらの光重合開始剤も過剰量配合すると硬化後にクラックの発生、耐候性の低下を招くおそれがあり好ましくない。また、配合量が極端に少ないと硬化不良、基材との密着不良を招くため好ましくない。

【0027】

被覆組成物(B)における光重合開始剤(C2)としては、最大吸収波長におけるモルあたりの吸光係数(通常で表される)が10000(1/mol/cm)以上であるものを使用し、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンを使用する。

【0028】

紫外線硬化性の多官能性化合物が紫外線照射により硬化する際に、その表面付近では酸素が共存するために、開始剤より供給されるラジカルが酸素との反応に消費され、十分に多

10

20

30

40

50

官能性化合物に供給されず多官能性化合物の硬化不良が起こりやすい。そこで、露出層には紫外線照射時に多量の活性ラジカルを発生しうる光重合開始剤を配合することで、酸素によるラジカルの消費が起こっても十分にラジカルが多官能性化合物に行き渡るようになり、良好な表面硬度が得られる。

【0029】

[]内に光重合開始剤(C2)の化合物の λ_{max} を示した。

2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン [$\lambda_{max} = 18600 \text{ nm} / \text{mol} / \text{cm}$ 、 $\lambda_{max} = 305 \text{ nm}$]。

【0030】

光重合開始剤(C2)は、多官能性化合物100重量部に対し、0.02~10重量部で使用される。やはり過剰量添加すると硬化後にクラックの発生、耐候性の低下を招くおそれがあり好ましくない。また、配合量が極端に少ないと硬化不良、基材との密着不良を招くため好ましくない。

10

【0031】

本発明における被覆組成物(A)、(B)は、それぞれ紫外線吸収剤を含むことが好ましい。特に被覆組成物(B)が紫外線吸収剤を含んでいることが好ましい。被覆組成物(A)や被覆組成物(B)が紫外線吸収剤を含む場合、その含有量は活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2以上有する多官能性化合物100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。50重量部超では紫外線吸収剤が硬化被膜表面にブリードしやすくなり、また多官能性化合物の硬化性の低下を招くおそれを生じる。紫外線吸収剤の含有量の下限は特にはないが、それを含有させた効果を発揮させるためには0.1重量部以上であることが好ましい。より好ましい紫外線吸収剤の含有量は多官能性化合物100重量部に対して1~20重量部である。

20

【0032】

紫外線吸収剤としては、種々の紫外線吸収剤を使用でき、たとえば市販されているような公知または周知の紫外線吸収剤を使用できる。そのような紫外線吸収剤としては、たとえばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、フェニルトリアジン系紫外線吸収剤などがある。また、紫外線吸収剤の一部または全部として重合性紫外線吸収剤を使用することもできる。重合性紫外線吸収剤の使用は組成物中に比較的多量の紫外線吸収剤を配合しても紫外線吸収剤の表面へのブリードや耐擦傷性等の著しい低下を伴わないという効果が発揮される。

30

【0033】

重合性紫外線吸収剤とは、後述多官能性化合物における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基と同様の重合性官能基を1以上と紫外線吸収能を有する骨格とを有する重合性の紫外線吸収剤である。重合性官能基としては後述(メタ)アクリロイル基が好ましい。特に、紫外線吸収能を有する骨格としてベンゾトリアゾール骨格またはベンゾフェノン骨格を有し、(メタ)アクリロイル基を有する有機基がこれら骨格に結合した構造を有する化合物が重合性紫外線吸収剤として好ましい。

【0034】

本明細書では、アクリロイル基およびメタアクリロイル基を総称して(メタ)アクリロイル基ともいう。(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート等の表現も同様とする。

40

【0035】

なお、被覆組成物(A)、(B)において、この重合性紫外線吸収剤は活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2以上有する多官能性化合物または単官能性化合物の1種ともみなすことができるが、本発明では重合性紫外線吸収剤はこの多官能性化合物または単官能性化合物のいずれの範疇に含まれないものとし、紫外線吸収剤の範疇に含まれる成分とする。

【0036】

以下に紫外線吸収剤の具体例を挙げるがこれらのみ限定されない。

50

オクチル 3 - { 3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル } プロピオネート、 2 - (3 , 5 - ジー t - ペンチル - 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 - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、 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、 p - t - ブチルフェニルサリシレート。

【 0 0 3 7 】

2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - ((メタ) アクリロイルオキシ) フェニル } ベンゾトリアゾール、 2 - { 2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - ((メタ) アクリロイルオキシ) フェニル } ベンゾトリアゾール、 2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル) フェニル } ベンゾトリアゾール、 2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (3 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル) フェニル } ベンゾトリアゾール、 2 - ヒドロキシ - 4 - ((メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノン、 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) ベンゾフェノン、 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシプロポキシ) ベンゾフェノン、 2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノン。

【 0 0 3 8 】

被覆組成物 (A)、被覆組成物 (B) における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物は、それぞれ具体的な被覆組成物 (A) と被覆組成物 (B) の組み合わせにおいて両者同一の多官能性化合物であってもよく、同一範疇の異なる化合物であってもよく、範疇の異なる化合物であってもよい。たとえば、両者とも後述アルリルウレタンである異なる化合物の組み合わせであってもよく、一方がアルリルウレタン、他方がウレタン結合を有しないアクリル酸エステル化合物である組み合わせであってもよい。以下の説明においては被覆組成物 (A)、被覆組成物 (B) における多官能性化合物を区別することなく両者共通に使用しうる多官能性化合物を説明する。

【 0 0 3 9 】

活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 以上有する多官能性化合物における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基などの不飽和基やそれを有する基であり、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。すなわち、多官能性化合物としては、アクリロイル基およびメタアクリロイル基から選ばれる 1 種以上の重合性官能基を 2 以上有する化合物が好ましい。さらにそのうちでも紫外線によってより重合しやすいアクリロイル基が好ましい。なお、この多官能性化合物は 1 分子中に 2 種以上の活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を合計 2 以上有する化合物であってもよく、また同じ活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を合計 2 以上有する化合物であってもよい。

【 0 0 4 0 】

多官能性化合物 1 分子中における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基の数は 2 以上であり、その上限は特に限定されない。通常は 2 ~ 5 0 個が適当であり、特に 2 ~ 3 0 個が好ましい。

