

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5092440号
(P5092440)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 290/06	(2006.01)	C O 8 F 290/06	
B 3 2 B 27/30	(2006.01)	B 3 2 B 27/30	A
C O 9 D 183/12	(2006.01)	C O 9 D 183/12	
C O 9 D 4/00	(2006.01)	C O 9 D 4/00	
C O 9 D 183/07	(2006.01)	C O 9 D 183/07	

請求項の数 6 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-35906 (P2007-35906)
 (22) 出願日 平成19年2月16日(2007.2.16)
 (65) 公開番号 特開2008-201818 (P2008-201818A)
 (43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)
 審査請求日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (72) 発明者 宮尾 宙
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 康伸
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内
 (72) 発明者 菅原 周一
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
 R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、その硬化膜及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物全量を100質量%としたときに、下記成分(A)~(E)：

(A) 重合性不飽和基である(メタ)アクリロイル基又はビニル基、下記式(1a)で表される繰り返し単位及び下記式(1b)で示される繰り返し単位を含む重合体 0.01~40質量%、

(B) 下記式(3a)又は(3b)で示される化合物 0.01~20質量%、

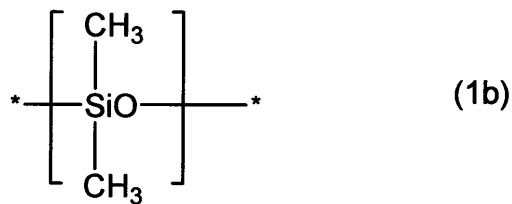
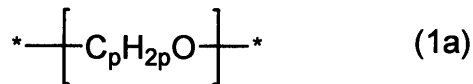
(C) 前記成分(A)以外の、分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物 5~80質量%、

(D) 光重合開始剤 0.01~20質量%、

(E) 重合性不飽和基を有し、かつ、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれた少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子 5~85質量%、

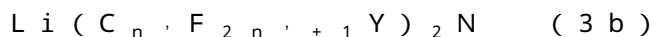
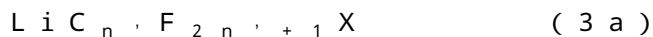
を含有する硬化性組成物。

【化 1】



10

[式 (1 a) 中、p は、1 ~ 10 である。]

[式 (3 a) 及び (3 b) 中、X は C O₂ 又は S O₃、Y は C O 又は S O₂、n' は 1 ~ 9 の整数を示す。]

【請求項 2】

前記成分 (A) が有する重合性不飽和基が、(メタ)アクリロイル基である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

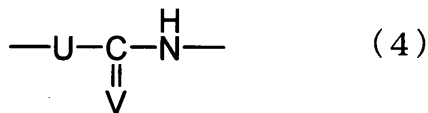
20

前記成分 (A) が、さらにウレタン基を有する請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記成分 (E) の有する重合性不飽和基が、下記式 (4) に示す構造を含む基である請求項 3 に記載の硬化性組成物。

【化 2】



[式 (4) 中、U は、NH、O (酸素原子) 又は S (イオウ原子) を示し、V は、O 又は S を示す。]

30

【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。

【請求項 6】

基材上に請求項 5 に記載の硬化膜を有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、その硬化膜及び積層体に関する。さらに詳しくは、優れた帯電防止性 (汚染防止性) を有する硬化膜が得られる硬化性組成物、その硬化膜及び積層体に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、プラスチック (ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレート等の各種基材表面の傷付き (擦傷) 防止や汚染防止のための保護コーティング材及び反射防止膜用コート材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、表面滑り性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観

50

のいずれにも優れた硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要請されている。

【0003】

各種基材の表面に汚染防止性を付与するため、硬化膜に帯電防止性を与えることが一般的になされている。硬化膜に帯電防止性を付与する方法の1つとして、リチウム化合物を組成物に配合することがなされている。

例えば、特許文献1には、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、分子中にポリエチレングリコール単位を有さず、少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物、ビスパーフルオロアルカンスルホニルイミドリチウム、及び、光開始剤とを含んでなる光硬化性樹脂組成物が開示されている。

