

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6935313号
(P6935313)

(45) 発行日 令和3年9月15日 (2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月27日 (2021.8.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 75/045 (2016.01) C O 8 G 75/045

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-230107 (P2017-230107)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成29年11月30日 (2017.11.30)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-165353 (P2018-165353A)		京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の
(43) 公開日	平成30年10月25日 (2018.10.25)		1
審査請求日	令和2年6月3日 (2020.6.3)	(72) 発明者	山下 真友子
(31) 優先権主張番号	特願2016-234176 (P2016-234176)		京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
(32) 優先日	平成28年12月1日 (2016.12.1)		洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	吉田 和徳
(31) 優先権主張番号	特願2017-79522 (P2017-79522)		京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
(32) 優先日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	審査官	岡部 佐知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及び硬化膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン性重合性基 (a) を有し、リン酸基 (b 1)、スルホ基 (b 2) 及びチオール基 (c) のいずれをも有しないモノマー (A) と、リン酸基 (b 1) 及び／若しくはスルホ基 (b 2) を有する化合物 (B) と、チオール基 (c) を有し、エチレン性重合性基 (a)、リン酸基 (b 1) 及びスルホ基 (b 2) のいずれをも有しない化合物 (C) とを含有してなり、前記モノマー (A) が、イソボルニル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルフォリン及びフェノキシエチル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、炭素数 4～10 の 2 価アルコールと (メタ) アクリル酸とのジエステル、トリメチロールプロパンのトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールのトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールのテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールのヘキサ (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種との併用であって、前記化合物 (B) が、リン酸基 (b 1) 並びに (メタ) アクリロイル基であるエチレン性重合性基 (a) を有し、チオール基 (c) を有しない化合物 (B 1 2) であって、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、ビス [2- [(メタ) アクリロイルオキシ] エチル] フォスフェート、カプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) アクリロイルオキシエチル]] フォスフェート、カプロラクトン変性 [2- [(メタ) アクリロイルオキシエチル]] アシッドフォスフェート、カプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) アクリロイルオキシメチル]] フォスフェート、カプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) ク

10

20

リロイルオキシプロピル〕〕 フォスフェート及びカプロラクトン変性ビス〔２－〔（メタ）クリロイルオキシブチル〕〕 フォスフェートからなる群から選ばれる少なくとも１種であって、前記化合物（Ｃ）が、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）からなる群から選ばれる少なくとも１種であって、硬化性組成物の重量を基準として、前記モノマー（Ａ）の重量割合が３０～９０重量％であって、前記化合物（Ｂ）の重量割合が１～１５重量％であって、前記化合物（Ｃ）の重量割合が５～２０重量％である硬化性組成物。

【請求項２】

チオール基含有量が $0.5 \sim 4.2 \text{ mmol/g}$ である請求項１に記載の硬化性組成物。

10

【請求項３】

酸価が $1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ である請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

【請求項４】

さらに、ラジカル重合開始剤（Ｄ）を含有する請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

【請求項５】

請求項１～４のいずれか１項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【０００１】

本発明は硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来より、ハードコート塗膜を保護層にしたプラスチックフィルムを表面に設けた液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）及びタッチパネルディスプレイ等の表示装置、並びにＬＣＤ中の偏光子、光ファイバ及び光ディスク等の電子素子が知られており、ハードコート塗膜が表面の傷付き防止及び粉塵付着防止等の表面保護目的に使用されている。近年、スマートフォン及びタブレット端末等、指及びペン等で画面に直接触れて操作するタッチパネルを備えた電子機器の普及が著しく、このような機器ではタッチパネル表面のさらなる硬度向上が求められている。

30

【０００３】

また硬度向上の一方で、ＬＥＤ光源を用いた紫外線照射装置でも硬化できる硬化性組成物の需要が高まっている。ＬＥＤ光源を用いた紫外線照射装置は、低消費電力であり、かつオゾンの発生も少ない。よってランニングコスト及び自然環境への影響を小さくできる利点がある。

【０００４】

しかし、ＬＥＤ光源は単一波長であることから、広域波長の紫外線を発する高圧水銀灯、超高圧水銀灯及びメタルハライドランプ等の紫外線ランプ光源と比較して紫外線エネルギーの総量が小さく、光重合開始剤から生成するラジカルの発生量が少ない為に従来の硬化性組成物では硬化性が低下し、硬化後の樹脂強度が低下してしまう。

40

そこで、硬化性組成物にはＬＥＤ光源のようなエネルギーの総量が小さい場合でも、硬化性が発現できるような、高い硬化性が求められている。

【０００５】

一般にハードコート塗膜の表面保護機能を高める方策として、硬度の高い無機フィラーを硬化性組成物中へ配合し、ハードコート層とする手法が知られている（例えば特許文献１）。しかしながらこの組成物ではＬＥＤ光源での硬化性が悪く、硬度が低下する。

また、硬化性を向上させる組成物としては、アクリレートを主成分とするモノマー又はオリゴマーとチオール基を２つ以上有するポリチオール化合物を５～５０重量％含有するハードコート塗液が知られている（例えば特許文献２）。しかしながらこの組成物では貯

50

蔵安定性が悪いために室温で保管中に増粘してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-90523号公報

【特許文献2】特開2012-197383号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、貯蔵安定性が高く、基材への密着性が高く、かつLED光源のようなエネルギーの総量が小さい紫外線の場合でも硬化性に優れていて表面硬度が高い硬化物を与える硬化性組成物を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、エチレン性重合性基(a)を有し、リン酸基(b1)、スルホ基(b2)及びチオール基(c)のいずれをも有しないモノマー(A)と、リン酸基(b1)及び／若しくはスルホ基(b2)を有する化合物(B)と、チオール基(c)を有し、エチレン性重合性基(a)、リン酸基(b1)及びスルホ基(b2)のいずれをも有しない化合物(C)とを含有する、又は前記モノマー(A)と、リン酸基(b1)及び／若しくはスルホ基(b2)並びにチオール基(c)を有する化合物(B2)とを含有する硬化性組成物；前記硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜である。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の硬化性組成物は、貯蔵安定性が高く、かつLED光源による硬化性に優れている。また、本発明の硬化性組成物の硬化物は、基材への密着性が高く、表面硬度が高いという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の硬化性組成物は、以下の第1の発明の組成物、又は第2の発明の組成物である。