【 0 0 4 1 】

多官能性化合物として好ましい化合物は (メタ)アクリロイル基を 2 以上有する化合物である。そのうちでも (メタ)アクリロイルオキシ基を 2 以上有する化合物、すなわち多価アルコールなどの 2 以上の水酸基を有する化合物と (メタ)アクリル酸とのポリエステル、が好ましい。

【 0 0 4 2 】

被覆組成物 (A)、(B) において、多官能性化合物として 2 種以上の多官能性化合物が含まれていてもよい。また、多官能性化合物とともに、活性エネルギー線によって重合し

10

20

30

40

50

うる重合性官能基を1個有する単官能性化合物が含まれていてもよい。この単官能性化合物としては(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0043】

被覆組成物(A)、(B)においてこの単官能性化合物を使用する場合、多官能性化合物とこの単官能性化合物との合計に対するこの単官能性化合物の割合は、特に限定されないが0~60重量%が適当である。単官能性化合物の割合が多すぎると硬化塗膜の硬さが低下し耐摩耗性が不十分となるおそれがある。したがって少なくとも被覆組成物(B)においては単官能性化合物の割合は少ないことが好ましい。多官能性化合物とこの単官能性化合物との合計に対する単官能性化合物のより好ましい割合は被覆組成物(A)、(B)のいずれにおいても0~30重量%である。

10

【0044】

多官能性化合物としては、重合性官能基以外に種々の官能基や結合を有する化合物であってもよい。たとえば、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合などを有していてもよい。特に、ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(いわゆるアクリルウレタン)とウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。以下これら2つの多官能性化合物について説明する。

【0045】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(以下アクリルウレタンという)は、たとえば、(1)(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(X1)と2以上のイソシアネート基を有する化合物(以下ポリイソシアネートという)との反応生成物、(2)化合物(X1)と2以上の水酸基を有する化合物(X2)とポリイソシアネートとの反応生成物、(3)(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(X3)と化合物(X2)との反応生成物、などがある。これらの反応生成物においては、イソシアネート基が存在しないことが好ましい。しかし、水酸基は存在してもよい。したがって、これらの反応生成物の製造においては、全反応原料の水酸基の合計モル数はイソシアネート基の合計モル数と等しいかそれより多いことが好ましい。

20

【0046】

(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物(X1)としては、(メタ)アクリロイル基と水酸基をそれぞれ1個ずつ有する化合物であってもよく、(メタ)アクリロイル基2個以上と水酸基1個を有する化合物、(メタ)アクリロイル基1個と水酸基2個以上を有する化合物、(メタ)アクリロイル基と水酸基をそれぞれ2個以上有する化合物であってもよい。具体例として、上記順に、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートなどがある。これらは2以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのモノエステルまたは1個以上の水酸基を残したポリエステルである。

30

【0047】

さらに化合物(X1)としては、エポキシ基を1個以上有する化合物と(メタ)アクリル酸との開環反応生成物であってもよい。エポキシ基と(メタ)アクリル酸との反応によりエポキシ基が開環してエステル結合が生じるとともに水酸基が生じ、(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物となる。またエポキシ基を1個以上有する化合物のエポキシ基を開環させて水酸基含有化合物としそれを(メタ)アクリル酸エステルに変換することもできる。

40

【0048】

エポキシ基を1個以上有する化合物としては、いわゆるエポキシ樹脂と呼ばれているポリエポキシドが好ましい。ポリエポキシドとしては、たとえば多価フェノール類-ポリグリシジルエーテル(たとえばビスフェノールA-ジグリシジルエーテル)などのグリシジル基を2個以上有する化合物(グリシジル型ポリエポキシド)や脂環族エポキシ基を有する

50

化合物（脂環型ポリエポキシド）が好ましい。さらに、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートと水酸基やカルボキシル基を有する化合物との反応生成物を化合物（X1）として使用することもできる。エポキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、たとえばグリシジル（メタ）アクリレートがある。

【0049】

ポリエポキシドとしては、具体的にはたとえば以下のようなポリエポキシドがある。ビスフェノールA - ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF - ジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールA - ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ノボラックポリグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド。

10

【0050】

化合物（X1）の上記以外の具体例としては、たとえば以下の化合物がある。2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 3 - プロパンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 4 - ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2 - プテン - 1, 4 - ジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、グリシドールジ（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、ジペンタエリスリトールモノ（ないしペンタ）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA - ジグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸との反応生成物。

20

【0051】

ポリイソシアネートとしては、通常の単量体状のポリイソシアネートであってもよく、ポリイソシアネートの多量体や変性体またはイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどのプレポリマー状の化合物であってもよい。

【0052】

多量体としては3量体（イソシアヌレート変性体）、2量体、カルボジイミド変性体などがあり、変性体としてはトリメチロールプロパン等の多価アルコールで変性して得られるウレタン変性体、ピュレット変性体、アロハネート変性体、ウレア変性体などがある。プレポリマー状のもの例としては、後述ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどのポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどがある。これらポリイソシアネートは2種以上併用して使用できる。

30

【0053】

具体的な単量体状のポリイソシアネートとしては、たとえば、以下のポリイソシアネートがある（[]内は略称）。

2, 6 - トリレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、メチレンビス（4 - フェニルイソシアネート）[MDI]、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、トランス - シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート[XDI]、水添XDI、水添MDI、リジ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアネート、1, 8 - ジイソシアネート - 4 - イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート。

40

【0054】

ポリイソシアネートとしては特に無黄変性ポリイソシアネート（芳香核に直接結合したイソシアネート基を有しないポリイソシアネート）が好ましい。具体的にはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネー

50

トがある。上記のようにこれらポリイソシアネートの多量体や変性体等も好ましい。

【 0 0 5 5 】

2以上の水酸基を有する化合物(X2)としては、多価アルコールや多価アルコールに比較して高分子量のポリオールなどがある。

多価アルコールとしては、2～20個の水酸基を有する多価アルコールが好ましく、特に2～15個の水酸基を有する多価アルコールが好ましい。多価アルコールは脂肪族多価アルコールであってもよく、脂環族多価アルコールや芳香核を有する多価アルコールであってもよい。