この特許には、ポリエーテルを含むポリジメチルシロキサン或いは、ポリエーテルを含むパーフルオロアルキルオリゴマーは使用されていない。また、ジアクリレートを比較的
10 多量に使用しているため、硬度が低い可能性がある。

【0004】

特許文献2には、電離放射線硬化型樹脂組成物、及び、パーフルオロアルキルスルホン酸リチウム、リチウムビスパーフルオロアルキルスルホンイミド及び過塩素酸リチウムから選ばれる1又は2以上のリチウム塩を含有する光学素子用樹脂組成物が開示されている。

ポリエーテルを含むポリジメチルシロキサン或いは、ポリエーテルを含むパーフルオロアルキルオリゴマーは使用されていない。また、光硬化性モノマーとして、単官能或いは二官能のモノマーを使用しており、ハードコートとしては硬度が低い可能性がある。
20

特許文献3には、コロイダルシリカ微粒子及び有機シラン化合物の加水分解生成物を縮合反応して得られるシリカ(A)、エチレン性不飽和化合物(B)、及び特定のリチウム化合物を含む硬化性組成物が開示されている。

シランカップリング剤で修飾したシリカ粒子を用いているが、実施例ではメタクリロイル基を含むシランカップリング剤を使用しており、反応性の点から十分な硬度や耐擦傷性が得られない可能性がある。

【0005】

さらに、DVD等の記録用ディスク用のハードコートや、反射防止フィルムとして用いる場合には、指紋拭き取り性等の防汚性が要求される。また、例えば、車載用の電子機器で用いる記録用ディスク等の場合には、使用中に硬化膜成分がブリードアウトし、ディスクの読み取りに支障を来したり、さらには発火の可能性もあることから耐湿熱性も必要とされる。
30

【0006】

【特許文献1】特開2004-331909号公報

【特許文献2】特開2005-31282号公報

【特許文献3】特開2005-146110号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、優れた帯電防止性、防汚性、耐湿熱性を有する硬化膜が得られる硬化性組成物を提供することを目的とする。
40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記目的を達成するため、鋭意研究した結果、重合性不飽和基を有し、かつポリエーテル鎖と、ポリジメチルシロキサン基を有する化合物と、特定のリチウム化合物を配合した硬化性組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

本発明によれば、以下の硬化性組成物、その硬化膜及び積層体が提供できる。

1. 下記成分(A)~(D):
50

(A) 重合性不飽和基、下記式(1a)で表される繰り返し単位及び下記式(1b)で示される繰り返し単位を含む重合体、

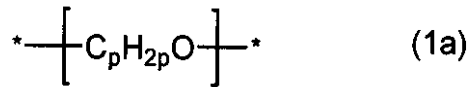
(B) 下記式(3a)又は(3b)で示される化合物、

(C) 前記成分(A)以外の、分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物、

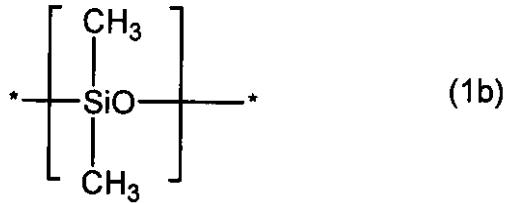
(D) 光重合開始剤、

を含有する硬化性組成物。

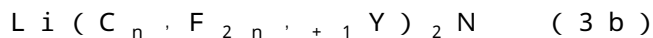
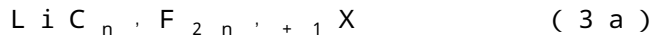
【化3】



10



[式(1a)及び(1b)中、pは、1~10である。]



20

[式(3a)及び(3b)中、XはCO₂又はSO₃、YはCO又はSO₂、n'は1~9の整数を示す。]

2. 前記成分(A)が有する重合性不飽和基が、(メタ)アクリロイル基である上記1に記載の硬化性組成物。

3. 前記成分(A)が、さらにウレタン基を有する上記1又は2に記載の硬化性組成物。

4. さらに、下記成分(E)：

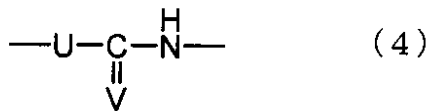
(E) 重合性不飽和基を有し、かつ、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子、

