

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6729270号
(P6729270)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl.	F 1		
B 32 B 27/00	(2006.01)	B 32 B	27/00 B
B 32 B 27/16	(2006.01)	B 32 B	27/16 1 O 1
B 05 D 3/06	(2006.01)	B 05 D	3/06 C
B 05 D 7/24	(2006.01)	B 05 D	7/24 3 O 2 Y
B 05 D 5/06	(2006.01)	B 05 D	5/06 1 O 4 D

請求項の数 13 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-199802 (P2016-199802)	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成28年10月11日(2016.10.11)	(74) 代理人	110002240 特許業務法人英明国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2018-62067 (P2018-62067A)	(72) 発明者	増田 幸平 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信 越化学工業株式会社 シリコーン電子材料 技術研究所内
(43) 公開日	平成30年4月19日(2018.4.19)		
審査請求日	平成30年10月24日(2018.10.24)	審査官	岩本 昌大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機樹脂基材と、その上に順次積層された単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)および無機蒸着層(i i)を有する積層体において、

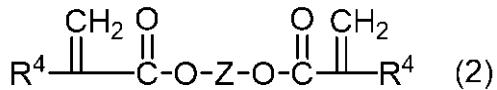
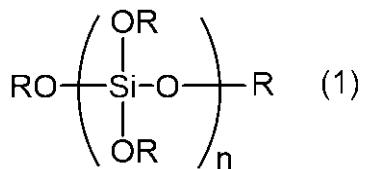
前記有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルが、長さ次元の閾値 L_0 以上の L_1 と L_2 において、それぞれ第一の極大値 S_1 と第二の極大値 S_2 を有し、

前記閾値 L_0 を $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ mの任意の値とした際に、 L_0 以下の範囲を除いたパワースペクトルの定義域において、

前記 L_1 における第一の極大値 S_1 がノイズNに対して5以上のシグナルノイズ比 S_1/N を示し、かつ、前記 L_2 における第二の極大値 S_2 がノイズNに対して2以上のシグナルノイズ比 S_2/N を示し、

前記活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)が、下記一般式(1)で表されるケイ酸エスチルのオリゴマー(A)、および下記一般式(2)で表される二官能(メタ)アクリレート(B)を含むことを特徴とする積層体。

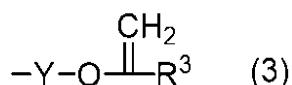
【化1】



(式(1)中、Rは、R¹またはR²であり、R¹は、炭素原子数1～4のアルキル基を表し、R²は、下記一般式(3)で表される置換基を表し、全R中のR¹とR²とのモル比[R¹] / [R²]は0～10を満たし、nは、1～10の整数であり、式(2)中、Zは、炭素原子数4～20の直鎖、分岐鎖または環状の飽和炭化水素を含む二価の有機基を表し、R⁴は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す。)

10

【化2】



(式(3)中、Yは、炭素原子数2～10の直鎖アルキレン基を表し、R³は、水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項2】

前記S₁およびS₂が、0.1S₁～S₂～0.9S₁を満たす請求項1記載の積層体。

20

【請求項3】

前記L₁およびL₂が、L₁ < L₂～1.5L₁を満たす請求項1または2記載の積層体。

【請求項4】

前記L₁が、5 × 10⁻⁶～L₁～2 × 10⁻⁵mを満たす請求項1～3のいずれか1項記載の積層体。

【請求項5】

有機樹脂基材が、ポリカーボネートである請求項1～4のいずれか1項記載の積層体。

【請求項6】

前記無機蒸着層(i)が、有機ケイ素化合物のプラズマ重合体である請求項1～5のいずれか1項記載の積層体。

【請求項7】

30

有機樹脂基材上に、単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)および無機蒸着層(ii)を順次積層する積層体の製造方法であって、

前記有機樹脂基材上に、単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)を積層する工程が

、

(i)：有機樹脂基材上に下記一般式(1)で表されるケイ酸エステルのオリゴマー(A)、および下記一般式(2)で表される二官能(メタ)アクリレート(B)を含む活性エネルギー線硬化性塗料を1回のみ塗布する工程と、

(ii)：前記塗料の塗布後かつ硬化前に、60～100℃で、3～15分加熱する工程と、

、

(iii)：活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性塗料を硬化する工程とを含み、

40

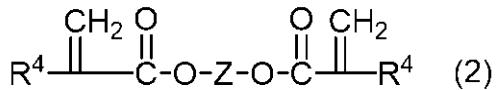
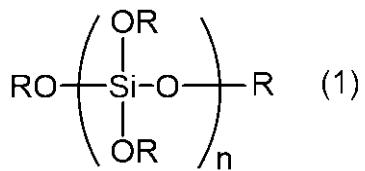
前記有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルが、長さ次元の閾値L₀以上のL₁とL₂において、それぞれ第一の極大値S₁と第二の極大値S₂を有し、

前記閾値L₀を1 × 10⁻⁶～3 × 10⁻⁶mの任意の値とした際に、L₀以下の範囲を除いたパワースペクトルの定義域において、

前記L₁における第一の極大値S₁がノイズNに対して5以上のシグナルノイズ比S₁/Nを示し、かつ、前記L₂における第二の極大値S₂がノイズNに対して2以上のシグナルノイズ比S₂/Nを示す範囲とすることを特徴とする積層体の製造方法。

50

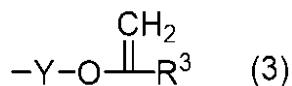
【化3】



(式(1)中、Rは、R¹またはR²であり、R¹は、炭素原子数1～4のアルキル基を表し、R²は、下記一般式(3)で表される置換基を表し、全R中のR¹とR²とのモル比[R¹]/[R²]は0～10を満たし、nは、1～10の整数であり、式(2)中、Zは、炭素原子数4～20の直鎖、分岐鎖または環状の飽和炭化水素を含む二価の有機基を表し、R⁴は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す。)

10

【化4】



(式(3)中、Yは、炭素原子数2～10の直鎖アルキレン基を表し、R³は、水素原子またはメチル基を表す。)

【請求項8】

前記S₁およびS₂が、0.1S₁～S₂～0.9S₁を満たす請求項7記載の積層体の製造方法。

20

【請求項9】

前記L₁およびL₂が、L₁ < L₂～1.5L₁を満たす請求項7または8記載の積層体の製造方法。

【請求項10】

前記L₁が、5×10⁻⁶～L₁～2×10⁻⁵mを満たす請求項7～9のいずれか1項記載の積層体の製造方法。

【請求項11】

有機樹脂基材が、ポリカーボネートである請求項7～10のいずれか1項記載の積層体の製造方法。

30

【請求項12】

前記活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)上に、有機ケイ素化合物をプラズマ重合して前記無機蒸着層(ii)を形成する請求項7～11のいずれか1項記載の積層体の製造方法。

【請求項13】

前記工程()後、かつ、無機蒸着層(ii)の積層前に、前記有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルを検査する工程()を含む請求項7～12のいずれか1項記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、積層体およびその製造方法に関し、さらに詳述すると、有機樹脂基材上に活性エネルギー線硬化性樹脂層および無機蒸着層を積層してなる積層体、並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機樹脂基材に無機蒸着層を設けた積層体は、有機樹脂に由来する優れた加工性および軽量性を有することや、無機蒸着層に由来する優れた耐擦傷性および化学的耐性を有する等の特性を備えることから、ガラス代替材料として注目されている。

また、このような積層体では、有機樹脂基材の耐候性を補う目的や、有機樹脂基材と無

50

機蒸着層との密着性を向上させる目的等の理由から、一般に、有機樹脂基材と無機蒸着層との層間に中間層が設けられる。

【0003】

この中間層としては、従来種々の態様が知られており、例えば、複数層の熱硬化性の中間層（特許文献1参照）、単層でポリカーボネート樹脂基材でもプライマーが不要な熱硬化性の中間層（特許文献2参照）、ポリカーボネート基材に対しては実質的にプライマーを要する光硬化性の中間層（特許文献3参照）、単層でポリカーボネート樹脂基材でもプライマーが不要な光硬化性の中間層（特許文献4参照）等が提案されている。

【0004】

これらの中間層は、硬化様式（熱硬化、光硬化）および塗工回数（プライマーの要否）で大まかに分類することができ、それぞれに特徴がある。

10

熱硬化型は、製造に長時間と熱エネルギーを要するので産業上不利であるが、耐候性に優れるとされている。光硬化型は、短時間、低エネルギーで製造できるので産業上有利であるが、耐候性が不十分であることが指摘されている（非特許文献1参照）。

したがって、短時間かつ低エネルギーで製造できる産業上有利な光硬化型の中間層を有し、しかも熱硬化型と同程度以上の優れた耐候性を有する積層体の開発が求められている。

なお、塗工回数は少ない方が好ましいが、プライマーを用いた方が密着性や耐候性に優れたものができると考えられている。

【0005】

20

ところで、薄膜の反射波干渉光を利用した膜厚測定法が知られており（特許文献5参照）、薄膜が複屈折率を有していても膜厚測定に反射波干渉光が利用できることも知られている（特許文献6参照）。

特許文献6では、薄膜の反射波干渉スペクトルを波数に対してフーリエ変換するとパワースペクトルが分裂することが開示されているが、分裂したパワースペクトルは理想的にはほぼ同じ高さと広がりをもつこと（[0006]）、さらにパワースペクトルの強度が非対称な場合、それは、結晶構造の違い、偏光、測定対象の振動、FFT処理およびそれらの相乗効果に起因する（[0007]）とされている。

【0006】

特許文献5と同様の原理において、薄膜が複数層ある場合（例えば、特許文献1, 3の薄膜）は、それぞれの界面に起因する干渉光となるため、パワースペクトルは複数の極大値を有する。

30

一方、薄膜が単層で、かつ、複屈折性も有しない場合（例えば、特許文献2, 4の薄膜）は、一般に複数の極大値を有しないと考えられており、複数の極大値が見られた場合も測定対象の振動やFFT処理に起因する誤差であると考えられてきた。

このように、薄膜の反射波スペクトルをフーリエ変換したパワースペクトルは、膜厚測定に利用されてはいるものの、パワースペクトルの分裂に関する物理的解釈は限定的であって、パワースペクトルの分裂および分裂の程度が積層体の特性解析の有用な指標となることはこれまで知られておらず、また、そのような利用もされていない。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第5768748号公報

【特許文献2】特開2014-531334号公報

【特許文献3】国際公開第2013/151169号

【特許文献4】特開2013-35274号公報

【特許文献5】特許第5782353号公報

【特許文献6】特開2015-59750号公報

【非特許文献】

【0008】

50

【非特許文献 1】Journal of Polymer Research 2011年 18巻 4号 721-729頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、活性エネルギー線硬化（光硬化）膜からなる单一の中間層を有機樹脂基材と無機蒸着層との間に有するにもかかわらず、複数の熱硬化膜を中間層として有する積層体と同等以上の耐候性および密着性を示す積層体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、有機樹脂基材上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる硬化物層を形成した被覆物品において、反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換したパワースペクトルが、特定の S / N 比で分裂する場合に、当該パワースペクトルが分裂しないものと比べて、硬化物層上にさらに無機蒸着層を積層した積層体の耐候性および密着性が向上することを見出し、本発明を完成した。

なお、上記特許文献 5, 6 を挙げて説明したように、薄膜の反射波スペクトルをフーリエ変換したパワースペクトルは膜厚測定に利用されてはいるものの、積層体の特性解析に利用可能であること、および当該スペクトルの特定の指標から積層体の性能が評価できることはこれまで全く知られていない。

【0011】

20

すなわち、本発明は、

1. 有機樹脂基材と、その上に順次積層された単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層 (i) および無機蒸着層 (i i) を有する積層体において、前記有機樹脂基材上の層 (i) における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルが、長さ次元の閾値 L_0 以上の L_1 と L_2 において、それぞれ第一の極大値 S_1 と第二の極大値 S_2 を有し、前記閾値 L_0 を $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ m の任意の値とした際に、 L_0 以下の範囲を除いたパワースペクトルの定義域において、前記 L_1 における第一の極大値 S_1 がノイズ N に対して 5 以上のシグナルノイズ比 S_1 / N を示し、かつ、前記 L_2 における第二の極大値 S_2 がノイズ N に対して 2 以上のシグナルノイズ比 S_2 / N を示すことを特徴とする積層体、

