

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 27 年 2 月 19 日 (2015.2.19)

【公開番号】特開 2013-133444 (P2013-133444A)

【公開日】平成 25 年 7 月 8 日 (2013.7.8)

【年通号数】公開・登録公報 2013-036

【出願番号】特願 2011-286073 (P2011-286073)

【国際特許分類】

C 0 9 D 4/00 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 9 D 175/14 (2006.01)

B 3 2 B 23/08 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 175/14

B 3 2 B 23/08

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 12 月 24 日 (2014.12.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

官能基数が 4 以上のアクリレート樹脂 (A) と、
官能基数が 2 および / または 3 のアクリレート樹脂 (B) と、
異形状金属酸化物微粒子 (C) と、
有機溶媒 (D) を含み、
前記アクリレート樹脂 (A) の濃度 (C_A) と前記アクリレート樹脂 (B) の濃度 (C_B) との濃度比 (C_B) / (C_A) が、0.05 ~ 0.5 の範囲にあることを特徴とする透明被膜形成用塗料。

【請求項 2】

前記異形状金属酸化物微粒子 (C) が、
(i) 下記式 (1) で表される球状係数が 0.2 ~ 0.9 の範囲にある非球状金属酸化物微粒子 (C-1)、および / または、
(ii) 一次粒子が鎖状に連結した粒子であり、該一次粒子の平均粒子径が 3 ~ 20 nm の範囲にあり、連結数が 2 以上である鎖状金属酸化物微粒子 (C-2) であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明被膜形成用塗料。
球状係数 = (D_S) / (D_L) × (1)
(但し、(D_L) は平均粒子最長径、(D_S) は最長径の midpoint で最長径と直交する平均短径で最も長い径を示す。)

【請求項 3】

前記異形状金属酸化物微粒子 (C) が、
シリカ、アルミナ、チタニア、シリカ・アルミナ、シリカ・ジルコニア、酸化錫、Sb または P がドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、Sn または F がドーピングされた酸化

インジウム、酸化アンチモン、低次酸化チタンから選ばれる１種以上からなることを特徴とする請求項１または２に記載の透明被膜形成用塗料。

【請求項４】

前記アクリレート樹脂（Ａ）がウレタンアクリレート樹脂であり、

該樹脂の重量平均分子量が５００～５０００の範囲にあることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の透明被膜形成用塗料。

【請求項５】

前記アクリレート樹脂（Ｂ）が２官能トリシクロデカン系ジアクリレート樹脂および／または３官能ペンタエリスリトールトリアクリレート樹脂であり、

該樹脂（Ｂ）の重量平均分子量が２００～５００の範囲にあることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の透明被膜形成用塗料。

【請求項６】

前記アクリレート樹脂（Ａ）の濃度（ C_A ）が固形分として０．９５～４５重量％の範囲にあり、

前記アクリレート樹脂（Ｂ）の濃度（ C_B ）が固形分として０．０５～１２重量％の範囲にあり、

前記異形状金属酸化物微粒子（Ｃ）の濃度（ C_C ）が固形分として０．２５～４８重量％の範囲にあり、

濃度比（ C_C ）／{（ C_A ）＋（ C_B ）＋（ C_C ）}が０．２～０．７の範囲にあり、

合計濃度{（ C_A ）＋（ C_B ）＋（ C_C ）}が固形分として、５～６０重量％の範囲にあることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の透明被膜形成用塗料。

【請求項７】

基材と、基材上に形成された請求項１～６のいずれか１項に記載の透明被膜形成用塗料を用いて形成された透明被膜とからなり、

基材の厚みが２０～７０μmの範囲にあることを特徴とする透明被膜付基材。

【請求項８】

前記基材がトリアセチルセルロース（ＴＡＣ）であることを特徴とする請求項７に記載の透明被膜付基材。

【請求項９】

前記透明被膜の膜厚が１～１０μmの範囲にあることを特徴とする請求項７または８に記載の透明被膜付基材。

【請求項１０】

透明被膜を形成し、２０時間静置した１０cm×１０cm試験片について、平板からの高さを測定によるカーリング性が２０mm以下であることを特徴とする請求項７～９のいずれか１項に記載の透明被膜付基材。