30

前記の第1の発明とは、エチレン性重合性基(a)を有し、リン酸基(b1)、スルホ基(b2)及びチオール基(c)のいずれをも有しないモノマー(A)と、リン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)を有する化合物(B)と、チオール基(c)を有し、エチレン性重合性基(a)、リン酸基(b1)及びスルホ基(b2)のいずれをも有しない化合物(C)とを含有する硬化性組成物である。

【0011】

また、前記の本発明の第2の発明とは、前記のモノマー(A)と、リン酸基(b1)及び／若しくはスルホ基(b2)並びにチオール基(c)を有する(B2)とを含有する硬化性組成物である。

40

【0012】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート及び／又はメタクリレート」を、「(メタ)アクリロイル基」とは「アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基」を、「(メタ)アクリロイロキシ基」とは「アクリロイロキシ基及び／又はメタクリロイロキシ基」を意味する。

【0013】

まず、前記の第1の発明について説明する。

前記の第1の発明における必須成分であるエチレン性重合性基(a)を有し、リン酸基(b1)、スルホ基(b2)及びチオール基(c)のいずれをも有しないモノマー(A)について、前記のモノマー(A)が有するエチレン性重合性基(a)としては、(メタ)

50

アクリロイル基、アリル基、ビニル基及びマレイミド基等が挙げられる。

これらのうち、硬化性の観点から好ましいエチレン性重合性基 (a) は、(メタ) アクリロイル基、アリル基及びビニル基であり、更に好ましいのは、(メタ) アクリロイル基である。

【0014】

前記のモノマー (A) としては、(メタ) アクリロイル基を有する(メタ) アクリレートモノマー (A1)、アリル基を有するアリルモノマー (A2)、ビニル基を有するビニルモノマー (A3)、マレイミド基を有するモノマー (A4) が挙げられる。

これらのうち、硬化性の観点から好ましいのは、(A1)、(A2) 及び (A3) であり、更に好ましいのは (A1) である。

10

なお、本発明において、ビニル基を有するビニルモノマー (A3) の中には、アリル基を有するアリルモノマー (A2) は含まれないものとする。

前記のモノマー (A) は、1 種を単独で用いても、2 種類以上を併用してもよい。

【0015】

(メタ) アクリロイル基を有する(メタ) アクリレートモノマー (A1) としては、公知の(メタ) アクリレートであれば、特に限定されずに用いられ、1 官能(メタ) アクリレート (A11)、2 官能(メタ) アクリレート (A12)、3 官能(メタ) アクリレート (A13) 及び4~6 官能(メタ) アクリレート (A14) 等が挙げられる。

例えば2 官能(メタ) アクリレートとは、(メタ) アクリロイル基の数が2 個であることを意味し、以下同様の記載法を用いる。

20

【0016】

1 官能(メタ) アクリレート (A11) としては、炭素数2~30 のアルコールと(メタ) アクリル酸とのモノエステル化物 [イソボルニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、o-、m-又はp-フェニルフェノールのモノ(メタ) アクリレート及び3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルのモノ(メタ) アクリレート等]、炭素数2~30 のアルコールのアルキレンオキシサイド(アルキレン基の炭素数2~4) 1~30 モル付加物と(メタ) アクリル酸とのモノエステル化物 [ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート等] 及び(メタ) アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

【0017】

(A11) のうち、硬化性の観点から好ましいのは、(メタ) アクリロイルモルフォリン及びフェノキシエチル(メタ) アクリレートである。

30

【0018】

2 官能(メタ) アクリレート (A12) としては、炭素数2~30 の多価(好ましくは2~8 価) アルコールと(メタ) アクリル酸とのジエステル化物 [1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート等]、炭素数2~30 の多価(好ましくは2~8 価) アルコールのアルキレンオキシサイド(アルキレン基の炭素数2~4) 1~30 モル付加物と(メタ) アクリル酸とのジエステル化物 [ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物のジ(メタ) アクリレート及びビスフェノールフルオレンのエチレンオキシサイド付加物のジ(メタ) アクリレート等] 及びOH基を有する両末端エポキシ(メタ) アクリレート等が挙げられる。

40

【0019】

(A12) のうち、硬度の観点から好ましいのは炭素数4~10 の2 価アルコールと(メタ) アクリル酸とのジエステル化物 [1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート等] である。

【0020】

3 官能(メタ) アクリレート (A13) としては、炭素数3~30 の3 価以上(好ましくは3~8 価) アルコールと(メタ) アクリル酸とのトリエステル化物 [グリセリンのトリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンのトリ(メタ) アクリレート及びペンタエリスリトールのトリ(メタ) アクリレート等]、及び炭素数3~30 の3 価以上(好

50

ましくは3～8価)のアルコールのアルキレンオキシド(アルキレン基の炭素数2～4)1～30モル付加物と(メタ)アクリル酸とのトリエステル化物[トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等]等が挙げられる。

【0021】

4～6官能(メタ)アクリレート(A14)としては、炭素数5～30の4価以上(好ましくは4～8価)アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物[ペンタエリスリトールのテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールのヘキサ(メタ)アクリレート等]、及び炭素数5～30の4価以上(好ましくは4～8価)のアルコールのアルキレンオキシド(アルキレン基の炭素数2～4)1～30モル付加物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物[ジペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加物のテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加物のペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールのプロピレンオキシド付加物のペンタ(メタ)アクリレート等]等が挙げられる。

10

【0022】

(A13)及び(A14)のうち、硬度の観点から好ましいのはトリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールのヘキサ(メタ)アクリレートである。

【0023】

前記のアリル基を有するアリルモノマー(A2)としては、アリルグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメリット酸トリアリル及びピロメリット酸テトラアリル等が挙げられる。

20

【0024】

(A2)のうち、硬度の観点から好ましいのはトリメリット酸トリアリル及びピロメリット酸テトラアリルである。

【0025】

ビニル基を有するビニルモノマー(A3)としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル及びジエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

30

【0026】

(A3)のうち、硬度の観点から好ましいのはN-ビニルカプロラクタム、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル及びシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルである。