30

2. 前記 S_1 および S_2 が、 $0.1 S_1 \sim S_2 \sim 0.9 S_1$ を満たす 1 の積層体、

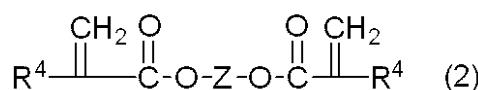
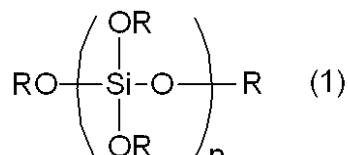
3. 前記 L_1 および L_2 が、 $L_1 < L_2 \sim 1.5 L_1$ を満たす 1 または 2 の積層体、

4. 前記 L_1 が、 $5 \times 10^{-6} \sim L_1 \sim 2 \times 10^{-5}$ m を満たす 1 ~ 3 のいずれかの積層体、

5. 有機樹脂基材が、ポリカーボネートである 1 ~ 4 のいずれかの積層体、

6. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂層 (i) が、下記一般式 (1) で表されるケイ酸エステルのオリゴマー (A)、および下記一般式 (2) で表される二官能 (メタ) アクリレート (B) を含む 1 ~ 5 のいずれかの積層体、

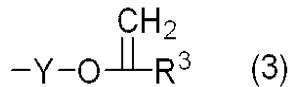
【化 1】



40

(式 (1) 中、R は、 R^1 または R^2 であり、 R^1 は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 R^2 は、下記一般式 (3) で表される置換基を表し、全 R 中の R^1 と R^2 とのモル比 [R^1] / [R^2] は 0 ~ 1.0 を満たし、n は、1 ~ 10 の整数であり、式 (2) 中、Z は、炭素原子数 4 ~ 20 の直鎖、分岐鎖または環状の飽和炭化水素を含む二価の有機基を表し、 R^4 は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す。)

【化2】



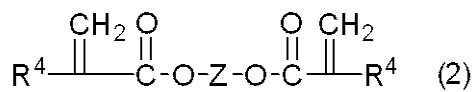
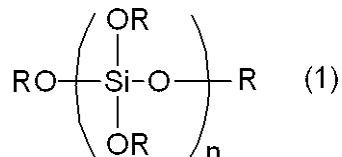
(式(3)中、Yは、炭素原子数2~10の直鎖アルキレン基を表し、R³は、水素原子またはメチル基を表す。)

7. 前記無機蒸着層(i i)が、有機ケイ素化合物のプラズマ重合体である1~5のいずれかの積層体、

8. 有機樹脂基材上に、単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)および無機蒸着層(i i)を順次積層する積層体の製造方法であって、前記有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルが、長さ次元の閾値L₀以上のL₁とL₂において、それぞれ第一の極大値S₁と第二の極大値S₂を有し、前記閾値L₀を1×10⁻⁶~3×10⁻⁶mの任意の値とした際に、L₀以下の範囲を除いたパワースペクトルの定義域において、前記L₁における第一の極大値S₁がノイズNに対して5以上のシグナルノイズ比S₁/Nを示し、かつ、前記L₂における第二の極大値S₂がノイズNに対して2以上のシグナルノイズ比S₂/Nを示す範囲とすることを特徴とする積層体の製造方法、

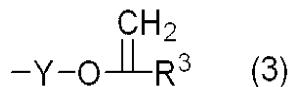
9. 前記有機樹脂基材上に、単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)を積層する工程が、()：有機樹脂基材上に下記一般式(1)で表されるケイ酸エステルのオリゴマー(A)、および下記一般式(2)で表される二官能(メタ)アクリレート(B)を含む活性エネルギー線硬化性塗料を1回のみ塗布する工程と、()：前記塗料の塗布後かつ硬化前に、60~100で、3~15分加熱する工程と、()：活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性塗料を硬化する工程とを含む8の積層体の製造方法、

【化3】



(式(1)中、Rは、R¹またはR²であり、R¹は、炭素原子数1~4のアルキル基を表し、R²は、下記一般式(3)で表される置換基を表し、全R中のR¹とR²とのモル比[R¹]/[R²]は0~10を満たし、nは、1~10の整数であり、式(2)中、Zは、炭素原子数4~20の直鎖、分岐鎖または環状の飽和炭化水素を含む二価の有機基を表し、R⁴は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す。)

【化4】



(式(3)中、Yは、炭素原子数2~10の直鎖アルキレン基を表し、R³は、水素原子またはメチル基を表す。)

10. 前記S₁およびS₂が、0.1S₁~S₂~0.9S₁を満たす8または9の積層体の製造方法、

11. 前記L₁およびL₂が、L₁<L₂~1.5L₁を満たす8~10のいずれかの積層体の製造方法、

12. 前記L₁が、5×10⁻⁶~L₁~2×10⁻⁵mを満たす8~11のいずれかの積層体の製造方法、

13. 有機樹脂基材が、ポリカーボネートである8~12のいずれかの積層体の製造方法、

14. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)上に、有機ケイ素化合物をプラズマ重合して前記無機蒸着層(i i)を形成する8~13のいずれかの積層体の製造方法、

15. 前記工程()後、かつ、無機蒸着層(i i)の積層前に、前記有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルを検査する工程()を含む8~14のいずれかの積層体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、有機樹脂基材と、この上に形成された単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層および無機蒸着層とを有し、優れた耐候性と密着性とを有する積層体、並びにその製造方法を提供できる。

10

特に、有機樹脂基材上に活性エネルギー線硬化性樹脂を形成した2層体の反射波を波数に対してフーリエ変換して得られるパワースペクトルを指標にすることで、優れた耐候性および密着性を有する積層体を設計することができる。

10

本発明の積層体は、熱硬化が不要なため産業上有利に製造でき、また、熱硬化性アクリル樹脂層と熱硬化性シリコーン樹脂層間の剥離が問題になるような使用条件でも剥離が起これにくいくことから、自動車ヘッドライトカバー、屋外で使用される液晶ディスプレイの保護膜、カーポートやサンルーフ等の建材、二輪車の風防や新幹線、建設用重機の窓等の輸送機用物品、自動車用グレージング、太陽電池用集光ミラーの保護膜等に好適に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0013】

【図1】本発明で定義されるパラメーターを図示したものである。

【図2】実施例1のフーリエ変換結果である。

【図3】実施例3のフーリエ変換結果である。

【図4】実施例7のフーリエ変換結果である。

【図5】実施例13のフーリエ変換結果である。

【図6】比較例1のフーリエ変換結果である。

【図7】比較例4のフーリエ変換結果である。

【図8】比較例8のフーリエ変換結果である。

【発明を実施するための形態】

30

【0014】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る積層体は、有機樹脂基材と、その上に順次積層された単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)および無機蒸着層(i i)を有する積層体において、有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルが、長さ次元の閾値 L_0 以上の L_1 と L_2 において、それぞれ第一の極大値 S_1 と第二の極大値 S_2 を有し、閾値 L_0 を $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ mの任意の値(例えば、 2×10^{-6} m)とした際に、 L_0 以下の範囲を除いたパワースペクトルの定義域において、 L_1 における第一の極大値 S_1 がノイズNに対して5以上のシグナルノイズ比 S_1 / N を示し、かつ、 L_2 における第二の極大値 S_2 がノイズNに対して2以上のシグナルノイズ比 S_2 / N を示すものである。

40

【0015】

本発明の積層体は、有機樹脂基材の少なくとも一方の面に、活性エネルギー線硬化性塗料からなる単層の層(i)、および層(i i)を順次積層してなる積層体であり、有機樹脂基材の両面に層(i)および層(i i)を積層したものでも、有機樹脂基材の一方の面に層(i)および層(i i)を積層し、他方の面に他の層を有した構成であってもよい。

【0016】

本発明において、基材を構成する有機樹脂としては、特に限定されるものではないが、その具体例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂、PET樹脂、PP樹脂、PE樹脂、POM樹脂、およびシリコーン樹脂から選ばれる一

50

種以上が好ましく、ポリカーボネート樹脂がより好ましい。

【0017】

本発明で使用される上記パラメーター (L_0 、 L_1 、 L_2 、 N 、 S_1 、 S_2) はいずれも、有機樹脂基材上に形成された層 (i) の反射波スペクトルをフーリエ変換した空間上で規定されるものである。

まず、フーリエ変換の前提となる反射波スペクトルについて説明する。

反射波スペクトルは、膜の反射率を分光光度計で記録することで得られる。この反射率の測定は、測定対象の層 (i) が光を吸収しない範囲で実施することが好ましく、具体的には、300 ~ 10,000 nm の範囲の反射スペクトルを測定することが好ましく、300 ~ 5,000 nm の範囲の反射スペクトルを測定することがより好ましい。

得られた反射スペクトルは、フーリエ変換に先立ち、横軸を波数に変換することが好ましく、横軸を波数に変換することで反射スペクトルの波長依存性を消去し、膜の状態のみに依存した周期関数を得ることができる。

また、波長は長さの逆次元を有するが、フーリエ変換後は原関数の次元が逆転するため、波数のフーリエ変換が長さの次元を与えることになるため、フーリエ変換後のデータ解釈を容易にすることができる。

【0018】

横軸が波数単位に変換された反射波スペクトルは、次いでフーリエ変換を行う。

フーリエ変換では、離散フーリエ変換、高速フーリエ変換、フーリエ数値積分等の数値解析手法を利用することができる。

なお、フォトダイオードアレイ方式、回折格子等の方法によって、あるいは波数変換を経る過程で、データポイントが等幅ではなくなることがある。このような場合は、補間処理を行ってもよい。補間処理は、線型補間、二次補間、ラグランジュ補間、スプライン関数等を用いて行うことができる。等幅補間された場合、高速フーリエ変換や離散フーリエ変換に適用しやすくなるため好ましい場合がある。

【0019】

基本的なフーリエ変換手法を以下に述べる。

波数軸で表現した反射波スペクトル $f(k)$ と本発明における変数パラメーターとしての $S(n \cdot L)$ は、式 (1) のようなフーリエ変換で示すことができる。

【0020】

【数1】

$$S(n \cdot L) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{-4\pi i k n L} dk \quad (1)$$

【0021】

ここで、変数 k は波数、 n は屈折率、 L は長さ次元、 i は虚数単位、 π は円周率、 $S(n \cdot L)$ はフーリエ変換後のシグナルである。反射波スペクトル $f(k)$ が連続関数かつ無限大区間で定義されれば、式 (1) をそのまま利用可能であるが、実際の測定では $f(k)$ は不連続なデータセットであり、定義域も無限大ではない。

そこで、一般的には離散フーリエ変換が用いられる。本発明における離散フーリエ変換は、式 (2) で示すことができる。

【0022】

【数2】

$$S(n \cdot L) = \sum_{j=1}^{N} f(k_j) e^{-4\pi i k_j n L} \Delta k_j \quad (2)$$

【0023】

ここで、 k_j は j の順に大きくなる波数であり、 Δk_j はサンプリング間隔であって、数

10

20

30

40

50

式(3)で定義することができる。

【0024】

【数3】

$$\Delta k_j = k_{j+1} - k_j \text{ ただし } \Delta k_N = \Delta k_{N-1} \quad (3)$$

【0025】

現実には、 n は L の関数であってもよい。しかしながら、数値計算では $n \cdot L$ を一つの項として処理することが好ましく、本発明における長さ次元 L は、 n を定数とみなした場合、計算される $n \cdot L$ から n を除したものとして定義されうる。必要に応じて拘束条件を用いて $n \cdot L$ の変数分離を行い、 n を L について解いてもよいが、それは本発明で取り扱う $S(L)$ の空間とは異なるため、本明細書では言及しない。

以上説明したフーリエ変換は、上述した原理に基づくプログラムを作成してもよいが、市販のフーリエ変換プログラムやFFTアナライザー等を利用することもできる。

【0026】

なお、 $S(n \cdot L)$ は複素関数であるため、そのままでは実空間上でプロットすることはできない。そこで、実部と虚部を係数変換して振幅を表示することが好ましい。

