

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3864794号

(P3864794)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007. 1. 10)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006. 10. 13)

(51) Int. Cl.		F I	
C09D 201/02	(2006.01)	C O 9 D 201/02	
B05D 5/00	(2006.01)	B O 5 D 5/00	B
B32B 27/30	(2006.01)	B 3 2 B 27/30	A

請求項の数 16 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2002-22859 (P2002-22859)	(73) 特許権者	000005201 富士フイルムホールディングス株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成14年1月31日(2002. 1. 31)	(74) 代理人	100101719 弁理士 野口 恭弘
(65) 公開番号	特開2002-322430 (P2002-322430A)	(72) 発明者	桜井 靖也 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
(43) 公開日	平成14年11月8日(2002. 11. 8)	(72) 発明者	村松 雄造 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
審査請求日	平成16年3月19日(2004. 3. 19)	審査官	滝口 尚良
(31) 優先権主張番号	特願2001-48679 (P2001-48679)		
(32) 優先日	平成13年2月23日(2001. 2. 23)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物およびハードコート処理物品

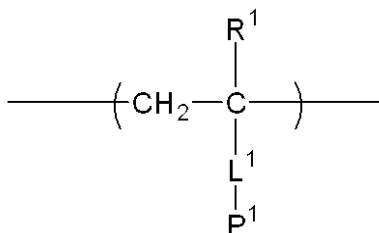
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を50～100質量%有する架橋製ポリマー、及び/又は、主鎖に酸素原子、窒素原子及び硫黄原子よりなる群から選ばれたヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーを含有する硬化性組成物をプラスチックフィルム基材上に塗布し硬化させて得られ、硬化後のハードコート層の膜厚が20～200μmであることを特徴とするハードコート処理フィルム。

一般式(1)

【化1】



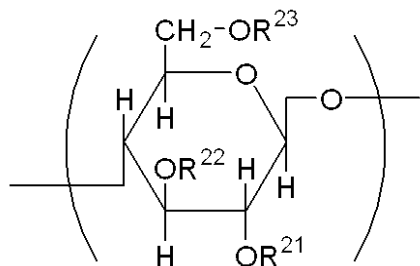
式中 R¹ は水素原子又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、P¹ はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、L¹ は単結合又は二価の連結基である。

【請求項 2】

主鎖に酸素原子、窒素原子及び硫黄原子よりなる群から選ばれたヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位が、下記一般式(2)～(4)よりなる群から選ばれた繰り返し単位を1つ以上含む架橋性ポリマーである請求項1記載のハードコート処理フィルム。

一般式(2)

【化 2】



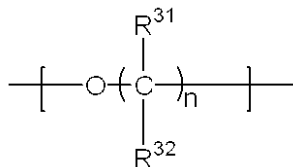
10

式中、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立に(i)水素原子、(ii) R^3 で表される一価の置換基(ここで R^3 は、 $-OR^{21}$ 、 $-OR^{22}$ 及び $-OR^{23}$ がエステル基もしくはエーテル基となるような一価の置換基を表す。)(iii) P^2-L^2 のいずれかであり、少なくとも1つが P^2-L^2 であり、 P^2 はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^2

20

一般式(3)

【化 3】

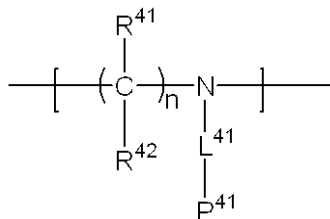


式中 n 個の R^{31} 及び n 個の R^{32} は、同じであっても異なってもよく、(i)水素原子、(ii)炭素原子数1以上4以下のアルキル基、又は(iii) $P^{31}-L^{31}$ のいずれかであり、少なくとも1つが $P^{31}-L^{31}$ であり、 P^{31} はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{31} は単結合又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基で置換されていてもよい二価の連結基を表し、 n は2～4の整数であり、 R^{31} 及び R^{32} は2つが連結して環構造を形成していてもよい。

30

一般式(4)

【化 4】



40

式中 P^{41} はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{41} は単結合もしくは二価の連結基を表し、 n 個の R^{41} 及び n 個の R^{42} は、水素原子又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、 n は2～3の整数であり、いずれの場合も R^{41} 、 R^{42} は同じであっても異なってもよく、2つの R^{41} 又は R^{42} が連結し、環構造を形成していてもよい。

【請求項 3】

50

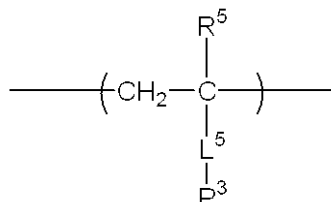
硬化性組成物中に、同一分子内に2個以上の開環重合性基を含む化合物を含有し、開環重合性基とエチレン性不飽和基の両方を重合させて得られることを特徴とする請求項1又は2記載のハードコート処理フィルム。

【請求項4】

同一分子内に2個以上の開環重合性基を含む化合物が、下記一般式(5)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーである請求項3記載のハードコート処理フィルム。

一般式(5)

【化5】



10

式中R⁵は水素原子又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、P³は開環重合性基を含む一価の基であり、L⁵は単結合又は二価の連結基である。

【請求項5】

エチレン性不飽和基がアクリロイル基又はメタクリロイル基である請求項1~4いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【請求項6】

開環重合性基がカチオン重合性基であり、エポキシ環、オキサタン環及びオキサゾリン環よりなる群から選ばれた請求項3~5いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

20

【請求項7】

一般式(1)で表される繰り返し単位及び/又は主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーの酸価が0~2mg KOH/gである請求項1~6いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【請求項8】

一般式(5)で表される繰り返し単位がグリシジルメタクリレート又はグリシジルアクリレートから誘導される繰り返し単位である請求項4~7いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

30

【請求項9】

硬化性組成物を活性エネルギー線を利用して硬化する請求項1~8いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【請求項10】

硬化性組成物中に感光性カチオン重合開始剤と感光性ラジカル重合開始剤の両方を含有する請求項3~9いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【請求項11】

硬化性組成物に架橋微粒子を含有する請求項1~10いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

40

【請求項12】

プラスチック基材上に単層もしくは複数層のハードコート層を形成して得られるハードコート処理物品であって、少なくとも一層が、請求項1~11いずれか1つに記載の硬化性組成物を塗布した後、硬化して形成されるハードコート層であるハードコート処理フィルム。

【請求項13】

ハードコート層が単層からなる請求項12記載のハードコート処理フィルム。

【請求項14】

プラスチック基材上に複数層のハードコート層を形成して得られ、少なくとも最外層にハードコート層を有する請求項12記載のハードコート処理フィルム。

50

【請求項 15】

ハードコート層表面の鉛筆硬度が4H～9Hである請求項1～14いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【請求項 16】

プラスチックフィルムがポリエステル、ポリカーボネート又はセルロース樹脂である請求項1～15いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬度が高く硬化収縮が少ない硬化物が得られる硬化性組成物に関する。また該硬化性組成物を基材上に塗布した後、硬化させることで得られる硬化樹脂層を有するハードコート処理物品に関する。さらに詳しくは、本発明は、膜剥がれやひび割れの発生が少なく、優れた耐擦傷性、表面硬度を有するハードコート処理物品に関する。また、本発明は、膜剥がれやひび割れの発生が少なく、硬化後のカールの少ない、優れた耐擦傷性、表面硬度を有するハードコートフィルムに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、プラスチック製品が、加工性、軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあるが、これらプラスチック製品の表面は傷つきやすいため、耐擦傷性を付与する目的で硬化樹脂層からなるハードコート層を直接塗設したり、ハードコート層付きプラスチックフィルム（ハードコートフィルムと称する）を貼合して用いる場合が多い。また、従来のガラス製品についても、飛散防止のためにプラスチックフィルムを貼合する場合が増えており、これらのフィルム表面の硬度強化のために、その表面にハードコート層を形成することは有用であり、広く行われている。

20

【0003】

従来のハードコート塗料としては、熱硬化性塗料、あるいは紫外線硬化型塗料が用いられているが、これをプラスチックフィルム上に塗布した後、硬化させて得られるハードコートフィルム用途にはプラスチックフィルム自身の耐熱性が低いため、低温で硬化可能な紫外線硬化型塗料が広く用いられている。一般に、紫外線硬化型塗料に用いられている硬化性成分は、分子内に2～6個のアクリル酸エステル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に数個のアクリル酸エステル基を有する分子量が数百から数千のオリゴマーが用いられる。しかしながら、該オリゴマー化合物はアクリル基の導入量が少ないものが多く、単独では十分な硬度が得られないため、より高い硬度が要求されるハードコート塗料としては、多官能アクリレートモノマーが広く用いられている。

30

【0004】

一般にハードコートフィルムは、上記のようなハードコート塗料をプラスチックフィルム上に直接、或いは1μm程度のプライマー層を介して3～10μm程度の薄い塗膜を形成して製造している。しかしながら、従来のハードコートフィルムは、そのハードコート層の硬度が不十分であったこと、また、その塗膜厚みが薄いことに起因して、下地のプラスチック基材フィルムが変形した場合に、それに応じてハードコート層も変形し、ハードコートフィルム全体としての硬度は低く、十分に満足できるものではなかった。例えば、プラスチック基材フィルムとして広く利用されているトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線硬化型塗料を上記の厚みで塗工したハードコートフィルムにおいては、鉛筆硬度で2H～3Hレベルが一般的であり、ガラスの鉛筆硬度である9Hには全く及ばないものである。

40

【0005】

一方、硬度が不十分であってもハードコート層の厚みを通常の3～10μmよりも単に厚くすれば、得られたハードコートフィルムの硬度は向上するが、ハードコート層のひび割れが生じやすくなると同時に硬化時の体積収縮により基材との接着性が悪化し剥離を生

50

じたりハードコートフィルムのカールが大きくなるという問題がある。このため従来の技術では、実用上使用できる良好な特性を有するハードコートフィルムを得ることは困難であった。

【0006】

ハードコート層の樹脂形成成分を多官能アクリレートモノマーとし、これにアルミナ、シリカ、酸化チタン等の粉末状無機充填剤および重合開始剤を含有する被覆用組成物が特公平02-60696号に開示されている。また、アルコキシシラン等で表面処理したシリカもしくはアルミナからなる無機質の装填材料を含む光重合性組成物が特公昭62-21815号に開示されている。また、ハードコート層を2層化し、第一層に微粒子のシリカを添加することで、カールと耐傷性を満足させる方法が特開2000-52472に提案されている。これらに記載されるように、無機微粒子を添加することで、ハードコート層の硬度は向上し、さらに硬化収縮量も低減されるが、近年要求されているハードコートの表面硬度に対して満足いくものではなかった。

10

【0007】

特開平8-73771号には1分子内に3個以上のラジカル重合性基を含む化合物と1分子内にエポキシ基を1~5個含有するカチオン重合性化合物の混合物からなる光硬化性ハードコート組成物についての記載がある。該公報の形態は硬化収縮量はある程度低減されるが、十分な硬度が得られず、表面硬度を高めるために膜厚を厚くするとハードコートフィルムのカールが大きくなり、硬度、硬化収縮の点で満足いくものではなかった。

【0008】

特開2000-71392号にハードコート層を2層構成とし、下層をラジカル硬化性樹脂とカチオン硬化性樹脂のブレンドからなる硬化樹脂層を使用し、上層にラジカル硬化性樹脂のみからなる硬化樹脂層を使用したハードコートフィルムの記載がある。該公報によると下層の弾性率を上層よりも低くすることで加えられた応力をハードコート層の変形により吸収できると記載があり、実施例中においても下層に単官能もしくは2官能のカチオン硬化性化合物を用いることにより、確かに膜剥がれやひび割れ、カールが少なく、4Hの鉛筆硬度を実現している。しかしながら、このような構成は、JIS K5400で傷として定義されている塗膜の剥がれや塗膜の擦り傷は発生しにくい、塗膜のへこみが顕著であり、これを改良しようとして上層の硬度を高めたり膜厚を厚くするとフィルム裁断時のエッジ部でのひび割れが発生し、近年要求されているハードコートの表面硬度に対して満足いくものではなかった。

20

30

【0009】

われわれは鋭意検討の結果、特定の化合物を用いることで硬度が高く、硬化収縮の少ない硬化物が得られる硬化性組成物を見出した。また基材上に該硬化性組成物を塗設することで硬化後の膜剥がれやひび割れが生じにくく、十分な硬度を有するハードコート処理物品を得られることを見出した。さらに基材にプラスチックフィルムを用いても硬化収縮に起因するカールが少なく、十分な硬度を有するハードコートフィルムを得られることを見出した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、硬度が高く硬化収縮が少ない硬化物が得られる硬化性組成物を提供することにある。また、膜剥がれやひび割れが生じにくく、十分な硬度を有するハードコート処理物品を提供することにある。また、プラスチックフィルム基材を使用した場合も膜剥がれやひび割れが生じにくく、更には硬化収縮に起因するカールの問題を回避し、十分な硬度を有するハードコートフィルムを提供することにある。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の手段によって達成された。

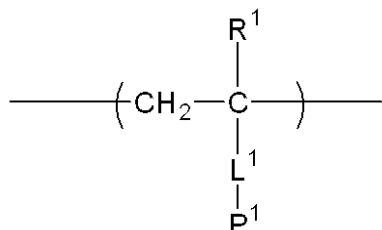
1) 下記一般式(1)で表される側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を 50 ~ 100質量% 有する架橋製ポリマー、及び/又は、主鎖に 酸素原子、窒素原子及び硫黄

50

原子よりなる群から選ばれたヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーを含有する硬化性組成物をプラスチックフィルム基材上に塗布し硬化させて得られ、硬化後のハードコート層の膜厚が20～200μmであることを特徴とするハードコート処理フィルム、

一般式(1)

【化6】



10

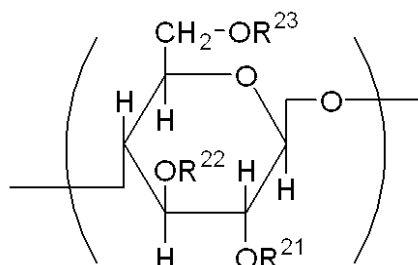
式中R¹は水素原子又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、P¹はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、L¹は単結合又は二価の連結基である。