【請求項１１】

前記透明被膜の鉛筆硬度が３H以上であることを特徴とする請求項７～１０のいずれか１項に記載の透明被膜付基材。

【請求項１２】

光透過率が９２％以上であることを特徴とする請求項７～１１のいずれか１項に記載の透明被膜付基材。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３２】

・非球状金属酸化物微粒子（Ｃ－１）

本発明に用いる非球状金属酸化物粒子（Ｃ－１）は、非真球状で、下記式（１）で表される球状係数が０．２～０．９、さらには０．３～０．８、さらに望ましくは０．３～０

・ 7 未満の範囲にあることが好ましい。

球状係数 = $(D_S) / (D_L) \cdots \cdots (1)$

但し、 (D_L) は平均粒子最長径、 (D_S) は最長径と直交する径で最も長い径を示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

この鎖状に連結した異形状金属酸化物粒子(1)分散ゾルを、限外濾過膜を用いて洗浄し、メタノールにて溶媒置換するとともに固形分濃度 20 重量%になるまで濃縮した。ついで、このゾル 100 g に γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3.0 g (信越シリコン(株)製: KBM-503、SiO₂成分 81.2%) を加え、50 で 6 時間加熱攪拌して表面処理した異形状金属酸化物粒子(1)分散液を得た。ついで、ロータリーエバポレーターにてメチルイソブチルケトンに溶媒置換して固形分濃度 40.5 重量%の異形状金属酸化物粒子(1)分散液を得た。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

透明被膜形成用塗料(1)の調製

濃度 40.5 重量%の異形状金属酸化物粒子(1)分散液 59.26 g と、官能基数が 9 のアクリレート樹脂(A)としてウレタンアクリレートオリゴマー樹脂(新中村化学(株)製: NKオリゴ UA-33H、平均分子量 = 4,000) 14.40 g と、官能基数が 2 のアクリレート樹脂(B)としてジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学(株)製: ライトアクリレート DCP-A、平均分子量 = 302) 1.60 g と、シリコン系レベリング剤(楠本化成(株)製; ディスパロン 1711) 0.20 g と光重合開始剤(チバジャパン(株))製: イルガキュア 184) 0.96 g と PGM E 13.58 g とアセトン 10.0 g を十分に混合して固形分濃度 40.0 重量%の透明被膜形成用塗料(1)を調製した。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

[実施例 7]

透明被膜形成用塗料(7)の調製

実施例 1 と同様にして調製した濃度 40.5 重量%の異形状金属酸化物粒子(1)分散液 69.14 g と、官能基数が 9 のアクリレート樹脂(A)としてウレタンアクリレートオリゴマー樹脂(新中村化学(株)製: NKオリゴ UA-33H、平均分子量 = 4,000) 10.80 g と、官能基数が 2 のアクリレート樹脂(B)としてジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学(株)製: ライトアクリレート DCP-A、平均分子量 = 302) 1.20 g と、シリコン系レベリング剤(楠本化成(株)製; ディスパロン 1711) 0.20 g と光重合開始剤(チバジャパン(株))製: イルガキュア 184) に溶解 0.72 g と PGM E 7.94 g とアセトン 10.0 g を十分に混合して固形分濃度 40.0 重量%の透明被膜形成用塗料(7)を調製した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0099】

[実施例8]

透明被膜形成用塗料(8)の調製

実施例1と同様にして調製した濃度40.5重量%の異形状金属酸化物粒子(1)分散液49.38gと、官能基数が9のアクリレート樹脂(A)としてウレタンアクリレートオリゴマー樹脂(新中村化学(株)製: NKオリゴ UA-33H、平均分子量=4,000)18.0gと、官能基数が2のアクリレート樹脂(B)としてジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学(株)製: ライトアクリレートDCP-A、平均分子量=302)2.00gと、シリコーン系レベリング剤(楠本化成(株)製: ディスパロン1711)0.20gと光重合開始剤(チバジャパン(株))製: イルガキュア184)1.20gとPGME19.22gとアセトン10.0gを十分に混合して固形分濃度40.0重量%の透明被膜形成用塗料(8)を調製した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