【0027】

マレイミド基を有するモノマー(A4)としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド、N-ニトロフェニルマレイミド及びN-ベンジルマレイミド等が挙げられる。

40

【0028】

前記の第1の発明における必須成分であるリン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)を有する化合物(B)としては、リン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)を有し、チオール基(c)を有しない化合物(B1)；並びにリン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)並びにチオール基(c)を有する化合物(B2)等が挙げられる。

さらに、前記の化合物(B1)としては、リン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)を有し、エチレン性重合性基(a)及びチオール基(c)のいずれをも有しない化合物(B11)；

リン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)並びにエチレン性重合性基(a)を有し、

50

チオール基 (c) を有しない化合物 (B 1 2) が挙げられる。

また、リン酸基 (b 1) 及び／又はスルホ基 (b 2) 並びにチオール基 (c) を有する化合物 (B 2) としては、リン酸基 (b 1) 及び／又はスルホ基 (b 2) 並びにチオール基 (c) を有し、エチレン性重合性基 (a) を有しない化合物 (B 2 1) ; 並びにリン酸基 (b 1) 及び／又はスルホ基 (b 2) 、エチレン性重合性基 (a) 並びにチオール基 (c) を有する化合物 (B 2 2) 等が挙げられる。

前記の化合物 (B) は、1 種を単独で用いても、2 種類以上を併用してもよい。

また、前記の化合物 (B 1 2) 及び化合物 (B 2 2) が有するエチレン性重合性基 (a) は、硬化性及び硬度の観点から、(メタ) アクリロイル基及びビニル基が好ましく、(メタ) アクリロイル基が更に好ましい。

10

【0029】

前記の化合物 (B) は、貯蔵安定性の観点から、リン酸基 (b 1) 及び／又はスルホ基 (b 2) を有することが必須であり、リン酸基 (b 1) を有することが好ましい。

また、前記の化合物 (B) は、リン酸基 (b 1) 及びスルホ基 (b 2) 以外に他の酸性官能基 (カルボキシ基等) 等を有していても良い

【0030】

前記のリン酸基 (b 1) 及び／又はスルホ基 (b 2) を有し、エチレン性重合性基 (a) 及びチオール基 (c) のいずれをも有しない化合物 (B 1 1) のうち、リン酸基 (b 1) を有する化合物としては、モノ又はジアルキル (アルキル基の炭素数 1 ~ 15) リン酸エステル [モノ又はジメチルリン酸エステル、モノ又はジエチルリン酸エステル、モノ又はジイソプロピルリン酸エステル、モノ又はジブチルリン酸エステル、モノ又はジ- (2-エチルヘキシル) リン酸エステル、及びモノ又はジイソデシルリン酸エステル等] 及びリン酸基を有するアクリルポリマー [化合物 (B 1 2) のうち、リン酸基 (b 1) を有する化合物 [好ましいのは 2- (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート] を必須構成単量体とするラジカル重合物等] 等が挙げられる。

20

なお、前記のラジカル重合物は、その他の (メタ) アクリレートモノマー [(メタ) アクリル酸メチル等] との共重合物であっても良い。

【0031】

前記の (B 1 1) のうち、スルホ基 (b 2) を有する化合物としては、アルキル (炭素数 1 ~ 15) ベンゼンスルホン酸 (p-トルエンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸等)、スルホサリチル酸、メタンスルホン酸、三フッ化メタンスルホン酸及びスルホン酸基を持つアクリルポリマー [化合物 (B 1 2) のうち、スルホ基 (b 2) を有する化合物 (好ましいのはビニルスルホン酸) を必須構成単量体とするラジカル重合物等] 等が挙げられる。

30

なお、前記のラジカル重合物は、その他の (メタ) アクリレートモノマー [(メタ) アクリル酸メチル等] との共重合物であっても良い。

【0032】

前記のリン酸基 (b 1) 及び／又はスルホ基 (b 2) 並びにエチレン性重合性基 (a) を有し、チオール基 (c) を有しない化合物 (B 1 2) のうち、リン酸基 (b 1) を有する化合物としては、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、ビス [2- [(メタ) アクリロイルオキシ] エチル] フォスフェート、カプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) アクリロイルオキシエチル]] フォスフェート、カプロラクトン変性 [2- [(メタ) アクリロイルオキシエチル]] アシッドフォスフェート、カプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) アクリロイルオキシメチル]] フォスフェート、カプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) クリロイルオキシプロピル]] フォスフェート及びカプロラクトン変性ビス [2- [(メタ) クリロイルオキシブチル]] フォスフェート等が挙げられる。

40

【0033】

前記の (B 1 2) のうち、スルホ基 (b 2) を有する化合物としては、ビニルスルホン酸、N-tert-ブチル (メタ) アクリルアミドスルホン酸及び 2- (メタ) アクリルアミド

50

ー２－メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【００３４】

前記のリン酸基（ｂ１）及び／又はスルホ基（ｂ２）並びにチオール基（ｃ）を有し、エチレン性重合性基（ａ）を有しない化合物（Ｂ２１）のうち、リン酸基（ｂ１）を有する化合物としては、前記の（Ｂ１２）のうち、リン酸基（ｂ１）を有する化合物〔好ましいのは２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート等〕及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合物と、メルカプト有機酸〔メルカプト脂肪族モノカルボン酸（メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酪酸、メルカプトコハク酸及びジメルカプトコハク酸等）及びメルカプト芳香族モノカルボン酸（メルカプト安息香酸等）等〕とのエステル化物等が挙げられる。

10

前記のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及び３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、前記のラジカル重合物は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）アクリル酸メチル等〕との共重合物であっても良い。

また、前記のメルカプト有機酸とのエステル化物については、メルカプト有機酸以外にその他の有機酸（ｐ－トルエンスルホン酸等）でエステル化されていても良い。

【００３５】

前記の（Ｂ２１）のうち、スルホ基（ｂ２）を有する化合物としては、メルカプトエタ

20

ンスルホン酸及びメルカプトプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【００３６】

前記のリン酸基（ｂ１）及び／又はスルホ基（ｂ２）、エチレン性重合性基（ａ）並びにチオール基（ｃ）を有する化合物（Ｂ２２）のうち、リン酸基（ｂ１）を有する化合物としては、前記の（Ｂ１２）のうち、リン酸基（ｂ１）を有する化合物〔好ましいのは２－（メタ）アクリロイルオキシオキシエチルアシッドフォスフェート〕及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合物と、メルカプト有機酸とのエステル化物と、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアナートとのウレタン化物等が挙げられる。