2) 主鎖に酸素原子、窒素原子及び硫黄原子よりなる群から選ばれたヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位が、下記一般式(2)～(4)よりなる群から選ばれた繰り返し単位を1つ以上含む架橋性ポリマーである1)記載のハードコート処理フィルム、

20

一般式(2)

【化7】

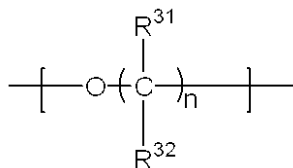


30

式中、R²¹、R²²及びR²³はそれぞれ独立に(i)水素原子、(ii)R³で表される一価の置換基(ここでR³は、-OR²¹、-OR²²及び-OR²³がエステル基もしくはエーテル基となるような一価の置換基を表す。)(iii)P²-L²-のいずれかであるが、少なくとも1つがP²-L²-であり、P²はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、L²は二価の連結基である。

一般式(3)

【化8】



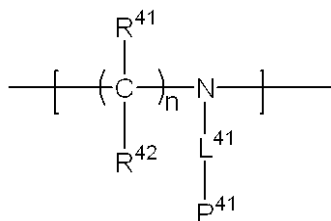
40

式中n個のR³¹及びn個のR³²は、同じであっても異なってもよく、(i)水素原子、(ii)炭素原子数1以上4以下のアルキル基、又は(iii)P³¹-L³¹-のいずれかであり、少なくとも1つがP³¹-L³¹-であり、P³¹はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、L³¹は単結合又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基で置換されていてもよい二価の連結基を表し、nは2～4の整数であり、R³¹及びR³²は2つが連結して環構造を形成していてもよい。

50

一般式 (4)

【化9】



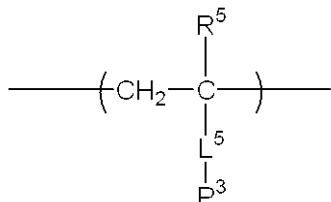
式中 P^{41} はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{41} は単結合もしくは二価の連結基を表し、 n 個の R^{41} 及び n 個の R^{42} は、水素原子又は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、 n は 2 ~ 3 の整数であり、いずれの場合も R^{41} 、 R^{42} は同じであっても異なってもよく、2 つの R^{41} 又は R^{42} が連結し、環構造を形成していてもよい。

3) 硬化性組成物中に、同一分子内に 2 個以上の開環重合性基を含む化合物を含有し、開環重合性基とエチレン性不飽和基の両方を重合させて得られることを特徴とする 1) 又は 2) 記載のハードコート処理フィルム、

4) 同一分子内に 2 個以上の開環重合性基を含む化合物が、下記一般式 (5) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーである 3) 記載のハードコート処理フィルム、

一般式 (5)

【化10】



式中 R^5 は水素原子又は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、 P^3 は開環重合性基を含む一価の基であり、 L^5 は単結合又は二価の連結基である。

5) エチレン性不飽和基がアクリロイル基又はメタクリロイル基である 1) ~ 4) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

6) 開環重合性基がカチオン重合性基であり、エポキシ環、オキサタン環及びオキサゾリン環よりなる群から選ばれた 3) ~ 5) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

7) 一般式 (1) で表される繰り返し単位及び / 又は主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーの酸価が 0 ~ 2 mg KOH / g である 1) ~ 6) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

8) 一般式 (5) で表される繰り返し単位がグリシジルメタクリレート又はグリシジルアクリレートから誘導される繰り返し単位である 4) ~ 7) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

9) 硬化性組成物を活性エネルギー線を利用して硬化する 1) ~ 8) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

10) 硬化性組成物中に感光性カチオン重合開始剤と感光性ラジカル重合開始剤の両方を含有する 3) ~ 9) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

11) 硬化性組成物に架橋微粒子を含有する 1) ~ 10) いずれか 1 つに記載のハードコート処理フィルム、

12) プラスチック基材上に単層もしくは複数層のハードコート層を形成して得られるハードコート処理物品であって、少なくとも一層が、1) ~ 11) いずれか 1 つに記載の硬化性組成物を塗布した後、硬化して形成されるハードコート層であるハードコート処理フィルム、

10

20

30

40

50

- 13) ハードコート層が単層からなる12)記載のハードコート処理フィルム、
 14) プラスチック基材上に複数層のハードコート層を形成して得られ、少なくとも最外層にハードコート層を有する12)記載のハードコート処理フィルム、
 15) ハードコート層表面の鉛筆硬度が4H~9Hである1)~14)いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム、
 16) プラスチックフィルムがポリエステル、ポリカーボネート又はセルロース樹脂である1)~15)いずれか1つに記載のハードコート処理フィルム。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のハードコート処理物品に用いられる硬化性組成物は、一般式(1)で表される繰り返し単位および/または主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーを含有している。また、本発明のハードコート処理物品は、基材上に本発明の硬化性組成物を塗布し、硬化して形成されるハードコート層を有するものであって、ハードコート層は単層であっても複数層から構成されていてもよいが、製造工程上簡便な単層であることが好ましい。この場合の単層とは同一組成物で形成されるハードコート層であって、塗布、乾燥後の組成が、同一組成のものであれば、複数回の塗布で形成されていてもよい。一方、複数層とは組成の異なる複数の組成物で形成されることを表し、本発明では少なくとも一層が、本発明の硬化性組成物を塗布し、硬化して形成されるハードコート層であることが必要であり、特に最外層が本発明の硬化性組成物を塗布し、硬化して形成されるハードコート層であることが好ましい。

【0013】

以下にこれら本発明の架橋性ポリマーについて詳細に説明する。一般式(1)の式中 R^1 は水素原子もしくは炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、好ましくは水素原子もしくはメチル基である。 L^1 は単結合もしくは二価の連結基であり、好ましくは単結合、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基および*側で主鎖に連結する $*-COO-$ 、 $*-CONH-$ 、 $*-OCO-$ 、 $*-NHCO-$ である。好ましくは単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基である。 P^1 はエチレン性不飽和基を含む一価の基である。好ましい P^1 としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基を含む一価の基であり、最も好ましくはアクリロイル基を含む一価の基である。

【0014】

本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、(1)対応するモノマーを重合させて直接エチレン性不飽和基を導入する手法で合成してもよく、(2)任意の官能基を有するモノマーを重合して得られるポリマーに高分子反応によりエチレン性不飽和基を導入する手法で合成してもよい。また、(1)および(2)の手法を組み合わせて合成することもできる。重合反応としてはラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などが挙げられる。前記、(1)の方法を用いる場合、重合反応により消費されるエチレン性不飽和基と架橋性ポリマー中に残されるエチレン性不飽和基の重合性の差を利用することが必要である。例えば、一般式(1)の好ましい P^1 のなかで、アクリロイル基、メタクリロイル基を含む一価の基を用いる場合、架橋性ポリマーを生成させる重合反応をカチオン重合とすることで前記(1)の手法によって本発明の架橋性ポリマーを得ることができる。一方、 P^1 をスチリル基を含む一価の基とする場合、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合のいずれの方法をとってもゲル化が進行しやすいため通常前記(2)の手法によって本発明の架橋性ポリマーを合成する。

【0015】

このように前記(2)に記述した高分子反応を利用する手法は一般式(1)中に導入されるエチレン性不飽和基の種類によらず、架橋性ポリマーを得ることが可能であり、有用である。高分子反応は、例えば2-クロロエチル基から塩酸を脱離させるようなI)エチレン性不飽和基をプレカーサー化した官能基を含むポリマーを生成させたあとに官能基変換(脱離反応、酸化反応、還元反応など)によりエチレン性不飽和基に誘導する方法と、II

10

20

30

40

50

任意の官能基を含むポリマーを生成させたあとに、該ポリマー中の官能基と結合生成反応が進行し、共有結合を生成しうる官能基とエチレン性不飽和基の両方を有する化合物（以降、反応性モノマーと称する）を反応させる方法が挙げられる。またこれらⅠ）、Ⅱ）の方法は組み合わせを行ってもよい。ここで言う結合形成反応とは、一般に有機合成分野で用いられる結合生成反応のなかで共有結合を形成する反応であれば特に制限なく使用できる。一方で、架橋性ポリマーに含まれるエチレン性不飽和基が反応中に熱重合し、ゲル化してしまう場合があるので、できるだけ低温（好ましくは60以下、特に好ましくは室温以下）で反応が進行するものが好ましい。また反応の進行を促進させる目的で触媒を用いても良く、ゲル化を抑制する目的で重合禁止剤を用いてもよい。

【0016】

以下に好ましい高分子結合形成反応が進行する官能基の組み合わせの例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

加熱もしくは室温で反応が進行する官能基の組み合わせとしては、
 (イ) ヒドロキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）、ホルミル基、アセタール基、
 (ロ) イソシアネート基に対してヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基、
 (ハ) カルボキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、N-メチロール基、
 (ニ) N-メチロール基に対して、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、
 (ホ) エポキシ基に対して、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、N-メチロール基、
 (ヘ) ビニルスルホン基に対してスルフィン酸基、アミノ基、
 (ト) ホルミル基に対してヒドロキシル基、メルカプト基、活性メチレン基、
 (チ) メルカプト基に対して、ホルミル基、ビニル基（アリル基、アクリル基など）、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）、
 (リ) アミノ基に対して、ホルミル基、ビニル基（アリル基、アクリル基など）、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）、などの組み合わせが挙げられる。

【0018】

以下に反応性モノマーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

ヒドロキシル基含有ビニルモノマー（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど）、イソシアネート基含有ビニルモノマー（例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートなど）、N-メチロール基含有ビニルモノマー（例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど）、エポキシ基含有ビニルモノマー（例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、CYCLOMER-M100、A200（ダイセル化学工業（株）製）など）、カルボキシル基含有ビニルモノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル）、アルキルハライド含有ビニルモノマー（例えばクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート）、酸無水物含有ビニルモノマー（例えばマレイン酸無水物）、ホルミル基含有ビニルモノマー（例えばアクロレイン、メ

10

20

30

40

50

タクロレイン)、スルフィン酸基含有ビニルモノマー(例えばスチレンスルフィン酸カリウム)、活性メチレン含有ビニルモノマー(例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート)、ビニル基含有ビニルモノマー(例えばアリルメタクリレート、アリルアクリレート)、酸クロライド含有モノマー(例えばアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド)、アミノ基含有モノマー(例えばアリルアミン)、が挙げられる。

【0020】

前記II)に記載した任意の官能基を含むポリマーは、反応性官能基とエチレン性不飽和基の両方を有する反応性モノマーの重合を行うことで得ることができる。また、ポリ酢酸ビニルを変性して得られるポリビニルアルコールのように反応性の低い前駆体モノマーの重合後、官能基変換を行うことで得ることもできる。これらの場合の重合方法としては、ラジカル重合が最も簡便で好ましい。

10

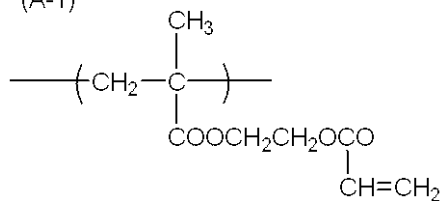
【0021】

以下に一般式(1)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

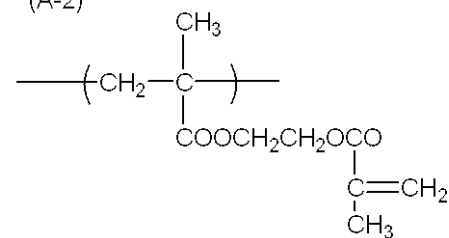
【0022】

【化11】

(A-1)

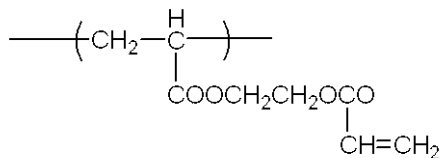


(A-2)

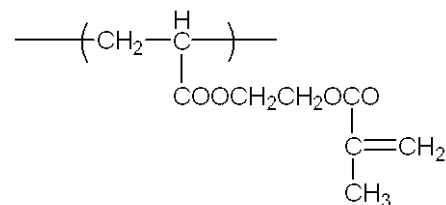


20

(A-3)

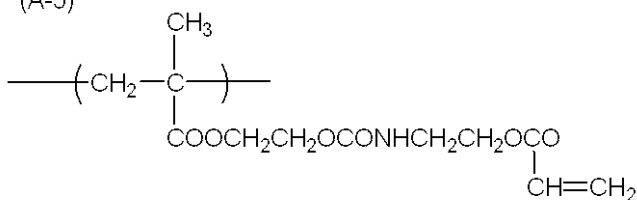


(A-4)

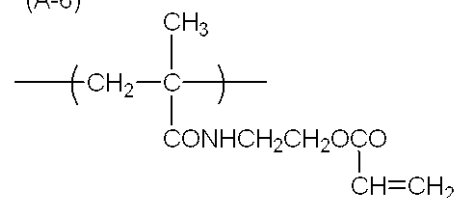


30

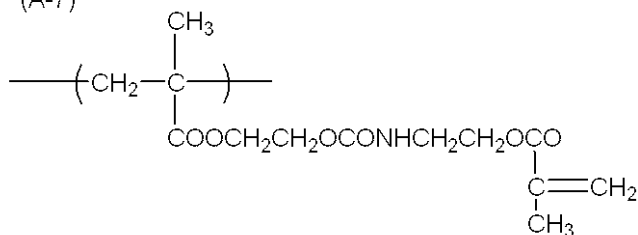
(A-5)



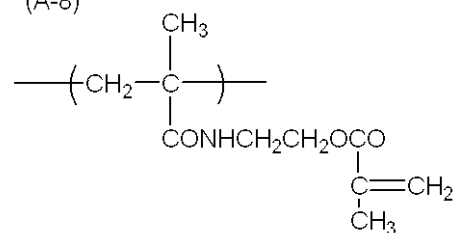
(A-6)



(A-7)

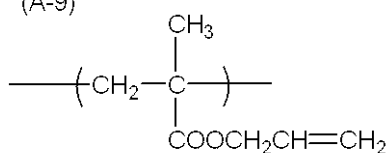


(A-8)

