

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-197331

(P2012-197331A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012. 10. 18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08F 2/44	(2006.01)	C O 8 F 2/44	A	4 F 1 0 0
C08F 292/00	(2006.01)	C O 8 F 292/00		4 J 0 1 1
C09D 4/02	(2006.01)	C O 9 D 4/02		4 J 0 2 6
C09D 7/12	(2006.01)	C O 9 D 7/12		4 J 0 3 8
B32B 27/30	(2006.01)	B 3 2 B 27/30	A	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)				

(21) 出願番号 特願2011-60599 (P2011-60599)
 (22) 出願日 平成23年3月18日 (2011. 3. 18)

(71) 出願人 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫
 (74) 代理人 100168860
 弁理士 松本 充史
 (72) 発明者 松本 英之
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内
 (72) 発明者 沢田 克敏
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物および積層体、硬化膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スプレー塗工において良好な塗工性が得られると共に、優れた透明性および耐擦傷性を有する硬化膜を形成可能な硬化性組成物、および該硬化性組成物から形成された硬化膜を有する積層体、ならびに該硬化膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る硬化性組成物は、(A) 多官能(メタ)アクリルモノマー、(B) 光重合開始剤、(C) 無機酸化物粒子、および(D) 有機溶剤、を含有する硬化性組成物であって、前記硬化性組成物中の前記(C)成分の含有量が、前記(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.0001質量部以上5質量部以下であり、かつ、前記(C)成分に含まれる粒子径200nm以上1000nm以下の範囲にある粒子の含有量が0.0001質量部以上1質量部以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 多官能 (メタ) アクリルモノマー、
- (B) 光重合開始剤、
- (C) 無機酸化物粒子、および
- (D) 有機溶剤、を含有する硬化性組成物であって、

前記硬化性組成物中の前記 (C) 成分の含有量が、前記 (D) 成分以外の全成分の合計を 100 質量部としたときに、0.0001 質量部以上 5 質量部以下であり、かつ、前記 (C) 成分に含まれる粒子径 200 nm 以上 1000 nm 以下の範囲にある粒子の含有量が 0.0001 質量部以上 1 質量部以下である、硬化性組成物。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記 (C) 成分に含まれる粒子径 200 nm 以上 1000 nm 以下の範囲にある粒子の含有量が、前記 (D) 成分以外の全成分の合計を 100 質量部としたときに、0.001 質量部以上 0.5 質量部以下である、硬化性組成物。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記 (C) 成分に含まれる粒子径 200 nm 以上 1000 nm 以下の範囲にある粒子の含有量が、前記 (D) 成分以外の全成分の合計を 100 質量部としたときに、0.005 質量部以上 0.5 質量部以下である、硬化性組成物。

20

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項において、

さらに、(E) 脂肪酸エステルからなり HLB 値が 2～7 である非イオン性界面活性剤を含有する、硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 4 において、

前記 (E) 成分の HLB 値が 2～4 である、硬化性組成物。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 において、

前記 (E) 成分が、直鎖状または分岐鎖状の炭素数 6～30 の 1 価または 2 価の炭化水素基を有する、硬化性組成物。

30

【請求項 7】

請求項 4 ないし請求項 6 のいずれか一項において、

前記 (E) 成分が (メタ) アクリロイル基を有する、硬化性組成物。

【請求項 8】

スプレー塗工に用いられる、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

基材上に、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜を有し、かつ、

40

JIS K 7136 に準拠して測定されたヘイズ値が 1% 以下である、積層体。

【請求項 10】

基材上に、請求項 8 に記載の硬化性組成物をスプレー塗工して塗膜を形成する工程と、前記塗膜に放射線を照射する工程と、を含む、硬化膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、および該硬化性組成物から形成された硬化膜を有する積層体、ならびに該硬化膜の製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

プラスチック（ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス、スレート等の各種基材表面の傷付き防止や汚染防止のための保護コーティング材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、防汚性、耐摩耗性、表面滑り性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性および塗膜面の外観のいずれにも優れた硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要求されている。

【0003】

また、硬化性組成物をフィルム上で硬化させて得られる積層体（ハードコートフィルム）は、特に表面保護フィルムとして使用する場合、高い透明性と優れた擦傷性が要求される。かかる要求を満たすため、透明性が損なわれない程度の大きさの微粒子を硬化性組成物中に含有させることにより、硬化膜の耐擦性を向上させる技術が検討されている。

【0004】

例えば、特許文献1には、表面処理がなされたシリカを主成分とする数平均粒子径が30～200nmの粒子を硬化性組成物中に含有させ、該硬化性組成物を用いて硬化膜を形成することが記載されている。この硬化性組成物によれば、基材の表面に、高硬度および耐擦傷性を有するハードコートフィルムを形成することができる。

【0005】

特許文献2には、表面処理がなされた平均一次粒子径が5～80nmの反応性無機粒子と、平均一次粒子径が100～300nmの親水性微粒子と、を硬化性組成物中に含有させ、該硬化性組成物を用いて硬化膜を形成することが記載されている。この硬化性組成物によれば、透明性および耐擦傷性を維持しつつ、ハードコート層表面に所望の凹凸形状を付与したハードコートフィルムを得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-24808号公報

【特許文献2】特開2009-132880号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、近年、表面にハードコート処理がなされた携帯電話や情報端末等が市販されている。このような携帯電話や情報端末には外観が曲面形状を有するものもあることから、曲面において簡便に塗工できる「硬化性組成物のスプレー塗工」に対するニーズがあった。

【0008】

しかしながら、前述した特許文献1や特許文献2に記載されている硬化性組成物をスプレー塗工した場合、該硬化性組成物中に多量の微粒子が含有されているためにチキソトロピー性が発現してしまい、塗工性が損なわれることがあった。このスプレーにおける塗工性を改善するために、例えば硬化性組成物中の微粒子の含有量を低減させていくと硬化膜の耐擦傷性が損なわれてしまうという問題があった。