芳香核を有する多価アルコールとしてはたとえば多価フェノール類のアルキレンオキシド付加物や多価フェノール類-ポリグリシジルエーテルなどの芳香環を有するポリエポキシドの開環物などがある。

10

【 0 0 5 6 】

高分子量のポリオールとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどがある。また、ポリオールとして水酸基含有ビニルポリマーをも使用できる。これら多価アルコールやポリオールは2種以上併用することもできる。

【 0 0 5 7 】

多価アルコールの具体例としてはたとえば以下の多価アルコールがある。

エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、3,9-ビス(ヒドロキシメチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルの開環物、ビニルシクロヘキセンジオキシドの開環物。

20

【 0 0 5 8 】

ポリオールの具体例としてはたとえば以下のポリオールがある。

ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール。ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール等の脂肪族ポリオール。ポリ-ε-カプロラクトンポリオール。アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、アゼライン酸、グルタル酸等の多塩基酸と上記多価アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール。1,6-ヘキサジオールとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートジオール。

30

【 0 0 5 9 】

水酸基含有ビニルポリマーとしてはたとえばアリルアルコール、ビニルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有単量体とオレフィンなどの水酸基不含単量体との共重合体がある。

40

(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(X3)としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルイソシアネートなどがある。なお、(メタ)アクリロイル基以外の重合性官能基を有する化合物も同様に使用でき、そのような化合物としては3-または4-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネートなどがある。

【 0 0 6 0 】

多官能性化合物として好ましいウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、前記化合物(X2)と同様の2以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アク

50

リル酸とのポリエステルが好ましい。2以上の水酸基を有する化合物としては前記多価アルコールやポリオールが好ましい。さらに、2以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物である(メタ)アクリル酸エステル化合物も好ましい。

2以上のエポキシ基を有する化合物としては前記ポリエポキシドがある。たとえば、前記グリシジル型ポリエポキシド、脂環型ポリエポキシドなどのエポキシ樹脂として市販されているものを使用できる。

【0061】

ウレタン結合を含まない多官能性化合物の具体例としてはたとえば以下のような化合物がある。

以下の脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリレート。1,4-ブタンジオールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、炭素数14~15の長鎖脂肪族ジオールのジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(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、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールとトリメチロールプロパンとの縮合物からなるジオールのジ(メタ)アクリレート。

【0062】

以下の芳香環またはトリアジン環を有する多価アルコールや多価フェノールの(メタ)アクリレート。ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールA、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールS、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールF、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)イソシアヌレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビスフェノールAジメタクリレート。

【0063】

以下の水酸基含有化合物-アルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、水酸基含有化合物-カプロラクトン付加物の(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンポリオールの(メタ)アクリレート。ただし、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表す。トリメチロールプロパン-EO付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン-PO付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール-カプロラクトン付加物のヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート-カプロラクトン付加物のトリ(メタ)アクリレート。

【0064】

下記(メタ)アクリロイル基を有するカルボン酸エステルやリン酸エステル。ビス(アクリロイルオキシネオペンチルグリコール)アジペート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート。

【0065】

下記ポリエポキシドの(メタ)アクリル酸付加物(ただし、ポリエポキシドのエポキシ基1個あたり1分子の(メタ)アクリル酸が付加したもの)、およびグリシジル(メタ)アクリレートと多価アルコールもしくは多価カルボン酸との反応生成物(ただし、多価アル

10

20

30

40

50

コール等の1分子あたりグリシジル(メタ)アクリレート2分子以上反応したもの)。ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド-(メタ)アクリル酸付加物、ジシクロペンタジエンジオキシド-(メタ)アクリル酸付加物、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレングリコールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとプロピレングリコールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとジエチレングリコールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートと1,6-ヘキサジオールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとグリセロールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとトリメチロールプロパンの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとフタル酸の反応生成物。

【0066】

上記のような(メタ)アクリレート類でかつ未反応の水酸基を有している化合物のアルキルエーテル化物、アルケニルエーテル化物、カルボン酸エステル化物など(以下、変性ともいう)で、下記のような化合物。アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド-(メタ)アクリル酸付加物のアリルエーテル化物、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド-(メタ)アクリル酸付加物のメチルエーテル化物、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート。

【0067】

多官能性化合物としては、アクリルウレタンの場合、ペンタエリスリトールやその多量体であるポリペンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの反応生成物であるアクリルウレタン、またはペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールの水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであって活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上(好ましくは4~20個)有する化合物が好ましい。ウレタン結合を有しない多官能性化合物としては、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとイソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0068】

ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとは、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とのポリエステル(好ましくは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を4~20個有するもの)をいう。イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートとは、トリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートまたはその1モルに1~6モルのカプロラクトンやアルキレンオキシドを付加して得られる付加物と(メタ)アクリル酸とのポリエステル(活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2~3個有するもの)をいう。

これら好ましい多官能性化合物と活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する他の多官能性化合物(特に多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート)とを併用することも好ましい。

【0069】

多官能性化合物とともに使用できる単官能性化合物としては、たとえば分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。そのような単官能性化合物は、水酸基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。好ましい単官能性化合物は(メタ)アクリル酸エステル、すなわち(メタ)アクリレートである。

【0070】

具体的な単官能性化合物としてはたとえば以下の化合物がある。

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物。

【0071】

被覆組成物(A)は実質的に有効量のコロイド状シリカを含まず、被覆組成物(B)は平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを含むことが好ましい。被覆組成物(A)が実質的に有効量のコロイド状シリカを含まないとは、マイクロクラックが発生しやすくなる程度の量のコロイド状シリカを含まないことを意味し、通常は被覆組成物(A)中の硬化性成分(多官能性化合物と単官能性化合物の合計)100重量部に対して5重量部未満である。この量は被覆組成物(B)におけるコロイド状シリカの量に比較して効果上十分に差異が認められる量である必要がある。被覆組成物(A)は、好ましくはコロイド状シリカを全く含まない。なお、前記した中間層がコロイド状シリカを含む場合は、その量は被覆組成物(A)におけるコロイド状シリカ含有量と被覆組成物(B)におけるコロイド状シリカ含有量の間量の量であることが好ましい。