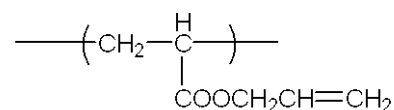


40

(A-9)



(A-10)

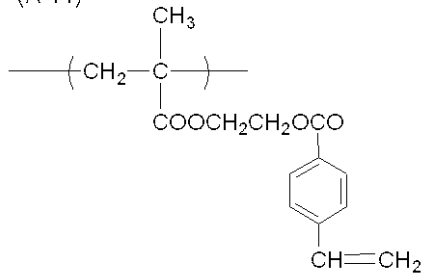


50

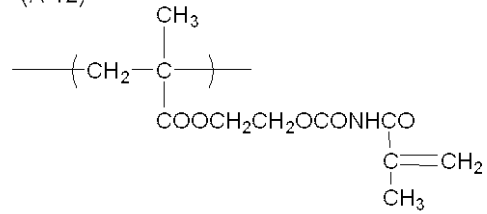
【 0 0 2 3 】

【 化 1 2 】

(A-11)

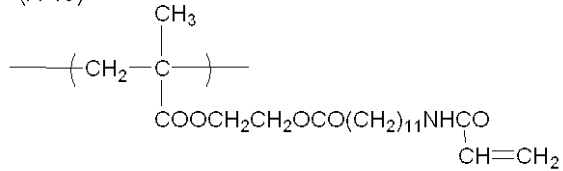


(A-12)

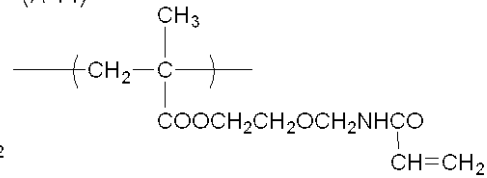


10

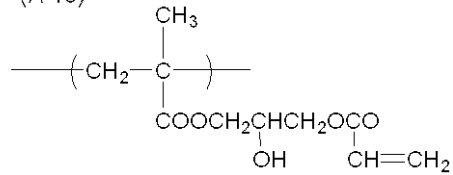
(A-13)



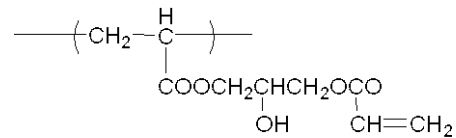
(A-14)



(A-15)

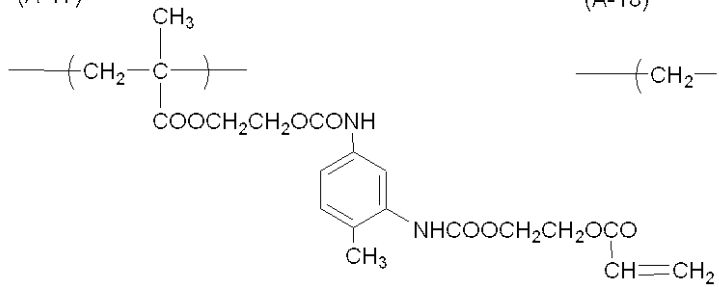


(A-16)

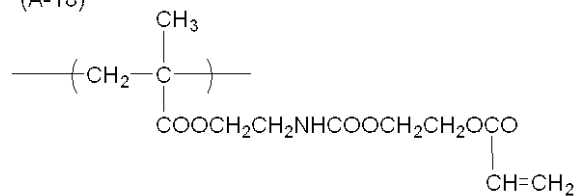


20

(A-17)

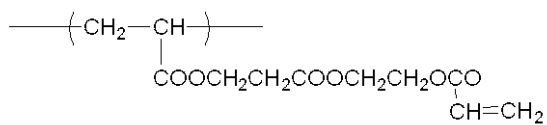


(A-18)

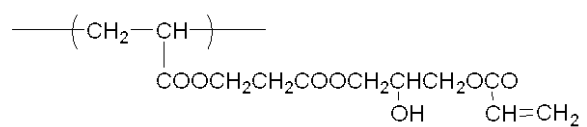


30

(A-19)



(A-20)

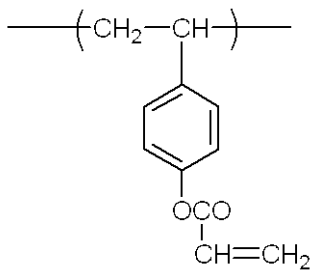


【 0 0 2 4 】

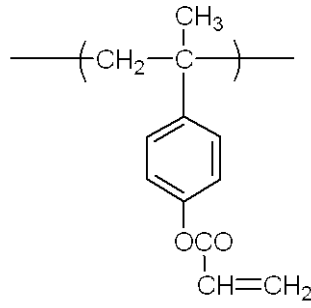
【 化 1 3 】

40

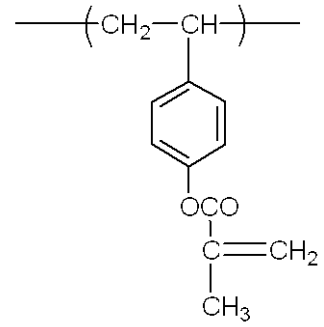
(A-21)



(A-22)

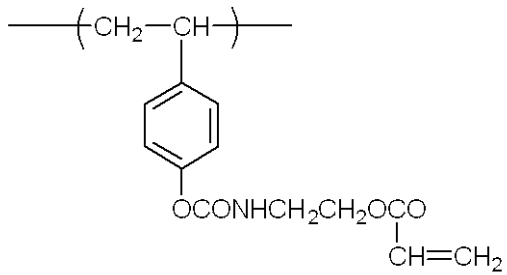


(A-23)

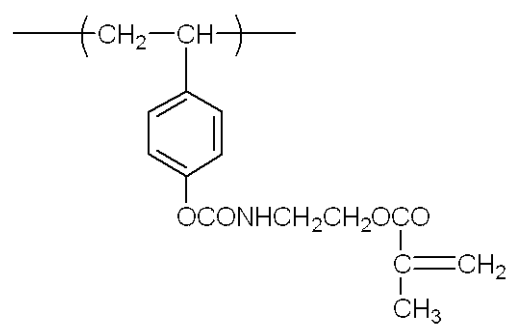


10

(A-24)

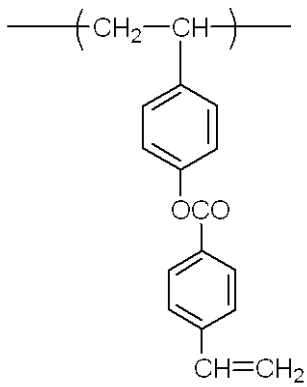


(A-25)

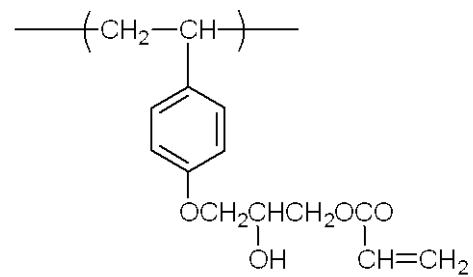


20

(A-26)

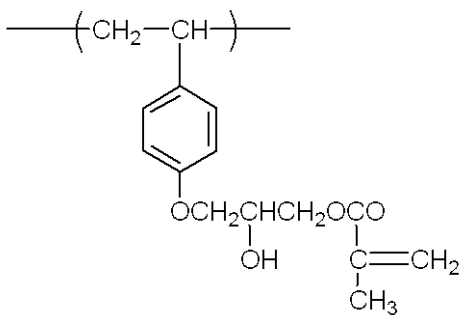


(A-27)

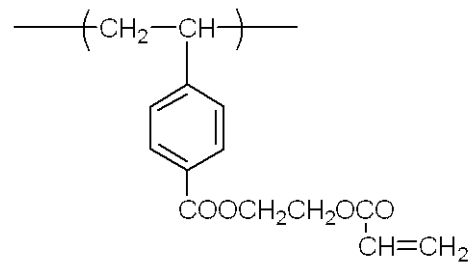


30

(A-28)



(A-29)

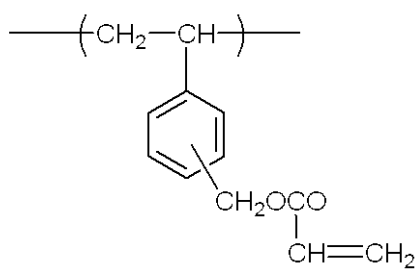


40

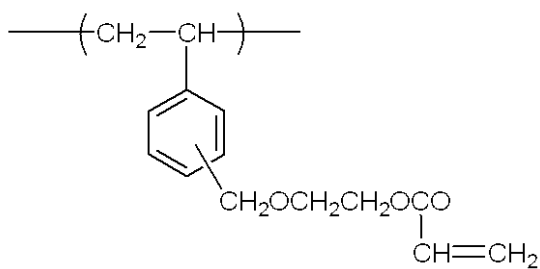
【 0 0 2 5 】

【 化 1 4 】

(A-30)

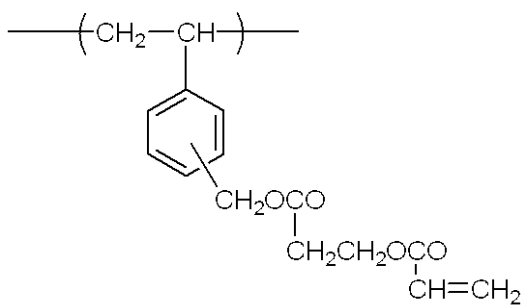


(A-31)

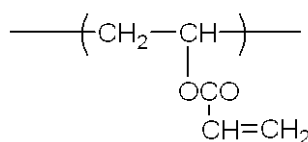


10

(A-32)

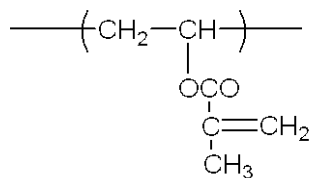


(A-33)

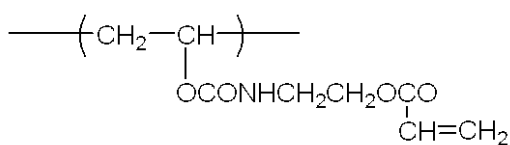


20

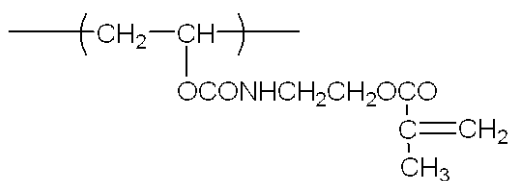
(A-34)



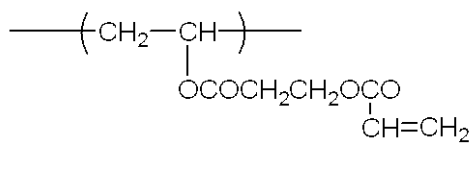
(A-35)



(A-36)



(A-37)

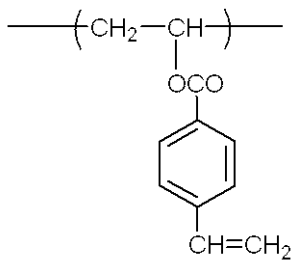


30

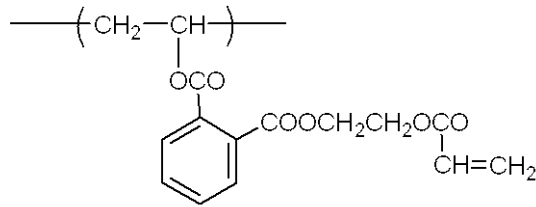
【 0 0 2 6 】

【 化 1 5 】

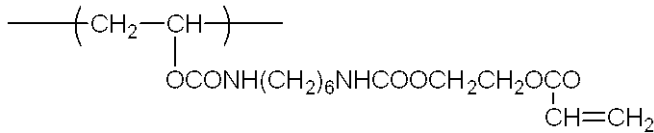
(A-38)



(A-39)

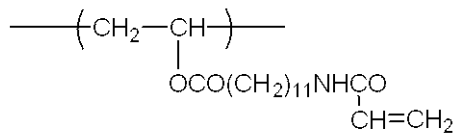


(A-40)

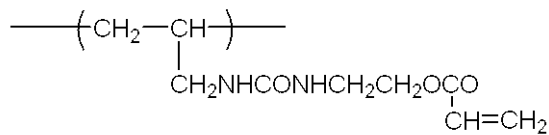


(A-41)

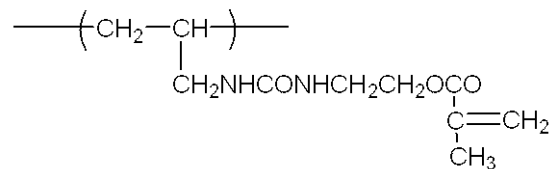
(A-42)



(A-43)



(A-44)



【 0 0 2 7 】

本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは複数種の一般式(1)で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、また、一般式(1)以外の繰り返し単位(例えばエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位)を含んだコポリマーでもよい。特に架橋性ポリマーのT_gや親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーのエチレン性不飽和基の含有量をコントロールする目的で一般式(1)以外の繰り返し単位を含んだコポリマーとする手法は好適である。一般式(1)以外の繰り返し単位の導入方法は、a)対応するモノマーを共重合させて直接導入する手法を用いてもよく、b)官能基変換可能な前駆体モノマーを重合させ、高分子反応により導入する手法を用いてもよい。また、a)およびb)の手法を組み合わせることもできる。

【 0 0 2 8 】

a)の手法によって一般式(1)以外の繰り返し単位を、対応するビニルモノマーを重合することによって導入する場合、好ましく用いられるモノマーとしては、アクリル酸または-アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類、もしくはアミド類(例えば、N-i-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシ

10

20

30

40

50

エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ペンチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシメトキシエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-ジメチルブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、*n*-オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*n*-オクタデシルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルニル-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど)、アクリル酸または-アルキルアクリル酸(アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など)、ビニルエステル類(例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイミド類(*N*-フェニルマレイミドなど)、マレイン酸、フマル酸、*p*-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物(例えばスチレン、*p*-クロルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*i*-メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルサクシニミド、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルアセトアミド、1-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等が挙げられる。これらのビニルモノマーは2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら以外のビニルモノマーはリサーチディスクロージャーNo.1955(1980年、7月)に記載されているものを使用することができる。本発明ではアクリル酸またはメタクリル酸から誘導されるエステル類、およびアミド類、および芳香族ビニル化合物が特に好ましく用いられるビニルモノマーである。

【0029】

また、一般式(1)で表される繰り返し単位を前記(2)のように高分子反応で導入し、反応を完結させない場合、エチレン性不飽和基をプレカーサー化した官能基や反応性官能基を含む繰り返し単位を有する共重合体となるが、本発明では特に制限なく用いることができる。

【0030】

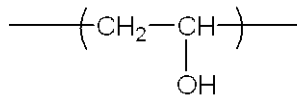
上記で挙げたビニルモノマーから誘導されるエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位の大部分は前述したb)官能基変換可能な前駆体モノマーを重合させ、高分子反応により導入することも可能である。一方で、本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、高分子反応によってのみでしか、導入できない一般式(1)以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。典型的な例としてポリ酢酸ビニルを変性して得られるポリビニルアルコールやポリビニルアルコールのアセタール化反応によって得られるポ

リビニルブチラール等を挙げることができる。これらの繰り返し単位の具体的な例を以下に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

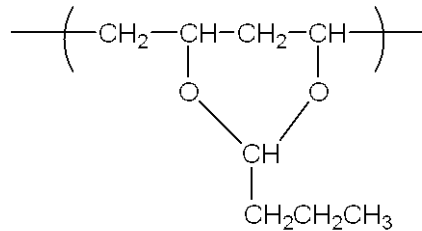
【0031】

【化16】

(N-1)

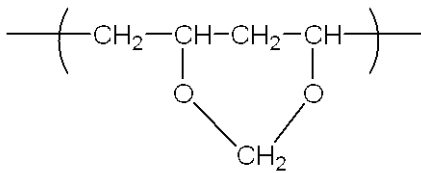


(N-2)

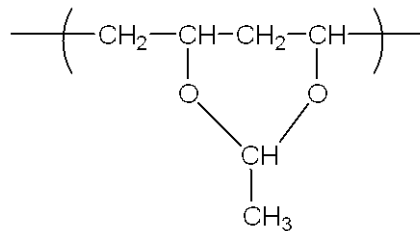


10

(N-3)



(N-4)



20

【0032】

本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式(1)で表される繰り返し単位が含まれる割合は、30質量%以上100質量%以下、好ましくは50質量%以上100質量%以下、特に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。また、本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中の好ましいエチレン性不飽和基の含量はエチレン性不飽和基当量で400以下、更に好ましくは300以下、特に好ましくは200以下である。また、酸価は低いほうが高湿度下での硬度低下が少なく好ましい。この場合の好ましい酸価は0~2mg KOH/gであり、更に好ましくは、0~1mg KOH/gである。

30

【0033】

一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は数平均分子量で1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0034】

以下に一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表1に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式(1)で表される繰り返し単位とポリビニルアルコールなどの繰り返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

40

【0035】

【表1】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
P-1	A-1	100
P-2	A-1/n-ブチルメタクリレート	60/40
P-3	A-1/スチレン	80/20
P-4	A-1/N-t-ブチルアクリルアミド	80/20
P-5	A-1/ブチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート	38/50/12
P-6	A-1/A-7/ヒドロキシエチルメタクリレート	20/67/13
P-7	A-1/A-9	80/20
P-8	A-1/A-11	50/50
P-9	A-6	100
P-10	A-13	100
P-11	A-14/ヒドロキシエチルメタクリレート	33/67
P-12	A-15/メタクリル酸メチル	87/13
P-13	A-20/カルボキシエチルアクリレート	67/33
P-14	A-21	100
P-15	A-21/N-ビニルホルムアミド	90/10
P-16	A-25/4-ヒドロキシルスチレン	66/34
P-17	A-30/クロロメチルスチレン/N-フェニルマレイミド	23/27/50
P-19	A-33/N-1/酢酸ビニル	88/11/1
P-20	A-37/N-1/酢酸ビニル	93/6/1
P-21	A-38/N-1/N-2/酢酸ビニル	22/8/69/1
P-22	A-40/N-1/酢酸ビニル	77/22/1

10

20

【0036】

次に主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーについて説明する。主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーは主鎖にヘテロ原子を含むポリマーの置換可能な部位にエチレン性不飽和基を導入することで得ることができる。主鎖にヘテロ原子を含むポリマーとしては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアイミド、ポリエーテル、ポリスルホンなどが挙げられ、いずれも置換可能部位へエチレン性不飽和基を導入することで使用可能であるが、本発明では特に一般式(2)~(4)のいずれかで表される繰り返し単位を有する架橋性ポリマーが好ましく用いられる。

30

【0037】

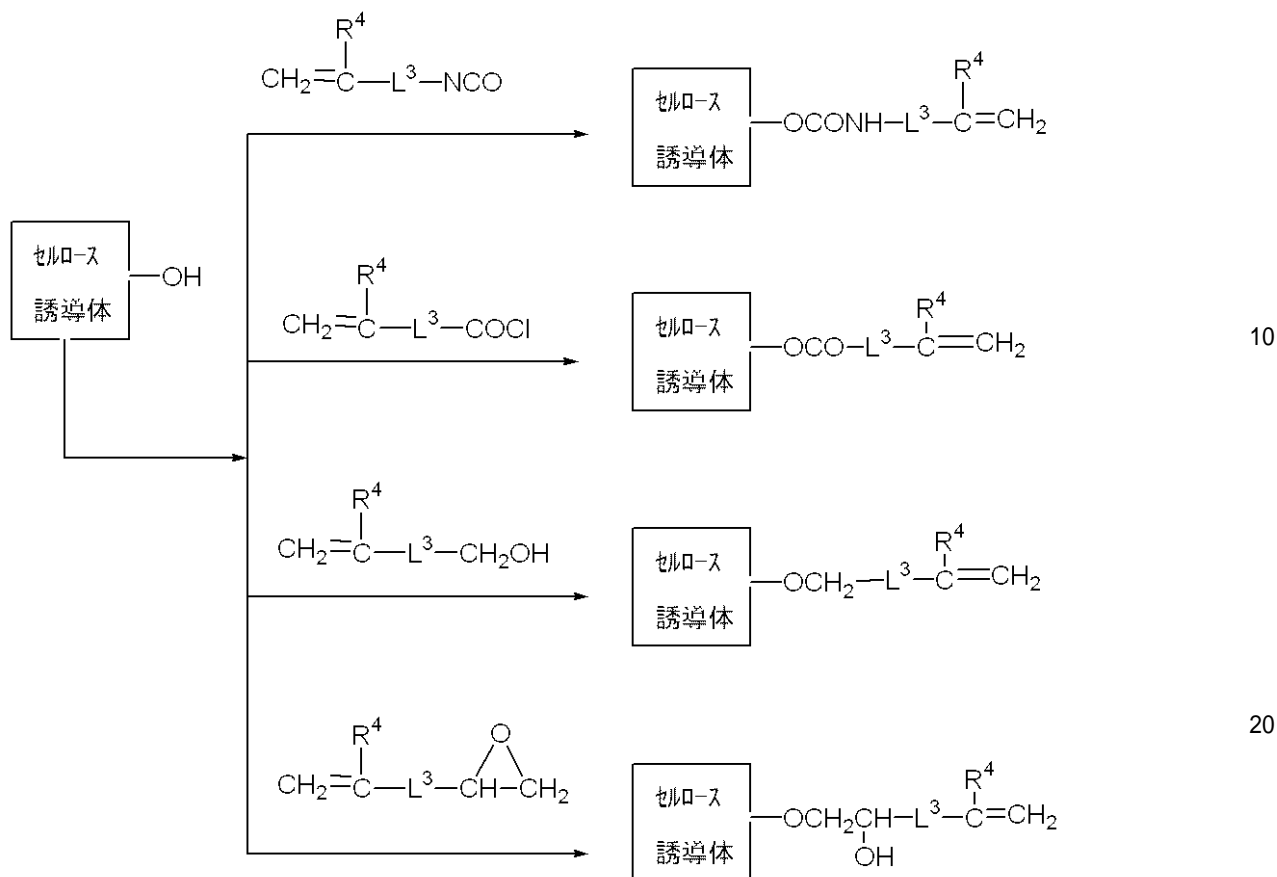
一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーについて説明する。一般式(2)の式中、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立に(i)水素原子、(ii) R^3 で表される一価の置換基(ここで R^3 は、 $-OR^{21}$ 、 $-OR^{22}$ 及び $-OR^{23}$ がエステル基もしくはエーテル基となるような一価の置換基を表す。)、(iii) P^2-L^2 のいずれかであるが、少なくとも1つが P^2-L^2 である。ここで、 P^2 は P^1 と同じエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、好ましい例も P^1 と同じである。 L^2 は単結合もしくは二価の連結基である。好ましい L^2 は、単結合、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基である。 R^3 が(ii)エステル基もしくはエーテル基のような一価の基の場合、好ましい R^3 基はアセチル基、ブチリル基、メチル基、エチル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基である。一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、セルロース誘導体に対し、一般的なウレタン化、エステル化、およびエーテル化の手法を適用することにより合成することができる。例えば、下に示すような、イソシアネート、あるいは酸ハライド等を用いることにより容易に合成することができる。

40

【0038】

50

【化 17】



【0039】

ここで L^3 は単結合もしくは二価の連結基を表し、 R^4 は水素原子もしくは炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表わす。セルロースの水酸基にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、この他に、A. A. Berlinetc; J. Gen. Chem. USSR., 21, 1383(1951) USP 2, 789, 030 Teminetc; Ind. and Eng. Chem. Product, Rand d, 11, Nr. 3, 325 礪波宏明; 織学誌、14, 100(1958)などに記載されている方法を参考にすることができる。本発明に用い

30

【0040】

$P^2 - L^2 -$ で表される置換基の一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中における質量%は1質量%以上80質量%以下であり、好ましくは1質量%以上50質量%以下である。また、本発明の一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中の好ましいエチレン性不飽和基の含量はエチレン性不飽和基当量で400以下、更に好ましくは300以下、特に好ましくは200以下である。また、酸価は低いほうが高湿度下での硬度低下が少なく好ましい。この場合の好ましい酸価は0~2 mg KOH/gであり、更に好ましくは、0~1 mg KOH/gである。

一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は、数平均分子量で2000以上20万以下であり、さらに好ましくは5000以上10万以下である。

40

50

【 0 0 4 1 】

表 2 に一般式 (2) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい構成例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

	(a)セルロース誘導体	(b)架橋性基	(a):(b) (質量比)
Q-1	アセチルセルロース(D. S. =2. 4)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}- \end{array}$	100:5
Q-2	同上	同上	100:10
Q-3	同上	同上	100:20
Q-4	同上	同上	100:30
Q-5	アセチルブチリルセルロース (D. S. =2. 1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CO}- \end{array}$	100:10
Q-6	エチルセルロース(D. S. =2. 0)	同上	100:20
Q-7	シアノエチルセルロース (D. S. =1. 5)	同上	100:20
Q-8	ベンジルセルロース(D. S. =1. 4)	同上	100:10
Q-9	ヒドロキシエチルセルロース (D. S. =1. 2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONHCH}_2- \end{array}$	100:15
Q-10	ヒドロキシプロピルセルロース (D. S. =1. 8)	同上	100:25
Q-11	カルボキシメチルセルロース (D. S. =1. 8)	同上	100:20
Q-12	アセチルセルロース(D. S. =1. 9)	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{CO}- \end{array}$	100:30
Q-13	同上	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO} \quad \text{CO}- \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	100:40
Q-14	同上	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CO}- \end{array}$	100:10
Q-15	同上	同上	100:20

【 0 0 4 3 】

一般式 (3) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーについて説明する。

式中 n 個の R^{31} 及び n 個の R^{32} は、同じであっても異なってもよく、(i) 水素原子、(i i) 炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、又は (i i i) $P^{31} - L^{31} -$ のいずれかであり、少なくとも 1 つが $P^{31} - L^{31} -$ であり、 P^{31} はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{31} は単結合又は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基で置換されていてもよい二価の連結基を表し、 n は 2 ~ 4 の整数であり、 R^{31} 及び R^{32} は 2 つが連結して環構造を形成していてもよい。

【 0 0 4 4 】

本発明の一般式 (3) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、同一分子内に

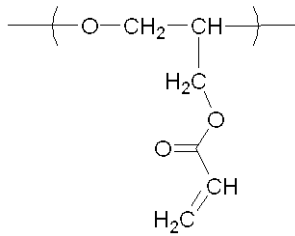
環状エーテルとエチレン性不飽和基の両方を有するモノマーの環状エーテル部位を開環重合させて合成することが最も簡便で好ましい。

以下に一般式(3)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

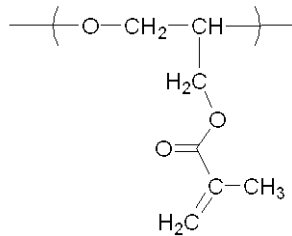
【0045】

【化18】

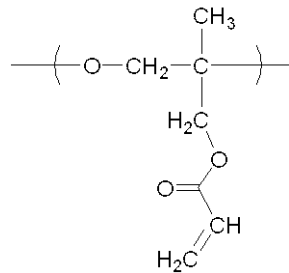
(D-1)



(D-2)

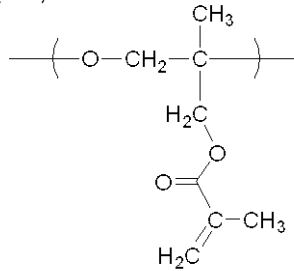


(D-3)

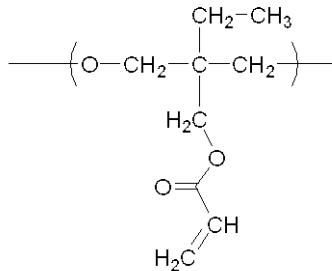


10

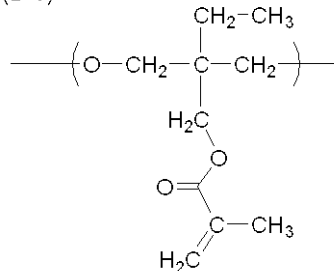
(D-4)