【0009】

そこで、本発明に係る幾つかの態様は、前記課題を解決することで、スプレー塗工において良好な塗工性が得られると共に、優れた透明性および耐擦傷性を有する硬化膜を形成可能な硬化性組成物、および該硬化性組成物から形成された硬化膜を有する積層体、ならびに該硬化膜の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下の態様または適用例として実現することができる。

【0011】

〔適用例1〕

本発明に係る硬化性組成物の一態様は、

(A) 多官能(メタ)アクリルモノマー、

(B) 光重合開始剤、

(C) 無機酸化物粒子、および

(D) 有機溶剤、を含有する硬化性組成物であって、

前記硬化性組成物中の前記(C)成分の含有量が、前記(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.0001質量部以上5質量部以下であり、かつ、前記(C)成分に含まれる200nm以上1000nm以下の範囲にある粒子の含有量が0.0001質量部以上1質量部以下であることを特徴とする。 10

【0012】

〔適用例2〕

適用例1の硬化性組成物において、

前記(C)成分に含まれる粒子径200nm以上1000nm以下の範囲にある粒子の含有量が、前記(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.001質量部以上0.5質量部以下であることができる。

【0013】

〔適用例3〕

適用例1の硬化性組成物において、

前記(C)成分に含まれる粒子径200nm以上1000nm以下の範囲にある粒子の含有量が、前記(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.005質量部以上0.5質量部以下であることができる。

【0014】

〔適用例4〕

適用例1ないし適用例3のいずれか一例の硬化性組成物において、

さらに、(E)脂肪酸エステルからなりHLB値が2～7である非イオン性界面活性剤を含有することができる。

【0015】

〔適用例5〕

適用例4の硬化性組成物において、

前記(E)成分のHLB値が2～4であることができる。

【0016】

〔適用例6〕

適用例4または適用例5の硬化性組成物において、

前記(E)成分が、直鎖状または分岐鎖状の炭素数6～30の1価または2価の炭化水素基を有することができる。

【0017】

〔適用例7〕

適用例4ないし適用例6のいずれか一例の硬化性組成物において、

前記(E)成分が(メタ)アクリロイル基を有することができる。

【0018】

〔適用例8〕

適用例1ないし適用例7のいずれか一例に記載の硬化性組成物は、スプレー塗工に用いられることができる。

【0019】

〔適用例9〕

本発明に係る積層体の一態様は、

基材上に、適用例1ないし適用例8のいずれか一例の硬化性組成物を硬化させて得られ 50

る硬化膜を有し、かつ、J I S K 7 1 3 6 に準拠して測定されたヘイズ値が 1 % 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

〔適用例 1 0 〕

本発明に係る硬化膜の製造方法の一態様は、
基材上に、適用例 8 の硬化性組成物をスプレー塗工して塗膜を形成する工程と、
前記塗膜に放射線を照射する工程と、
を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明に係る硬化性組成物によれば、スプレー塗工において良好な塗工性が得られると共に、透明性および耐擦傷性に優れた硬化膜を形成することができる。

【 0 0 2 2 】

また、本発明に係る積層体は、前述した硬化性組成物から形成された硬化膜を有しているので、透明性および耐擦傷性に優れている。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変型例も含む。なお、本明細書においては、例えば下記の「(A) 多官能(メタ) アクリルモノマー」を、単に「(A) 成分」と省略して記載することがある。(B) ないし(F) の各成分についても同様である。

【 0 0 2 4 】

1. 硬化性組成物

本実施の形態に係る硬化性組成物(以下、単に「組成物」ともいう)は、下記(A)～(F)成分を含み得る。これらのうち、(A)～(D)成分は必須成分であり、(E)および(F)成分は必要に応じて添加し得る任意成分である。

(A) 多官能(メタ) アクリルモノマー

(B) 光重合開始剤

(C) 無機酸化物粒子

(D) 有機溶剤

(E) 脂肪酸エステルからなる非イオン性界面活性剤

(F) その他の添加剤

【 0 0 2 5 】

本実施の形態に係る硬化性組成物は、前記(C)成分のうち、粒子径が 2 0 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の範囲にある粒子の含有量が、前記(D)成分以外の全成分の合計を 1 0 0 質量部としたときに、0. 0 0 0 1 質量部以上 1 質量部以下であることにより、優れた透明性および耐擦性を有する硬化膜を形成することができる。また、本実施の形態に係る硬化性組成物によれば、前記(C)成分の含有量を 5 質量部以下とすることにより、チキソトロピー性の発現を抑制することができる。これにより、スプレー塗工において良好な塗工性が得られる。

【 0 0 2 6 】

以下、本実施の形態に係る硬化性組成物中に含み得る各成分について詳細に説明する。なお、本明細書において、(メタ) アクリロイルはアクリロイルおよびメタクリロイルを表し、(メタ) アクリレートはアクリレートおよびメタクリレートを表す。

【 0 0 2 7 】

1. 1. (A) 多官能(メタ) アクリルモノマー

(A) 多官能(メタ) アクリルモノマーは、(メタ) アクリロイル基を 2 個以上有する(メタ) アクリルモノマーである。(A) 成分は、組成物の成膜性を高めるための、いわゆるバインダー成分である。なお、後述する(C)成分が反応性粒子である場合および後

10

20

30

40

50

述する (E) 成分が (メタ) アクリロイル基を複数有する場合があるが、本発明における (A) 多官能 (メタ) アクリルモノマーには、反応性粒子および (E) 成分が含まれないものとする。

【0028】

(A) 多官能 (メタ) アクリルモノマーの具体例としては、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トトラ (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ペンタ (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、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリロイル基を 3 個以上有する多官能 (メタ) アクリルモノマー；エチレングルコールジ (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、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングルコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングルコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングルコールジ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリロイル基を 2 個有する多官能 (メタ) アクリルモノマー；ビス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート等の水酸基含有多官能 (メタ) アクリレート類、及びこれらの水酸基へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ (メタ) アクリレート類；2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有するオリゴエステル (メタ) アクリレート類、オリゴエーテル (メタ) アクリレート類、及びオリゴエポキシ (メタ) アクリレート類等が挙げられる。以上例示した多官能 (メタ) アクリルモノマーは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用することもできる。