縦軸は振幅であることが実際上理解を容易にするが、プランシュレルの定理より必ずしも振幅でなくともエネルギー的に等値な空間を張ることができるために、振幅であることを強制するものではない。縦軸を振幅以外にした場合は、振幅である場合のパラメーターと等価にできるように積分した比でパラメーターを再定式化することが好ましい。

高速フーリエ変換を用いた場合、フルパワースペクトルでは折り返し地点から左右対称なものが得られるが、本発明では、このようなフルパワースペクトルではなく、片側パワースペクトルを用いる必要がある。本発明におけるパワースペクトルの定義域は、片側パワースペクトルであって、以下に述べる閾値 L_0 未満を除いた領域である。

上述したような条件で反射波スペクトルをフーリエ変換した場合、図1に示すような概形のパワースペクトルを得ることができる。

【0027】

次に、本発明で定義されるパラメーター($L_0, L_1, L_2, N, S_1, S_2$)について詳述する。

L_0 は、長さ次元 L における閾値である。一般にフーリエ変換では、原関数が圧縮されれば変換関数が引き延ばされ、原関数が引き延ばされれば変換関数は圧縮される。関数はその顕著な例である。このことは、長さ次元 L において原点に近い領域で正確なパワースペクトルを得ることは、原関数においてより長周期のデータ採集が必要なことを意味する。本発明における原関数は反射波スペクトルであるが、層(i)の光吸収の特性上、また分光器の特性上、無制限に長周期の原関数が得られるわけではない。また、長さ次元 L において原点に近い領域では原関数のサンプリング周期に由来するシグナルも現れる。さらに、最表面の荒れなどに由来するシグナルも混入することがある。このように、物理的、数学的理由から原点付近のシグナルを有意なものとして扱うことは好ましくないため、閾値 L_0 を設け、 L_0 より小さい領域でのシグナルは無視する必要がある。

本発明において、 L_0 は、 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m}$ 、好ましくは $1.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}$ 、より好ましくは、 $2 \times 10^{-6} \text{ m}$ である。 L_0 は上記範囲であれば、本発明に大きな影響を及ぼさない。

【0028】

L_1 および S_1 は、主振幅シグナルに関するものである。 S_1 は主振幅シグナルであって、上記 L_0 未満の領域を除いたパワースペクトルの定義域において、最大の強度を示すもの(第一の極大値)である。ここで、 S_1 を示すときの長さ次元 L における値を L_1 とする。

S_1 は、以下に述べるノイズ N に対して5以上、好ましくは10以上、より好ましくは

10

20

30

40

50

15以上、より一層好ましくは20以上のシグナルノイズ比(S_1/N)を有している。 S_1/N 比が5未満であると測定自体の誤差が大きく、本発明で意図する効果を奏しない。 S_1/N 比の上限は特に定められるものではない。 L_1 は長さ次元L上に現れるパラメーターであるため、特定の長さを有している。 L_1 は、 $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$ mの値を取り得るが、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ m、より好ましくは $8 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ mである。 5×10^{-6} m未満であると層(i i)の積層において熱劣化することがあり、 2×10^{-5} mより大きいと層(i i)の積層においてクラック等が発生することがある。

【0029】

L_2 および S_2 は、随伴振幅シグナルに関するものである。 S_2 は、随伴振幅シグナルであって、上記 L_0 未満の領域を除いたパワースペクトルの定義域において、 S_1 に次ぐ強度を示すもの(第二の極大値)である。ここで、 S_2 を示すときの長さ次元Lにおける値を L_2 とする。 S_2 は、以下に述べるノイズNに対して2以上、好ましくは2.5以上、より好ましくは3以上のシグナル/ノイズ比(S_2/N)を有している。 S_2/N 比が2倍未満であるとノイズとの差異が明確でなく、誤ったシグナルを S_2 であると同定する可能性がある。 S_2/N 比の上限は特に定めがないものの、語義定義上は同一のN下において S_1/N 未満となる。 S_1/N より大きい場合は、 S_2 を主振幅シグナル、 S_1 を随伴振幅シグナルに同定し直すべきである。 L_2 は、長さ次元L上に現れるパラメーターであるため、特定の長さを有している。 L_2 は $0.5L_1 \sim 2.0L_1$ の範囲を取り得るが、より好ましくは、 $1.0L_1 < L_2 < 1.5L_1$ の範囲である。

10

20

【0030】

ノイズNは、ホワイトノイズ、カラードノイズ等であってもよい。ノイズNは、統計的、数学的手法によって定義されてもよい。

ノイズNがホワイトノイズである場合には、以下に述べる簡便な手法によって定義してもよい。すなわち、上限を S_2 に次ぐ3番目の強度を有するシグナルの値とし、下限をもつとも強度の小さい場合の値とする。ここで求められた上限値から下限値を引いた値を本発明におけるノイズNとすることができる。

カラードノイズである場合は、回帰分析や目視等によってベースラインを決定し、その上で、ベースラインの傾きないしは曲率を維持したまま、ベースラインを平行移動させ、ホワイトノイズの場合と同様に上限値と下限値を求めることによってノイズNとすることができます。

30

本発明の計測条件では、カラードノイズよりもホワイトノイズが出現することが一般的である。

【0031】

シグナル/ノイズ比の不足が測定条件に起因する場合は、振動を排除した環境での再測定、データポイントの増数、原関数に対する適切な窓関数の設定等が有効な場合がある。

S_2 は、好ましくは $0.05S_1 \sim 0.95S_1$ であり、より好ましくは $0.1S_1 \sim 0.9S_1$ である。

【0032】

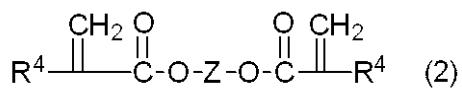
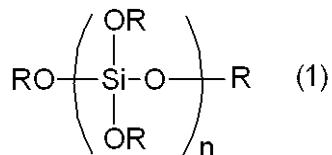
本発明の積層体を構成する層(i)は、活性エネルギー線硬化性塗料からなる単層の樹脂層である。

40

活性エネルギー線硬化性塗料としては、下記一般式(1)で表されるケイ酸エステルのオリゴマー(A)および下記一般式(2)で表される二官能(メタ)アクリレート(B)を含むことが好ましい。

【0033】

【化5】



【0034】

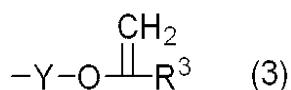
式(1)において、Rは、R¹またはR²であり、R¹は、炭素原子数1～4のアルキル基を表し、R²は、下記一般式(3)で表される置換基を表し、全R中のR¹とR²とのモル比[R¹]/[R²]は0～10を満たし、nは、1～10の整数である。

10

式(2)において、Zは、炭素原子数4～20の直鎖、分岐鎖または環状の飽和炭化水素を含む二価の有機基を表し、R⁴は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す。

【0035】

【化6】



【0036】

式(3)において、Yは、炭素原子数2～10の直鎖アルキレン基を表し、R³は、水素原子またはメチル基を表す。

20

【0037】

一般式(1)で表されるケイ酸エステルのオリゴマー(A)は、例えば、シリケート類と1モル当量以上の官能性(メタ)アクリル酸エステルアルキレンアルコール類との反応で製造できる。

シリケート類の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルシリケート51、メチルシリケート53A、エチルシリケート40、エチルシリケート48(以上、コルコート(株)製、製品名)、X-40-2308(信越化学工業(株)製、製品名)等のシリケートオリゴマー類が挙げられる。

一方、官能性(メタ)アクリル酸エステルアルキレンアルコール類の具体例としては、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシオクチルアクリレート等が挙げられる。

30

【0038】

上記式(1)において、炭素原子数1～4のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル基等が挙げられる。

これらの中でも、R¹としては、メチル基を1つ以上含むことが好ましく、R¹が複数存在する場合、全てメチル基がより好ましい。

【0039】

40

上記式(3)において、炭素原子数2～10の直鎖アルキレン基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン基等が挙げられる。

これらの中でも、Yとしては、エチレン基が好ましい。

R³は、水素原子またはメチル基であるが、水素原子が好ましい。

【0040】

上記式(1)において、全R中のR¹とR²のモル比[R¹]/[R²]は、0～10であり、この比は、ケイ酸エステルのオリゴマー(A)の合成法の段落で述べたように、反応する官能性(メタ)アクリル酸エステルアルキレンアルコール類の当量数によって、制御することができる。当量数は、原料となるシリケート類のGPCによる分子量測定等を

50

参考にして決定することができる。

【0041】

上記式(2)において、炭素原子数4～20の直鎖、分岐鎖または環状の飽和炭化水素を含む二価の有機基の具体例としては、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、トリデカメチレン基等の直鎖アルキレン類；ネオペンチレン、3-メチル-1,5-ペンチレン、2-エチル-1,6-ヘキシレン基等の分岐鎖アルキレン類；1,4-シクロヘキシレン、ビス(メチリデン)トリシクロデカン、デカリレン基等の環状の飽和炭化水素基を含む二価の有機基が挙げられる。

これらの中でも、Zとしては、ヘキサメチレン、ノナメチレン、ネオペンチレン基が好みしく、ヘキサメチレン基がより好みしい。

R⁴は、水素原子またはメチル基である。

【0042】

本発明の活性エネルギー線硬化性塗料は、層(i)が本発明のパラメーターを満たす範囲において、上述した(A)および(B)成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。

このようなその他の成分としては、例えば、紫外線吸収剤(P)、ビニル系重合体(Q)、上記(B)以外のアクリルエステル類(R)、酸化チタンや酸化ケイ素等の無機酸化物微粒子(S)、溶剤(T)、光ラジカル開始剤(U)等が挙げられる。

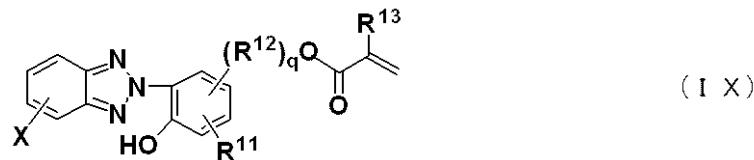
【0043】

紫外線吸収剤(P)としては、例えば、ビニル性重合性基を有するベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン類、レゾルシノール類、トリアジン類等が挙げられる。

より具体的には、分子内に紫外線吸収性基を有する(メタ)アクリル系単量体、すなわち、下記一般式(IX)で表されるベンゾトリアゾール系化合物および下記一般式(X)で表されるベンゾフェノン系化合物等が挙げられる。

【0044】

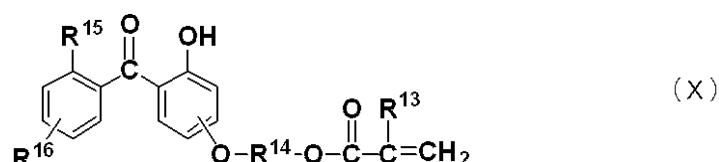
【化7】



(式中、Xは、水素原子または塩素原子を表し、R¹¹は、水素原子、メチル基、または炭素原子数4～8の第3級アルキル基を表し、R¹²は、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数2～10のアルキレン基を表し、R¹³は、水素原子またはメチル基を表し、qは、0または1を表す。)

【0045】

【化8】



(式中、R¹³は、上記と同じ意味を示す。R¹⁴は、置換または非置換の直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素原子数2～10のアルキレン基を表し、R¹⁵は、水素原子または水酸基を表し、R¹⁶は、水素原子、水酸基、または炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。)

【0046】

上記一般式(IX)において、炭素原子数4～8の第3級アルキル基の具体例としては、tert-ブチル、tert-ペンチル、tert-ヘキシル、tert-ヘプチル、tert-オクチル、ジtert-オクチル基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数2～10のアルキレン基の具体例としては、エチレ

10

20

30

40

50

ン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、1,1-ジメチルテトラメチレン、ブチレン、オクチレン、デシレン基等が挙げられる。

【0047】

また、上記一般式(X)において、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数2~10のアルキレン基としては、上記R¹²で例示したものと同様の基や、これらの水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基等が挙げられる。

炭素原子数1~6アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等が挙げられる。

【0048】

上記一般式(I X)で表されるベンゾトリアゾール系化合物の具体例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロキシメチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-(8-(メタ)アクリロキシオクチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0049】

上記一般式(X)で表されるベンゾフェノン系化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(4-(メタ)アクリロキシブトキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2,4'-ジヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2,2',4-トリヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-(メタ)アクリロキシ-1-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