10

【0072】

被覆組成物(B)は露出層の表面硬度を高めるうえで有効量の平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを含むことが好ましい。コロイド状シリカの平均粒径は1~100nmであることが好ましく、特に1~50nmが好ましい。コロイド状シリカはまた下記表面修飾されたコロイド状シリカであることが、コロイド状シリカの分散安定性およびコロイド状シリカと多官能性化合物との密着性向上の面で好ましい。

20

【0073】

被覆組成物(B)におけるこれらコロイド状シリカの量は、被覆組成物(B)中の多官能性化合物(単官能性化合物が存在する場合は多官能性化合物と単官能性化合物の合計)100重量部に対して5重量部以上が適当であり、10重量部以上が好ましい。この量が少ない場合には十分な表面硬度を有する硬化被膜が得られ難い。また多すぎると硬化被膜にヘーズが発生しやすくなり、また得られた透明被覆成形品を熱曲げ加工などの2次加工を行う場合にはクラックが生じるなどの問題を起こしやすい。したがって、被覆組成物(B)におけるコロイド状シリカ量は多官能性化合物100重量部に対して300重量部以下であることが好ましい。被覆組成物(B)におけるこれらコロイド状シリカのより好ましい量は多官能性化合物100重量部に対して50~250重量部である。

30

【0074】

コロイド状シリカとしては表面未修飾のコロイド状シリカを使用できるが、好ましくは表面修飾されたコロイド状シリカを使用する。表面修飾されたコロイド状シリカの使用は組成物中のコロイド状シリカの分散安定性を向上させる。修飾によってコロイド状シリカ微粒子の平均粒径は実質的に変化しないか多少大きくなると考えられるが、得られる修飾コロイド状シリカの平均粒径は上記範囲のものであると考えられる。以下被覆組成物(B)に使用する場合を例として表面修飾されたコロイド状シリカ(以下単に修飾コロイド状シリカという)について説明するが、前記のように修飾コロイド状シリカは被覆組成物(B)のみに使用されることに限定されない。

【0075】

修飾コロイド状シリカの原料となる未修飾のコロイド状シリカは酸性または塩基性の分散体形態で入手できる。いずれの形態でも使用できるが、塩基性コロイド状シリカを使用する場合は被覆組成物(B)がゲル化しないように、またシリカがコロイド分散系から沈殿しないように、有機酸の添加のような手段によって分散体を酸性にすることが好ましい。

40

【0076】

コロイド状シリカの分散媒としては種々の分散媒が知られており、原料コロイド状シリカの分散媒は特に限定されない。必要により分散媒を変えて修飾を行うことができ、また修飾後に分散媒を変えることもできる。修飾コロイド状シリカの分散媒はそのまま被覆組成物(B)の希釈媒体(溶媒)とすることが好ましい。被覆組成物(B)の希釈媒体としては、乾燥性などの面から比較的低沸点の溶媒、すなわち通常の塗料用溶媒、であることが

50

好ましい。製造の容易さなどの理由により、原料コロイド状シリカの分散媒、修飾コロイド状シリカの分散媒および被覆組成物（B）の媒体はすべて同一の媒体（溶媒）であることが好ましい。このような媒体としては、塗料用溶媒として広く使用されているような有機媒体が好ましい。

【0077】

分散媒としては、たとえば以下のような分散媒を使用できる。

水。メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールのような低級アルコール類。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セロソルブ類。ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンなど。

10

【0078】

前記のように特に分散媒としては有機分散媒が好ましく、上記有機分散媒のなかではさらにアルコール類およびセロソルブ類が好ましい。なお、コロイド状シリカとそれを分散させている分散媒との一体物をコロイド状シリカ分散液という。

【0079】

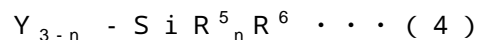
コロイド状シリカの修飾は加水分解性ケイ素基または水酸基が結合したケイ素基を有する化合物（以下これらを修飾剤という）を用いて行うことが好ましい。加水分解性ケイ素基の加水分解によってシラノール基が生じ、これらシラノール基がコロイド状シリカ表面に存在すると考えられるシラノール基と反応して結合し、修飾剤がコロイド状シリカ表面に結合すると考えられる。修飾剤は2種以上を併用してもよい。また後述のように互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物も修飾剤として使用できる。

20

【0080】

修飾剤は2個以上の加水分解性ケイ素基やシラノール基を有していてもよく、また加水分解性ケイ素基を有する化合物の部分加水分解縮合物やシラノール基を有する化合物の部分縮合物であってもよい。好ましくは1個の加水分解性ケイ素基を有する化合物を修飾剤として使用する（修飾処理過程で部分加水分解縮合物が生じてもよい）。また、修飾剤はケイ素原子に結合した有機基を有し、その有機基の少なくとも1個は反応性官能基を有する有機基であることが好ましい。好ましい修飾剤は下記式（4）で表される化合物である。

30



ただし、Yは加水分解性基、 R^5 は反応性官能基を有しない1価の有機基、 R^6 は反応性官能基を有する1価の有機基、nは0、1、または2を表す。

【0081】

Yで表される加水分解性基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメート基などがあり、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数4以下のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基とエトキシ基が好ましい。なお、nは0または1であることが好ましい。また、式（4）と同様に表されかつそのYが水酸基である化合物は上記シラノール基を有する化合物の例である。

40

【0082】

R^5 で表される反応性官能基を有しない1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数18以下の炭化水素基が好ましい。この炭化水素基としては、炭素数8以下の炭化水素基、特に炭素数4以下のアルキル基が好ましい。 R^5 としては特にメチル基とエチル基が好ましい。なお、ここにおける1価の有機基とは炭素原子によってケイ素原子に結合する有機基をいう（ R^6 においても同じ）。

【0083】

R^6 で表される反応性官能基を有する1価の有機基としては、反応性官能基を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数18以下の炭化水素基が好ましい。この有機基には2以上の反応性官能基を有していてもよい。反応性官能基としては、アミノ基