なお、前記のラジカル重合物は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）ア

30

クリル酸メチル等〕との共重合物であっても良い。

また、前記のメルカプト有機酸とのエステル化物については、メルカプト有機酸以外にその他の有機酸（ｐ－トルエンスルホン酸等）でエステル化されていても良い。

【００３７】

前記の（Ｂ２２）のうち、スルホ基（ｂ２）を有する化合物としては、前記の（Ｂ１２）のうち、スルホ基（ｂ２）を有する化合物（好ましいのはビニルスルホン酸等）及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合物と、メルカプト有機酸とのエステル化物と、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアナートとのウレタン化物等が挙げられる。

なお、前記のラジカル重合物は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）ア

40

クリル酸メチル等〕との共重合物であっても良い。

また、前記のメルカプト有機酸とのエステル化物については、メルカプト有機酸以外にその他の有機酸（ｐ－トルエンスルホン酸等）でエステル化されていても良い。

【００３８】

また、本発明の第１の発明において、前記の化合物（Ｂ）としては、硬化性及び硬度の観点から、リン酸基（ｂ１）及び／又はスルホ基（ｂ２）並びにエチレン性重合性基（ａ）を有し、チオール基（ｃ）を有しない化合物（Ｂ１２）が好ましい。

【００３９】

前記の第１の発明における必須成分チオール基（ｃ）を有し、エチレン性重合性基（ａ）、リン酸基（ｂ１）及びスルホ基（ｂ２）のいずれをも有しない化合物（Ｃ）は、前記

50

のエチレン性重合性基（a）を有するモノマー（A）の二重結合に付加することにより高分子鎖あるいは三次元網目構造が形成される。

【0040】

一般的な（メタ）アクリレートモノマーのみで構成された硬化性樹脂の場合は、酸素による硬化阻害を受けやすいが、前記のチオール基（c）を有し、エチレン性重合性基（a）、リン酸基（b1）及びスルホ基（b2）のいずれをも有しない化合物（C）を含む硬化性樹脂の場合は、酸素による硬化阻害を受けないため、硬化性が良好になる。

【0041】

また、前記のチオール基（c）を有し、エチレン性重合性基（a）、リン酸基（b1）及びスルホ基（b2）のいずれをも有しない化合物（C）を含む硬化性樹脂は、硬化反応がラジカル連鎖による段階的逐次反応であり、硬化とともに経時的に生成ポリマーの分子量が増大していくため、硬化初期から高分子量体を与える（メタ）アクリレートモノマーのみで構成された硬化性樹脂と比べて、硬化による収縮が小さくなる性質があることから、良好な基材密着性となる。

【0042】

前記のチオール基（c）を有し、エチレン性重合性基（a）、リン酸基（b1）及びスルホ基（b2）のいずれをも有しない化合物（C）の内、チオール基（c）を1個有する化合物としては、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン及びt-ドデシルメルカプタン等が挙げられる。

【0043】

前記の化合物（C）のうち、チオール基（c）を2個有する化合物としては、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリスリトール、2, 3-ジメルカプトサクシン酸、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 2-ベンゼンジメタンチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジメタンチオール、1, 4-ベンゼンジメタンチオール、3, 4-ジメルカプトトルエン、4-クロロ-1, 3-ベンゼンジチオール、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-ベンゼンジメタンチオール、2-ヘキシルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2-ジエチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、エチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 2'-（エチレンジチオ）ジエタンチオール、2, 2-ビス（2-ヒドロキシ-3-メルカプトプロポキシフェニルプロパン）及び1, 4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン等が挙げられる。

【0044】

前記の化合物（C）のうち、チオール基（c）を3個有する化合物としては、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリチオグリコレート、1, 3, 5-トリチオシアヌル酸、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート及びトリス〔（3-メルカプトプロピオニロキシ）-エチル〕イソシアヌレート等が挙げられる。

【0045】

前記の化合物（C）のうち、チオール基（c）を4個有する化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）及びペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート等が挙げられる。

【0046】

前記の化合物（C）のうち、チオール基（c）を5個以上有する化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、及びヒドロキシ基を

10

20

30

40

50

有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合体と、メルカプト有機酸とのエステル化物等が挙げられる。

前記のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合体は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）アクリル酸メチル等〕との共重合体であっても良い。

また、前記のメルカプト有機酸とのエステル化物については、メルカプト有機酸以外にその他の有機酸（p-トルエンスルホン酸等）でエステル化されていても良い。

【0047】

前記の化合物（C）のうち、硬化性と貯蔵安定性の観点から好ましいのは、チオール基（c）を2個以上有する化合物であり、更に好ましいのはチオール基（c）を3個以上有する化合物であり、特に好ましいのはトリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）である。

前記の化合物（C）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

【0048】

前記の第1の発明は、前記のモノマー（A）、化合物（B）及び化合物（C）以外にも、以下のカルボキシ基（b'）を有し、リン酸基（b1）及びスルホ基（b2）のいずれをも有しない化合物（B'）を、発明の効果を阻害しない範囲で含有していても良い。

前記のカルボキシ基（b'）を有し、リン酸基（b1）及びスルホ基（b2）のいずれをも有しない化合物（B'）としては、カルボキシ基（b'）を有し、エチレン性重合性基（a）及びチオール基（c）のいずれをも有しない化合物（B'11）；

カルボキシ基（b'）及びエチレン性重合性基（a）を有し、チオール基（c）を有しない化合物（B'12）；

カルボキシ基（b'）及びチオール基（c）を有し、エチレン性重合性基（a）を有しない化合物（B'21）；並びに

エチレン性重合性基（a）、カルボキシ基（b'）及びチオール基（c）を有する化合物（B'22）等が挙げられる。

また、前記の化合物（B'12）及び化合物（B'22）が有するエチレン性重合性基（a）は、硬化性及び硬度の観点から、（メタ）アクリロイル基及びビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基が更に好ましい。