このメタノール分散液100gにメタクリル系シランカップリング剤(信越化学(株)製: KBM-503、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)3.0gを加え、50℃で6時間加熱撹拌して有機ケイ素化合物で表面処理した非球状シリカからなる異形状金属酸化物微粒子(2)分散液を調製した。ロータリーエバポレーターにてメチルイソブチルケトンに溶媒置換して固形分濃度40重量%の非球状シリカからなる異形状金属酸化物微粒子(2)のメチルイソブチルケトン分散液とした。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

透明被膜形成用塗料(9)の調製

固形分濃度40.5重量%の非球状シリカからなる異形状金属酸化物微粒子(2)のメチルイソブチルケトン分散液59.26gと、官能基数が9のアクリレート樹脂(A)としてウレタンアクリレートオリゴマー樹脂(新中村化学(株)製: NKオリゴ UA-33H、平均分子量=4,000)14.40gと、官能基数が2のアクリレート樹脂(B)としてジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学(株)製: ライトアクリレートDCP-A、平均分子量=302)1.60gと、シリコーン系レベリング剤(楠本化成(株)製: ディスパロン1711)0.20gと光重合開始剤(チバジャパン(株))製: イルガキュア184)0.96gとPGME13.58gとアセトン10.0gを十分に混合して固形分濃度40.0重量%の透明被膜形成用塗料(9)を調製した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 1 2 】

ついで、このメタノール分散液 1 0 0 g にメタクリル系シランカップリング剤（信越化学（株）製：K B M - 5 0 3、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）3 . 0 g を加え、5 0 で 6 時間加熱撹拌して有機ケイ素化合物で表面処理した非球状シリカからなる異形状金属酸化物微粒子（3）分散液を調製した。

【 手続補正 1 0 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 1 4 】

透明被膜形成用塗料(10)の調製

実施例 9 において、固形分濃度 4 0 . 5 重量 % の非球状シリカからなる異形状金属酸化物微粒子（3）のメチルイソブチルケトン分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度 4 0 重量 % の透明被膜形成用塗料（1 0）を調製した。

【 手続補正 1 1 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 1 7 】

[比較例 1]

透明被膜形成用塗料（R 1）の調製

実施例 1 と同様にして調製した固形分濃度 4 0 . 5 重量 % の異形状金属酸化物粒子(1)分散液 5 9 . 2 6 g と、官能基数が 9 のアクリレート樹脂（A）としてウレタンアクリレートオリゴマー樹脂（新中村化学（株）製：N K オリゴ U A - 3 3 H、平均分子量 = 4 , 0 0 0）1 6 . 0 g と、シリコーン系レベリング剤（楠本化成（株）製；ディスパロン 1 7 1 1）0 . 2 g と光重合開始剤（チバジャパン（株）製；イルガキュア 1 8 4）0 . 9 6 g と P G M E 1 3 . 5 8 g とアセトン 1 0 g を十分に混合して固形分濃度 4 0 . 0 重量 % の透明被膜形成用塗料(R1)を調製した。

【 手続補正 1 2 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 2 1 】

[比較例 3]

透明被膜形成用塗料（R 3）の調製

実施例 1 と同様にして調製した固形分濃度 4 0 . 5 重量 % の異形状金属酸化物粒子(1)分散液 5 9 . 2 6 g と、アクリル樹脂（共栄社化学社（株）製：D P E - 6 A、平均分子量 = 5 7 8）1 6 . 0 g と、シリコーン系レベリング剤（楠本化成（株）製；ディスパロン 1 7 1 1）0 . 2 0 g と光重合開始剤（チバジャパン（株）製；イルガキュア 1 8 4）0 . 9 6 g と P G M E 1 3 . 5 8 g とアセトン 1 0 g を十分に混合して固形分濃度 4 0 . 0 重量 % の透明被膜形成用塗料（R 3）を調製した。