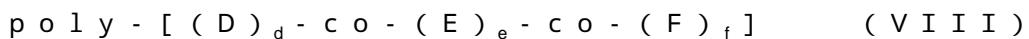
【0050】

上記紫外線吸収性ビニル系単量体としては、式(I X)で表されるベンゾトリアゾール系化合物が好ましく、中でも2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールがより好ましい。

さらに、上記紫外線吸収性ビニル系単量体は、1種単独で用いても、2種以上混合してもよい。

【0051】

ビニル系重合体(Q)としては、特に制限されるものではないが、例えば、以下に挙げる一般式(V III)で表されるビニル系重合体が挙げられる。



(式中、D、EおよびFは、それぞれ独立して、ビニル系モノマーユニットを表し、角括弧およびco-は、ランダム共重合体であることを表し、d、eおよびfは、モル分率を表し、Dは、アルコキシリル基を有するビニル系単量体を表し、dは、ポリマー全量に対して単量体Dが1~50質量%となるようなモル分率であり、Eは、紫外線吸収性ビニル系単量体を表し、eは、ポリマー全量に対して単量体Eが5~40質量%となるようなモル分率であり、Fは、これらビニル系単量体と共に重合可能な他の単量体を表し、fは、ポリマー全量に対して単量体Fが[100-(単量体Dの含有率)-(単量体Eの含有率)]質量%となるようなモル分率である。)

【0052】

ここで、ビニル系モノマーユニットDは、アルコキシリル基を有するビニル系単量体の付加重合で形成されることが好ましい。

アルコキシリル基を有するビニル系単量体の具体例としては、アクリロイルオキシメ

10

20

30

40

50

チルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルジメトキシメチルシラン、アクリロイルオキシメチルメトキシジメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタアクリロイルオキシメチルジメトキシメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルメトキシジメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2 - アクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルメトキシジメチルシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルメトキシジメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、8 - アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、8 - メタアクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、アクリロイルオキシメチルジエトキシメチルシラン、アクリロイルオキシメチルエトキシジメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタアクリロイルオキシメチルジエトキシメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルエトキシジメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2 - アクリロイルオキシエチルジエトキシメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルエトキシジメチルシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルジエトキシメチルシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルエトキシジメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルエトキシジメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルエトキシジメチルシラン、8 - アクリロイルオキシオクチルトリエトキシシラン、8 - メタアクリロイルオキシオクチルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロイルオキシアルキレンアルコキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルジメトキシメチルシラン、アリルメトキシジメチルシラン、メタリルトリメトキシシラン、メタリルジメトキシメチルシラン、メタリルメトキシジメチルシラン、4 - トリメトキシリル - 1 - ブテン、5 - トリメトキシリル - 1 - ペンテン、6 - トリメトキシリル - 1 - ヘキセン、7 - トリメトキシリル - 1 - ヘプテン、8 - トリメトキシリル - 1 - オクテン等の直鎖および/または分岐鎖型アルケニルアルコキシシラン類；p - トリメトキシリルスチレン、1, 4 - ジビニル - 2 - トリメトキシリルベンゼン、p - トリメトキシリル - - メチルスチレン等の含芳香族不飽和性アルコキシシラン類等からなる群から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも、3 - メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(例えば、信越化学工業(株)製、製品名「KBM-503」)が入手性や反応性の観点から好ましい。

【0053】

ビニル系モノマーウニットDは、ポリマー(VIII)の全質量に対して、1~50質量%、好ましくは2~40質量%、より好ましくは5~35質量%となるようなモル分率dでその他のモノマーウニットEおよびFと共に重合することができる。ビニル系モノマーウニットDが、ポリマー全質量に対して、1質量%より少なくなると、無機微粒子成分とネットワークを形成しにくくなる場合があり、50質量%より多くなると、保存安定性や耐候性が低下する場合がある。

【0054】

ビニル系モノマーウニットEは、紫外線吸収性基を有するビニル系单量体の付加重合によって形成されることが好ましい。紫外線吸収性基を有するビニル系单量体は、紫外線吸収性基とビニル性重合性基を有していれば、いかなるものでも使用することができる。本発明における紫外線とは波長200~400nm程度の光を指す。紫外線吸収性基には、

ベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン類、レゾルシノール類、トリアジン類等を有する有機基が挙げられ、ビニル性重合性基には、ビニル、アリル、スチリル、アクリル、メタクリル基等を有する有機基が挙げられる。

【0055】

このような有機系紫外線吸収性基を有するビニル系单量体としては、分子内に紫外線吸収性基を有する(メタ)アクリル系单量体が挙げられ、その具体例としては、上述した一般式(IX)で表されるベンゾトリアゾール系化合物および一般式(X)で表されるベンゾフェノン系化合物、並びにこれらに包含される上記各例示化合物が挙げられ、これらを1種单独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、上記式(IX)で表されるベンゾトリアゾール系化合物が好ましく、特に、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールがより好ましい。

【0056】

ビニル系モノマーユニットEは、ポリマー(VIII)の全質量に対して、5~40質量%、好ましくは5~30質量%、より好ましくは8~25質量%となるようなモル分率eでその他のモノマーユニットDおよびFと共に重合することができる。ビニル系モノマーユニットEが、ポリマー全質量に対して、5質量%より少なくなると耐候性が不十分となる場合があり、40質量%より多くなると、基材との密着性が低下する場合がある。

【0057】

上記ビニル系モノマーユニットDおよびEと共に重合可能な他のビニル系モノマーユニットFとしては、共重合可能な单量体であれば特に制限されないが、環状ヒンダードアミン構造を有する(メタ)アクリル系单量体、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、スチレン、およびこれらの誘導体等が挙げられる。

【0058】

環状ヒンダードアミン構造を有する(メタ)アクリル系单量体の具体例としては、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニルメタクリレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニルメタクリレート等が挙げられる。

【0059】

(メタ)アクリル酸エステルおよびその誘導体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸イソヘプチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ウンデシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の1価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシブチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2~20)、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2~20)等のアルコキシ(ポリ)アルキレングリコ

10

20

30

40

50

ールの(メタ)アクリル酸エステル類；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、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2～20)、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2～20)等の多価アルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2～20)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2～20)等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリル酸エステル類；コハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、コハク酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、アジピン酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、アジピン酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]等の非重合性多塩基酸と(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルとの(ポリ)エステル類；(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(N-メチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(N-エチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸4-(N,N-ジメチルアミノ)ブチル等のアミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。
10

【0060】

(メタ)アクリロニトリルの誘導体の具体例としては、-クロロアクリロニトリル、-クロロメチルアクリロニトリル、-トリフルオロメチルアクリロニトリル、-メトキシアクリロニトリル、-エトキシアクリロニトリル、シアノ化ビニリデン等が挙げられる。
30

(メタ)アクリルアミドの誘導体の具体例としては、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメトキシ(メタ)アクリルアミド、N-エトキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエトキシ(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。
40

【0061】

アルキルビニルエーテルの具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシリルビニルエーテル等が挙げられる。

アルキルビニルエステルの具体例としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。

スチレンおよびその誘導体の具体例としては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0062】

これらの単量体の中でも、(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、特に(メタ)ア

クリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等が好適である。

ビニル系モノマーウニットCは、上記単量体を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0063】

ビニル系モノマーウニットFは、ポリマー(VIII)の全質量に対して、[100-(単量体Dの含有率)-(単量体Eの含有率)]質量%、すなわち、10~94質量%、好ましくは20~94質量%、より好ましくは35~90質量%となるようなモル分率fでその他のモノマーウニットDおよびEと共に重合することができる。ビニル系モノマーウニットFが、ポリマー全質量に対して、10質量%より少なくなると、塗工外観不良が起こる場合があり、94質量%より多くなると、無機微粒子との架橋が不足して耐久性が低下する場合がある。

【0064】

成分(Q)は、ビニル系モノマーウニットD、E、およびFを共重合反応して得ることが好ましい。共重合反応は、これら単量体を含有する溶液にジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド類またはアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物から選択されるラジカル重合用開始剤を加え、加熱下(50~150、特に70~120で1~10時間、特に3~8時間)で行うことができる。

【0065】

成分(Q)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、1,000~300,000、特に5,000~250,000が好ましい。分子量が大きすぎると、粘度が高くなりすぎて合成しにくかったり、取り扱いづらくなったりする場合があり、小さすぎると塗膜の白化や耐候性クラックなどの外観不良を引き起こしたり、十分な接着性、耐久性、耐候性が得られなかったりする場合がある。

【0066】

成分(Q)は上述した成分を用いて製造したもの用いてもよく、市販品を用いてもよい。このような市販品としては、ニューコートUVA-101、同102、同103、同104、バナレジンUVA-5080、同55T、同55MHB、同7075、同73T(以上、新中村化学工業(株)製、製品名)が挙げられる。

【0067】

成分(Q)のアクリル系ポリマーは、ポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体であってもよい。ポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体は、密着向上剤として作用し、具体的には、硬化被膜中で他の成分と層分離し、被膜の厚さ方向で濃度勾配することで、耐擦傷性能を低下することなく、有機樹脂基材への親和性が増し、密着性が発現するものと考えられる。

このようなポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体は、ビニル系重合体にポリカーボネート系またはポリエステル系のポリウレタンをグラフトさせたものであり、具体的には、脂肪族ポリカーボネートジオールまたは脂肪族ポリエステルジオールと芳香族ジイソシアネートとの反応で得られるポリカーボネート系またはポリエステル系ポリウレタンを側鎖に有するビニル系重合体が好ましく、脂肪族ポリカーボネートジオールと芳香族ジイソシアネートとの反応で得られるポリカーボネート系ウレタンを側鎖に有するビニル系重合体がより好ましい。

【0068】

10

20

30

40

50

脂肪族ポリカーボネートジオールの具体例としては、1,4-テトラメチレン型、1,5-ペンタメチレン型、1,6-ヘキサメチレン型、1,12-ドデカン型、1,4-シクロヘキサン型、それらの混合型等が挙げられる。また、芳香族イソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、それらの混合物等が挙げられる。これらを常法に従って反応させることで、ポリカーボネート系のポリウレタンを得ることができる。

【0069】

ビニル系重合体を構成する単量体としては、ビニル重合性基を含有していれば、いかなるものでも使用することができる。その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。

これら単量体を公知の方法で重合することで、ビニル系重合体が得られる。

【0070】

ウレタン変性ビニル系重合体は、合成のし易さや、ハンドリングのし易さ等を考慮すると、有機溶剤に溶解しているものが好ましい。

この有機溶剤としては、ポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体成分をよく溶解し、比較的極性の高い有機溶剤であれば特に制限はなく、その具体例としては、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール等のケトン類；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル等のエステル類などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0071】

ポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体の分子量は、ポリスチレンを基準とするGPC分析による重量平均分子量で、5,000~50,000が好ましく、7,000~40,000がより好ましい。重量平均分子量が5,000未満であると、有機樹脂基材への十分な密着性が発現しない場合があり、また50,000を超えると、硬化被膜にした際の透明性が損なわれたり、組成物中の溶解度が低下したり、分離したりするおそれがある。

【0072】

ポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体の水酸基価は、本成分の固形分量で10以上が好ましく、20~100の範囲がより好ましい。本成分の水酸基価が固形分量で10未満では、組成物中の溶解度が低下し、本成分が分離するおそれがある。

【0073】

なお、ポリカーボネート系および/またはポリエステル系のウレタン変性ビニル系重合体成分としては、市販品を使用することができ、そのような市販品としては、例えば、大成ファインケミカル(株)製のアクリット8UA-347、同357、同366(ポリカーボネート系)、同140、同146、同301、同318(ポリエステル系)等が挙げられる。

【0074】

アクリルエステル類(R)は、上記物質(B)以外のアクリルエステル類であり、その具体例としては、特に制限されるものではなく、メタクリル酸メチル(略称MMA)、アクリル酸メチル(略称MA)、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシエチル(略称HEA)、メタクリル酸ヒドロキシエチル(略称HEMA)、アクリ