【0049】

前記のカルボキシ基（b'）を有し、エチレン性重合性基（a）及びチオール基（c）のいずれをも有しない化合物（B'11）としては、炭素数1～30のモノカルボン酸、炭素数2～15の2～4価のポリカルボン酸及びカルボキシ基を有するアクリルポリマー〔炭素数3～30のカルボキシ基を有する（メタ）アクリルモノマー〔（メタ）アクリル酸等〕を必須構成単量体とするラジカル重合体等〕等が挙げられる。

なお、炭素数3～30のカルボキシ基を有する（メタ）アクリルモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合体は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）アクリル酸メチル等〕との共重合体であっても良い。

前記の炭素数1～30のモノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ウラル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、グリコール酸及び乳酸等）、脂環式モノカルボン酸（シクロヘキサンカルボン酸等）及び芳香族モノカルボン酸（安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸、サリチル酸及びマンデル酸等）等が挙げられる。

前記の炭素数2～15の2～4価のポリカルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸（シュウ酸、マロン酸及びチオジプロピオン酸等）、脂環式ポリカルボン酸（1,4-シクロヘキサジカルボン酸等）及び芳香族ポリカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びピロメリット酸等）等が挙げられる。

【0050】

カルボキシ基（b'）及びエチレン性重合性基（a）を有し、チオール基（c）を有し

10

20

30

40

50

ない化合物（B' 12）としては、炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸〔（メタ）アクリル酸等〕、炭素数4～30の不飽和多価（2～4価）カルボン酸〔（無水）マレイン酸、イタコン酸、フマル酸及びシトラコン酸等〕、炭素数4～30の不飽和多価カルボン酸のアルキル（炭素数1～10のアルキル基）エステル〔マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル及びシトラコン酸モノアルキルエステル等〕、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートのコハク酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートのコハク酸付加物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートマレイン酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートのマレイン酸付加物、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートのジカルボン酸付加物、EO6モル付加ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートのマレイン酸付加物、EO10モル付加ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートのシクロヘキセニルカルボン酸付加物及び2-（メタ）アクリロイロキシエチルーフタル酸等が挙げられる。

10

【0051】

カルボキシ基（b'）及びチオール基（c）を有し、エチレン性重合性基（a）を有しない化合物（B' 21）としては、メルカプト有機酸〔メルカプト脂肪族モノカルボン酸（メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酪酸、メルカプトコハク酸及びジメルカプトコハク酸等）及びメルカプト芳香族モノカルボン酸（メルカプト安息香酸等）等〕及びヒドロキシ有機酸〔ヒドロキシ酢酸、乳酸、リンゴ酸、アスコルビン酸及びグリコール酸、並びに前記の化合物（B' 12）〔好ましいのは（メタ）アクリル酸等〕及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合物等〕とメルカプト有機酸とのエステル化物等が挙げられる。

20

なお、前記のラジカル重合物は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）アクリル酸メチル等〕との共重合物であっても良い。

また、メルカプト有機酸とのエステル化物については、メルカプト有機酸以外にその他の有機酸（p-トルエンスルホン酸等）でエステル化されていても良い。

【0052】

エチレン性重合性基（a）、カルボキシ基（b'）及びチオール基（c）を有する化合物（B' 22）としては、前記の化合物（B' 12）〔好ましいのは（メタ）アクリル酸等〕及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーを必須構成単量体とするラジカル重合物と、メルカプト有機酸とのエステル化物と、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアナートとのウレタン化物等が挙げられる。

30

なお、前記のラジカル重合物は、その他の（メタ）アクリレートモノマー〔（メタ）アクリル酸メチル等〕との共重合物であっても良い。

また、前記のメルカプト有機酸とのエステル化物については、メルカプト有機酸以外にその他の有機酸（p-トルエンスルホン酸等）でエステル化されていても良い。

【0053】

前記の第1の発明における硬化性組成物中のモノマー（A）の重量割合は、硬度の観点から、硬化性組成物の重量を基準として5～92重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～92重量%であり、特に好ましくは20～90重量%であり、最も好ましくは30～70重量%である。

40

【0054】

前記の第1の発明における硬化性組成物中の化合物（B）の重量割合は、貯蔵安定性の観点から、硬化性組成物の重量を基準として0.5～30重量%であることが好ましく、更に好ましくは1～15重量%であり、特に好ましくは1～3重量%である。

【0055】

前記の第1の発明における硬化性組成物中の化合物（C）の重量割合は、硬化性の観点から、硬化性組成物の重量を基準として1～60重量%であることが好ましく、更に好ましくは3～30重量%であり、特に好ましくは5～20重量%であり、最も好ましくは10～18重量%である。

50

【0056】

次に、前記の第2の発明について説明する。

前記の第2の発明における必須成分であるエチレン性重合性基(a)を有し、リン酸基(b1)、スルホ基(b2)及びチオール基(c)のいずれをも有しないモノマー(A)は、前記の第1の発明の説明で例示した化合物(A)を用いることができ、好ましい化合物も同様である。

また、前記の第2の発明における必須成分であるリン酸基(b1)及び／又はスルホ基(b2)並びにチオール基(c)を有する化合物(B2)は、前記の第1の発明の説明で例示した化合物(B2)を用いることができ、好ましい化合物も同様である。

なお、前記の第2の発明における硬化性組成物は、前記のモノマー(A)及び化合物(B2)以外にも、前記の化合物(B1)及び化合物(B')を含有していてもよい。

10

【0057】

前記の第2の発明における硬化性組成物中のモノマー(A)の重量割合は、硬度の観点から、硬化性組成物の重量を基準として5～92重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～92重量%であり、特に好ましくは20～90重量%であり、最も好ましくは30～70重量%である。

また、前記の第2の発明における硬化性組成物中の化合物(B2)の重量割合は、硬化性及び貯蔵安定性の観点から、硬化性組成物の重量を基準として1～90重量%であることが好ましく、更に好ましくは1～60重量%であり、特に好ましくは10～30重量%である。