(D-5)

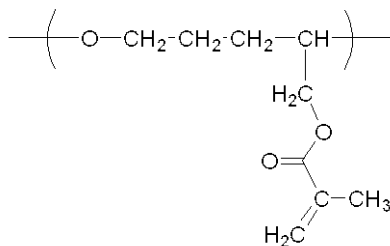


(D-6)

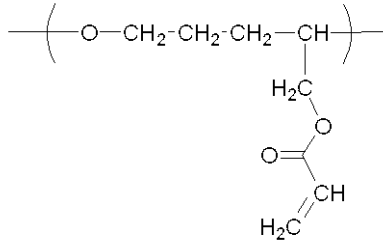


20

(D-7)

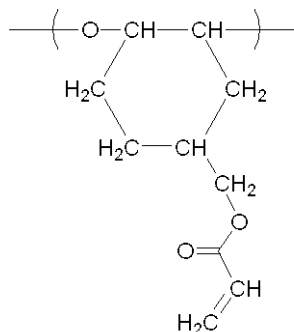


(D-8)

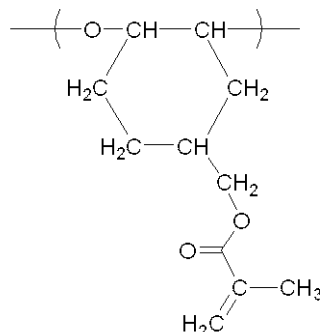


30

(D-9)



(D-10)



40

【0046】

本発明の一般式(3)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは複数種の一般式(3)で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、一般式(3)以外の繰り返し単位(例えばエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位)を含んだコポリマーでもよい。特に架橋性ポリマーのT_gや親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーのエチレン性不飽和基の含有量をコントロールする目的で一般式(3)以外の

50

繰り返し単位を含んだコポリマーとすることができる。一般式(3)以外の繰り返し単位の導入方法は、対応する開環重合性基を有するモノマーを共重合させて導入する手法が好ましい。これら共重合可能なモノマーとしては同一分子内に1つのエポキシ環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環から選ばれる環状エーテルを有していれば特に制限はなく、種々の公知の化合物が使用できる。

【0047】

本発明の一般式(3)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式(3)で表される繰り返し単位が含まれる割合は、30質量%以上100質量%以下、好ましくは50質量%以上100質量%以下、特に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。また、本発明の一般式(3)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中の好ましいエチレン性不飽和基の含量はエチレン性不飽和基当量で400以下、更に好ましくは300以下、特に好ましくは200以下である。また、酸価は低いほうが高湿度下での硬度低下が少なく好ましい。この場合の好ましい酸価は0~2mg KOH/gであり、更に好ましくは、0~1mg KOH/gである。

10

【0048】

一般式(3)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は重量平均分子量で500以上100万以下、さらに好ましくは1500以上20万以下である。最も好ましくは3000以上10万以下である。

【0049】

以下に一般式(3)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表3に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式(3)で表される繰り返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

20

【0050】

【表3】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比(質量%)
J-1	D-1	100
J-2	D-2	100
J-3	D-3	100
J-4	D-4	100
J-5	D-5	100
J-6	D-6	100
J-7	D-7	100
J-8	D-8	100
J-9	D-9	100
J-10	D-10	100
J-11	D-1/D-2	33/67
J-12	D-1/D-5	87/13
J-13	D-2/1, 2-エポキシオクタン	80/20
J-14	D-9/γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	90/10

30

40

【0051】

次に一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーについて説明する。

式中 P^{41} はアクリロイル基、メタクリロイル基及びビニルフェニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{41} は単結合もしくは二価の連結基を表し、 n 個の R^{41} 及び n 個の R^{42} は、水素原子又は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、 n は2~3の整数であり、いずれの場合も R^{41} 、 R^{42} は同じであっても異なって

50

いてもよく、2つのR⁴¹又はR⁴²が連結し、環構造を形成していてもよい。

【0052】

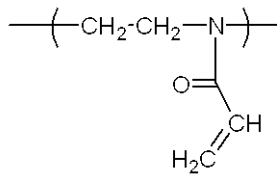
本発明の一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、同一分子内に環状イミノエーテルとエチレン性不飽和基の両方を有するモノマーの環状イミノエーテル部位を開環重合させて合成するかポリアルキレンイミンに対して高分子反応によりエチレン性不飽和基を導入することで合成できる。

以下に一般式(4)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

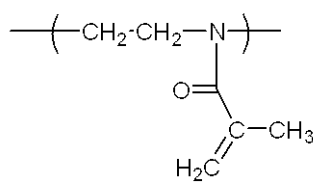
【0053】

【化19】

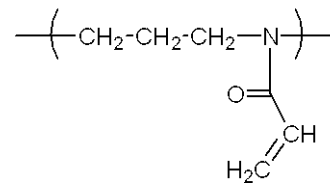
(X-1)



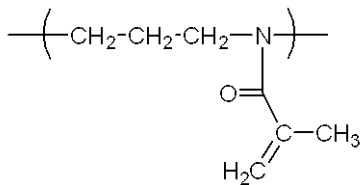
(X-2)



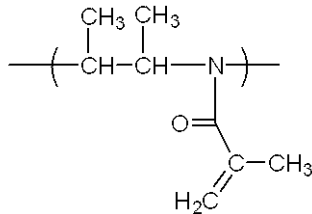
(X-3)



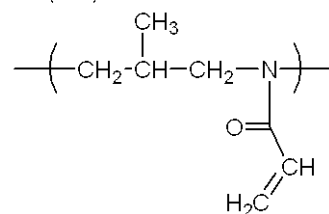
(X-4)



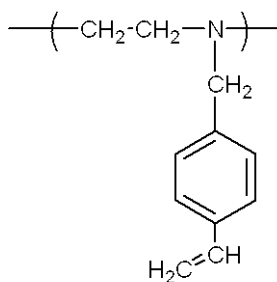
(X-5)



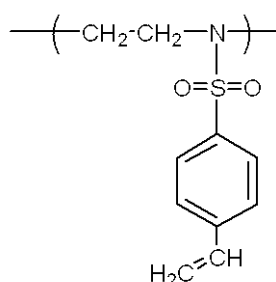
(X-6)



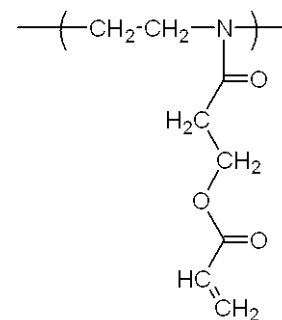
(X-7)



(X-8)



(X-9)



【0054】

本発明の一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは複数種の一般式(4)で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、一般式(4)以外の繰り返し単位(例えばエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位)を含んだコポリマーでもよい。特に架橋性ポリマーのT_gや親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーのエチレン性不飽和基の含有量をコントロールする目的で一般式(4)以外の繰り返し単位を含んだコポリマーとすることができる。一般式(4)以外の繰り返し単位の導入方法は、対応する開環重合性基を有するモノマーを共重合させて導入してもよく、アルキレンイミンユニットに高分子反応で導入してもよい。共重合可能なモノマーとしては同一分子内に1つのオキサゾリン環など環状イミノエーテルを有していれば特に制限はなく、種々の公知の化合物が使用できる。

【0055】

10

20

30

40

50

本発明の一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式(4)で表される繰り返し単位が含まれる割合は、30質量%以上100質量%以下、好ましくは50質量%以上100質量%以下、特に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。また、本発明の一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中の好ましいエチレン性不飽和基の含量はエチレン性不飽和基当量で400以下、更に好ましくは300以下、特に好ましくは200以下である。また、酸価は低いほうが高湿度下での硬度低下が少なく好ましい。この場合の好ましい酸価は0~2mg KOH/gであり、更に好ましくは、0~1mg KOH/gである。

【0056】

一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は重量平均分子量で500以上100万以下、さらに好ましくは1500以上20万以下である。最も好ましくは3000以上10万以下である。

【0057】

以下に一般式(4)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表4に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式(4)で表される繰り返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位は、モノマー名を記載し、高分子反応導入時の残存アルキレンイミンユニットはユニット名で記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

【0058】

【表4】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
G-1	X-1	100
G-2	X-2	100
G-3	X-3	100
G-4	X-4	100
G-5	X-5	100
G-6	X-6	100
G-7	X-7 / エチレンイミンユニット	91 / 9
G-8	X-8 / エチレンイミンユニット	88 / 12
G-9	X-9 / エチレンイミンユニット	98 / 2
G-10	X-1 / X-2	87 / 13
G-11	X-1 / X-3	80 / 20
G-12	X-2 / 2-エチルオキサゾリン	90 / 10
G-13	X-1 / 2-ウンデシルオキサゾリン	90 / 10

【0059】

本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーと主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上ブレンドして用いてもよい。また、同一分子内に一般式(1)で表される繰り返し単位と主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位の両方を含むブロックポリマー、グラフトポリマーとしてもよい。

【0060】

本発明では、一般式(1)で表される繰り返し単位および/又は主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマー以外のエチレン性不飽和基を含む化合物も必要に応じて用いることができ、この場合、分子内にエチレン性不飽和基を1個以上有していればよいが、2個以上であることが好ましい。

【0061】

以下、本発明に用いることのできる同一分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を含む化合物について説明する。好ましいエチレン性不飽和基の種類は、アクリロイル基、メタ

10

20

30

40

50

クリロイル基、スチリル基、ビニルエーテル基であり、特に好ましくはアクリロイル基である。エチレン性不飽和基を含む化合物はエチレン性不飽和基を分子内に2個以上有していればよいが、より好ましくは3個以上である。そのなかでもアクリロイル基を有する化合物が好ましく、分子内に2～6個のアクリル酸エステル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に数個のアクリル酸エステル基を有する分子量が数百から数千のオリゴマーを好ましく使用できる。

【0062】

これら分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物の好ましい具体例としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類、ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。また、このような化合物は市販もされており、EB-600、EB-40、EB-140、EB-1150、EB-1290K、IRR214、EB-2220、TMP TA、TMP TMA（以上、ダイセル・ユーシービー（株）製）、UV-6300、UV-1700B（以上、日本合成化学工業（株）製）などが、挙げられる。

【0063】

上記で挙げた分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物のなかでも特に好ましい化合物として分子内に3個以上のアクリロイル基を有しアクリロイル当量が120以下の化合物が挙げられ、具体例としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0064】

本発明のハードコート処理物品は、一般式(1)で表される繰り返し単位および/又は主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーを含有する硬化性組成物を所望の基材上に塗布、硬化することで得ることができるが、更に硬化性組成物中に開環重合性基を含む化合物を含有することが好ましく、この場合、開環重合性基とエチレン性不飽和基の両方を重合させることが好ましい。開環重合性基を含む化合物は同一分子内に1個以上の開環重合性基を含んでいればよいが、同一分子内に2個以上の開環重合性基を含む化合物がより好ましい。

【0065】

以下、本発明に用いることのできる開環重合性基を含む化合物について説明する。開環重合性基を含む化合物とはカチオン、アニオン、ラジカルなどの作用により開環重合が進行する環構造を有する化合物であり、この中でもヘテロ環状化合物のカチオン開環重合が好ましい。このような化合物としてエポキシ誘導体、オキセタン誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、環状ラクトン誘導体、環状カーボネート誘導体、オキサゾリン誘導体などの環状イミノエーテル類などが挙げられ、特にエポキシ誘導体、オキセタン誘導体、オキサゾリン誘導体が好ましい。

【0066】

本発明で言う同一分子内に2個以上の開環重合性基を有する化合物とは、上記のような環状構造を2個以上同一分子内に有する化合物であれば得に制限がない。このような化合物の具体例としては、例えばグリシジルエーテル類としてエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリ

10

20

30

40

50

シジルエーテル、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルなど、脂環式エポキシ類としてセロキサイド 2021P、セロキサイド 2081、エポリード GT-301、エポリード GT-401、EHPE3150CE（以上、ダイセル化学工業（株）製）、フェノールノボラック樹脂のポリシクロヘキシルエポキシメチルエーテルなど、オキサタン類として OXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX-1009（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。

【0067】

本発明では同一分子内に 2 個以上の開環重合性基を有する化合物として、一般式（5）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーも好ましく使用することができる。 10

【0068】

以下に本発明の一般式（5）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーについて詳細に説明する。一般式（5）の式中 R^5 は水素原子もしくは炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、好ましくは水素原子もしくはメチル基である。 L^5 は単結合もしくは二価の連結基であり、好ましくは単結合、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基および * 側で主鎖に連結する $*-COO-$ 、 $*-CONH-$ 、 $*-OCO-$ 、 $*-NHCO-$ である。 P^3 は開環重合性基を含む一価の基である。開環重合性基を含む一価の基とはカチオン、アニオン、ラジカルなどの作用により開環重合が進行する環構造を有する一価の基であり、この中でもヘテロ環状化合物のカチオン開環重合が好ましい。好ましい P^3 としては、エポキシ環、オキサタン環、テトラヒドロフラン環、ラクトン環、カーボネート環、オキサゾリン環などのイミノエーテル環などを含む一価の基が挙げられ、この中でも特に好ましくはエポキシ環、オキサタン環、オキサゾリン環を含む一価の基であり、最も好ましくはエポキシ環を含む一価の基である。 20