50

、メルカプト基、エポキシ基、イソシアネート基、重合性不飽和基、塩素原子などがある。重合性不飽和基としては R^6 そのものであってもよく（たとえばビニル基）、（メタ）アクリロイルオキシ基やビニルオキシ基などの有機基と結合して R^6 となる重合性不飽和基であってもよい。またアミノ基としては1級、2級のいずれのアミノ基であってもよく、2級アミノ基の場合その窒素原子に結合した有機基はアルキル基、アミノアルキル基、アリール基など（特に炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアミノアルキル基およびフェニル基）が好ましい。

【0084】

好ましい反応性官能基はアミノ基、メルカプト基、エポキシ基および（メタ）アクリロイルオキシ基である。反応性官能基が結合する有機基としては、反応性官能基を除いて炭素数8以下のアルキレン基やフェニレン基が好ましく、特に炭素数2～4のアルキレン基（そのうちでもポリメチレン基）が好ましい。

10

【0085】

具体的な修飾剤としては反応性官能基の種類によって分けると、たとえば以下のような化合物がある。

（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類；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メトキシシランなど。

【0086】

アミノ基含有シラン類；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-（N-ビニルベンジル-2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなど。

20

【0087】

メルカプト基含有シラン類；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなど。

30

エポキシ基含有シラン類；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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など。

イソシアネート基含有シラン類；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メトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなど。

【0088】

互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物としては、たとえば、アミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応生成物、アミノ基含有シラン類と（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応生成物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類との反応生成物、メルカプト基含有シラン類同士2分子の反応生成物などがある。

40

【0089】

コロイド状シリカの修飾は通常、加水分解性基を有する修飾剤をコロイド状シリカに接触させて加水分解することにより行う。たとえば、コロイド状シリカ分散液に修飾剤を添加し、コロイド状シリカ分散液中で修飾剤を加水分解することによって修飾できる。この場合、修飾剤の加水分解物はコロイド状シリカの微粒子表面に化学的にまたは物理的に結合し、その表面を修飾すると考えられる。特にコロイド状シリカ表面には通常シラノール基が存在することより、このシラノール基が修飾剤の加水分解で生成するシラノール基と縮合して修飾剤の加水分解残基が結合した表面が生成すると考えられる。また、加水分解物

50

自身の縮合反応が進んだものが同様に表面に結合する場合もあると考えられる。また、本発明においては修飾剤をある程度加水分解した後にコロイド状シリカ分散液に添加して修飾を行うこともできる。

【0090】

コロイド状シリカの表面を加水分解性基を有する修飾剤で修飾する場合、修飾剤をコロイド状シリカ分散液に添加混合して、系中の水または新たに加える水により加水分解することにより、この加水分解物で表面が修飾された修飾コロイド状シリカが得られる。修飾剤の加水分解反応、およびコロイド状シリカ表面のシラノール基と修飾剤またはその部分加水分解縮合物との反応を効果的に促進するために触媒を存在させることが好ましい。シラノール基を有する修飾剤で修飾する場合もシラノール基同士の反応を促進するために触媒を存在させることが好ましい。

10

【0091】

この触媒としては、酸やアルカリがある。好ましくは無機酸および有機酸から選ばれる酸を使用する。無機酸としては、たとえば塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸や硫酸、硝酸、リン酸等を使用できる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、シュウ酸、(メタ)アクリル酸等を使用できる。

【0092】

加水分解反応を均一に進行させるために通常溶媒中で反応が行われる。通常この溶媒は原料コロイド状シリカ分散液の分散媒である。しかし、この分散媒以外の溶媒やこの分散媒と他の溶媒の混合溶媒であってもよい。この溶媒の条件としては、修飾剤を溶解し、水および触媒との相溶性があり、加えてコロイド状シリカの凝集を起こしにくいものであることが好ましい。

20

【0093】

具体的には、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールのような低級アルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、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セロソルブ類；ジメチルアセトアミド等を挙げうる。

【0094】

これらの溶媒は先に述べたコロイド状シリカの分散媒をそのまま用いてもよく、分散媒以外の溶媒に置換して用いてもよい。また分散液にその分散媒以外の溶媒を必要な量新たに加えて用いてもよい。

30

反応温度としては室温から用いる溶媒の沸点までの間が好ましく、反応時間は温度にもよるが0.5～24時間の範囲が好ましい。

【0095】

コロイド状シリカの修飾において、修飾剤の使用量は特に限定されないが、コロイド状シリカ(分散液中の固形分)100重量部に対し、修飾剤1～100重量部が適当である。修飾剤の量が1重量部未満では表面修飾の効果が得られにくい。また、100重量部超では未反応の修飾剤やコロイド状シリカ表面に担持されていない修飾剤の加水分解物～縮合物が多量に生じ、組成物(B)の硬化の際それらが連鎖移動剤として働いたり、硬化後の被膜の可塑剤として働き、硬化被膜の硬度を低下させるおそれが生じる。

40

【0096】

被覆組成物(A)、(B)はそれぞれ基材への塗工のために溶剤で希釈して使用できる。溶剤による希釈は通常必須であり、多官能性化合物が特に低粘度の液体でないかぎり溶剤が使用される。溶剤としては、通常多官能性化合物を硬化成分とする被覆組成物に使用される溶剤を使用できる。また原料コロイド状シリカの分散媒をそのまま溶剤としても使用できる。さらに基材の種類により適切な溶剤を選択して用いることが好ましい。溶剤は被覆組成物(A)、(B)それぞれを基材に塗工した後硬化を行う前に組成物から除かれる。この溶剤除去は通常乾燥と呼ばれる。

【0097】

50

溶剤の量は必要とする組成物の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。通常は組成物中の硬化性成分に対して100倍重量以下、好ましくは0.1~50倍重量用いる。溶剤としてはたとえば前記コロイド状シリカの修飾するための加水分解に用いる溶媒として挙げた、低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類などの溶剤がある。そのほか、酢酸ブチル、ジエチレングリコールモノアセテートなどのエステル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などがある。耐溶剤性の低い芳香族ポリカーボネート樹脂の被覆には低級アルコール類、セロソルブ類、エステル類、それらの混合物などが適当である。

【0098】

被覆組成物(A)、(B)それぞれには、前記基本的成分以外に必要なに応じて種々の配合剤を含ませることができる。たとえば前記紫外線吸収剤など以外に、酸化防止剤、光安定剤、熱重合防止剤などの安定剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料、分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類、酸、アルカリおよび塩類などから選ばれる硬化触媒等を適宜配合して用いてもよい。特に光安定剤の使用が好ましく、光安定剤としては2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン系化合物などのヒンダードアミン系化合物が好ましい。