【 手続補正 1 3 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 2 9 】

【 表 1 】

表1 性能評価

表1 発明組成	多官能アクリレート樹脂(A)				2官能アクリレート樹脂(B)				濃度比		異形化金属化合物微粒子(C)										添加剤	光重合開始剤	有機溶媒(D)		
	種類	官能基数	平均分子量	濃度(wt%)	種類	官能基数	平均分子量	濃度(wt%)	C ₀ /C _A	非球状金属化合物微粒子(C-1)				球状金属化合物微粒子(C-2)						濃度(wt%)			濃度(wt%)	濃度(wt%)	種類
										種類	(D ₁)	(D ₂)	D ₂ /D ₁	濃度(wt%)	種類	平均一次粒子径(nm)	濃縮数(個)	濃度(wt%)	濃度(wt%)		濃度(wt%)				
実施例1	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例2	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	15.2	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	0.8	0.05	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例3	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	9.10	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	6.9	0.43	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例4	ウレタンアクリレートイソシアナート	8	3000	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例5	ウレタンアクリレートイソシアナート	12	4400	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例6	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	14.4	ヘンタメリス-トリメチルアクリレート	3	298	1.6	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例7	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	10.8	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.2	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	28.0	0.10	0.72	MERK アミン POME	41.1 10.0 7.94			
実施例8	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	18.0	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	2.0	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	20.0	0.10	1.20	MERK アミン POME	29.4 10.0 19.2			
実施例9	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	SiO ₂	50	21	0.42	24.0	-	-	-	-	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例10	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	SiO ₂	48	16	0.33	24.0	-	-	-	-	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
実施例11	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			
比較例1	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	16.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6		
比較例2	-	-	-	-	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	16.0	-	-	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6		
比較例3	アクリレート樹脂(DPE-6A)	6	578	16.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6		
比較例4	ホリスチンアクリレート樹脂	多官能	1000~2000	16.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SiO ₂	5	10	24.0	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6		
比較例5	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	36.0	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	4.0	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	2.40	アミン POME	10.0 47.4			
比較例6	ウレタンアクリレートイソシアナート	9	4000	14.4	ジブテロール-多トリス(デヒシ)アクリレート	2	302	1.6	0.11	SiO ₂	12	12	1	24.0	-	-	-	-	0.10	0.96	MERK アミン POME	35.3 10.0 13.6			

【 手続補正 1 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 3 0

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 3 0 】

【 表 2 】

表2 性能評価

	透明被膜付基材							性能評価				
	基材	樹脂 (A)	樹脂 (B)	含有量比	金属化合物 微粒子(C)	膜厚	全光線 透過率	ヘーズ*	鉛筆硬度	耐擦傷性	カーリング性	
		μm	wt%	wt%	W _B /W _A	wt%	μm	%				
実施例1	TAC	40	36	4	0.11	60	7	92.8	0.3	5H	◎	◎
実施例2	TAC	40	38	2	0.05	60	7	93.0	0.3	5H	◎	○
実施例3	TAC	40	23	17	0.43	60	7	92.5	0.3	4H	○	○
実施例4	TAC	40	36	4	0.11	60	7	92.8	0.3	5H	◎	◎
実施例5	TAC	40	36	4	0.11	60	7	93.0	0.3	5H	◎	◎
実施例6	TAC	40	36	4	0.11	60	7	92.7	0.3	5H	◎	◎
実施例7	TAC	40	27	3	0.11	70	7	92.6	0.3	5H	◎	◎
実施例8	TAC	40	45	5	0.11	50	7	92.4	0.3	5H	◎	◎
実施例9	TAC	40	36	4	0.11	60	7	92.7	0.3	5H	◎	◎
実施例10	TAC	40	36	4	0.11	60	7	92.6	0.3	5H	◎	◎
実施例11	TAC	60	36	4	0.11	60	7	92.9	0.3	5H	◎	◎
比較例1	TAC	40	40	0	—	60	7	92.9	0.3	5H	◎	△
比較例2	TAC	40	0	40	—	60	7	92.6	0.3	2H	△	△
比較例3	TAC	40	40	0	—	60	7	92.8	0.3	5H	◎	×
比較例4	TAC	40	40	0	—	60	7	92.5	0.3	2H	×	◎
比較例5	TAC	40	36	4	0.11	—	7	92.7	0.3	2H	×	×
比較例6	TAC	40	36	4	0.11	60	7	92.8	0.3	2H	○	○