10

20

30

40

50

ル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸 4 - ヒドロキシルブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t e r t - ブチル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソステアリル、アクリル酸イソノルボルニル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸(メトキシエチル)、アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、アクリル酸(2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル)、アクリル酸[{ シクロヘキサンスピロ - 2 - (1 , 3 - ジオキソラン - 4 イル) } メチル]、アクリル酸{ (3 - エチルオキセタン - 3 - イル) メチル } 等のモノエステル類；グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリエート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、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ヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリスペンタエリスリトールオクタアクリレート等の多価エステル類；アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルジメトキシメチルシラン、アクリロイルオキシメチルメトキシジメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタアクリロイルオキシメチルジメトキシメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルメトキシジメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、8 - アクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、8 - メタアクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、アクリロイルオキシメチルジエトキシメチルシラン、アクリロイルオキシメチルエトキシジメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタアクリロイルオキシメチルジエトキシメチルシラン、メタアクリロイルオキシメチルエトキシジメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2 - アクリロイルオキシエチルジエトキシメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルエトキシジメチルシラン、2 - メタアクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2 - アクリロイルオキシエチルジエトキシメチルシラン、2 - アクリロイルオキシエチルエトキシジメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルエトキシジメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3 - メタアクリロイルオキシプロピルエトキシジメチルシラン、8 - アクリロイルオキシオクチルトリエトキシシラン、8 - メタアクリロイルオキシオクチルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロイルオキシアルキレンアルコキシラン類の塩基性加水分解縮合物等の多価エステル類などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0075】

上記物質(B)の使用量は、上記物質(R)に対し、3 ~ 50 質量%が好ましく、5 ~ 40 質量%がより好ましく、10 ~ 30 質量%がより一層好ましい。(B)が3 質量%より小さいと、パワースペクトルが分裂しにくいことがあり、(B)が50 質量%より大きいと、層(i)形成時にスジや白化等の外観異常が発生することがある。

【0076】

上記無機酸化物微粒子(S)の具体例としては、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化チタン、

10

20

30

40

50

酸化セリウム、酸化アルミニウム等の無機酸化物微粒子の群から選ばれる1種以上が挙げられる。無機酸化物微粒子の粒径は、5～200nmが好ましく、10～150nmがより好ましく、15～100nmがより一層好ましい。5nm未満であると凝集しやすいことがあり、200nmより大きいと塗膜の透明性が低下する場合がある。

【0077】

上記溶剤(T)は、特に制限されるものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサン、エイコサン、ドコサン、トリイコサン、テトライコサン、ペンタイコサン、ヘキサイコサン、ヘプタイコサン、オクタイコサン、ノナイコサン、トリアコンタン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、およびこれらを含む混合物である石油エーテル、ケロシン、リグロイン、ヌジョール等の炭素原子数5～30の炭化水素化合物類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、シクロペントノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、チアジグリコール、ブチレングリコール、グリセリン等の単価および多価アルコール類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノプロピルエーテル、ブチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、シウ酸ジメチル、シウ酸ジエチル、シウ酸ジプロピル、シウ酸ジブチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジブチル、エチレングリコールジフォルメート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジプロピオネート、エチレングリコールジブチレート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジプロピオネート、プロピレングリコールジブチレート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、ダイアセトンアルコール、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルノルマルブチルケトン、ジブチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラアセチルエチレンジアミド、テトラアセチルヘキサメチレンテトラミド、N,N-ジメチルヘキサメチレンジアミンジアセテート等のアミド類などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0078】

光ラジカル開始剤(U)は、特に制限されるものではなく、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチルエステル等のアルキルフェノン類；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-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、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 - ブタノン等のアミノアルキルフェノン類；2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルージフェニルーフォスフィンオキサイド、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等のアシルホスフィンオキシド類などが挙げられる。

【0079】

活性エネルギー線硬化性塗料において、上述した物質(A)、物質(B)、紫外線吸収剤(P)、ビニル系重合体(Q)、(B)以外のアクリルエステル類(R)、無機酸化物微粒子(S)、溶剤(T)、および光ラジカル開始剤(U)の配合量は、それぞれ、物質(A)が5～20質量%、物質(B)が3～10質量%、紫外線吸収剤(P)が1～10質量%、ビニル系共重合体(Q)が1～10質量%、アクリルエステル類(R)が5～30質量%、無機酸化物微粒子(S)が1～25質量%、溶剤(T)が20～90質量%、光ラジカル開始剤(U)が0.1～10質量%が好ましい。
10

【0080】

本発明の積層体を構成する層(i)は、上述のとおり、無機蒸着層であり、その具体例としては、ケイ素、ホウ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等からなる群から選ばれる元素の酸化物、窒化物、炭化物等の化合物およびそれらの混合物から形成される層が好ましく、少なくともケイ素を含む層がより好ましく、有機ケイ素化合物のプラズマ重合体から形成されることがより一層好ましい。

【0081】

本発明の積層体の製造方法は、有機樹脂基材上に、単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)および無機蒸着層(i)を順次積層するにあたって、有機樹脂基材上の層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルが、長さ次元の閾値 L_0 以上の L_1 と L_2 において、それぞれ第一の極大値 S_1 と第二の極大値 S_2 を有し、閾値 L_0 を $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ mの任意の値とした際に、 L_0 以下の範囲を除いたパワースペクトルの定義域において、 L_1 における第一の極大値 S_1 がノイズNに対して、5以上のシグナルノイズ比 S_1/N を示し、かつ、 L_2 における第二の極大値 S_2 がノイズNに対し、2以上のシグナルノイズ比 S_2/N を示す範囲とするものである。
20

【0082】

本発明の積層体の好適な製造方法としては、有機樹脂基材上に、単層の活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)を積層する工程が、
30

()：有機樹脂基材上に上記一般式(1)で表されるケイ酸エステルのオリゴマー(A)、および上記一般式(2)で表される二官能(メタ)アクリレート(B)を含む活性エネルギー線硬化性塗料を1回のみ塗布する工程と、

()：活性エネルギー線硬化性塗料の塗布後かつ硬化前に、60～100で、3～15分加熱する工程と、

()：活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性塗料を硬化する工程とを含むものである。

【0083】

ここで、工程()は、有機樹脂基材上に上記一般式(1)で表されるケイ酸エステルのオリゴマー(A)、および上記一般式(2)で表される二官能(メタ)アクリレート(B)を含む活性エネルギー線硬化性塗料を1回のみ塗布する工程である。
40

本発明では、ケイ酸エステルのオリゴマー(A)と二官能(メタ)アクリレート(B)との双方を含むことによりパワースペクトルが効率的に分裂する。

この工程で用いる活性エネルギー線硬化性塗料としては、上記積層体で説明したものと同様ものを用いることができる。

【0084】

工程()は、活性エネルギー線硬化性塗料の塗付後かつ硬化前に、60～100、好ましくは70～90において、3～15分間、好ましくは5～10分間、加熱する工程である。

この工程()により、層(i)の反射波スペクトルから得られるパワースペクトルが
50

効率的に分裂する。

【0085】

工程()は、工程()および工程()に次いで、活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性塗料を硬化させる工程である。

この場合、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、放射線、赤外線等の群から選ばれる1種以上が好ましく、少なくとも紫外線を含むことが好ましい。活性エネルギー線照射における積算エネルギー量は、300～3,000mJ・cm⁻²が好ましく、500～2,000mJ・cm⁻²がより好ましく、600～1,800mJ・cm⁻²がより一層好ましい。

【0086】

10

本発明の積層体の製造方法では、上記工程()～()を経た後に、無機蒸着層(i i)を積層してもよいが、層(i i)の積層に先立ち、上記工程()と工程()の間に、反射波スペクトル測定により得られるパワースペクトルを検査する工程()をさらに含んでもよい。

この工程()では、上記積層体にて説明した手法を用いることができる。工程()は、非破壊検査であり、他の手法(例えば、特許文献3記載の方法)と比較して、容易に実施することができる。

【0087】

本発明の積層体の製造方法では、上記工程()～()、および必要に応じて工程()を経た後に、無機蒸着層(i i)を積層することができる。無機蒸着層の厚さは、0.1～10μmが好ましい。

20

無機蒸着層(i i)としては、乾式成膜工法で形成されたものであれば特に制限されるものではなく、例えば、Si、Ti、Zn、Al、Ga、In、Ce、Bi、Sb、B、Zr、Sn、およびTa等の元素を有する少なくとも1種以上の各種金属または金属酸化物、窒化物および硫化物等を主成分とする層が挙げられる。また、例えば、高硬度で絶縁性に優れたダイヤモンドライクカーボン膜層も挙げられる。

無機蒸着層の積層方法は、乾式成膜工法であれば特に限定されず、例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー法、イオンビームデポジション、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理気相成長法や、熱CVD、プラズマCVD、光CVD、エピタキシャルCVD、アトミックレイヤーCVD、catCVD等の化学気相成長法等の乾式成膜工法などが挙げられる。

30

【0088】

本発明における無機蒸着層(i i)としては、有機ケイ素化合物をプラズマ重合してなるものがより好ましい。

プラズマ重合法としては、公知(Journal of the American Chemical Society, 2006年, 128巻, 11018頁)の手法、または市販のプラズマ装置((株)魁半導体製等)に有機ケイ素化合物を供給して実施することができる。

本発明に利用可能な有機ケイ素化合物としては、分子量50～1,000以下のものが好ましい。無機蒸着層(i i)は少なくとも1種以上の有機ケイ素化合物を含むことが好ましいが、その他のCVDに利用可能な公知物質(Chemical Review, 2010年, 110巻, 4417～4446頁)等と組み合わせて用いることができる。

40

【実施例】

【0089】

以下、合成例、製造例、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、分子量は、GPC測定により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。粘度は、回転粘度計を用いて測定した25における値である。

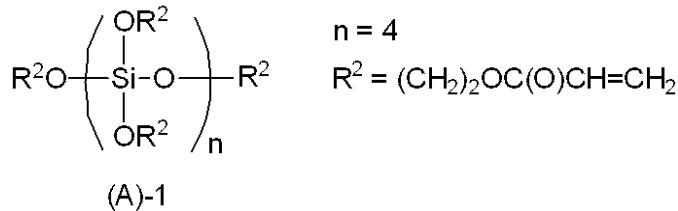
【0090】

(1) 化合物の合成

[合成例1] (A) - 1 の合成

50

【化9】



【0091】

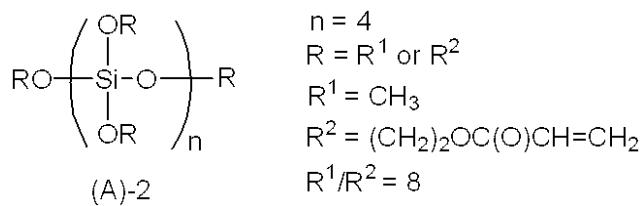
攪拌機、ディーンスタークトラップを付帯したコンデンサー、滴下ロートおよび温度計を備えた2Lフラスコに、メチルシリケート51（コルコート（株）製、235g、0.5mol）、TBT700（日本曹達（株）製、0.1g）、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（0.6g）を加えて85℃に加熱した。ここに、アクリル酸ヒドロキシエチル（551g、5mol）を添加して反応した。メタノール（80g）の留出が見られた。反応混合物を減圧加熱（100℃/5mmHg）下で2時間処理し、無色液体状の（A）-1（収率95%）を得た。

10

【0092】

[合成例2] (A)-2の合成

【化10】



20

【0093】

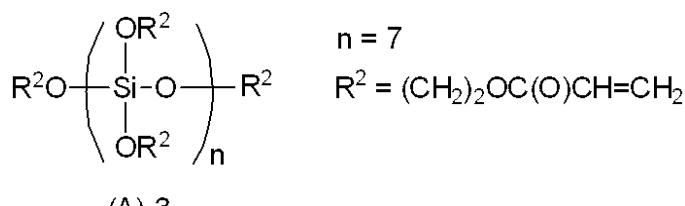
攪拌機、ディーンスタークトラップを付帯したコンデンサー、滴下ロートおよび温度計を備えた2Lフラスコに、メチルシリケート51（コルコート（株）製、235g、0.5mol）、TBT700（日本曹達（株）製、0.1g）、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（0.6g）を加えて85℃に加熱した。ここに、アクリル酸ヒドロキシエチル（61g、0.55mol）を添加して反応した。メタノール（15g）の留出が見られた。反応混合物を減圧加熱（100℃/5mmHg）下で2時間処理し、無色液体状の（A）-2（収率95%）を得た。