20

【0058】

次に、前記の第1の発明及び第2の発明(以下、本発明と略記することがある)に共通する事項について説明する。

本発明の硬化性組成物の酸価は、貯蔵安定性の観点から1～70mg KOH/gであることが好ましく、更に好ましくは1～50mg KOH/gであり、特に好ましくは1～30mg KOH/gであり、最も好ましくは1～15mg KOH/gである。

【0059】

本発明の硬化性組成物のチオール基の含有量は0.1～5.0mmol/gであることが好ましく、更に好ましくは0.4～4.5mmol/gであり、特に好ましくは0.5～4.2mmol/gである。

30

0.1mmol/g以上であると硬化性が良好であり、5.0mmol/g以下であると貯蔵安定性が良好である。

なお、チオール基の含有量は特開昭62-187731号公報記載の方法に従って定量できる。

【0060】

本発明の硬化性組成物において、前記の酸価(mg KOH/g)を、前記のチオール基の含有量(mmol/g)で除した値〔[酸価(mg KOH/g)]/[チオール基の含有量(mmol/g)]〕は、硬化性の観点から、0.1～100であることが好ましく、更に好ましくは0.4～80であり、特に好ましくは0.4～10である。

【0061】

40

本発明の硬化性組成物は、硬化性を向上させる目的でラジカル重合開始剤(D)を更に含有させることが好ましい。

ラジカル重合開始剤(D)としては、フォスフィンオキサイド系化合物(D1)、ベンゾイルホルメート系化合物(D2)、チオキサントン系化合物(D3)、オキシムエステル系化合物(D4)、ヒドロキシベンゾイル系化合物(D5)、ベンゾフェノン系化合物(D6)、ケタール系化合物(D7)及びα-アミノアルキルフェノン系化合物(D8)等が挙げられる。

【0062】

フォスフィンオキサイド系化合物(D1)としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジ

50

フェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0063】

ベンゾイルホルメート系化合物（D2）としては、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

【0064】

チオキサントン系化合物（D3）としては、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン及び2-クロロチオキサントン等が挙げられる。

【0065】

オキシムエステル系化合物（D4）としては、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン2-(O-ベンゾイルオキシム)及びエタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。

10

【0066】

ヒドロキシベンゾイル系化合物（D5）としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン及び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。

【0067】

ベンゾフェノン系化合物（D6）としては、ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド及び4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

20

【0068】

ケタール系化合物（D7）としては、アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

【0069】

α -アミノアルキルフェノン系化合物（D8）としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等が挙げられる。

【0070】

これらの光重合開始剤（D）のうち、硬化性及び硬化物の着色の観点から好ましいのは、フォスフィンオキサイド系化合物（D1）及び α -アミノアルキルフェノン系化合物（D8）である。

30

前記の光重合開始剤（D）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

【0071】

本発明の硬化性組成物中のラジカル重合開始剤（D）の重量割合は、硬化性及び透明性の観点から、硬化性組成物の重量を基準として5～20重量%であることが好ましく、更に好ましくは5～15重量%である。

【0072】

本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により種々の添加剤を含有させてもよい。

40

添加剤としては、可塑剤、有機溶剤、分散剤、消泡剤、チクソトロピー性付与剤（増粘剤）、スリップ性向上剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤及び紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0073】

本発明の硬化性組成物は、例えば、各発明の必須成分及び任意成分を、20～80℃の温度範囲で、公知の機械的混合方法（例えばメカニカルスターラーやマグネティックスターラーを用いる方法）を用いることによって均一混合することで、製造することができる。

【0074】

本発明の硬化性組成物は、必要により溶剤（メチルエチルケトン等）で希釈して、基材

50

の少なくとも片面の少なくとも一部に塗布し、必要により乾燥させた後、活性エネルギー線（紫外線、電子線及びX線等）を照射して硬化させることにより、硬化膜を有するハードコート被覆物を得ることができる。

塗工に際しては、塗工機〔バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター（サイズプレスロールコーター及びゲートロールコーター等）、エアナイフコーター、スピncerコーター及びブレードコーター等〕等が使用できる。

塗工膜厚は、硬化乾燥後の膜厚として、 $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥性、硬化性の観点から更に好ましい上限は $250 \mu\text{m}$ であり、硬度の観点から更に好ましい下限は $1 \mu\text{m}$ である。

【0075】

10

上記の基材としては、ガラス基材並びにメチルメタクリレート（共）重合物、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリトリアセチルセルロース及びポリシクロオレフィン等の樹脂を用いて構成されたもの等が挙げられる。

【0076】

本発明の硬化性組成物を溶剤で希釈して使用する場合は、塗工後に乾燥するのが好ましい。乾燥方法としては、熱風乾燥（ドライヤー等）等が挙げられる。

乾燥温度は、 $10 \sim 200^\circ\text{C}$ であることが好ましく、塗膜の平滑性及び外観の観点から更に好ましい上限は 150°C であり、乾燥速度の観点から更に好ましい下限は 30°C である。

【0077】

20

本発明における活性エネルギー線には、紫外線、電子線、X線、赤外線及び可視光線が含まれる。これらの活性エネルギー線のうち、硬化性及び樹脂劣化抑制の観点から好ましいのは紫外線及び電子線である。

【0078】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を紫外線により硬化させる場合は、LED光源紫外線照射装置〔例えば、LED光源紫外線照射装置「FJ100 150×20 365、phoseon TECHNOLOGY（株）製」〕が使用できる。

なお、LED光源は、その他の一般的な紫外線光源と比較して、低消費電力でオゾンの発生も少なく、ランニングコストも低く、環境負荷が少ない。

紫外線の照射量は、硬化性組成物の硬化性及び硬化物の可撓性の観点から $50 \sim 10,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、更に好ましくは $200 \sim 5,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ である。

30

なお、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、LED光源より広域波長の紫外線を発する高圧水銀灯、超高圧水銀灯及びメタルハライドランプ等の紫外線照射装置ももちろん適用でき、性能を発揮する。

【実施例】

【0079】

以下、実施例及び比較例により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。以下、特に定めない限り、％は重量％、部は重量部を示す。なお、以下において、実施例5～8を参考例1～4とする。