【0029】

これらの中では、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、ペンタエリスリトールテトラ (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、ジトリメチロールプロパントトラ (メタ) アクリレート等が好ましい。

【0030】

このような (A) 多官能 (メタ) アクリルモノマーの市販品としては、例えば、アロニックス M-400、M-404、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330 (以上、東亜合成株式会社製)；KAYARAD D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA (以上、日本化薬株式会社製)；ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A (以上、共栄社化学株式会社製)；NKエステル A-TMM-3LM-N (新中村化学株式会社製)

）等が挙げられる。

【0031】

（A）成分は、その全量を100質量%として、（メタ）アクリロイル基を3個以上有する多官能（メタ）アクリルモノマーを50質量%以上含有することが好ましく、70質量%以上含有することがより好ましく、100質量%含有することが特に好ましい。

【0032】

本実施の形態に係る組成物中における（A）成分の含有量は、（D）成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに50～99質量部の範囲内が好ましく、65～98質量部の範囲内であることがより好ましく、75～95質量部の範囲内であることが特に好ましい。（A）成分が上記範囲で含有されることで、高硬度の硬化膜を得ることができる。

10

【0033】

1. 2. （B）光重合開始剤

（B）光重合開始剤は、放射線（光）照射により活性ラジカル種を発生させる化合物であり、汎用されているものを挙げることができる。

【0034】

（B）光重合開始剤としては、放射線（光）照射により分解してラジカル発生し重合を開始せしめるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1, 4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、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サイド、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、オリゴ（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-（1-メチルビニル）フェニル）プロパノン）等が挙げられる。

20

30

【0035】

光重合開始剤の市販品としては、例えば、イルガキュア 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、ルシリン TPO、8893（以上、BASFジャパン株式会社製）；ユベクリル P36（UCB社製）；エザキュア-KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B（以上、ランベルティ社製）等が挙げられる。

40

【0036】

本実施の形態に係る組成物中における成分（B）の含有量は、（D）成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.1～15質量部の範囲内であることが好ましく、0.3～15質量部の範囲内であることがより好ましく、0.5～10質量部の範囲内であることが特に好ましい。

【0037】

1. 3. （C）無機酸化物粒子

本実施の形態に係る硬化性組成物は、（C）無機酸化物粒子を含有する。前記（C）成分には、粒子径が200nm以上1000nm以下の範囲にある無機酸化物粒子が含まれている。（C）成分は、無機酸化物を主成分とする粒子であれば特に制限されず、例えば

50

無機酸化物粒子の表面を粒子変性剤で処理して該表面に反応性官能基を導入した粒子であってもよい。

【0038】

一般的には、可視光の波長と粒子の屈折率との関係から、硬化性組成物中に粒子径が100nmを超える粒子を添加した場合、得られる硬化膜のヘイズが高くなってしまうことが知られている。ところが、本実施の形態に係る硬化性組成物によれば、(C)粒子径が200nm以上1000nm以下の範囲にある無機酸化物粒子を、(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.0001質量部以上1質量部以下含有することで、得られる硬化膜のヘイズを低く抑制できると共に、耐擦傷性を向上できることが判明した。

10

【0039】

すなわち、(C)成分は、粒子径が200nm以上1000nm以下の範囲の粒子を含有することが必要である。粒子径が前記範囲の粒子を含有することで、少量の無機酸化物粒子で硬化膜の耐擦傷性を向上させる効果が得られる。粒子径が前記範囲未満の場合、硬化膜の耐擦傷性が得られにくく、耐擦傷性を向上させるのに多量の粒子を必要とするため、硬化膜の面観が損なわれるおそれがある。粒子径が前記範囲を超える場合、粒子径が大きすぎるため、硬化膜の透明性が損なわれるおそれがある。なお、(C)成分に含まれる粒子の粒子径および200nm以上1000nmの粒子の含有割合は、動的光散乱法を測定原理とする粒径分布測定装置で測定することができる。

【0040】

本実施の形態に係る組成物における(C)成分のうち、粒子径が前記範囲に含まれる粒子の含有量は、(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.0001質量部以上1質量部以下であり、0.001質量部以上0.5質量部以下であることが好ましく、0.005質量部以上0.5質量部以下であることがより好ましい。(C)成分の含有量が前記範囲にある場合、硬化膜のヘイズを低く抑制できると共に、耐擦傷性を向上させることができる。前記粒子径の範囲にある(C)成分の含有量が前記範囲未満の場合、硬化膜の耐擦傷性を向上させることが困難となる。前記粒子径の範囲にある(C)成分の含有量が前記範囲を超える場合、硬化膜のヘイズが高くなり透明性が損なわれるおそれがある。特に、(C)成分中の粒子径が1000nmを超える粒子は、ヘイズが高くなりやすいため、(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.2

20

30

【0041】

本実施の形態に係る組成物は、組成物のチキソトロピー性が発現しないような量であれば、粒子径が200nm未満の無機酸化物粒子を含んでいても構わない。なお、チキソトロピー性を発現させない観点から、(C)成分の含有量の上限は、(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、5質量部以下であり、4質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。

【0042】

(C)成分は、得られる硬化膜の透明性および色合いの観点から、適宜選択して用いることができる。

40

【0043】

(C)成分の好ましい例示としては、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を主成分とする粒子が挙げられ、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、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、酸化セリウム等の粒子が挙げられる。これらの中でも、高硬度の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニアおよび酸化アンチモンの粒子が好ましい。これらの粒子は、一種単独または二種以上を組み合わせ用いることができる。

50

【0044】

(C)成分は、粉体状または溶剤分散ゾルとして用いることが好ましい。溶剤分散ゾルとして用いる場合、分散媒としては水や有機溶媒等が挙げられるが、他の成分との相溶性および分散性の観点から、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられる。これらの中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