30

【0094】

[合成例3] (A)-3の合成

【化11】



40

【0095】

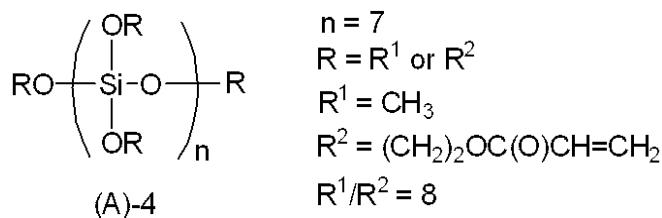
攪拌機、ディーンスタークトラップを付帯したコンデンサー、滴下ロートおよび温度計を備えた2Lフラスコに、メチルシリケート53A（コルコート（株）製、158g、0.2mol）、TBT700（日本曹達（株）製、0.1g）、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（0.4g）を加えて85℃に加熱した。ここに、アクリル酸ヒドロキシエチル（372g、3.2mol）を添加して反応した。メタノール（60g）の留出が見られた。反応混合物を減圧加熱（100℃/5mmHg）下で2時間処理し、無色液体状の（A）-3（収率95%）を得た。

【0096】

50

[合成例4] (A)-4の合成

【化12】



【0097】

攪拌機、ディーンスタークトラップを付帯したコンデンサー、滴下ロートおよび温度計を備えた2Lフラスコに、メチルシリケート53A（コルコート（株）製、158g、0.2mol）、TBT700（日本曹達（株）製、0.1g）、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン（0.4g）を加えて85℃に加熱した。ここに、アクリル酸ヒドロキシエチル（42g、0.36mol）を添加して反応した。メタノール（8g）の留出が見られた。反応混合物を減圧加熱（100/5mmHg）下で2時間処理し、無色液体状の(A)-4（収率95%）を得た。

10

【0098】

[合成例5] ビニル系重合体(Q)-1の合成

攪拌機、コンデンサー、滴下ロートおよび温度計を備えた2Lフラスコに、ジアセトンアルコール33.7gを仕込み、窒素気流下にて80℃に加熱した。ここに予め調製しておいた単量体混合溶液：

20

- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、製品名「KBM-503」）20g（モノマーユニットDに相当、重合体中に占めるモノマーユニットDの割合が20質量%）、

2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-メタクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール（大塚化学（株）製、製品名「RUV-A-93」）15g（モノマーユニットEに相当、重合体中に占めるモノマーユニットEの割合が15質量%）、

メチルメタクリレート(MMA)60g、

グリシジルメタクリレート(GMA)5g（モノマーユニットFに相当、重合体中に占めるモノマーユニットFの割合が65質量%）、

30

ジアセトンアルコール140gを混合したもの、

と開始剤溶液：

2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.5g、

ジアセトンアルコール40gを混合したもの、

の双方の一部を順次投入して80℃で30分反応させた後、双方の溶液を80~90℃で20分かけて滴下した。さらに80~90℃で5時間攪拌し、ビニル系重合体(Q)-1含有物を得た。得られた含有物は、重合体成分(Q)-1を40質量%含むジアセトンアルコール溶液である。この高分子溶液の粘度は5Pa·s、重合体成分(Q)-1のポリスチレン換算によるGPC分析の重量平均分子量は 6×10^4 であった。

30

【0099】

[合成例6] アクリルエステル(R)-1の合成

還流冷却管、温度計、攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、KBM-5103（商品名、信越化学工業（株）製、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン）142g、イソプロピルアルコール500g、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.0g、脱イオン水20gを配合し、20℃で24時間反応した。反応後、トルエン(500g)を加えて分液し、有機層を濃縮してかご型シリセスキオキサン(POSS)構造を有するアクリルエステル(R)-1を得た。

40

【0100】

[合成例7] 無機酸化物微粒子(S)-1の分散液の合成

36質量%の塩化チタン(IV)水溶液（石原産業（株）製、製品名：T C - 36）6

50

6.0 g に、塩化スズ(IV)五水和物(和光純薬工業(株)製)2.6 g、塩化マンガン(II)四水和物(和光純薬工業(株)製)0.5 g を添加し、よく混合した後、これをイオン交換水1,000 g で希釈した。各成分の固溶量はチタン100モルに対し、スズ6モル、マンガン2モルであった。この金属塩水溶液混合物に5質量%のアンモニア水(和光純薬工業(株)製)300 g を徐々に添加して中和、加水分解することによりスズおよびマンガンを含有する水酸化チタンの沈殿物を得た。

このときの水酸化チタンスラリーのpHは8であった。得られた水酸化チタンの沈殿物を、イオン交換水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。この脱イオン処理後のスズを含有する水酸化チタン沈殿物に30質量%過酸化水素水(和光純薬工業(株)製)100 g を徐々に添加し、その後60で3時間攪拌して十分に反応させた。その後、純水を添加して濃度調整を行い、半透明のスズおよびマンガン含有ペルオキソチタン酸溶液(固体分濃度1質量%)を得た。容積500 mLのオートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製、製品名: TEM-D500)に、上記のように合成したペルオキソチタン酸溶液350 mLを仕込み、これを200、1.5 MPaの条件下、240分間水熱処理した。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を経由して、25の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン-酸化スズ-酸化マンガン複合酸化物微粒子の分散液を得た。この微粒子の動的光散乱法による体積平均50%累計粒子径は15 nmであった。

磁気回転子と温度計を備えたセパラブルフラスコに、上記複合酸化物微粒子分散液1,000質量部、エタノール100質量部、アンモニア2.0質量部を室温(25)で加えて磁気攪拌した。このセパラブルフラスコを氷浴に浸漬し、内容物温度が5になるまで冷却した。ここに、テトラエトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名「KBE-04」)18質量部を加えた後に、セパラブルフラスコをμ Reactor EX(四国計測工業(株)製)内に設置して、周波数2.45 GHz、出力1,000 Wのマイクロ波を1分間にわたって照射しながら磁気攪拌した。その間、温度計を観測して内容物温度が85に達するのを確認した。得られた混合物を定性ろ紙(Advantec 2B)でろ過して希薄コロイド溶液を得た。この希薄コロイド溶液を限外ろ過によって固体分濃度10質量%まで濃縮し、上記複合酸化物微粒子を核とし、酸化ケイ素を殻とするコアシェル型微粒子(S)-1の分散液を得た。なお、このコアシェル型微粒子の動的光散乱法による体積平均50%累計粒子径は20 nmであった。

【0101】

[合成例8] 無機酸化物微粒子(S)-2の溶剤(T)分散液の合成

合成例7で得られた無機酸化物微粒子(S)-1の分散液(200 g)を、磁気攪拌子を備えた1,000 mLのセパラブルフラスコに入れ、シクロペニタノール255 gを加えた。シクロペニタノールは完全に相溶せず、2相を成した。ここに、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名「KBM-5103」)20 gを入れた。このシランは主として有機層(シクロペニタノール層)に溶解する様子が観察された。フラスコをマイクロ波照射装置(四国計測工業(株)製、製品名「μ Reactor EX」)のキャビティーに入れ、磁気攪拌子を700 rpmで回転させながら、マイクロ波を5分間照射した。マイクロ波の照射は液温が最高で82に達するように、当該装置に内蔵のプログラムで制御した。マイクロ波照射後、液温が40になるまで室温で静置した。この際、無機酸化物微粒子の分散液は懸濁状態であった。

その後、磁気攪拌子で攪拌(700 rpm)しながら、プロピレングリコールモノメチルエーテル255 gを添加したところ、反応液は均一で透明な状態を呈した。セパラブルフラスコの内容物を蒸留用フラスコに移し、760 mmHgの圧力下において水、エタノールおよび上記メトキシシラン化合物の加水分解で生成したメタノールを加熱留去した。フラスコ内容物を室温まで冷却し、水分濃度の分析(カールフィッシャー法)を行ったところ0.20質量%であった。合成された無機酸化物微粒子(S)-2の動的光散乱法による体積平均50%累計粒子径は28 nmであった。また、分散液の固体分濃度は6.3質量%であった。

10

20

30

40

50

【0102】

(2) 活性エネルギー線硬化性塗料の製造

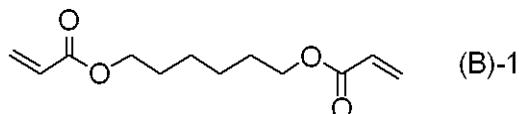
[製造例1]

100mL褐色ボリ瓶に、表1の製造例1に示される各成分を、表1の製造例1に示される配合量(g、以下同様)にて、ペイントシェーカー(200rpm)で混合し、活性エネルギー線硬化性塗料を調製した。

なお、(B)-1は、下記構造で示されるヘキサンジオールジアクリレートである。

【0103】

【化13】



【0104】

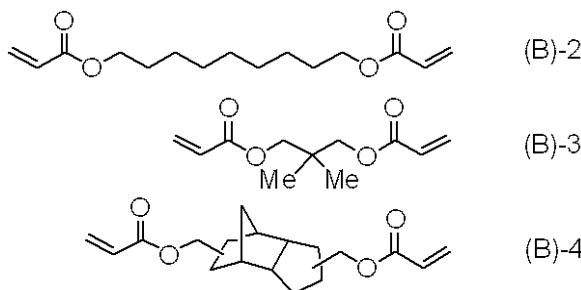
[製造例2～10]

表1の製造例2～10に示した各成分および配合量とした以外は、製造例1と同様にして活性エネルギー線硬化性塗料を製造した。

なお、製造例7～9で用いた(B)-2、(B)-3、(B)-4は下記構造で示される化合物である。

【0105】

【化14】



【0106】

30

【表1】

成分		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
(A)	(A)-1	4.5	4.5	4.5	0	0
	(A)-2	0	0	0	4.5	0
	(A)-3	0	0	0	0	4.5
	(A)-4	0	0	0	0	0
(B)	(B)-1	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
	(B)-2	0	0	0	0	0
	(B)-3	0	0	0	0	0
	(B)-4	0	0	0	0	0
(P)	RUVA-93	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(Q)	(Q)-1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(R)	(R)-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	TMPT-A	5.0	4.0	3.5	5.0	5.0
	DPHA	0	0	0.5	0	0
(S)	(S)-2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	IPA-ST 中のシリカ	0	0	0	0	0
(T)	PGM	15	15	15	15	15
	シクロペンタノール	15	15	15	15	15
	IPA	0	0	0	0	0
(U)	DAROCUR1173	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	IrgacureTPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Irgacure819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
成分		製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
(A)	(A)-1	0	4.5	4.5	4.5	4.5
	(A)-2	0	0	0	0	0
	(A)-3	0	0	0	0	0
	(A)-4	4.5	0	0	0	0
(B)	(B)-1	1.0	0	0	0	1.0
	(B)-2	0	1.0	0	0	0
	(B)-3	0	0	1.0	0	0
	(B)-4	0	0	0	1.0	0
(P)	RUVA-93	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
(Q)	(Q)-1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(R)	(R)-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	TMPT-A	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	DPHA	0	0	0	0	0
(S)	(S)-2	2.0	2.0	2.0	2.0	0
	IPA-ST 中のシリカ	0	0	0	0	2.0
(T)	PGM	15	15	15	15	12.7
	シクロペンタノール	15	15	15	15	12.7
	IPA	0	0	0	0	4.7
(U)	DAROCUR1173	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	IrgacureTPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Irgacure819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0107】

表1における略号は以下のとおりである。

RUVA-93 : メタクリル酸2-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-

10

20

30

40

50

4 - ヒドロキシフェニル]エチル

T M P T - A : トリメチロールプロパントリアクリレート

D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

P G M : プロピレングリコールモノメチルエーテル

I P A : イソプロピルアルコール

D A R O C U R 1 1 7 3 : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパン

I r g a c u r e T P O : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド

I r g a c u r e 8 1 9 : ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルfos 10
フィンオキサイドI P A - S T : イソプロピルアルコール分散シリカゾル (日産化学工業 (株) 製、 S i O₂ 濃度 30 質量 % 、動的光散乱法による体積平均 50 % 累計粒子径 15 nm)