を含む上記1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

30

5. 前記成分(E)の有する重合性不飽和基が、下記式(4)に示す構造を含む基である上記4に記載の硬化性組成物。

【化4】



[式(4)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

40

6. 上記1~5のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

7. 基材上に上記6に記載の硬化膜を有する積層体。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、優れた帯電防止性、指紋拭き取り性及び耐湿熱性を有する硬化膜が得られる硬化性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

1. 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、下記の成分(A)~(D)を含有することを特徴とする。

50

成分(A)と(B)を組み合わせることで、成分(B)の配合量が少なくとも帯電防止性を発揮できる。これは、この組成物を硬化させる際、成分(A)が塗膜の空気側又は基材側界面付近に偏在化するが、成分(A)のポリエーテル鎖により、成分(B)も界面付近に移動し偏在化するためと推定している。

【0012】

本発明の硬化性組成物では、さらに、下記成分(E)を含むことが好ましい。

(E)重合性不飽和基を有し、かつ、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子(以下、反応性粒子という)

このような反応性粒子を配合することにより、さらに、硬化膜の耐擦傷性を向上できる

10

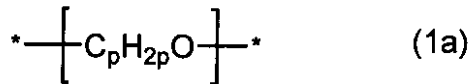
以下、各成分について説明する。

【0013】

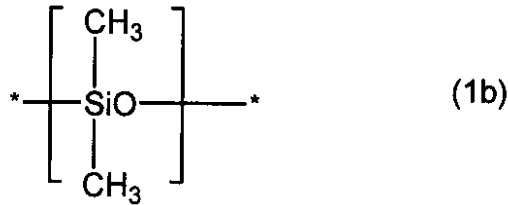
成分(A)：重合性不飽和基、式(1a)で表される繰り返し単位及び式(1b)で示される繰り返し単位を含む重合体

本発明に用いられる成分(A)は、重合性不飽和基、下記式(1a)で表される繰り返し単位であるポリエーテル鎖及び下記式(1b)で表される繰り返し単位であるポリジメチルシロキサン鎖を含む重合体である。

【化5】



20



30

[式(1a)中、pは、1~10である。]

【0014】

成分(A)は、下記成分(B)と併用することにより、成分(B)の添加量が少ない場合であっても優れた帯電防止性を付与することができる。また、成分(A)は、重合性不飽和基を有することにより、重合によって他の成分と結合し、湿熱条件下においても、ブリードアウトすることがない。

【0015】

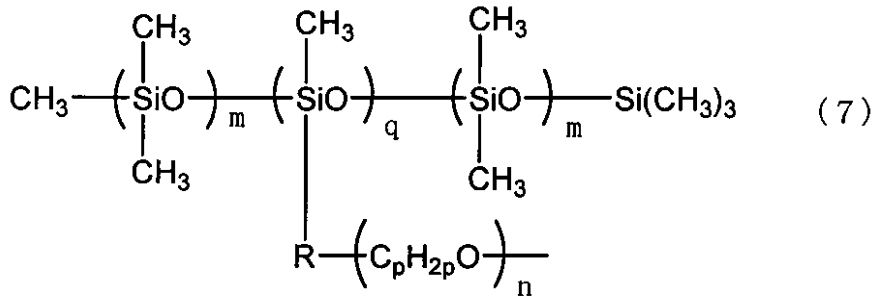
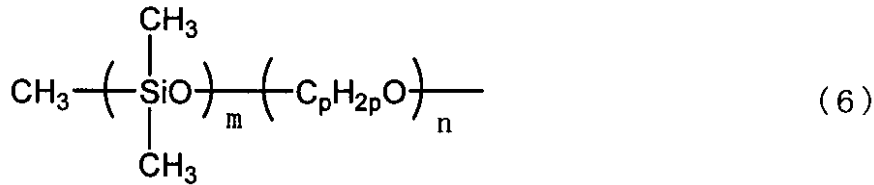
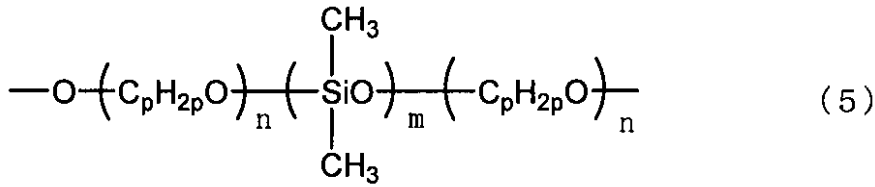
上記式(1a)で表される繰り返し単位であるポリエーテル鎖(アルキレンオキシド構造)は、直鎖状であっても分岐していてもよい。重合性不飽和基は1個以上有していればよいが、2個以上有していることが好ましい。重合性不飽和基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基が挙げられ、このうち、(メタ)アクリロイル基が好ましい