10

【0099】

上記のような組成物を硬化させる活性エネルギー線としては特に紫外線が好ましい。しかし、紫外線に限定されず、電子線やその他の活性エネルギー線を使用できる。紫外線源としてはキセノンランプ、パルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、

20

【0100】

透明硬化物層における硬化物の層の厚さは、所望により種々の厚さを採用できる。通常は接触層、露出層ともに各々1~50 μ mの厚さが適当であり、特に各々2~20 μ mの厚さであることが好ましい。中間層が存在する場合はその層の厚さもこの程度であるかさらに薄いことが好ましい。透明硬化物層全体の厚さは4~30 μ mであることが特に好ましい。

【0101】

本発明の透明被覆成形品は、透明合成樹脂基材の少なくとも一部の表面にその表面に接して被覆組成物(A)の硬化物からなる層(接触層)を形成し、その層形成と同時にまたはその後その層の上に被覆組成物(B)の硬化物からなる層(露出層)を形成することによって得られる。透明硬化物層が3層以上の構成を有する場合は接触層と露出層との間に1層以上の中間層を形成する。硬化物からなる中間層の形成は接触層形成と同時であってもよく、形成後であってもよい。露出層の形成も中間層形成と同時であってもよく、形成後であってもよい。

30

【0102】

本発明の透明被覆成形品の製造方法として好ましい方法は接触層と露出層(中間層を有する場合はその中間層も)同時に形成する方法である。この場合、これらの(硬化した)層を形成するとは未硬化の組成物の層を硬化することをいう。また、未硬化層とは被覆組成物が溶剤などの揮発性成分を含む場合その揮発性成分を乾燥除去した組成物からなる未硬化組成物の層をいう。

40

【0103】

本発明において透明被覆成形品の上記の好ましい製造方法は前記したように2層以上の未硬化層を形成した後それら未硬化層を同時に硬化させる方法である。すなわち、透明合成樹脂基材上に形成された被覆組成物(A)の未硬化物からなる未硬化層と被覆組成物(B)の未硬化物からなる最外未硬化層とを有する少なくとも2つの未硬化層を形成し、次いでこれらの未硬化層に活性エネルギー線を照射してこれら未硬化層の組成物をほぼ同時に硬化させる方法である。

【0104】

同時硬化において、硬化に至るまでの間接触している未硬化層は混合せずに層状態を維持

50

する必要がある。しかし未硬化層の接触面において組成物やその成分がわずかに混合ないし浸透することは硬化層間の接着強度を高めるうえで好ましい。被覆組成物が溶剤を含む場合、未硬化層間の混合を防止するために、未硬化層形成後その上に他の未硬化層を形成する前に未硬化層中の溶剤を除去することが好ましい。未硬化層形成ごとにその層中の溶剤を除去することは、溶剤除去を容易にするためにも好ましい。すなわち多層の未硬化層形成後に各層中の溶剤を除去することは特に全体の層が厚い場合には困難になりやすい。

【0105】

溶剤を除去した未硬化層の組成物自体が低粘度で他の未硬化層の組成物と混合しやすい場合は被覆組成物に増粘剤等を添加しておくことができる。また、そのような低粘度の未硬化層の場合はその上に次の未硬化層を形成する前に活性エネルギー線を十分な硬化に至らない程度に照射して部分硬化させることもできる。

10

【0106】

被覆組成物(A)、(B)等を用いて未硬化層を形成する手段は特に限定されず、公知、周知の方法を採用できる。たとえば、ディップ法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方法を採用できる。このような方法で被覆組成物を基材に塗布し、被覆組成物が溶剤を含む場合は好ましくはその後乾燥し、接触層となる未硬化層を形成する。この未硬化層は次いで硬化させてもよく、上記のようにその上に中間層や露出層となる未硬化層を形成することもできる。

20

【0107】

未硬化層を形成した後活性エネルギー線を照射して未硬化層を硬化させる。活性エネルギー線の照射時間は、活性エネルギー線の種類、および各被覆組成物における多官能性化合物の種類、光重合開始剤の種類、未硬化層の厚さ、などの条件により適宜変えうる。活性エネルギー線が紫外線で多官能性化合物がアクリロイル基を有する化合物である場合、高圧水銀灯を用いて通常は1～60秒照射することにより目的が達成される。さらに硬化反応を完結させる目的で、活性エネルギー線照射後加熱処理を加えることもできる。

【0108】

【実施例】

以下、本発明を合成例(例1～7)、実施例(例8～15)、比較例(例16～17)に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。例8～17についての各種物性の測定および評価は以下に示す方法で行い、その結果を表1に示した。

30

【0109】

[初期曇価、耐磨耗性]

テーバー磨耗試験法により、2つのCS-10F磨耗輪にそれぞれ500gの重りを組み合わせ100回転と500回転させたときの曇価をヘーズメータにて測定した。なお、曇価(ヘーズ)の測定は磨耗サイクル軌道の4カ所で行い、平均値を算出した。初期曇価は磨耗試験前の曇価の値(%)を、耐磨耗性は(磨耗試験後曇価)-(磨耗試験前曇価)の値(%)を示す。

【0110】

[耐久密着性]

サンプルを60、95%相対湿度の恒温恒湿槽中に1週間保持した後、サンプルを剃刀の刃で1mm間隔で縦横それぞれ11本の切れ目を付け、100個の碁盤目を作る。そして、市販のセロハンテープをよく密着させた後、90度手前方向に急激にはがした際の、被膜が剥離せずに残存したマス目の数(m)をm/100で表す。

40

【0111】

[耐候性]

サンシャインウエザーメータを用いてブラックパネル温度63で、降雨12分、乾燥48分のサイクルで3000時間暴露後、それぞれ外観の評価を行った。「クラック発生」という評価結果は本明細書にいうマイクロクラックが発生したことを示す。

50

【 0 1 1 2 】

[例 1]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ（シリカ含量 30 重量%、平均粒径 11 nm）100 重量部に 3 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 5 重量部と 0.1 N 塩酸 3.0 重量部を加え、100 にて 6 時間加熱撹拌した後 12 時間室温下で熟成することにより、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【 0 1 1 3 】