40

【0080】

製造例1〔チオール基とリン酸基を有する化合物（B21-1）の製造〕

加熱冷却・攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えたガラス製反応容器に、メタクリル酸メチル60部、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル30部及びトルエン200部を仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）5部をトルエン50部に溶解した溶液を添加し、 90°C に加熱し、さらに同温度で4時間反応させた。

反応終了後、ディーン・スターク装置及び還流冷却管を反応生成物が入ったガラス製反

50

応容器に装着し、 β -メルカプトプロピオン酸 20 部及び p-トルエンスルホン酸 2 部を添加し、攪拌しながら 140℃ に加熱し、さらに同温度で 6 時間反応させた。反応後冷却し、10%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ろ過を行った。ろ過後、トルエン及び水を減圧下で留去して、チオール基とリン酸基を有する化合物 (B21-1) を得た。なお、酸価は 43 mg KOH/g、チオール基含量は 1.51 mmol/g であった。

【0081】

比較製造例 1 [メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体 (B'11-1) の製造]

加熱冷却・攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えたガラス製反応容器に、メタクリル酸メチル 70 部、メタクリル酸 30 部及びトルエン 200 部を仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 部をトルエン 50 部に溶解した溶液を添加し、90℃ に加熱し、さらに同温度で 4 時間反応させた。反応終了後、トルエンを減圧下で留去して、カルボキシ基を有する化合物としてメタクリル酸メチル/メタクリル酸の共重合体 (B'11-1) を得た。なお、酸価は 186 mg KOH/g であった。

【0082】

実施例 1～8 及び比較例 1～6

表 1 に示す配合組成 (重量部) で均一混合して、実施例 1～8 の硬化性組成物及び比較例 1～6 の比較用の硬化性組成物を得た。

【0083】

【表 1】

		実施例										比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6		
エチレン性重合性基(a) を有するモノマー(A)	アクリロイルモルフオリン(A-1)	-	30	60	50	50	25	-	50	-	40	40	35	20	30		
	インボルニルアクリレート(A-2)	40	20	-	-	-	-	-	-	15	25	25	-	20	-		
	1,6-ヘキサジオールジアクリレート(A-3)	20	-	-	18	-	-	-	20	25	15	10	15	-	10		
	ペンタエリスリトールテトラアクリレート(A-4)	-	20	19	9	-	25	-	-	-	-	-	20	-	15		
	N-ビニルカプロラクタム(A-5)	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	15	-		
	トリメリット酸トリアル(A-6)	-	-	-	-	30	15	-	-	-	-	-	-	-	-		
	ペンタエリスリトールトリアル(A-7)	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-		
	KAYARAD PM-2(B12-1)	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	KAYARAD PM-21(B12-2)	-	5	1	3	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-		
	リン酸基を有する化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
配合部数(重量部)	スルホン酸基を有する化合物	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	リン酸基を有する化合物	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-		
	カルボキシ基(b')を有する化合物(B'11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20		
	カルボキシ基(b')及びエチレン性重合性基(a)を有する化合物(B'12)	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	5	10	25	-		
	メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(B'11-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	2-アクリロイロキシエチル-フタル酸(B'12-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	1,4-ビス(3-メルカプトプロピル)オキシブタン(C-1)	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	15		
	ペンタエリスリトール	15	-	10	-	-	-	56	-	-	10	10	-	-	-		
	テトラキス(3-メルカプトプロチレート)(C-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	ペンタエリスリトール	-	15	-	10	-	5	-	-	-	-	-	-	10	-		
性能評価	テトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(C-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	イルガキュアTPO(D-1)	-	5	-	5	5	-	4	-	5	-	5	-	-	-		
	イルガキュア819(D-2)	-	-	10	5	5	-	4	10	5	-	5	10	5	-		
	イルガキュア379(D-3)	10	5	-	-	-	10	-	-	-	10	-	-	5	10		
	BYK-302(E-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	酸価(mgKOH/g)	40	9	2	5	26	13	2	9	22	0	11	22	56	37		
	チオール基含有量(mmol/g)	1.10	1.22	0.73	0.81	0.33	0.41	4.09	0.30	0.00	0.73	0.73	0.73	0.81	1.00		
	【酸価(mgKOH/g)】/【チオール基含有量(mmol/g)】	36.78	7.24	2.43	6.52	77.69	33.09	0.43	28.48	-	0.00	15.40	30.79	68.99	37.13		
	LED光源による硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	鉛筆硬度	2H	3H	3H	3H	3H	3H	2H	3H	F	2H	2H	2H	2H	2H		
性能評価	全光線透過率(%)	91.5	91.0	91.3	91.2	91.5	91.6	91.0	91.2	91.0	91.8	90.5	91.0	90.8	91.0		
	23℃、相対湿度50%の環境下で24時間静置	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	10/25	15/25	10/25	15/25	15/25	10/25		
	60℃、相対湿度90%の環境下で24時間静置	20/25	20/25	25/25	25/25	20/25	20/25	25/25	20/25	0/25	0/25	0/25	0/25	0/25	0/25		
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

なお、表 1 中で使用した原料は以下の通りである。

(A-1) : アクリロイルモルフォリン [商品名: A C M O、K J ケミカルズ (株) 製]

(A-2) : イソボルニルアクリレート [商品名: I B X A、大阪有機化学工業 (株) 製]

(A-3) : 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート [商品名: ビスコート # 2 3 0、大阪有機化学工業 (株) 製]

(A-4) : ペンタエリスリトールテトラアクリレート [商品名: ネオマー E A-3 0 0、三洋化成工業 (株) 製]

(A-5) : N-ビニルカプロラクタム [B A S F 社製]

(A-6) : トリメリット酸トリアリル [商品名: T R I A M-7 0 5、和光純薬工業 (株) 製] 10

(A-7) : ペンタエリスリトールトリアリルエーテル [商品名: ネオアリル P-3 0、(株) 大阪ソーダ製]

(B 1 2-1) : 2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートとビス [2-(アクリロイオキシ)エチル] フォスフェートの混合物 [商品名: K A Y A R A D P M-2、日本化薬 (株) 製、リン酸基を有する化合物、酸価 2 7 0 m g K O H / g]