40

さらに、重合性不飽和基の他にウレタン基を有していてもよい。

成分(A)は、下記式(5)~(8)で示される構造を有する化合物であることが好ましい。本発明で用いられる成分(A)は、下記式(5)~(8)で示される構造を有する化合物に重合性不飽和基を導入することによって製造することができる。

【化6】



〔式(5)～(8)中、pは、1～10であり、Rは、酸素原子、イオウ原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の2価の有機基を示し、m、nはそれぞれ独立に5～1,000であり、qは1～100である。〕

【0016】

式(5)で示される構造を有する化合物の市販品としては、SF8427、BY16-201、SF8428、SZ-2162、SH3773M、(東レダウコーニングシリコーン製)、KF-8010、KF-1002、X-22-4952、X-22-4272、X-22-6266(信越シリコーン製)等が挙げられる。

【0017】

成分(A)の重合体は、例えば、上記式(5)～(8)のいずれかで示される構造を有する重合体と、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネートとを、ジブチルスズラウリレート存在下で混合し、例えば、室温～40℃で数時間反応させた後に、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートを添加して、さらに例えば、60～70℃で数時間程度反応させることにより製造することができる。

【0018】

本発明の組成物における成分(A)の配合量は、(F)有機溶剤を除く組成物全量を100質量%としたときに、0.01～40質量%であることが好ましく、0.1～25質量%であることがより好ましく、0.5～15質量%であることがさらに好ましい。成分(A)の配合量が0.01質量%未満であると、十分な帯電防止性が得られない恐れがあり、40質量%を超えると硬化物としたとき硬度が十分とならないおそれがある。

10

20

30

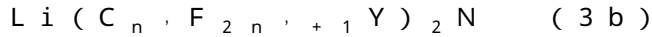
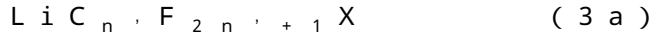
40

50

【0019】

成分(B)：式(3a)又は(3b)で示される化合物

本発明の組成物に用いられる成分(B)は、下記式(3a)又は(3b)で示されるリチウム含有化合物である。



[式(3a)及び(3b)中で、XはCO₂又はSO₃、YはCO又はSO₂、n'は1から9の整数を示す。]

【0020】

成分(B)の具体例としては、パーフルオロエタン酸リチウム、パーフルオロプロパン酸リチウム、パーフルオロブタン酸リチウム、パーフルオロペンタン酸リチウム、パーフルオロヘキサン酸リチウム、パーフルオロヘプタン酸リチウム、パーフルオロオクタン酸リチウム、パーフルオロノナン酸リチウム、パーフルオロデカン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロエタンスルホン酸リチウム、パーフルオロプロパンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロペンタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘプタンスルホン酸リチウム、パーフルオロオクタンスルホン酸リチウム、パーフルオロノナンスルホン酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロエタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロエタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロプロパンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロブタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロペンタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロヘキサンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロヘプタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロオクタンスルホニルイミド、リチウムビスパーフルオロノナンスルホニルイミド、リチウムビストリフルオロメタンカルボイミド、リチウムビスパーフルオロエタン酸イミド、リチウムビスパーフルオロプロパン酸イミド、リチウムビスパーフルオロブタン酸イミド、リチウムビスパーフルオロペンタン酸イミド、リチウムビスパーフルオロヘキサン酸イミド、リチウムビスパーフルオロヘプタン酸イミド、リチウムビスパーフルオロオクタン酸イミド、リチウムビスパーフルオロノナン酸イミド、リチウムビスパーフルオロデカン酸イミド等が挙げられる。