【 0 1 0 8 】

[比較製造例 1] 熱硬化性アクリル樹脂組成物 (P R - 1) の製造

ビニル系重合体 (Q) - 1 の 40 質量 % ジアセトンアルコール溶液 (100 g) 、プロピレングリコールモノメチルエーテル (100 g) 、シリカゾル (日産化学工業 (株) 製、製品名「 P M A - S T 」、 20 g) を加えてよく混合し、熱硬化性樹脂組成物 P R - 1 を得た。

【 0 1 0 9 】

20

[比較製造例 2] 熱硬化性シリコーン樹脂組成物 (S C - 1) の製造

500 mL のフラスコに、メチルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、製品名「 K B M - 1 3 」) 50 g を仕込み、スノーテックス O (日産化学工業 (株) 製 : 水分散シリカゾル、平均 15 ~ 20 nm 、 S i O₂ 20 質量 % 含有品) 30 g 、合成例 7 で得られた無機酸化物微粒子 (S) - 1 の水分散液 45 g 、酢酸 0.3 g の混合液を加えた。混合液を加えると加水分解に伴う自己発熱が見られ内部温度が 50 に上昇した。添加終了後、 60 にて 3 時間攪拌し、加水分解を完結させた。

その後、シクロヘキサン 56 g を投入し、加水分解で生成したメタノールを、常圧にて液温が 92 になるまで加熱留去すると共に、縮合させた後、希釈剤としてイソプロパノール 75 g 、レベリング剤として K P - 341 (信越化学工業 (株) 製) 0.1 g 、酢酸 0.3 g 、および 10 質量 % テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (和光純薬工業 (株) 、特級) 0.8 g を加え、攪拌した後、濾紙を用いて濾過を行い、不揮発分濃度 20 質量 % の S C - 1 を 200 g 得た。

30

【 0 1 1 0 】

[比較製造例 3 ~ 7]

表 2 の比較製造例 3 ~ 7 に示した各成分および配合量とした以外は、製造例 1 と同様にして活性エネルギー線硬化性塗料を製造した。

なお、比較製造例 3 および 4 は、 (A) に分類される成分を含有していない塗料である。比較製造例 5 および 6 は、 (B) に分類される成分を含有していない塗料である。比較製造例 7 は、 (A) および (B) に分類される成分をともに含有していない塗料である。

40

これらの成分が含有していない場合でも、ゲル化や特定成分の沈降等は発生せず、製造例 1 ~ 10 の場合と同様な半透明状均一な塗料が得られた。

【 0 1 1 1 】

【表2】

成分		比較 製造例3	比較 製造例4	比較 製造例5	比較 製造例6	比較 製造例7
(A)	(A)-1	0	0	4.5	0	0
	(A)-2	0	0	0	0	0
	(A)-3	0	0	0	0	0
	(A)-4	0	0	0	4.5	0
(B)	(B)-1	1.0	0	0	0	0
	(B)-2	0	0	0	0	0
	(B)-3	0	1.0	0	0	0
	(B)-4	0	0	0	0	0
(P)	RUVA-93	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(Q)	(Q)-1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(R)	(R)-1	9.0	9.0	4.5	4.5	9.0
	TMPT-A	5.0	5.0	6.0	6.0	6.0
	DPHA	0	0	0	0	0
(S)	(S)-2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(T)	PGM	15	15	15	15	15
	シクロペンタノール	15	15	15	15	15
(U)	DAROCUR1173	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	IrgacureTPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Irgacure819	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0112】

(3) 積層体の製造

[実施例1]

工程()：ポリカーボネート樹脂基材(5mm厚)に製造例1で調製した活性エネルギー線硬化性塗料をフローコートで塗付し、室温で5分間静置した。

工程()：先の工程()を経た塗布物を70℃で5分間加熱した。

工程()：先の工程()を経た塗布物に活性エネルギー線(1,000mJ·cm⁻²)を照射した。

工程()：先の工程()で硬化した被覆物品について、下記手法により反射波スペクトルを測定した。

分光光度計(日立ハイテクサイエンス(株)製、製品名「U-3900H」)に反射用アクセサリーを取り付け、波長単位で計測された反射波スペクトルF()を得た。F()を波数変換して原関数f(k)を得た。ここで、nは波長(nm)、kは波数(m⁻¹)である。f(k)は、不等間隔のデータセットであったため、ラグランジュ1次補間によって等幅データセット(f, k)に変換した。(f, k)をフーリエ変換し、パラメーター関数S(n·L)を得た。引数項n·Lを代表平均屈折率(1.5)で除して横軸とし、S(n·L)の実部の2乗と虚部の2乗の和の平方根を縦軸としてプロットした(図2)。図2からL₀、L₁、L₂、N、S₁、およびS₂を読み取り、それぞれ、L₀=2.0×10⁻⁶m、L₁=9.2×10⁻⁶m、L₂=10.5×10⁻⁶m、S₁/N=18.0、S₂/N=4.6、であった。

工程()：無機蒸着層(iii)の形成のため、文献(Journal of the American Chemical Society、2006年、128巻、11018頁)記載の手法によって、積層体を製造した。RFコイルによって誘導された真空中において、原料ガスとして酸素、アルゴン、およびテトラエトキシシラン(信越化学工業(株)製、製品名「KBE-04」)を供給してプラズマを発生させ無機蒸着層を形成した。この手法を表3~8中において-1と略して記載した。表3に実施内容を示す。

【0113】

[実施例 2 ~ 8]

表 3 , 4 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を作製した。なお、実施例 3 および実施例 7 の工程 () におけるフーリエ変換結果を図 3 および図 4 にそれぞれ示す。

【0114】

[実施例 9 ~ 16]

無機蒸着層 (i i) の形成のため、工程 () について、プラズマ装置 ((株) 魁半導体) にメチルトリメトキシシラン (信越化学工業(株) 製、「KBM-13」) を供給して実施した以外は、実施例 1 と同様にして積層体を製造した。この無機蒸着法を表 5 ~ 8 中において - 2 と略して記載した。表 5 , 6 に実施内容を示す。また、実施例 13 の工程 () におけるフーリエ変換結果を図 5 に示す。 10

【0115】

[比較例 1 ~ 6]

工程 () における活性エネルギー線硬化性塗料として比較製造例 3 ~ 7 の塗料を用いた、または工程 () における加熱温度と時間を変更した以外は、実施例 1 または実施例 9 と同様にして積層体を製造した。表 9 , 10 に実施内容を示す。また、比較例 1 および比較例 4 の工程 () におけるフーリエ変換結果を図 6 および図 7 にそれぞれ示す。

【0116】

[比較例 7 , 8]

工程 () において熱硬化型塗料を用いて 2 回の塗装・硬化を行い、積層体を製造した。ポリカーボネート基材 (5 mm 厚) に比較製造例 1 で製造した熱硬化性アクリル樹脂組成物 PR-1 をフローコートで塗付し、室温で 15 分間静置した。その後、120 で 1 時間かけて熱硬化性アクリル樹脂層を硬化した (工程 ())。被覆物を室温まで冷却した後に、さらに比較製造例 2 で製造した熱硬化性シリコーン樹脂組成物 SC-1 をフローコートで塗付し、室温で 15 分間静置した。その後、120 で 1 時間かけて熱硬化性シリコーン樹脂層を硬化し、本発明の層 (i) に相当する部位として複層の熱硬化性樹脂層を形成した (工程 ())。 20

比較例 7 , 8 は熱硬化型であるので活性エネルギー線照射は不要であり (工程 ())、次いで工程 () で反射波スペクトル測定およびフーリエ変換を実施した (図 8)。比較例 7 については、無機蒸着層 (i i) の形成のため - 1 を実施した。比較例 8 については、無機蒸着層 (i i) の形成のため - 2 を実施した。表 10 に実施内容を示す。 30

【0117】

上記各実施例および比較例で作製した積層体について、下記の評価を行った。結果を表 3 ~ 8 に併せて示す。

(1) 初期密着性

JIS K 5400 に準じ、カミソリ刃を用いて、塗膜に 2 mm 間隔で縦、横 6 本ずつ切れ目を入れて 25 個の碁盤目を作製し、セロテープ (登録商標、ニチバン(株) 製) をよく付着させた後、90° 手前方向に急激に剥がした際の、層 (i) および層 (i i) 間の何れの積層界面においても剥離せずに残存するマス目数 (X) を、X / 25 で評価した。X が 25 であるものを「」、X が 25 未満であるものを「×」として評価した。 40

(2) 煮沸密着性 (2 h)

積層体を沸騰水中で 2 時間煮沸処理した後、初期密着性と同様の試験を行い、残存するマス目数 (X) を、X / 25 で評価した。X が 25 であるものを「」、X が 25 未満であるものを「×」として評価した。

(3) 煮沸密着性 (4 h)

積層体を沸騰水中で 4 時間煮沸処理した後、初期密着性と同様の試験を行い、残存するマス目数 (X) を、X / 25 で評価した。X が 25 であるものを「」、X が 25 未満であるものを「×」として評価した。

(4) 耐候性 (500 MJ · cm⁻²)

SAE J 2527 に準じた条件で、促進耐候性試験機 (Q-SUN Xe-3、三洋貿 50

易(株)製)に付属の積算線量計が $500\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ に達するまで試験を実施した。試験後の疊価、イエローインデックスの差が5未満であるもの、クラックが見られないものを「」、これに該当しないものを「×」として評価した。

(5) 密着性($500\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)

耐候性試験($500\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)を経た試験片について、JIS K5400に準じ、カミソリ刃を用いて、塗膜に 2mm 間隔で縦、横6本ずつ切れ目を入れて25個の碁盤目を作製し、セロテープ(登録商標、ニチバン(株)製)をよく付着させた後、 90° 手前方向に急激に剥がした時、層(i)および層(ii)間の何れの積層界面においても剥離せずに残存するマス目数(X)を、 $X/25$ で評価した。Xが25であるものを「」、Xが25未満であるものを「×」として評価した。なお、特殊な剥離モードとして、層(i)に相当する部位が熱硬化性アクリル樹脂層と熱硬化性シリコーン樹脂層からなる場合(比較例7, 8)、それらの層の間で剥離することがあり、これを「」として評価した。

(6) 耐候性($1000\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)

SAE J2527に準じた条件で、促進耐候性試験機(Q-SUN Xe-3、三洋貿易(株)製)に付属の積算線量計が $1000\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ に達するまで試験を実施した。試験後の疊価、イエローインデックスの差が5未満であるもの、クラックが見られないものを「」、これに該当しないものを「×」として評価した。

(7) 密着性($1000\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)

耐候性試験($1000\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)を経た試験片について、JIS K5400に準じ、カミソリ刃を用いて、塗膜に 2mm 間隔で縦、横6本ずつ切れ目を入れて25個の碁盤目を作製し、セロテープ(登録商標、ニチバン(株)製)をよく付着させた後、 90° 手前方向に急激に剥がした時、層(i)および層(ii)間の何れの積層界面においても剥離せずに残存するマス目数(X)を、 $X/25$ で評価した。Xが25であるものを「」、Xが25未満であるものを「×」として評価した。なお、特殊な剥離モードとして、層(i)に相当する部位が熱硬化性アクリル樹脂層と熱硬化性シリコーン樹脂層からなる場合(比較例7, 8)、それらの層の間で剥離することがあり、これを「」として評価した。

【0118】

【表3】

積層体	製造工程		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
層(i)	工程(α)	製造例1	製造例1	製造例1	製造例1	製造例1
	工程(β)	$70^\circ\text{C}/5\text{分}$	$80^\circ\text{C}/5\text{分}$	$90^\circ\text{C}/5\text{分}$	$80^\circ\text{C}/10\text{分}$	
	工程(γ)	$1000\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	$1000\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	$1000\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	$1000\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	
層(ii)	工程(δ)	S_1/N	18.0	15.5	14.7	16.0
		S_2/N	4.6	7.0	5.0	5.5
		L_1	9.2	8.8	8.7	9.9
		L_2	10.5	10.2	10.6	11.2
層(ii)	工程(ε)		$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$
評価結果	評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	40
	初期密着性	○	○	○	○	
	煮沸密着性(2h)	○	○	○	○	
	煮沸密着性(4h)	○	○	○	○	
	耐候性($500\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	○	○	○	○	
	耐候密着性($500\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	○	○	○	○	
	耐候性($1000\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	○	○	○	○	
	耐候密着性($1000\text{MJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	○	○	○	○	