[例 2]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ（シリカ含量 30 重量%、平均粒径 11 nm）100 重量部に 3 -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 5 重量部と 0.1 N 塩酸 3.0 重量部を加え、100 にて 6 時間加熱撹拌した後 12 時間室温下で熟成することにより、アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

10

【 0 1 1 4 】

[例 3]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ（シリカ含量 30 重量%、平均粒径 11 nm）100 重量部に N -フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 5 重量部と 0.1 N 塩酸 3.0 重量部を加え、100 にて 6 時間加熱撹拌した後 12 時間室温下で熟成することにより、アミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【 0 1 1 5 】

[例 4]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ（シリカ含量 30 重量%、平均粒径 11 nm）100 重量部に 3 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 重量部と 0.1 N 塩酸 3.0 重量部を加え、100 にて 6 時間加熱撹拌した後 12 時間室温下で熟成することにより、エポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

20

【 0 1 1 6 】

[例 5]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカのかわりにイソプロピルアルコール分散型コロイド状シリカ（シリカ含量 30 重量%、平均粒径 11 nm）100 重量部を用いた他は例 1 と同じにして、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【 0 1 1 7 】

[例 6]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカのかわりにイソプロピルアルコール分散型コロイド状シリカ（シリカ含量 30 重量%、平均粒径 11 nm）100 重量部を用いた他は例 2 と同じにして、アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

30

【 0 1 1 8 】

[例 7]

撹拌機および冷却管を装着した 300 mL の 4 つ口フラスコに、イソプロピルアルコール 15 g、酢酸ブチル 15 g、エチルセロソルブ 7.5 g、2 -メチル - 1 - (4 -メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン [$\eta_{inh} = 1.8600 \text{ dl} / \text{mol} / \text{cm}^3$] 150 mg、2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - アクリロイルオキシエチル) フェニル } ベンゾトリアゾール 1.0 g、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート 200 mg、およびレベリング剤 (ピック・ケミー社製 B Y K 306) 200 mg を加え溶解させた。続いて、トリス (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート 10 g を加え、常温で 1 時間撹拌して、被覆組成物 (ア) を得た。

40

【 0 1 1 9 】

[例 8]

撹拌機および冷却管を装着した 300 mL の 4 つ口フラスコに、イソプロピルアルコール 15 g、酢酸ブチル 15 g、エチルセロソルブ 7.5 g、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド [$d_{max} = 380 \text{ nm}$] 150 mg、2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - アクリロイルオキシエチル) フェニル } ベンゾトリアゾール 1.0 g

50

、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル)セバケート 200 mg、およびレベリング剤(ビック・ケミー社製 BYK 306) 200 mg を加え溶解させた。続いて、ビス(2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - ヒドロキシエチルイソシアヌレート 7 g と 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート 3 g の混合物を加え、常温で 1 時間攪拌して、被覆組成物(イ)を得た。

【0120】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板(150 mm × 300 mm) にスプレー塗工装置を用いて上記被覆組成物(イ)を塗工(ウェット厚さ 10 μm)して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間放置した。次に、この上にさらに例 7 で合成した被覆組成物(ア)をもう一度スプレー塗工装置を用いて塗工(ウェット厚さ 10 μm)して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間放置した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000 mJ/cm² (波長 300 ~ 390 nm 領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射し、膜厚 7 μm の透明被覆層を形成させた。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

10

【0121】

[例 9]

例 8 における被覆組成物(イ)中の 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド 150 mg の代わりに 2 - クロロチオキサゾン [$\lambda_{max} = 388 \text{ nm}$] を 150 mg 使用する以外は例 8 と同様にして膜厚 7 μm の透明被覆層を形成させた。

【0122】

[例 10]

攪拌機および冷却管を装着した 300 mL の 4 つ口フラスコに、イソプロピルアルコール 15 g、酢酸ブチル 15 g、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン 150 mg、2 - {2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール 1.0 g、ビス(1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル)セバケート 200 mg、およびレベリング剤(ビック・ケミー社製 BYK 306) 200 mg を加え溶解させた。続いて、トリス(2 - アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート 10 g を加え、常温で 1 時間攪拌した。次に、この反応容器に例 1 で得たメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液 30.3 g を加え、さらに 0.5 時間常温で攪拌して、コロイド状シリカ含有被覆組成物(ウ)を得た。

20

30

【0123】

別に攪拌機および冷却管を装着した 300 mL の 4 つ口フラスコに、イソプロピルアルコール 15 g、酢酸ブチル 15 g、エチルセロソルブ 7.5 g、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド 150 mg、2 - {2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール 1.0 g、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ[4.5]デカン - 2, 4 - ジオン 200 mg、およびレベリング剤(ビック・ケミー社製 BYK 306) 200 mg を加え溶解させた。続いて、水酸基を有するジペンタエリスリトールポリアクリレートと部分ヌレート化ヘキサメチレンジイソシアネートの反応生成物であるウレタンアクリレート(1 分子あたり平均 15 個のアクリロイル基を含有) 10 g を加え、常温で 1 時間攪拌して、被覆組成物(エ)を得た。

40

【0124】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板(150 mm × 300 mm) にスプレー塗工装置を用いてこの被覆組成物(エ)を塗工(ウェット厚さ 10 μm)して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間放置した。そして、この上にさらに先に合成したコロイド状シリカ含有被覆組成物(ウ)をもう一度スプレー塗工装置を用いて塗工(ウェット厚さ 10 μm)して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間放置した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000 mJ/cm² (波長 300 ~ 390 nm 領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射し、膜厚 7 μm の透明被覆層を形成させた。このサンプルを

50

用いて各種物性の測定および評価を行った。

【 0 1 2 5 】

[例 1 1]

例 1 0 において用いた例 1 のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに例 2 のアクリルシラン修飾コロイド状シリカ 3 0 . 3 g 使うこと以外は例 1 0 と同様にしてコロイド状シリカ含有被覆組成物を製造し、この被覆組成物と被覆組成物 (エ) を用いて例 1 0 と同様にして膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。

【 0 1 2 6 】

[例 1 2]