10

【0045】

市販されているケイ素酸化物粒子（例えば、シリカ粒子）としては、例えば、IPA-ST-ZL、MEK-ST-ZL、MEKST-2040（日産化学工業株式会社製）、SO-E1、SO-E2、SO-C1、SO-C2、SC1050-KJA、SC2050-KD（株式会社アドマテックス製）等が挙げられる。

20

【0046】

また、市販されているアルミナ粒子としては、例えば、ナノファインAD-8（日本研磨材株式会社製）、A33F（日本軽金属株式会社製）等が挙げられる。

【0047】

(C)成分の形状は、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、または不定形状でも構わないが、球状が好ましい。(C)成分の比表面積（窒素を用いたBET比表面積測定法による）は、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0048】

前述したように(C)成分は、分子内に重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有する有機化合物（以下、「粒子変性剤」ともいう。）で表面処理された無機酸化物粒子（以下、「反応性粒子」ともいう）であってもよい。反応性粒子は、バインダー成分と共有結合を形成することができるため、耐擦傷性、耐熱性および透明性により優れた硬化膜を得ることができる。

30

【0049】

粒子変性剤は、重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有する有機化合物であれば特に限定されない。重合性不飽和基としては、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等のエチレン性不飽和基が挙げられる。なお、加水分解性シリル基とは、水と反応してシラノール(Si-OH)基を生成するものであって、例えば、ケイ素に1以上のメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、等のアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子が結合したものが挙げられる。粒子変性剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の市販品を使用することもできるし、例えば国際公開公報WO97/12942号公報に記載された化合物を用いることもできる。

40

【0050】

1. 4. (D) 有機溶剤

本実施の形態に係る組成物は、特にスプレー塗工における塗工性を向上させる観点から、(D)有機溶媒で希釈して用いられる。スプレー塗工する際の硬化性組成物の粘度は、通常 $0.1 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 、 25°C であり、好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 、 25°C である。

【0051】

50

(D) 有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。

【0052】

本実施の形態に係る組成物中における(D)有機溶剤の含有量は、(D)有機溶剤を除く成分の合計を100質量部としたときに、50～10,000質量部の範囲内であることが好ましい。なお、(D)有機溶剤の含有量は、塗布膜厚、組成物の粘度、スプレーノズルの形状、ノズル径等を考慮して適宜決めることができる。

【0053】

1. 5. (E) 非イオン性界面活性剤

本実施の形態に係る組成物は、必要に応じて(E)脂肪酸エステルからなりHLB値が2～7である非イオン性界面活性剤を含有することができる。(E)成分は、硬化膜に付着した指紋を見えにくくすると共に、指紋の拭き取り性を良好にする目的で配合される。

【0054】

本実施の形態に係る硬化性組成物は、前述したようにチキソトロピー性が抑制されるため、スプレー塗工で好適に使用することができる。スプレーで塗工する場合は、界面活性剤が塗膜表面に偏在化しにくいため、他の塗工方法で塗布する場合と比較して、多量の界面活性剤を必要とする。そして、界面活性剤を多量に含有する硬化性組成物を使用した場合、得られる硬化膜が白化することがある。しかしながら、HLB値が2～7の範囲にある非イオン性界面活性剤を使用することで、硬化膜の白化を抑制することができる。HLB値を前記範囲内とすることで、界面活性剤を多量に配合しても白化することがなく、スプレー塗工に適した組成物を得ることができる。なお、硬化膜の白化をより効果的に抑制できる点から、(E)成分のHLB値は2～4であることが好ましい。

【0055】

ここで、HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)値とは、界面活性剤の特性を示す指数であって、親水性または親油性の大きさの程度を示す。HLB値は、次の計算式によって求めることができる。

$$HLB = 7 + 11.7 \log(M_w / M_o)$$

前記式において、 M_w は親水基の分子量、 M_o は親油基の分子量である。 $M_w + M_o = M$ (界面活性剤の分子量)である。

【0056】

また、(E)成分に(メタ)アクリロイル基を付加することにより、(E)成分とバインダー成分とが結合して固定化することができるため、(E)成分が硬化膜表面にブリードアウトすることを防止することができる。これにより、得られる硬化膜の耐久性が向上する。

【0057】

(E)成分に(メタ)アクリロイル基を付加する方法として、例えば、水酸基を有する脂肪酸エステル系界面活性剤の水酸基を(メタ)アクリロイル基に変換することにより得ることができる。具体的には、(E)成分は、脂肪酸エステル系界面活性剤が有する水酸基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0058】

(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、例えば、イソシアネート基および(メタ)アクリロイル基を有する化合物を使用することができる。このような化合物を用いること

10

20

30

40

50

により、脂肪酸エステル系界面活性剤の水酸基とイソシアネート基とが反応しウレタン結合を形成することで（メタ）アクリロイル基が導入される。

【0059】

イソシアネート基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、1, 1-ビス〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕エチルイソシアネート等を使用することができる。また、ジイソシアネート化合物に水酸基と（メタ）アクリロイル基を含有する化合物を反応させて得ることもできる。このようなジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

10

【0060】

水酸基を有する脂肪酸エステル系界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシアルキレン硬化ヒマシ油、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル等が挙げられ、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルが好ましい。ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油の市販品としては、例えば、EMAL EX HCシリーズ（日本エマルジョン社製）、ノイゲンHCシリーズ（第一工業製薬社製）等が挙げられる。ポリオキシエチレン脂肪酸エステルの市販品としては、例えば、EMAL EX GWIS-100 EX（イソステアリン酸グリセリル、日本エマルジョン社製）、ノイゲンGISシリーズ（第一工業製薬社製）等が挙げられる。

【0061】

20

水酸基を有する脂肪酸エステル系界面活性剤と、イソシアネート基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物との反応は、以下のようにして行うことができる。すなわち、イソシアネート化合物と水酸基含有化合物の反応であり、通常ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、2, 6, 7-トリメチル-1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量100質量部に対して0. 01～1質量部用いるのが好ましい。また、これらの化合物の反応においては、無触媒で行うこともできる。反応温度は、通常0～90℃であり40～80℃で行うのが好ましい。かかる反応は、無溶剤で行っても、溶剤に溶解させて行ってもよい。