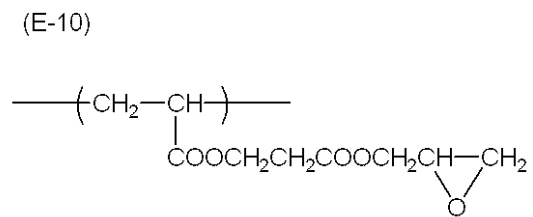
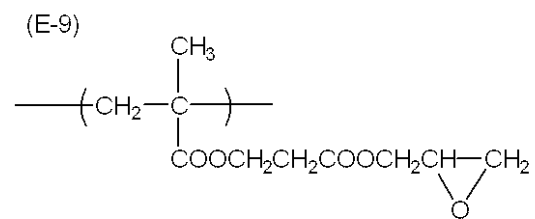
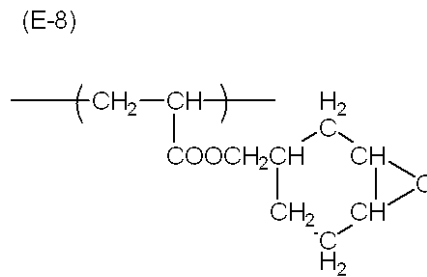
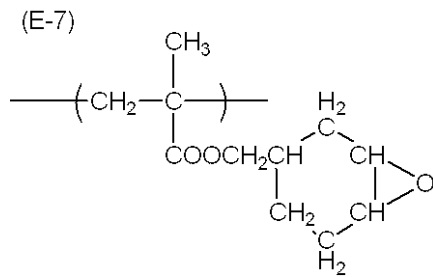
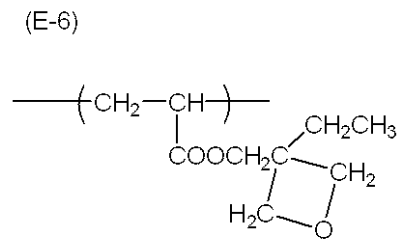
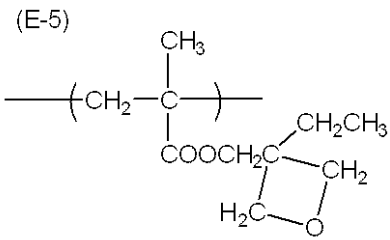
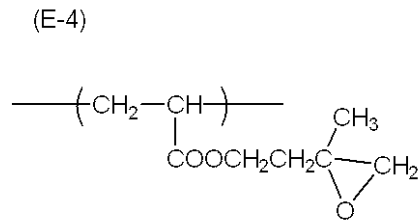
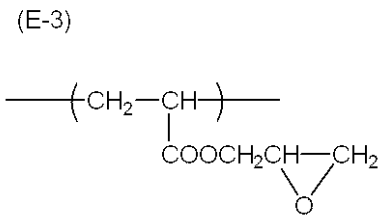
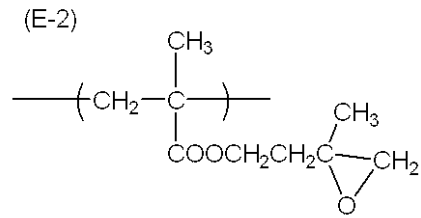
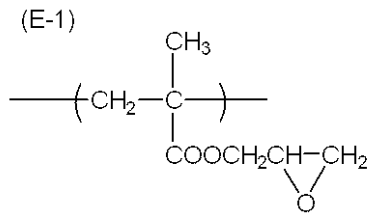
【0069】

本発明の一般式（5）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、対応するモノマーを重合させて合成することが簡便で好ましい。この場合の重合反応としてはラジカル重合が最も簡便で好ましい。

以下に一般式（5）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 30

【0070】

【化 20】



10

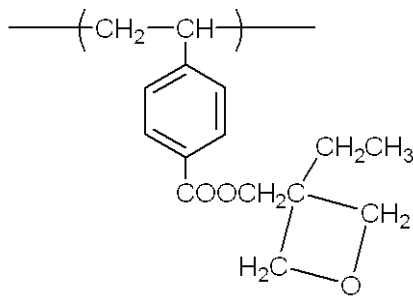
20

30

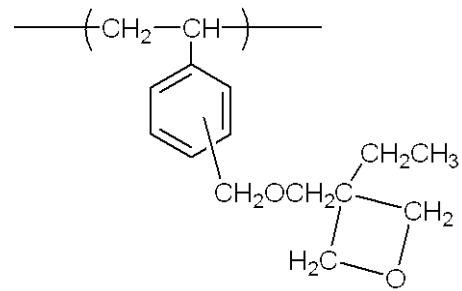
【 0 0 7 1 】

【 化 2 1 】

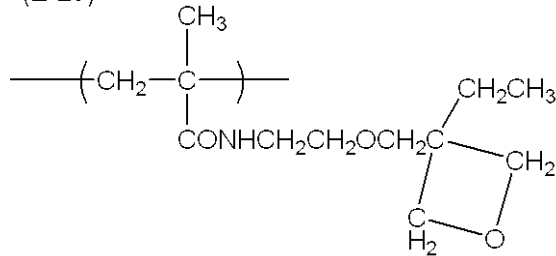
(E-21)



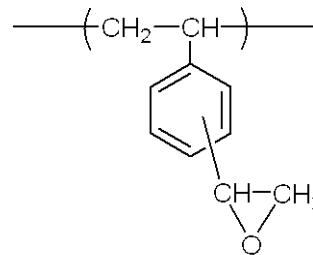
(E-22)



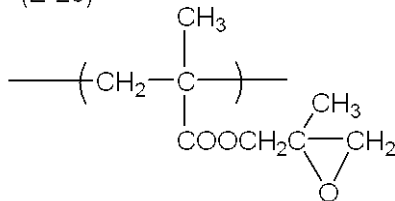
(E-23)



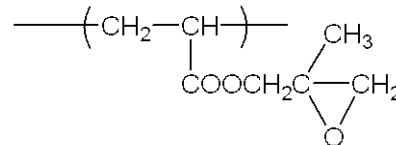
(E-24)



(E-25)



(E-26)



【 0 0 7 3 】

本発明の一般式(5)で表される繰り返し単位のうち、より好ましい例としては、エポキシ環を有するメタクリレートまたはアクリレートから誘導される繰り返し単位であり、
 その中でも特に好ましい例としてグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートから誘導されるE-1、E-3をあげることができる。また、本発明の一般式(5)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは複数種の一般式(5)で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、その中でも特にE-1、E-3いずれかのコポリマーとすることでより効果的に硬化収縮を低減できる。

【 0 0 7 4 】

本発明の一般式(5)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは一般式(5)以外の繰り返し単位(例えば開環重合性基を含まない繰り返し単位)を含んだコポリマーでもよい。特に架橋性ポリマーのTgや親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーの開環重合性基の含有量をコントロールする目的で一般式(5)以外の繰り返し単位
 を含んだコポリマーとすることができる。一般式(5)以外の繰り返し単位の導入方法は、対応するモノマーを共重合させて導入する手法が好ましい。

【 0 0 7 5 】

一般式(5)以外の繰り返し単位に対応するビニルモノマーを重合することによって導入する場合、好ましく用いられるモノマーとしては、アクリル酸または-アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類、もしくはアミド類(例えば、N-i-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミ

10

20

30

40

50

ド、アクリロイルモルホリン、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、i - プロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - メチル - 2 - ニトロプロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i - ブチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、t - ペンチルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、2 - メトキシメトキシエチルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、2, 2 - ジメチルブチルアクリレート、3 - メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、n - ペンチルアクリレート、3 - ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、n - オクチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、4 - メチル - 2 - プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、n - オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、i - ブチルメタクリレート、sec - ブチルメタクリレート、n - オクチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、n - オクタデシルメタクリレート、2 - イソボルニルメタクリレート、2 - ノルボルニルメチルメタクリレート、5 - ノルボルネン - 2 - イルメチルメタクリレート、3 - メチル - 2 - ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど)、アクリル酸または - アルキルアクリル酸 (アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など)、ビニルエステル類 (例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類 (マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイミド類 (N - フェニルマレイミドなど)、マレイン酸、フマル酸、p - スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類 (例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物 (例えばスチレン、p - クロルスチレン、t - ブチルスチレン、 - メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、N - ビニルピロリドン、N - ビニルオキサゾリドン、N - ビニルサクシニミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニル - N - メチルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、1 - ビニルイミダゾール、4 - ビニルピリジン、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類 (例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン等が挙げられる。これらのビニルモノマーは2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら以外のビニルモノマーはリサーチディスクロージャー No. 1955 (1980年、7月) に記載されているものを使用することができる。本発明ではアクリル酸またはメタクリル酸から誘導されるエステル類、およびアミド類、および芳香族ビニル化合物が特に好ましく用いられるビニルモノマーである。

【0076】

一般式(5)以外の繰り返し単位として開環重合性基以外の反応性基を有する繰り返し単位も導入することができる。特に、ハードコート層の硬度を高めたい場合や、基材もしくはハードコート上に別の機能層を用いる場合の層間の接着性を改良したい場合、開環重合性基以外の反応性基を含むコポリマーとする手法は好適である。開環重合性基以外の反応性基を有する繰り返し単位の導入方法是对应するビニルモノマー(以下、反応性モノマーと称する)を共重合する手法が簡便で好ましい。

【0077】

以下に反応性モノマーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0078】

ヒドロキシル基含有ビニルモノマー（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど）、イソシアネート基含有ビニルモノマー（例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートなど）、N-メチロール基含有ビニルモノマー（例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど）、カルボキシル基含有ビニルモノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル）、アルキルハライド含有ビニルモノマー（例えばクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート）、酸無水物含有ビニルモノマー（例えばマレイン酸無水物）、ホルミル基含有ビニルモノマー（例えばアクロレイン、メタクロレイン）、スルフィン酸基含有ビニルモノマー（例えばスチレンスルフィン酸カリウム）、活性メチレン含有ビニルモノマー（例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート）、酸クロライド含有モノマー（例えばアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド）、アミノ基含有モノマー（例えばアリルアミン）、アルコキシシリル基含有モノマー（例えばメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン）などが挙げられる。

10

【0079】

本発明の一般式(5)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式(5)で表される繰り返し単位が含まれる割合は、30質量%以上100質量%以下、好ましくは50質量%以上100質量%以下、特に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。

20

【0080】

一般式(5)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は重量平均分子量で1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0081】

以下に一般式(5)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表5及び表6に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式(5)で表される繰り返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

30

【0082】

【表5】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
K-1	E-1	100
K-2	E-1/n-ブチルメタクリレート	60/40
K-3	E-1/スチレン	80/20
K-4	E-1/N-t-ブチルアクリルアミド	80/20
K-5	E-1/ブチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート	40/50/10
K-6	E-1/メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	70/30
K-7	E-1/E-5	50/50
K-8	E-1/E-7	50/50
K-9	E-1/E-11	80/20
K-10	E-5/メチルメタクリレート	70/30
K-11	E-7	100
K-12	E-7/E-17	60/40
K-13	E-13	100
K-14	E-14/E-1	67/33
K-15	E-17	100
K-16	E-18/クロロメチルスチレン	90/10
K-17	E-19/N-ビニルホルムアミド	66/34
K-18	E-3/酢酸ビニル	90/10
K-19	E-21/E-3	30/70
K-20	E-22/N-フェニルマレイミド	50/50

10

20

【表6】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
K-21	E-3	100
K-22	E-1/E-3	70/30
K-23	E-2	100
K-24	E-5	100
K-25	E-5/E-1	90/10
K-26	E-8	100
K-27	E-7/E-1	80/20
K-28	E-25	100
K-29	E-26	100
K-30	E-25/E-1	50/50
K-31	E-12	100
K-32	E-12/E-1	50/50
K-33	E-1/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	80/20
K-34	E-1/メタクリロイルオキシエチルイソシアネート	80/20
K-35	E-1/N-メトキシメチルアクリルアミド	80/20
K-36	E-1/アクリロイルモルホリン	80/20

30

40

【0083】

本発明の一般式(1)で表される繰り返し単位および/又は主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーは、分子内のエチレン性不飽和基を介して架橋反応が進行する。好ましい架橋反応はラジカル重合反応であり、その場合、熱および/または光的作用により、重合反応が進行する。いずれの場合も少

50

量のラジカル発生剤（開始剤と称する）を添加し、熱および/または光によりラジカル発生剤を分解し、ラジカルを発生させる方法が一般的である。ラジカル発生剤を添加せずに架橋反応を進行させる方法として単に加熱する方法もあるが、電子線を照射する方法が好ましく用いられる。

【0084】

本発明において開環重合性基を含む化合物を添加する場合、エチレン性不飽和基を含む化合物と開環重合性基を含む化合物の両方の化合物の架橋反応が進行することが好ましい。エチレン性不飽和基の好ましい架橋反応はラジカル重合反応であり、開環重合性基の好ましい架橋反応はカチオン重合反応である。いずれの場合も熱および/または光の作用により、重合反応を進行させることができる。通常、重合開始剤と称される少量のラジカル発生剤もしくはカチオン発生剤（もしくは酸発生剤）を添加し、熱および/または光によりこれらを分解し、ラジカルもしくはカチオンを発生させ重合を進行させる方法が一般的である。ラジカル重合とカチオン重合は別々に行ってもよいが、同時に進行させることが好ましい。

10

【0085】

本発明では基材にプラスチックフィルムを用いる場合、プラスチックフィルム自身の耐熱性が低いため加熱により硬化させる場合は、できるだけ低温で硬化させることが好ましい。その場合の加熱温度は、140度以下、より好ましくは100度以下である。一方で光の作用による硬化は、低温で架橋反応が進行する場合が多く、好ましく用いられる。さらに放射線、ガンマー線、アルファ線、電子線、紫外線などの活性エネルギー線を利用する方法が好ましく、その中でも紫外線によりラジカルもしくはカチオンを発生させる重合開始剤を添加し、紫外線により硬化させる方法が特に好ましい。また、活性エネルギー線を照射するときの温度は特に制限はないが、低温で行うことにより硬化後の体積収縮が抑えられたり、基材としてプラスチックフィルムを用いた場合、基材の変形が少なくなり、有利な場合が多い。この場合の好ましい温度は80度以下であり更に好ましくは50度以下である。また活性エネルギー線を照射した後、加熱することにより、さらに硬化を進行させることができる場合があり、必要に応じて用いることができる。この場合の好ましい加熱温度は140度以下である。