(B 1 2-2) : 2-メタクリロイロキシエチルカプロラクタム変性アシッドホスフェート [商品名: K A Y A R A D P M-2 1、日本化薬 (株) 製、リン酸基を有する化合物、酸価 1 7 8 m g K O H / g]

(B 1 2-3) : ビニルスルホン酸 [旭化成ファインケム社製、スルホ基を有する化合物、酸価 5 1 9 m g K O H / g] 20

(B 1 2-4) : N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸 [商品名: A T B S、東亜合成社製、スルホ基を有する化合物、酸価 2 7 1 m g K O H / g]

(B' 1 2-1) : 2-アクリロイロキシエチルーフタル酸 [商品名: H O A-M P L (N)、共栄社化学 (株) 製、カルボキシ基を有する化合物、酸価 2 2 6 m g K O H / g]

(C-1) : 1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン [商品名: カレンズ M T B D 1、昭和電工 (株) 製、チオール基 2 個、チオール基含量 6. 6 8 m m o l / g]

(C-2) : ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトブチレート) [商品名: カレンズ M T P E 1、昭和電工 (株) 製、チオール基 4 個、チオール基含量 7. 3 4 m m o l / g] 30

(C-3) : ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトプロピオネート) [商品名: P E M P、S C 有機化学 (株) 製、チオール基 4 個、チオール基含量 8. 1 9 m m o l / g]

(D-1) : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド [商品名: イルガキュア T P O、B A S F (株) 社製、アシルフォスフィンオキシサイド系重合開始剤]

(D-2) : ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシサイド [商品名: イルガキュア 8 1 9、B A S F 社製、アシルフォスフィンオキシサイド系重合開始剤] 40

(D-3) : 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン [商品名: イルガキュア 3 7 9、B A S F 社製、アルキルフェノン系ラジカル重合開始剤]

添加剤: アルキレンオキシサイド変性ポリジメチルシロキサン [商品名「B Y K-3 0 2」、ビックケミー・ジャパン (株) 製; スリップ性向上剤]

【0 0 8 5】

実施例 1 ~ 8 で得た硬化性組成物及び比較例 1 ~ 6 で得た比較用の硬化性組成物について、硬化性、鉛筆硬度、硬化物の全光線透過率、硬化物の密着性及び貯蔵安定性の評価を行った。

【0 0 8 6】

<硬化性の評価>

各硬化性組成物をガラス基板〔コーニング社製イーグルXG（厚さ0.7mm）〕にスピコーターで、硬化後の膜厚が20μmになるように塗布し、LED光源紫外線照射装置〔型番：FJ100 150×20 365、phoseon TECHNOLOGY（株）製、照射波長 365nm〕により、紫外線を照射強度400mW/cm²で5秒照射、積算露光量2,000mJ/cm²で露光し、硬化性組成物を硬化させた。

【0087】

硬化物の表面を指で触ってべた付きがあるかどうか確認し、下記の判定基準で評価した。

○：べた付きが全く無い

×：べた付きが残っている

【0088】

<鉛筆硬度の評価>

上記の硬化性の評価で得られた硬化物をJIS K-5400に準じ、鉛筆硬度を測定した。なお、ハードコート用途に使用する場合、鉛筆硬度は2H以上であることが必要である。

【0089】

<全光線透過率の評価>

上記の硬化性の評価で得られた硬化物を、JIS-K7105に準拠し、全光線透過率測定装置〔商品名「haze-garddual」、BYK gardner（株）製〕を用いて全光線透過率（%）を測定した。

なお、この試料作成条件で作成し、一般的なハードコート用途に使用する場合、全光線透過率は88%以上であることが必要である。

【0090】

<密着性の評価>

JIS K5600-5-6に準拠して行った。

上記の硬化性の評価で得られた硬化物を、23℃、相対湿度50%の環境下で24時間静置した後、1mm幅にカッターナイフで切込みを入れて碁盤目（5×5個）を作成した。

碁盤目上にセロハン粘着テープを貼り付け、90度剥離を行い、ガラス基材からの硬化物の剥離状態を目視で観察した。25マス中の剥離せずに密着しているマス目の個数を数えて評価した。

また、上記の密着性の評価において、23℃、相対湿度50%の環境下で24時間静置することに代えて、60℃、相対湿度90%の環境下で24時間静置したこと以外は、上記の密着性の評価と同様に実施し、更に厳しい条件での密着性の評価も実施した。

【0091】

<貯蔵安定性の評価>

各硬化性組成物を40℃環境下で貯蔵し、30日間経過後に取り出して、粘度を測定し、初期の粘度（40℃環境下での貯蔵を開始する前の粘度）との変化率を算出し、下記の判定基準で評価した。

なお、粘度はE型粘度計〔商品名：TVE-35、東機産業（株）製〕により測定した。

変化率（%）＝（30日後粘度－初期粘度）／初期粘度×100

○：10%未満

×：10%以上

【0092】

本発明の実施例1～8の硬化性組成物は、表1に示す通り、LED光源による硬化性、鉛筆硬度、全光線透過率、密着性及び貯蔵安定性のすべての点で優れている。

一方、チオール基（c）を有する化合物を一切含有しない比較例1の硬化性組成物は、硬化性、鉛筆硬度及び密着性が不十分である。

また、酸性官能基〔リン酸基（b 1）及びスルホ基（b 2）等〕を有する化合物を一切含有しない比較例 2 の比較用の硬化性組成物は、密着性及び貯蔵安定性が不十分である。

また、前記の（B）を含有せず、カルボキシ基（b'）を有し、リン酸基（b 1）及びスルホ基（b 2）のいずれをも有しない化合物（B'）を含有する比較例 3～6 の比較用の硬化性組成物は、密着性及び貯蔵安定性が不十分である。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の硬化性組成物は貯蔵安定性が高く、基材への密着性、硬化性、硬度に優れているため、ハードコート膜として好適に使用できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-126572 (JP, A)
国際公開第2014/061687 (WO, A1)
米国特許出願公開第2015/0252234 (US, A1)
特開平05-239154 (JP, A)
国際公開第2013/161859 (WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0116362 (US, A1)
特開平06-306172 (JP, A)
国際公開第2016/194618 (WO, A1)
米国特許出願公開第2018/0171080 (US, A1)
特開2018-087331 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G75/00-75/32; 79/00-79/14