【0062】

30

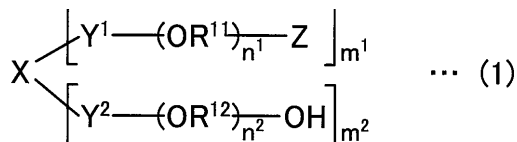
さらに、（E）成分は、直鎖状または分岐鎖状の炭素数6～30の1価または2価の炭化水素基を有することが好ましい。炭素数6～30の炭化水素基を有することで、得られる硬化膜に指紋視認性や指紋拭き取り性を付与することができる。ここで、「指紋視認性」とは、フィルム表面に指紋を付着させたときの肉眼での見え難さを意味する。

【0063】

（E）成分は、例えば下記一般式（1）で示される構造を有することができる。

【0064】

【化1】



40

式（1）中、各記号の意味は下記の通りである。Xは置換されていてもよい炭素数3～10の（ $m^1 + m^2$ ）価の炭化水素基を示す。複数個ある Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立にエーテル結合、エステル結合、あるいはウレタン結合を含む2価の基または単結合を示し、 Y^1 および Y^2 の少なくとも1個は脂肪酸に由来する構造を有する。Zは（メタ）アクリロイル基を1個以上有する基を示す。複数個ある R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に炭素数1～4の直鎖または分岐の炭化水素基を示す。 m^1 および m^2 はそれぞれ0～10の整数であり、 n^1 および n^2 はそれぞれ独立に0～20の整数である。ただし、 m^1 および m^2 は同時に0ではない。

50

【0065】

(E) 脂肪酸エステルからなりH L B値が2～7である非イオン性界面活性剤は、次のようにして合成することができる。水酸基を有する界面活性剤に対し、反応後のH L Bが2～7になるような比率で(メタ)アクリロイル基を有するイソシアネート化合物または(メタ)アクリル酸を反応させることにより得ることができる。例えば、3個の水酸基を有する界面活性剤を原料として使用する場合、原料の界面活性剤のH L Bが5の場合は、水酸基の1/3モル当量の(メタ)アクリロイル基を有するイソシアネート化合物または(メタ)アクリル酸を反応させるだけでもよい。原料の界面活性剤のH L Bが9の場合、水酸基の等モル当量の(メタ)アクリロイル基を有するイソシアネート化合物または(メタ)アクリル酸を反応させることが好ましい。

10

【0066】

本実施の形態に係る組成物における(E)成分の含有量は、(D)成分以外の全成分の合計を100質量部としたときに、0.1～30質量部の範囲内であることが好ましく、0.5～20質量部の範囲内であることがより好ましく、1～15質量部の範囲内であることが特に好ましい。(E)成分の含有量を上記範囲とすることで、スプレー塗工において得られた硬化膜においても十分な指紋視認性が得られるため好ましい。なお、(E)成分が(メタ)アクリロイル基を有しない場合は、硬化膜の硬度が低下するおそれがあるため、(E)成分の含有量を、(D)成分以外の全成分の合計を100質量部に対して、0.1～10質量部とすることが好ましい。

【0067】

20

1. 6. (F) その他の添加剤

本実施の形態に係る組成物には、上記成分の他、必要に応じて(A)成分以外のラジカル重合性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤等を添加することができる。

【0068】

本実施の形態に係る組成物は、上記(A)～(D)成分、および必要に応じて(E)～(F)成分から任意に選択した成分をそれぞれ添加して、室温または加熱条件下で混合することにより調製することができる。具体的には、ミキサ、ニーダー、ボールミル等の公知の混合機を用いて調製することができる。ただし、加熱条件下で混合する場合には、重合開始剤や重合性不飽和基の分解開始温度以下で行うことが好ましい。上記のようにして得られた本実施の形態に係る組成物は、放射線(光)によって硬化させることができる。

30

【0069】

2. 積層体および硬化膜の製造方法

本実施の形態に係る積層体は、基材上に、前述の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜を有し、かつ、J I S K 7 1 3 6に準拠して測定されたヘイズ値が1%以下であることを特徴とする。かかる積層体は、前述の硬化性組成物を種々の基材にコーティングして硬化させることにより得ることができる。具体的には、基材上に前述の組成物をコーティングし、必要に応じて0～200℃で(D)有機溶剤等の揮発成分を揮発させて除去した後、放射線(光)で硬化処理を行うことにより得ることができる。

【0070】

40

本実施の形態に係る積層体で使用される基材は、特に限定されないが、高度な透明性を有する観点から、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ABS、AS、シクロオレフィン系樹脂、ノルボルネン系樹脂等の各種プラスチックフィルムやガラスであることが好ましい。使用される透明基材の厚さは、用途により適宜変更することができるが、例えば、10～5000μmの厚さの基材を使用することができる。なお、基材上に前述の硬化性組成物を直接塗布して硬化処理を行った場合に、基材と硬化膜との密着性が劣る場合は、あらかじめ基材にコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理等の表面処理を行うこともできる。

【0071】

基材へのコーティング方法は、スプレー塗工の他、通常のコーティング方法、例えばデ

50

IPPINGコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピンコート、刷毛塗り等を挙げることができる。なお、前述の硬化性組成物は、チキソトロピー性が十分に抑制されており、スプレー塗工において優れた塗工性を発揮することができる。そのため、基材へのコーティング方法は、スプレー塗工が特に好ましい。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、乾燥、硬化後の膜厚で、好ましくは0.1～400 μmであり、より好ましくは0.5～200 μmである。

【0072】

放射線（光）としては、組成物をコーティングした後、短時間で硬化させることができるものであれば特に限定されないが、照射装置の入手しやすさ等の理由で、紫外線、電子線が好ましい。紫外線の線源としては、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を使用でき、また電子線の線源としては、市販されているタングステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式等を使用することができる。放射線として紫外線または電子線を用いる場合、好ましい紫外線の照射光量は0.01～10 J/cm²であり、より好ましくは0.1～2 J/cm²である。また、好ましい電子線の照射条件は、加速電圧は10～300 kV、電子密度は0.02～0.30 mA/cm²であり、電子線照射量は1～10 Mradである。