例 1 0 において用いた例 1 のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに例 3 のアミノシラン修飾コロイド状シリカ 3 0 . 3 g 使うこと以外は例 1 0 と同様にしてコロイド状シリカ含有被覆組成物を製造し、この被覆組成物と被覆組成物 (エ) を用いて例 1 0 と同様にして膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。

【 0 1 2 7 】

[例 1 3]

例 1 0 において用いた例 1 のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに例 4 のエポキシシラン修飾コロイド状シリカ 3 0 . 3 g 使うこと以外は例 1 0 と同様にしてコロイド状シリカ含有被覆組成物を製造し、この被覆組成物と被覆組成物 (エ) を用いて例 1 0 と同様にして膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。

【 0 1 2 8 】

[例 1 4]

例 1 0 において用いた例 1 のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに例 5 のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ 3 0 . 3 g 使うこと以外は例 1 0 と同様にしてコロイド状シリカ含有被覆組成物を製造し、この被覆組成物と被覆組成物 (エ) を用いて例 1 0 と同様にして膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。

【 0 1 2 9 】

[例 1 5]

例 1 0 において用いた例 1 のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液の代わりに例 6 のアクリルシラン修飾コロイド状シリカ 3 0 . 3 g 使うこと以外は例 1 0 と同様にしてコロイド状シリカ含有被覆組成物を製造し、この被覆組成物と被覆組成物 (エ) を用いて例 1 0 と同様にして膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。

【 0 1 3 0 】

[例 1 6]

攪拌機および冷却管を装着した 3 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、イソプロピルアルコール 1 5 g、酢酸ブチル 1 5 g、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド 1 5 0 m g、2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - アクリロイルオキシエチル) フェニル } ベンゾトリアゾール 1 . 0 g、ビス (1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート 2 0 0 m g、およびレベリング剤 (ビック・ケミー社製 B Y K 3 0 6) 2 0 0 m g を加え溶解させた。続いて、トリス (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート 1 0 g を加え、常温で 1 時間攪拌して、被覆組成物 (オ) を得た。

【 0 1 3 1 】

別に攪拌機および冷却管を装着した 3 0 0 m L の 4 つ口フラスコに、イソプロピルアルコール 1 5 g、酢酸ブチル 1 5 g、エチルセロソルブ 7 . 5 g、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン 1 5 0 m g、2 - { 2 - ヒドロキシ - 5 - (2 - アクリロイルオキシエチル) フェニル } ベンゾトリアゾール 1 . 0 g、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2, 4 - ジオン 2 0 0 m g、およびレベリング剤 (ビック・ケミー社製 B Y K 3 0 6) 2 0 0 m g を加え溶解させた。続いて、ビス (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - ヒドロキシエチルイソシアヌレート 7 g と 1, 6 - ヘキサンジオール

10

20

30

40

50

ジアクリレート 3 g の混合物を加え、常温で 1 時間攪拌して、被覆組成物 (カ) を得た。

【 0 1 3 2 】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板 (1 5 0 mm × 3 0 0 mm) にスプレー塗工装置を用いてこの被覆組成物 (カ) を塗工 (ウェット厚さ 1 0 μ m) して、8 0 の熱風循環オープン中で 5 分間放置した。そして、この上にさらに先に合成した被覆組成物 (オ) をもう一度スプレー塗工装置を用いて塗工 (ウェット厚さ 1 0 μ m) して、8 0 の熱風循環オープン中で 5 分間放置した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3 0 0 0 m J / c m ² (波長 3 0 0 ~ 3 9 0 nm 領域の紫外線積算エネルギー量) の紫外線を照射し、膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

10

【 0 1 3 3 】

[例 1 7]

例 1 0 におけるコロイド状シリカ含有被覆組成物 (ウ) における 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン 1 5 0 m g の代わりに 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド 1 5 0 m g を使用してコロイド状シリカ含有被覆組成物 (キ) を製造し、被覆組成物 (エ) における 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド 1 5 0 m g の代わりに 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン 1 5 0 m g を使用して被覆組成物 (ク) を製造した。これら被覆組成物 (キ) と被覆組成物 (ク) を被覆組成物 (ウ)、被覆組成物 (エ) の代わりに使用すること以外は例 1 0 と同様にして膜厚 7 μ m の透明被覆層を形成させた。

20

【 0 1 3 4 】

【 表 1 】

	初期曇価 (%)	耐摩耗性		耐久密着性	耐候性
		100回	500回		
例 8	0.4	5.2	18.2	100/100	変化なし
例 9	0.5	5.1	17.9	100/100	変化なし
例 10	0.5	2.4	5.7	100/100	変化なし
例 11	0.4	2.5	6.7	100/100	変化なし
例 12	0.4	3.2	7.4	100/100	変化なし
例 13	0.4	3.3	7.7	100/100	変化なし
例 14	0.3	2.5	5.2	100/100	変化なし
例 15	0.3	2.9	6.9	100/100	変化なし
例 16	0.4	7.2	24.8	10/100	クラック発生
例 17	0.3	4.2	10.7	0/100	クラック発生

30

40

【 0 1 3 5 】

【 発明の効果 】

本発明の透明被覆成形品においては、被覆組成物 (B) にモル吸光係数の非常に大きい光重合開始剤を配合することで、紫外線硬化時における酸素阻害を受けにくくして表面硬度が高い露出層が形成され、しかも被覆組成物 (A) に光重合開始剤として長波長領域にそ

50

の最大吸収ピークを有するものを配合することで、深部硬化性が良好となり基材密着性に優れた接触層が形成される。このように少なくとも2種類の硬化物層の形成にそれぞれ特性の異なる光重合開始剤を用いることで、表面の耐磨耗性に優れしかも、耐久密着性の良い透明被覆成形品が得られる。

さらに露出層にコロイド状シリカを添加することで、非常に高い耐磨耗性を有し、しかも、耐久密着性の良い透明被覆成形品が得られる。

フロントページの続き

審査官 加藤 浩

- (56)参考文献 特開平04 - 007065 (JP, A)
特開平08 - 142275 (JP, A)
特開平07 - 068714 (JP, A)
特開昭61 - 104843 (JP, A)
特開平08 - 243485 (JP, A)
特開昭58 - 171406 (JP, A)
特開平01 - 229024 (JP, A)
特開平07 - 310067 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-29/08