20

【0086】

光の作用によってカチオンを発生させる光酸発生剤としては、トリアリールスルホニウム塩やジアリールヨードニウム塩などのイオン性の化合物やスルホン酸のニトロベンジルエステルなどの非イオン性の化合物が挙げられ、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」ぶんしん出版社刊（1997）などに記載されている化合物等種々の公知の光酸発生剤が使用できる。この中で特に好ましくはスルホニウム塩もしくはヨードニウム塩であり、対イオンとしては PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などが好ましい。

30

【0087】

光の作用によりラジカルを発生させる重合開始剤の例としてはアセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。アセトフェノン系化合物としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン系化合物として

40

50

は、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。このような芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0088】

また上記で挙げたように通常、光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩やヨードニウム塩なども光の作用によりラジカル発生剤として機能するため、本発明ではこれらを単独でもちいてもよい。また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、およびチオキサントン等が含まれる。

【0089】

重合開始剤は、それぞれ複数種を組み合わせ用いてもよいし、単独でラジカルとカチオンの両方を発生させるような化合物の場合など単独で用いることができる。重合開始剤の添加量としては、硬化性組成物中に含まれる架橋性ポリマーも含めたエチレン性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物の総質量に対し、0.1乃至15質量%の範囲で使用することが好ましく、1乃至10質量%の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0090】

本発明において一般式(1)で表される繰り返し単位および/又は主鎖にヘテロ原子を含み側鎖にエチレン性不飽和基を含む繰り返し単位を有する架橋性ポリマーや、一般式(5)で表される繰り返し単位を有する架橋性ポリマー(以下、これらを合わせて本発明のポリマーと称する)は通常、固体もしくは高粘度液体となり単独での塗布は困難であり、ポリマーが水溶性の場合や水分散物とした場合は水系で塗布することもできるが、通常有機溶媒に溶解して塗布される。有機溶媒としては、本発明のポリマーを可溶ならしめるものであれば特に制限なく使用できる。好ましい有機溶媒としては、メチルエチルケトン等のケトン類、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。また、前記した単官能もしくは2官能以上のビニルモノマーや単官能もしくは2官能以上の開環重合性基を有する化合物が低分子量化合物である場合、これらを併用すると、硬化性組成物の粘度を調節することが可能であり、溶媒を用いなくても塗布可能とすることもできる。

【0091】

また本発明では硬化性組成物中に必要に応じて架橋微粒子を添加することができる。架橋微粒子を添加することでハードコート層の硬化収縮量を低減できるため基材との密着性が向上したり、基材がプラスチックフィルムである場合などカールを低減でき好ましい。架橋微粒子としては、無機微粒子、有機微粒子、有機-無機複合微粒子のいずれも特に制限なく使用できる。無機微粒子としては例えば、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子などが挙げられる。このような無機架橋微粒子は一般に硬質であり、ハードコート層に充填させることで、硬化時の収縮を改良できるだけでなく、表面の硬度も高めることができる。

【0092】

一般に無機微粒子は本発明のポリマーや多官能ビニルモノマーや開環重合性基含有化合物などの有機成分との親和性が低いため単に混合するだけでは凝集体を形成したり、硬化後のハードコート層がひび割れやすくなる場合がある。本発明では無機微粒子と有機成分との親和性を増すため、無機微粒子表面を有機セグメントを含む表面修飾剤で処理することができる。表面修飾剤は、無機微粒子と結合を形成するか無機微粒子に吸着しうる官能基と、有機成分と高い親和性を有する官能基を同一分子内に有するものが好ましい。無機

10

20

30

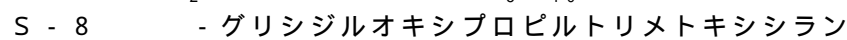
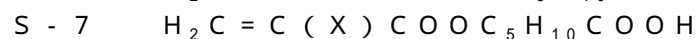
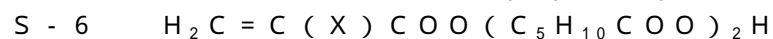
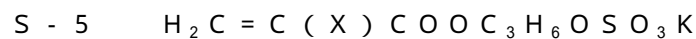
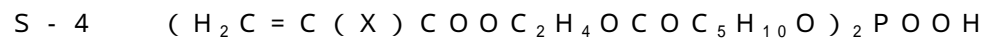
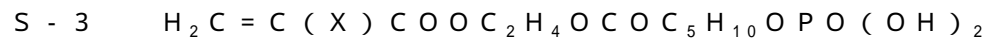
40

50

微粒子に結合もしくは吸着し得る官能基を有する化合物としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム等の金属アルコキシド化合物や、リン酸、スルホン酸、カルボン酸基等のアニオン性基を有する化合物が好ましい。さらに有機成分との親和性の高い官能基としては単に有機成分と親疎水性を合わせたただけのものでもよいが、有機成分と化学的に結合しうる官能基が好ましく、特にエチレン性不飽和基、もしくは開環重合性基が好ましい。本発明において好ましい無機微粒子表面修飾剤は金属アルコキシドもしくはアニオン性基とエチレン性不飽和基もしくは開環重合性基を同一分子内に有する化合物である。

【0093】

これら表面修飾剤の好ましい例として以下の不飽和二重結合や開環重合性基を有するカップリング剤やリン酸、スルホン酸、カルボン酸化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



(X = H、あるいはCH₃をあらわす)

【0094】

これらの無機微粒子の表面修飾処理方法は、従来公知のいずれの手法を用いてもよい。例えば溶液中で表面修飾処理を行う場合、無機微粒子を機械的に微細分散する時に、一緒に表面修飾剤を存在させるか、または無機微粒子を微細分散したあとに表面修飾剤を添加して攪拌するか、さらには無機微粒子を微細分散する前に表面修飾を行って(必要により、加温、乾燥した後に加熱、またはpH変更を行う)、そのあとで微細分散を行う方法でも良い。この場合の溶媒としては、極性の高い有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール類、ケトン類、エステル類等の公知の有機溶剤が挙げられる。また分散機としては超音波分散機、ディスペー、ホモジナイザー、ディゾルバー、ポリトロン、ペイントシェーカー、サンドグラインダー、ニーダー、アイガーミル、ダイノミル、コボールミル等を用いることが好ましい。

【0095】

有機架橋微粒子としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類およびアミド類、ポリ塩化ビニル、アセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリジメチルシロキサン等の汎用樹脂を架橋させたものやSBR、NBRなどの架橋ゴム微粒子も好ましく使用できる。有機微粒子は軟質なゴム粒子から硬質粒子まで任意に選択できる。例えば、前記した硬度の高い無機架橋微粒子は、ハードコート層に対する添加量を上げていくと硬化収縮量や硬度は向上するが、もろく割れやすくなる場合がある。このような場合、硬度を任意に調節した有機架橋微粒子を同時に添加することで割れにくくすることができ好ましい。また、硬度の高いコアと硬度の低いシェルまたは硬度の低いコアと硬度の高いシェルのようなコア-シェル粒子とすることもできる。またハードコート層中もしくは塗布溶媒中での分散安定性を確保する目的で親疎水性を変えたコア-シェル粒子とすることも好ましい。また、コアに無機架橋微粒子を用いた有機-無機複合微粒子とすることもできる。これら架橋微粒子をコア-シェル粒子とする場合、コア部とシェル部の両方が架橋されていてもよいし、いずれか一方が架橋されていてもよい。

【0096】

本発明に用いることのできる架橋微粒子の平均粒子径は1~20000nmであり、2~1000nmであることがより好ましく、5~500nmであることがさらに好ましく

10

20

30

40

50

、10～200nmであることが最も好ましい。また、架橋微粒子の形状は、球状、棒状、針状、板状など特に制限なく使用できる。なお、本発明で述べる平均粒子径は、個々の粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径の平均値である。

【0097】

これら架橋微粒子を添加する場合の添加量は、硬化後のハードコート層の1乃至60体積%であることが好ましく、3乃至40体積%であることがさらに好ましい。

【0098】

本発明において基材自身の硬度が低い場合にもハードコート処理物品の硬化後のハードコート層の膜厚を厚くすることで、ハードコート処理物品の硬度を高めることができる。本発明におけるハードコート層の膜厚は基材の硬度によっても異なり、特に制限はないが、ハードコート層の膜厚を厚くすることで本発明の特徴である硬度が高く、ひび割れ、膜剥がれが生じにくいという効果が顕著に現れる。好ましい膜厚としては、20～200μmであり、より好ましくは30～200μmであり、さらに好ましくは40～200μmであり、その中でも特に好ましくは50～200μmである。

【0099】

本発明に用いられる基材は、金属、プラスチック、ガラス、木材、紙など特に制限なく使用できる。その中でも特にプラスチック基材が好ましく、さらにはプラスチックフィルムを基材に用いた場合、本発明の効果が顕著に現れるため、好ましい。プラスチックフィルムとしては、特に制限はないが、具体例としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、アクリル、ナイロン、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン等のフィルムもしくはシートを挙げることができる。その中でも特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース樹脂等のフィルムが好ましい。なお、光学的には、透明性に優れている方が好ましい場合が多いが、用途によっては半透明であっても不透明であってもよい。また屈折率の異方性が無い方が好ましい場合が多いが、液晶表示装置等で異方性が付いているものの方が好まれる場合もある。フィルムの厚みは、薄すぎると膜強度が弱く、厚いとスティフネスが大きくなり過ぎるため20～500μmが好ましく、80～300μmがより好ましい。

【0100】

本発明のハードコート処理物品は表面の硬度が高いことが好ましい。本発明で言うハードコート処理物品の表面の硬度はJIS K5400で定義される鉛筆硬度で表すことができ、ハードコート処理物品のハードコート処理表面を直接鉛筆で引っかくことによって鉛筆硬度を評価することができる。この場合の鉛筆硬度は基材の種類によっても異なるため特に制限はないが、好ましくは3H～9H、より好ましくは4H～9H、特に好ましくは5H～9Hである。

【0101】

本発明のハードコート処理物品は、本発明の架橋性ポリマーのほかにエチレン性不飽和基含有化合物、開環重合性基含有化合物、重合開始剤、架橋微粒子、溶媒などで構成される硬化性組成物を基材上に塗布した後、硬化することで得ることができる。硬化性組成物にはその他、紫外線吸収剤、塗布性改良のための界面活性剤、帯電防止剤など、従来公知の添加剤を添加してもよい。塗布方法としてはカーテンコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、印刷コーティング、スプレーコーティング、スロットコーティング、ロールコーティング、スライドコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、ワイヤーバー法等の公知の塗布方法が挙げられる。

【0102】

さらに、基材とハードコート層の接着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面

10

20

30

40

50

加した。その後、1 c (50 g) を2時間かけて滴下し、滴下終了後、V - 65 (0.5 g) のMEK (8.3 ml) 溶液を添加し、2時間反応させた。その後、反応温度を80として2時間反応させ、反応終了後、室温まで冷却させた。得られた反応溶液をヘキサン10 Lに1時間かけて滴下し、沈殿物を35、8時間減圧乾燥し、1 dを43 g得た。

次に1 d (43 g) をアセトン (390 ml) に溶解し、5 に冷却した。そこにトリエチルアミン (390 mmol) を1時間かけて滴下させ、滴下終了後、室温で24時間反応させた。その後、反応容器を5 に冷却し、6 規定の塩酸水溶液29.3 mlを1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間攪拌させた。得られた反応溶液に酢酸エチル (1 L) と10質量%の塩化ナトリウム水溶液 (1 L) を加えて攪拌後、水層を分離した。更に有機層を10質量%の塩化ナトリウム水溶液 (1 L) で2回洗浄し、硫酸ナトリウムを100 g添加し、1時間乾燥した後、硫酸ナトリウムを濾別した。得られた溶液を500 mlまで濃縮後、ヘキサン10 Lに1時間かけて滴下し、沈殿物を20、8時間減圧乾燥し、例示化合物P - 1を33 g得た。

10

【0108】

(合成例2) 例示化合物P - 19の合成

ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA - 105 : 鹸化度98.5%) 30 gをジメチルスルホキシド1000 mlに溶解後、ピリジン(200 ml)とニトロベンゼン10 mlを添加し、10 まで冷却した。その後、無水アクリル酸100 mlを1時間かけて滴下し、滴下終了後、室温で24時間反応させた。得られた反応溶液を水20 Lに1時間かけて滴下し、沈殿物を1 Lの酢酸エチルに溶解し、2 規定の塩酸水溶液(1 L)で2回洗浄した。さらに10質量%の塩化ナトリウム水溶液(1 L)で2回洗浄し、硫酸ナトリウムを100 g添加し、1時間乾燥した後、硫酸ナトリウムを濾別した。得られた溶液を500 mlまで濃縮後、ヘキサン10 Lに1時間かけて滴下し、沈殿物を20、8時間減圧乾燥し、例示化合物P - 19を28 g得た。

20

【0109】

(合成例3) 例示化合物Q - 4の合成

攪拌装置、還流冷却管を装着した三口フラスコにジアセチルセルロース(ダイセル化学(株)製、D.S. = 2.42、酢化度55%) 30 g、メチルエチルケトン300 ml、ジブチル錫ジラウレート100 mg、ニトロベンゼン100 mgを加え、窒素気流下で攪拌しながら72 に昇温した。ジアセチルセルロースが完全に溶解したのを確認した後、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート30.94 g (200 mmol) をジメチルスルホキシド50 mlに溶解した液を2時間かけて滴下した。滴下終了後さらに攪拌を4時間継続し反応を終了させた後、反応液を冷却し、純水10リットルの混合液に投入し沈澱させた。沈殿物をろ過して取り出し、室温で真空乾燥して標記化合物を得た(収率79%)。

30

【0110】

(合成例4) 例示化合物J - 1の合成

ジクロロメタン60 mlを窒素気流下、3 で1時間攪拌後、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯塩0.9 g添加した。その後、グリシジルアクリレート(50 g)を2時間かけて滴下し、滴下終了後、そのまま2時間反応させた。その後、4 - メトキシフェノール0.25 g添加し、反応温度を20 として2時間反応させた。反応終了後、得られた反応溶液をヘキサン500 mlに30分かけて滴下し、沈殿物を20、8時間減圧乾燥し、J - 1を45 g得た。