【0073】

本実施の形態に係る積層体は、JIS K7136に準拠して測定されたヘイズ値が1%以下であり、0.8%以下であることが好ましく、0.6%以下であることがより好ましい。積層体のヘイズ値が1%を超えると、透明性が不十分となり曇った外観を呈するようになるため好ましくない。また、同様の観点から、積層体の全光線透過率は90%以上であることが好ましい。全光線透過率が90%に満たないと、用途によっては視認性が劣る場合がある。

【0074】

本実施の形態に係る積層体は、優れた透明性と耐擦傷性を有し、指紋拭き取り性や指紋視認性にも優れる場合があることから、携帯電話や情報端末等の指紋が付着し易い場面で用いられる各種携帯機器の表面保護フィルム等として好適である。

【0075】

3. 実施例

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、特に断らない限り、「%」は質量%を表し、「部」は質量部を表す。

【0076】

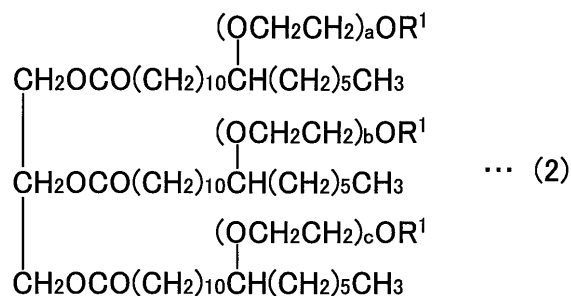
3. 1. (E) 成分の合成例

3. 1. 1. 合成例1：化合物(E-1)の製造

下記一般式(2)で示される化合物(E-1)の合成方法を以下に示す。

【0077】

【化2】



式(2)中、R¹は、下記式(3)で表される基である。a + b + c = 7である。

【0078】

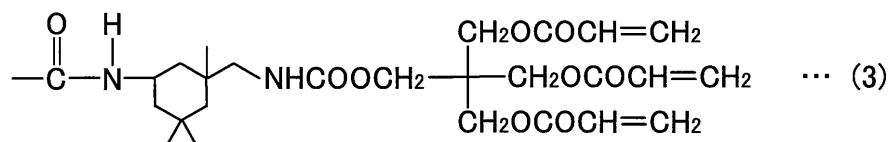
10

20

30

40

【化 3】



【0079】

攪拌機を取り付けた3つ口フラスコに、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（吉富ファインケミカル社製、ヨシノックスBHT）0.030g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（新中村化学株式会社製、NKエステル A-TMM-3LM-N）21.05g、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（住化バイエルウレタン社製、デスモジュールI）9.10g、およびメチルイソブチルケトン（三菱化学株式会社社製）50.00gを仕込み、そこにジラウリル酸ジオクチル錫（共同薬品株式会社製、KS-1200-A）0.31gを添加した後、室温で2時間攪拌した。次いで、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン株式会社製、EMALLEX HC-7；HLB値6）19.52gを添加した。反応液を60℃まで昇温して2時間攪拌し、化合物（E-1）を得た。また、アクリル化反応はほぼ定量的に進行するため、仕込量から求めた化合物（E-1）のHLBは3である。

10

【0080】

3. 1. 2. 合成例2～3：化合物（E-2）～（E-3）の製造

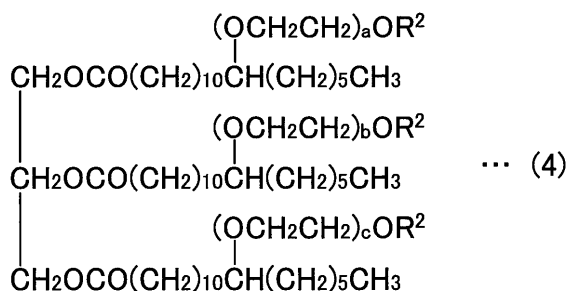
表1に示す化合物を表1に示す割合で使用した以外は、合成例1と同様にして下記に示す化合物（E-2）および（E-3）を得た。それぞれの化合物のHLB値は、表1に記載した通りである。

20

【0081】

・化合物（E-2）

【化 4】

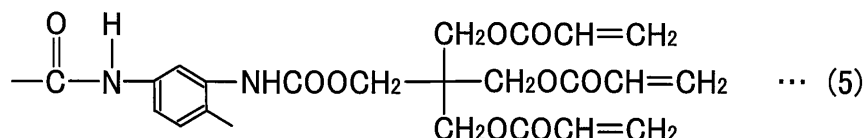


30

式（4）中、 R^2 は、それぞれ下記式（5）で表される基である。 $a + b + c = 7$ である。

【0082】

【化 5】

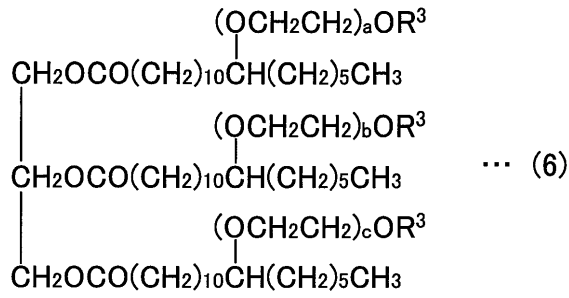


40

【0083】

・化合物（E-3）

【化 6】



式 (6) 中、 R^3 は、それぞれ上記式 (5) で表される基である。 $a + b + c = 5$ である。 10

【 0 0 8 4 】

【表 1】

成分(質量%)	合成例1	合成例2	合成例3
	(E-1)	(E-2)	(E-3)
HC-5	—	—	18.61
HC-7	19.52	20.03	—
TDI	—	8.05	8.43
IPDI	9.10	—	—
PETA	21.05	21.60	22.62
BHT	0.030	0.030	0.036
KS-1200-A	0.310	0.292	0.306
MIBK	50.00	50.00	50.00
合計	100.0	100.0	100.0
HLB値	3	3	2