【0119】

10

20

30

40

50

【表4】

積層体	製造工程	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
層(i)	工程(α)	製造例1	製造例2	製造例2	製造例3
	工程(β)	80°C/5分	80°C/5分	80°C/10分	80°C/5分
	工程(γ)	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²
	工程(δ)	S ₁ /N	20.5	25.3	30.7
		S ₂ /N	7.3	9.0	8.7
		L ₁	7.1	10.5	9.1
		L ₂	8.9	11.9	10.0
層(ii)	工程(ε)	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$
評価項目	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	10
初期密着性	○	○	○	○	
煮沸密着性(2h)	○	○	○	○	
煮沸密着性(4h)	○	○	○	○	
耐候性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	
耐候密着性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	
耐候性(1000MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	
耐候密着性(1000MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	

20

【0120】

【表5】

積層体	製造工程	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
層(i)	工程(α)	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
	工程(β)	80°C/5分	80°C/5分	80°C/5分	80°C/5分
	工程(γ)	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²
	工程(δ)	S ₁ /N	11.5	14.0	21.6
		S ₂ /N	7.1	4.0	7.8
		L ₁	9.7	11.0	6.9
		L ₂	12.0	12.0	8.0
層(ii)	工程(ε)	$\varepsilon-2$	$\varepsilon-2$	$\varepsilon-2$	$\varepsilon-2$
評価項目	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	30
初期密着性	○	○	○	○	
煮沸密着性(2h)	○	○	○	○	
煮沸密着性(4h)	○	○	○	○	
耐候性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	
耐候密着性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	
耐候性(1000MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	
耐候密着性(1000MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○	

40

【0121】

【表 6】

積層体	製造工程	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
層(i)	工程(α)	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
	工程(β)	80°C/10分	80°C/5分	80°C/5分	80°C/5分
	工程(γ)	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²
	工程(δ)	S ₁ /N	12.3	17.5	13.0
		S ₂ /N	2.3	5.0	8.0
		L ₁	7.9	8.0	10.3
		L ₂	11.1	9.5	12.0
層(ii)	工程(ε)	$\varepsilon-2$	$\varepsilon-2$	$\varepsilon-2$	$\varepsilon-2$
評価結果	評価項目	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
	初期密着性	○	○	○	○
	煮沸密着性(2h)	○	○	○	○
	煮沸密着性(4h)	○	○	○	○
	耐候性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○
	耐候密着性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○
	耐候性(1000MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○
	耐候密着性(1000MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○

10

【0122】

【表 7】

積層体	製造工程	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
層(i)	工程(α)	製造例1	比較 製造例3	比較 製造例4	比較 製造例5
	工程(β)	50°C/3分	80°C/5分	80°C/5分	80°C/5分
	工程(γ)	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²
	工程(δ)	S ₁ /N	26.0	25.0	15.5
		S ₂ /N	N.D.	N.D.	1.6
		L ₁	9.6	7.5	8.0
		L ₂	N.D.	N.D.	10.4
層(ii)	工程(ε)	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$	$\varepsilon-1$
評価結果	評価項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	初期密着性	○	○	○	○
	煮沸密着性(2h)	×	○	○	○
	煮沸密着性(4h)	×	×	×	○
	耐候性(500MJ·cm ⁻²)	○	○	○	○
	耐候密着性(500MJ·cm ⁻²)	×	○	○	○
	耐候性(1000MJ·cm ⁻²)	×	×	×	×
	耐候密着性(1000MJ·cm ⁻²)	×	×	×	×

20

30

【0123】

40

【表8】

積層体	製造工程	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
層(i)	工程(α)		比較 製造例6	比較 製造例7	比較 製造例1
	工程(β)				比較 製造例2
	工程(γ)		80°C/5分	80°C/5分	120°C1時間 (2回)
	工程(δ)	1000mJ·cm ⁻²	1000mJ·cm ⁻²	0mJ·cm ⁻²	0mJ·cm ⁻²
		S ₁ /N	17.0	18.9	8.9
		S ₂ /N	N.D.	1.2	3.8
		L ₁	12.0	11.0	4.2
		L ₂	N.D.	11.5	11.5
層(ii)	工程(ε)	ε-1	ε-1	ε-1	ε-2
評 価 結 果	評価項目	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	初期密着性	○	○	○	○
	煮沸密着性(2h)	○	○	○	○
	煮沸密着性(4h)	×	○	○	○
	耐候性(500MJ·cm ⁻²)	×	×	○	○
	耐候密着性(500MJ·cm ⁻²)	×	×	○	○
	耐候性(1000MJ·cm ⁻²)	×	×	○	○
	耐候密着性(1000MJ·cm ⁻²)	×	×	△	△

【0124】

表3～8に示されるように、活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)における反射率分光法による反射波スペクトルを波数に対してフーリエ変換し、長さ次元に対して振幅をプロットして得られるパワースペクトルにおいて特定のS/N比で分裂した場合(実施例1～16)、得られた積層体は密着性、耐候性に優れた積層体となることがわかる。

また、実施例においては、反射波スペクトルを繰り返し測定しても、再現性良くフーリエ変換後のパワースペクトルが分裂した。一方、活性エネルギー線硬化性樹脂層(i)において特定のパワースペクトルの分裂が起こらない条件では、密着性、耐候性に劣る積層体となることがわかる(比較例1～6)。

また、比較例7～8は、層(i)に相当する部位が熱硬化性アクリル樹脂層と熱硬化性シリコーン樹脂層の複層で形成されているものであるが、層(i)に相当する部位が複層である場合は、コーティング回数が複数となり、これに起因してパワースペクトルのノイズNが大きくなる傾向がある。複層に起因するS₂/Nは観測できたものの、S₁/Nは10未満であり本発明の範囲を満たしていない。さらに、耐候性試験において熱硬化性アクリル樹脂と熱硬化性シリコーン樹脂層の界面で剥離する現象が発生し、S₂/Nが観測されてはいるものの、層(i)において剥離・凝集破壊が観測されていない実施例1～16とは一線を画す結果であることがわかる。

【0125】

本発明の積層体では、層(i)内において活性エネルギー線硬化性成分が自発的に配向した結果、膜の厚み方向において屈折率が特定の変曲点を有したものと物理的に解釈できる。

一方、比較例7および8のように、意図的に別種の樹脂層からなる複層を形成すれば、その層間においては当然に屈折率の変曲点を有するため、パワースペクトルが分裂する。しかし、このような複層型では熱硬化性アクリル樹脂層と熱硬化性シリコーン樹脂層間での剥離が発生することがあり、また複層型では製造方法が煩雑となる。

また、本発明は、積層体における層(i)を形成する塗料の硬化様式をより効率的な活

10

20

30

40

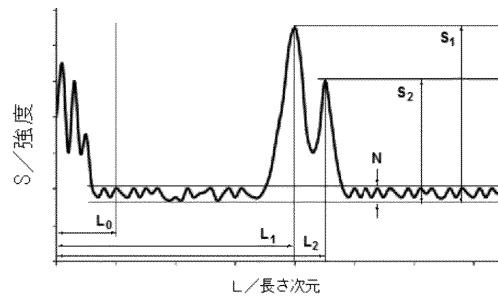
50

性エネルギー線硬化型に改良したものであるのみならず、膜の厚み方向における屈折率の変曲程度をパワースペクトルの分裂度で表すことで、密着性および耐候性を予測する方法を提供するものである。すなわち、本発明の特定のパワースペクトルの分裂を示すように層 (i) を調製することで、優れた密着性および耐候性を有する積層体の設計が可能となる。

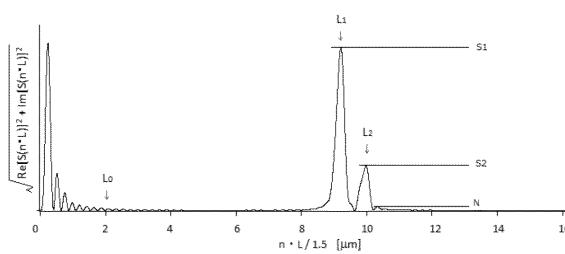
積層体における層 (i) 中において、屈折率が特定範囲で変曲することが密着性向上に資することはこれまでに知られておらず、さらに、単層膜のパワースペクトルが分裂する場合は単層膜が複屈折率を有するか、あるいはFFT変換の誤差と考えられていた（特許文献6参照）のであって、そのパワースペクトルの具体的利用方法は知られていなかった。本発明のパワースペクトルを用いる方法は、成分の配向を調べるために膜断面の破壊検査が必要となる従来法（特許文献3）に比較して容易に行うことができるという利点がある。

10

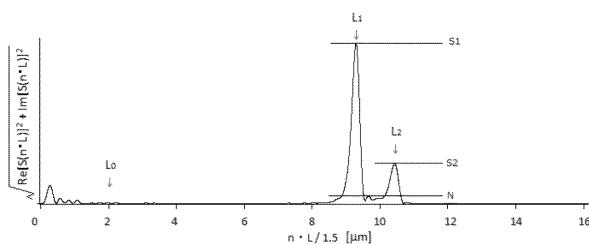
【図1】



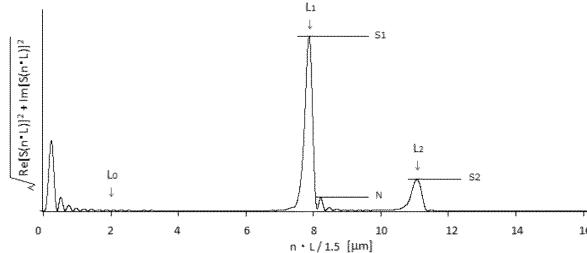
【図4】



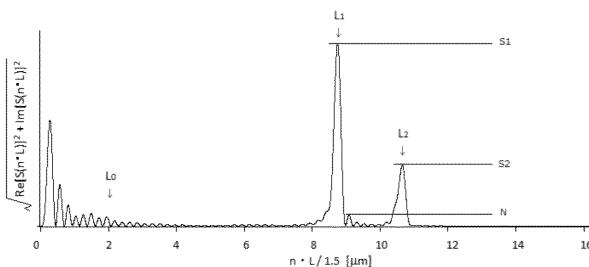
【図2】



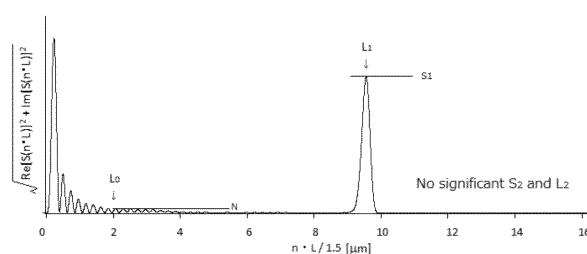
【図5】



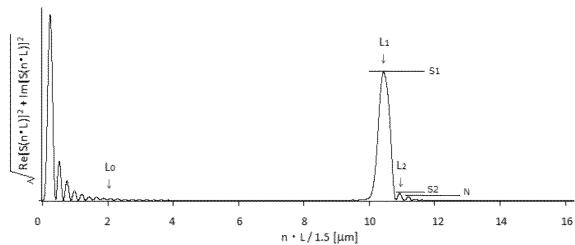
【図3】



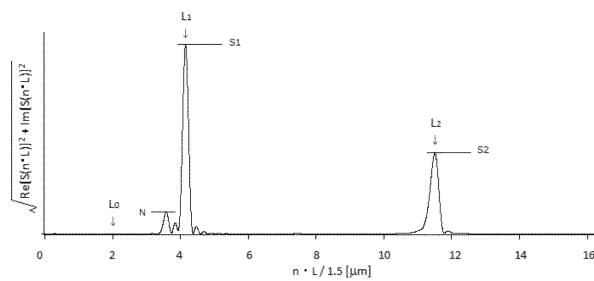
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 0 9 D 183/02	(2006.01)	C 0 9 D 183/02
C 0 9 D 4/02	(2006.01)	C 0 9 D 4/02
B 3 2 B 27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36 1 0 2

(56)参考文献 特開2013-035274 (JP, A)
特開2013-031794 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 , 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0