40

【0111】

(合成例5) 例示化合物G - 1の合成

脱水アセトニトリル300 mlを窒素気流下、3 で1時間攪拌後、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯塩を0.9 g添加した。その後、既報(特開昭52 - 156866号)に従い合成した2 - ビニルオキサゾリン(50 g)を2時間かけて滴下し、滴下終了後、そのまま2時間反応させた。その後、4 - メトキシフェノールを0.25 g添加し、反応

50

温度を 20℃ として 2 時間反応させた。反応終了後、得られた反応溶液をヘキサン 500 ml に 30 分かけて滴下し、沈殿物を 20℃、8 時間減圧乾燥し、G - 1 を 4.2 g 得た。

【0112】

(合成例 6) 例示化合物 K - 1 の合成

メチルエチルケトン (MEK) 275 ml を窒素気流下、60℃ で 1 時間攪拌後、V - 65 (和光純薬製重合開始剤) 0.5 g を MEK 8.3 ml に溶解したものを全量添加した。その後、グリシジルメタクリレート (50 g) を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後、V - 65 (0.5 g) の MEK (8.3 ml) 溶液を添加し、2 時間反応させた。その後、反応温度を 80℃ として 2 時間反応させ、反応終了後、室温まで冷却させた。得られた反応溶液をヘキサン 10 L に 1 時間かけて滴下し、沈殿物を 35℃、8 時間減圧乾燥し、K - 1 を 4.5 g 得た。

10

【0113】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0114】

【実施例】

< 無機架橋微粒子分散液の調製 >

セラミックコート用のベッセルに各試薬を以下の量計量した。

メチルイソブチルケトン	234 g	
アニオン性官能基含有表面処理剤 S - 6 (X = H)	36 g	20
アルミナ微粒子 (平均粒径: 15 nm)	180 g	

上記混合液をサンドミル (1/4 G のサンドミル) にて 1600 rpm、10 時間微細分散した。メディアは 1 mm のジルコニアビーズを 1400 g 用いた。分散後、ビーズを分離し、表面修飾した無機架橋微粒子分散液を得た。

【0115】

< 硬化性組成物の調製 >

(1) 本発明の架橋性ポリマーと (2) エチレン性不飽和基含有化合物と (3) 開環重合性基含有化合物と (4) ラジカル重合開始剤 (イルガキュア 184 (チバガイギー社製)) と (5) カチオン重合開始剤 (UVI - 6990 (ユニオンカーバイド日本 (株) 製)) をメチルエチルケトンに溶解後、(5) 有機架橋微粒子を添加し、30 分攪拌し、(6) 無機架橋微粒子分散液の混合液を添加し、30 分間攪拌し、硬化性組成物を得た。なお、(1) 本発明の架橋性ポリマーと (2) エチレン性不飽和基含有化合物と (3) 開環重合性基含有化合物の種類は表 7 記載の組み合わせで選択し、(1)、(2)、(3) および架橋微粒子の混合比は表 7 及び表 8 記載の比率になるように調整した。なお、本発明の架橋性ポリマーのうち開環重合性基を有するポリマーは開環重合性基含有化合物の欄にエチレン性不飽和基を有するポリマーはエチレン性不飽和基含有化合物の欄に記載した。

30

【0116】

重合開始剤は、本発明の架橋性ポリマーも含めたエチレン性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物の総質量に対し、ラジカル重合開始剤とカチオン重合開始剤を 2.9% ずつ添加した。なお、開環重合性基含有化合物を含まない場合はラジカル重合開始剤のみを 5.8% 添加した。

40

有機架橋微粒子は、コア/シェル比が 70/30 質量% のラテックス (平均粒子径: 110 nm) をスプレードライ法により乾燥し、そのまま用いた (コア: ブチルアクリレート/エチレングリコールジメタクリレート (90/10 質量比) の共重合体、シェル: メチルメタクリレート/アクリル酸/エチレングリコールジメタクリレート (90/3/7 質量比) の共重合体)。

【0117】

【表 7】

試料番号	層構成	硬化後膜厚 (μm)	架橋性基含有化合物(混合比:質量%)				
			エチレン性不飽和基含有化合物		開環重合性基含有化合物		
101 (比較例)	単層	10	DPHA(75)	UV-6300(25)		なし	
102 (")	単層	25	DPHA(70)	UV-6300(30)		なし	
103 (")	単層	52	TMPTA(45)	UV-6300(55)		なし	
104 (")	2層-上層	6	DTPTA(60)	PETA(40)	CHDMDV(6)	なし	
	2層-下層	7	DTPTA(24)	PETA(16)		ECMECC(54)	
105 (")	2層-上層	22	DTPTA(60)	PETA(40)		なし	
(")	2層-下層	24	DTPTA(24)	PETA(16)	CHDMDV(6)	ECMECC(54)	
106 (")	単層	5	DPPA(70)			BADGE(30)	10
107 (")	単層	6	PETTA(70)			TMPTGE(30)	
108 (")	単層	43	DPPA(70)			BADGE(30)	
109 (")	単層	52	PETTA(70)			TMPTGE(30)	
110 (本発明)	単層	45	P-1(100)			なし	
111 (")	単層	53	P-7(70)			ECMECC(30)	
112 (")	単層	64	P-14(70)			K-11(30)	
114 (")	単層	27	P-1(100)			なし	
115 (")	単層	40	P-1(70)			ECMECC(20)	K-1(10)
116 (")	単層	50	P-1(60)			GT-301(40)	
117 (")	単層	66	P-1(80)			BADGE(20)	
118 (")	単層	82	P-1(65)			K-32(35)	
119 (")	単層	50	P-20(80)	DTPTA(20)		なし	
120 (")	単層	48	Q-4(60)	DPHA(40)		なし	
121 (")	単層	54	Q-6(50)	TMPTA(30)		GT-301(20)	
122 (")	単層	48	Q-6(50)	DPHA(20)		ECMECC(10)	K-1(20)
123 (")	単層	60	J-1(80)	PETA(20)		なし	
124 (")	単層	49	J-9(70)			ECMECC(30)	
125 (")	単層	55	J-2(60)	DPHA(20)		K-1(20)	
126 (")	単層	59	G-1(80)	PETA(20)		なし	
127 (")	単層	46	G-1(70)			ECMECC(30)	
128 (")	単層	50	G-2(60)			ECMECC(20)	K-30(20)
129 (")	単層	53	P-1(65)			K-30(25)	ECMECC(10)
130 (")	2層-上層	22	P-1(75)			ECMECC(25)	
	2層-下層	25	P-7(70)			EHPE3150CE(30)	
131 (比較例)	単層	28	DPHA(70)	UV-6300(30)		なし	
132 (本発明)	単層	31	P-1(70)			K-30(30)	30

【 0 1 1 8 】

なお、表 7 中に記載した略号は以下の通りである。

D P H A : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート / ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (日本化薬 (株) 製)

D P P A : ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート

U V - 6 3 0 0 : ウレタンアクリレート (日本合成化学工業 (株) 製)

D T P T A : ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (A l d r i c h 製)

P E T A : ペンタエリスリトールトリアクリレート (A l d r i c h 製)

P E T T A : ペンタエリスリトールテトラアクリレート (A l d r i c h 製)

E C M E C C : 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート : (A l d r i c h 製)

C H D M D V : 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (A l d r i c h 製)

G T - 3 0 1 : 3 官能エポキシ化合物 (ダイセル化学工業 (株) 製)

T M P T A : トリメチロールプロパンテトラアクリレート (A l d r i c h 製)

B A D G E : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル

T M P T G E : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

E H P E 3 1 5 0 C E : 多官能エポキシ化合物 (ダイセル化学工業 (株) 製)

10

20

30

40

50

【 0 1 1 9 】

【表 8】

試料番号	無機架橋 微粒子 充填率 (体積%)	有機架橋 微粒子 充填率 (体積%)	鉛筆引掻き硬度				膜剥がれ (個)	カール (mm)	ひび割れ	
			4H	5H	6H	8H			表面 (mm)	エッジ
101 (比較例)	12.8	なし	2	0	0		15	10	43	×
102 (")	12.8	10	5	0	0		20	25	52	×
103 (")	12.8	20	5	4	0		15	20	60	×
104 (")	なし	なし	2	0	0		0	6	30以下	×
105 (")	なし	なし	4	1	0		0	17	48	×
106 (")	なし	なし	0	0	0		0	3	30以下	○
107 (")	なし	なし	0	0	0		0	3	30以下	○
108 (")	なし	なし	3	1	0		0	25	63	○
109 (")	なし	なし	3	1	0		0	19	60	○
110 (本発明)	なし	なし	5	4	0		0	5	30以下	○
111 (")	なし	なし	5	4	0		0	2	30以下	○
112 (")	なし	なし	5	5	1		0	1以下	30以下	○
114 (")	なし	なし	5	1	0		0	2	30以下	○
115 (")	なし	なし	5	3	0		0	1以下	30以下	○
116 (")	なし	なし	5	4	1		0	1以下	30以下	○
117 (")	なし	なし	5	5	3		0	1以下	30以下	○
118 (")	10	20	5	5	4		0	1以下	30以下	○
119 (")	10	なし	5	4	0		0	1以下	30以下	○
120 (")	なし	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
121 (")	10	なし	5	4	0		0	1以下	30以下	○
122 (")	なし	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
123 (")	なし	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
124 (")	なし	なし	5	4	0		0	1以下	30以下	○
125 (")	なし	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
126 (")	なし	なし	5	4	0		0	1以下	30以下	○
127 (")	10	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
128 (")	なし	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
129 (")	なし	なし	5	5	1		0	1以下	30以下	○
130 (")	なし	なし	5	5	0		0	1以下	30以下	○
131 (比較例)	12.8	10				4	80			
132 (本発明)	なし	なし				4	0			

10

20

30

【 0 1 2 0 】

<ハードコートフィルム試料(試料101~130)の作製>

透明基材として175 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにグロー放電処理した後、上記で作成した硬化性組成物を表4記載の膜厚になるようにスロットコーターで塗布、120 で2分乾燥し、750 m j / c m²の紫外線照射後、120 、10分加熱することによって、ハードコートフィルムを作製した。なお、試料104、105、130は下層を塗布、硬化したあとに上層を塗布、硬化し、以下の評価は上層塗設後に行った。

40

【 0 1 2 1 】

<ハードコートガラス試料(試料131~132)の作製>

透明基材として厚さ2mmのガラスにシランカップリング剤(メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン)で表面処理を施した後、上記で作成した硬化性組成物を表4記載の膜厚になるようにワイヤーバーで塗布、120 で2分乾燥し、750 m j / c m²の紫外線照射後、120 、10分加熱することによって、ハードコートガラスを作製した。

50

【0122】

試料の評価法は以下に示す方法で行った。

(鉛筆硬度の評価法)

作製したハードコートフィルム試料およびハードコートガラス試料を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間放置した後、JIS S6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、1kgのおもりを用いて各硬度の鉛筆で引っ掻きを5回繰り返し、傷が全く認められなかった回数を表した。なお、JIS K5400で定義される傷は(1)塗膜の破れ、(2)塗膜のすり傷であり、(3)塗膜のへこみは対象としないと記載されているが、ここでは、(3)塗膜のへこみも含めて傷と判断している。

10

【0123】

(膜剥がれの評価法)

ハードコートフィルム試料およびハードコートガラス試料のハードコート層表面にカッターによって1mm×1mmのクロスハッチ(升目)を100個入れ、温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間放置した後、その上にセロテープ(登録商標;ニチバン社製)を貼り付け、該セロテープ(登録商標)を剥がしたときに硬化被膜がフィルム基材から剥がれた升目の数を計測することで評価した。

【0124】

(カールの評価法)

ハードコートフィルム試料を35mm×140mmに切断し、温度25℃、相対湿度60%の条件でハードコート層側を上にして水平面に2時間放置した後、水平面からの4角の浮いた高さの平均値を測定することで評価した。

20

【0125】

(ひび割れの評価法)

ハードコートフィルム試料を35mm×140mmに切断し、温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間放置した後、筒状に丸めたときのひび割れが発生し始める曲率直径を測定し、表面のひび割れを評価した。また、エッジ部のひび割れを目視で評価し、全くひび割れないものを○、わずかでもひび割れのあるものを×とした。

【0126】

表8より、基材としてガラスを用いた比較試料131は鉛筆硬度に優れたサンプルとなるが、膜剥がれが不十分である。それに対し、本発明の試料132は鉛筆硬度に優れ、膜剥がれも見られない。さらに基材としてプラスチックフィルムを用いた比較試料101~103は、膜厚を厚くすることで鉛筆硬度に優れたサンプルとなるが、膜剥がれ、カール、ひび割れが不十分であり、比較試料104、105は、膜剥がれ、カールの改良は見られるが、ひび割れが十分に改良できていない。また、比較試料106~109は、膜厚を厚くすることである程度の鉛筆硬度を発現できるが、カール、表面のひび割れが悪化してしまうことが分かる。これに対して本発明の試料110~130は、大幅な鉛筆硬度の向上に加えて、膜剥がれ、カールがほとんどなく、ひび割れも大幅に改良されることがわかる。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 283606 (JP, A)
特開平09 - 255729 (JP, A)
特開平03 - 066719 (JP, A)
特開平04 - 041518 (JP, A)
特開平06 - 298884 (JP, A)
特開平06 - 100799 (JP, A)
特開平06 - 032997 (JP, A)
特開平01 - 203453 (JP, A)
特開2002 - 226503 (JP, A)
特開2001 - 278926 (JP, A)
特開2000 - 071392 (JP, A)
特開平08 - 073771 (JP, A)
特開2000 - 052472 (JP, A)
特公昭62 - 021815 (JP, B2)
特公平02 - 060696 (JP, B2)
特開2000 - 273129 (JP, A)
特開平10 - 319210 (JP, A)
特開平03 - 212417 (JP, A)
特表平05 - 506268 (JP, A)
特開平09 - 183801 (JP, A)
特開2001 - 098190 (JP, A)
特開2001 - 114916 (JP, A)
特開平07 - 234504 (JP, A)
特開平11 - 043501 (JP, A)
特開平09 - 156015 (JP, A)
特開2000 - 338308 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09D1/00-201/10