20

30

【 0 0 8 5 】

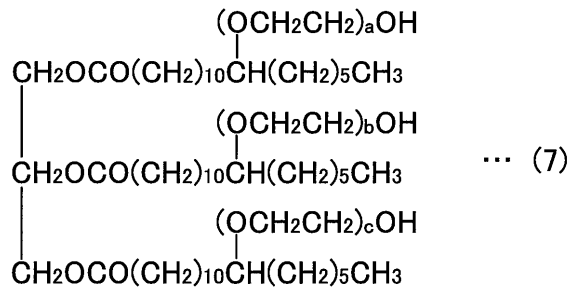
なお、表 1 中に記載した成分は、下記の通りである。

40

・HC-5:EMALEX HC-5、下記式(7)で表される構造を有するポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(但し、 $a+b+c=5$)、日本エマルジョン株式会社製、HLB値5

・HC-7: E M A L E X HC-7、下記式(7)で表される構造を有するポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(但し、 $a + b + c = 7$)、日本エマルジョン株式会社製、HLB値6

【化 7】



・ T D I : 三井化学ポリウレタン株式会社製、T O L D Y - 1 0 0、トリレンジイソシアネート、分子量：174.16 10

・ I P D I : デスモジュール I、住化バイエルウレタン社製、イソホロンジイソシアネート、分子量：222.29

・ P E T A : N K エステル A - T M M - 3 L M - N、新中村化学株式会社製、ペンタエリスリトールトリアクリレート、分子量：298.3

・ B H T : ヨシノックス B H T、吉富ファインケミカル株式会社製、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、分子量：220

・ K S - 1 2 0 0 - A : 共同薬品株式会社製、ジラウリル酸ジオクチル錫

・ M I B K : メチルイソブチルケトン

【0086】

20

3. 2. 硬化性組成物の調製例

3. 2. 1. 実施例 1

シリカ粒子 2 (日産化学工業株式会社製、商品名「M E K - S T - 2 0 4 0」) を固形分濃度で 0.05 質量部、ジペンタエリスリトールトリアクリレート (新中村化学株式会社製、商品名「N K エステル A - T M M - 3 L M - N」) 34.6 質量部、イルガキュア 184 (B A S F ジャパン株式会社製、光重合開始剤) 1.0 質量部、イルガキュア 907 (B A S F ジャパン株式会社製、光重合開始剤) 0.6 質量部および合成例 1 で製造した化合物 (E - 1) 3.8 質量部を添加し、さらにメチルイソブチルケトン 9.0 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 16.8 質量部、tert-ブチルアルコール 34.2 質量部を添加して十分に攪拌することにより実施例 1 に係る硬化性組成物を得た。 30

【0087】

3. 2. 2. 実施例 2 ~ 14 および比較例 1 ~ 4

表 2 および表 3 に示す配合量で各成分を用いた以外は実施例 1 と同様にして各硬化性組成物を製造した。なお、表 2 および表 3 に記載した (D) 成分以外の配合量は、固形分としての量を表す。

【0088】

3. 3. 硬化膜の評価

3. 3. 1. 硬化膜の製造

厚さ 188 μm の P E T フィルム上に、上記実施例および比較例で得られた各硬化性組成物をスプレー塗工法で膜厚が 10 μm となるように塗工した。80 °C のオーブンで 3 分乾燥した後、高圧水銀灯を用いて空気下で照射量 300 mJ / cm² で紫外線を照射して硬化膜を作製した。 40

【0089】

3. 3. 2. 硬化膜の物性評価

上記のようにして得られた硬化膜の下記特性を評価した。得られた結果を表 2 および表 3 に併せて示す。

【0090】

(1) 塗膜外観

硬化膜を目視にて観察し、以下の評価基準に従って評価した。 50

○：硬化膜 180 mm × 100 mm 中にゆず肌状の面観が確認できない。

△：硬化膜 180 mm × 100 mm 中にゆず肌状の面観が一部分で確認できる。

×：硬化膜 180 mm × 100 mm 中にゆず肌状の面観が全体的に確認できる。

【0091】

(2) ヘイズの測定

硬化膜のヘイズ (%) を、カラーヘイズメーター (スガ試験機 (株) 製) を用いて、JIS K 7136 に準拠して測定した。

【0092】

(3) 全光線透過率 (Tt ; %) の測定

硬化膜の全光線透過率 (%) を、カラーヘイズメーター (スガ試験機 (株) 製) を用いて、JIS K 7105 に準拠して測定した。 10

【0093】

(4) 耐擦傷性試験 (耐スチールウール試験)

スチールウール (ボンスター No. 0000、日本スチールウール (株) 製) を学振型摩擦堅牢度試験機 (「AB-301」、テスター産業 (株) 製) に取り付け、硬化膜の表面を荷重 300 g / cm² の条件で 10 回繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を目視で確認し、下記評価基準に従って評価した。

A：硬化膜に傷が発生しない (無傷)。

B：硬化膜に数本の傷が発生する。

C：硬化膜に多数の傷が発生する。 20

D：硬化膜が剥離する。

【0094】

また、荷重 900 g / cm² の条件で 10 回繰り返し擦過した場合、荷重 1500 g / cm² の条件で 10 回繰り返し擦過した場合、荷重 500 g / cm² の条件で 100 回繰り返し擦過した場合についても、上記と同様の方法で耐擦傷性を評価した。

【0095】

【表 2】

成分	組成(質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A)	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	34.1	—	—	—
	ペンタエリスリトールジアクリレート	34.6	34.1	34.6	34.6	34.6	34.5	34.1	—	34.1	34.1	34.6
(B)	Irg 184	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Irg 907	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(C)	シリカ粒子1 (200nm～1000nmの粒子)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ粒子2 (200nm～1000nmの粒子)	0.05 (0.026)	0.5 (0.26)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ粒子3 (200nm～1000nmの粒子)	—	—	0.0002 (0.00016)	0.001 (0.0008)	0.005 (0.004)	0.1 (0.08)	0.5 (0.4)	0.5 (0.4)	0.5 (0.4)	0.5 (0.4)	—
	シリカ粒子4 (200nm～1000nmの粒子)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001 (0.00099)
(E)	E-1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	—	—	3.8
	E-2	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8	—	—
	E-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8	—
(D)	メチルイソブチルケトン	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8
	tert-ブチルアルコール	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2
固形分濃度(%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
硬化膜の物性評価	面観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ヘイズ(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5
	全光線透過率(Tt; %)	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91
	耐擦傷性(300g/cm ² ×10回)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐擦傷性(900g/cm ² ×10回)	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐擦傷性(1500g/cm ² ×10回)	A	A	C	B	A	A	A	A	A	A	B
耐擦傷性(500g/cm ² ×100回)		C	A	C	C	A	A	A	A	A	A	C

【表 3】

成分	組成(質量部)	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	—	—	—	—	—	—	—
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	34.6	34.5	34.4	34.6	33.6	34.5	24.6
(B)	Irg 184	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Irg 907	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(C)	シリカ粒子1 (200nm～1000nmの粒子)	—	—	—	—	—	0.1 (0)	10.0 (0)
	シリカ粒子2 (200nm～1000nmの粒子)	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ粒子3 (200nm～1000nmの粒子)	—	—	—	—	1.0 (0.8)	—	—
	シリカ粒子4 (200nm～1000nmの粒子)	0.005 (0.00495)	0.1 (0.099)	0.2 (0.198)	—	—	—	—
(E)	E-1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	E-2	—	—	—	—	—	—	—
	E-3	—	—	—	—	—	—	—
(D)	メチルイソブチルケトン	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8
	tert-ブチルアルコール	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2
	固形分濃度(%)	40	40	40	40	40	40	40
硬化膜の物性評価	面観	○	○	○	○	○	○	△
	ヘイズ(%)	0.5	0.8	0.9	0.5	1.5	0.5	0.5
	全光線透過率(Tt; %)	91	91	91	91	91	91	91
	耐擦傷性(300g/cm2×10回)	A	A	A	C	A	C	A
	耐擦傷性(900g/cm2×10回)	A	A	A	C	A	C	A
	耐擦傷性(1500g/cm2×10回)	A	A	A	C	A	C	A
	耐擦傷性(500g/cm2×100回)	A	A	A	C	A	C	C

【0097】

表2および表3中に記載した略号等は下記のものを表す。なお、(C)成分の粒度分布は、堀場製作所製の動的光散乱式粒径分布測定装置LB-550で測定した。本装置は、体積の分布を測定するものであるため、そのまま質量として換算した。(C)成分の配合量下段の括弧内の数値は、粒子径200～1000nmの粒子の量を表したものである。

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：日本化薬株式会社製、KAYARAD PHA

・ペンタエリスリトールトリアクリレート：新中村化学株式会社製、NKエステルA-TMM-3LM-N

・Irg. 184：BASFジャパン株式会社製、光重合開始剤

・Irg. 907：BASFジャパン株式会社製、光重合開始剤

・シリカ粒子1：日産化学工業株式会社製、MEK-ST-ZL、200nm～1000

10

20

30

40

50

nmの粒子を含有しない。

- ・シリカ粒子2：日産化学工業株式会社製、MEK-ST-2040、200nm～1000nmの粒子を52質量%含有する。
- ・シリカ粒子3：株式会社アドマテックス製、SC1050-KJA、200nm～1000nmの粒子を80質量%含有する。
- ・シリカ粒子4：株式会社アドマテックス製、SC2050-KD、200nm～1000nmの粒子を99質量%含有する。
- ・化合物(E-1)：合成例1で製造した(E)成分の化合物
- ・化合物(E-2)：合成例2で製造した(E)成分の化合物
- ・化合物(E-3)：合成例3で製造した(E)成分の化合物

10

【0098】

表2および表3の結果から、粒子径が200nm～1000nmの粒子が特定量配合された実施例1～14の硬化性組成物によれば、優れた透明性および耐擦傷性(耐スチール性)を有する硬化膜を形成できることが判った。

【0099】

(C)成分を配合していない比較例1の硬化性組成物から形成された硬化膜は、透明性には優れているものの、耐擦傷性が大きく劣っていることが判った。

【0100】

粒子径が200nm～1000nmの粒子が2質量部配合された比較例2の硬化性組成物から形成された硬化膜は、耐擦傷性には優れているものの、透明性が大きく劣っていることが判った。

20

【0101】

(C)成分を配合しているが、粒子径が200nm～1000nmの粒子を配合していない比較例3の硬化性組成物から形成された硬化膜は、透明性には優れているものの、耐擦傷性が大きく劣っていることが判った。

【0102】

シリカ粒子1が25質量部配合された比較例4の硬化性組成物から形成された硬化膜は、耐擦傷性の向上がやや認められたものの、塗膜外観が劣っていることが判った。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の硬化性組成物は、透明性および耐擦傷性、さらには指紋拭き取り性および指紋視認性に優れた硬化膜を製造するのに有用である。また、本発明の組成物は、スプレー塗工に適した硬化性組成物として有用である。

30

【0104】

本実施の形態に係る積層体は、優れた透明性と耐擦傷性を有し、指紋拭き取り性や指紋視認性にも優れる場合があることから、携帯電話や情報端末等の指紋が付着し易い場面で用いられる各種携帯機器の表面保護フィルム等として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 金森 太郎

東京都港区東新橋一丁目９番２号 J S R株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA17A AA20 AK25A AK42 AK42B AT00B BA02 CA18A CA30A DE01
DE01A EH46 EJ52 EJ91 JB12A JK12 JN01 YY00A
4J011 PA07 PA13 PA16 PB15 PB16 PC02 PC08 QA12 QA13 QA14
QA23 QA24 QA25 SA01 SA21 SA31 SA51 SA63 SA64 UA01
UA03
4J026 AC00 BA28 BA30 DB36 GA07
4J038 FA151 FA251 FA261 FA272 HA166 JA53 KA03 KA09 KA20 PA17