また、成分(B)と重合性不飽和基を有する化合物との混合物も市販されており、例えば、サンコノールA600-30R、A600-20R、PETA-30R、PETA-20R、A400-20R(三光化学工業(株))等が挙げられる。

【0021】

本発明の組成物における成分(B)の配合量は、(F)有機溶剤を除く組成物全量を100質量%としたときに、0.01~20質量%であることが好ましく、0.05~15質量%であることがより好ましく、0.1~10質量%であることがさらに好ましい。成分(B)の配合量が0.01質量%未満であると、十分な帯電減衰性が得られないおそれがあり、20質量%を超えると、硬化物としたときの硬度が不十分となることがある。また、硬化物としたとき下部(内部)まで硬化しないおそれがある。

【0022】

(C)前記成分(A)以外の、分子内に2以上の重合性不飽和基を有する化合物(多官能重合性有機化合物)

本発明に用いられる多官能重合性有機化合物(C)は、組成物の成膜性を高めるために好適に用いられる。硬化させる際に、成分(A)の重合性不飽和基とも反応して、重合体を形成する。多官能重合性有機化合物(C)としては、分子内に重合性不飽和基を2以上含むものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリルエステル類、ビニル化合物類を挙げることができる。このうち、(メタ)アクリルエステル類が好ましい。

【0023】

(メタ)アクリルエステル類としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールト

10

20

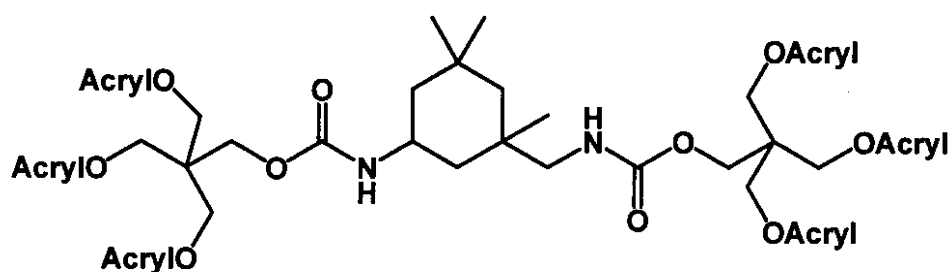
30

40

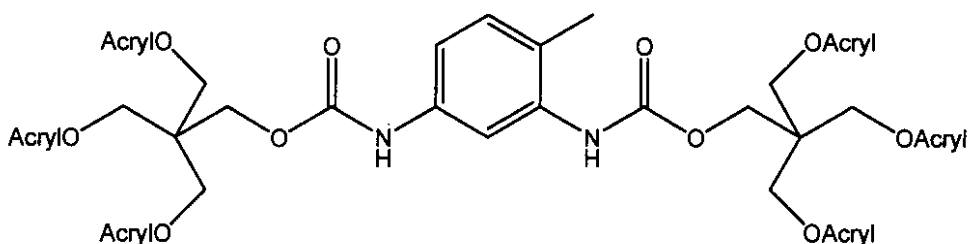
50

リ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エチレングルコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングルコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート類、及びこれらの水酸基へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ(メタ)アクリレート類、分子内に2以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴエステル(メタ)アクリレート類、オリゴエーテル(メタ)アクリレート類、オリゴウレタン(メタ)アクリレート類、及びオリゴエポキシ(メタ)アクリレート類、下記式(4)、(5)で示される化合物等を挙げることができる。この中では、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、下記式(9)、(10)で示される化合物等が好ましい。

【化7】



(9)



(10)

【式(9)及び式(10)中、「Acryl」は、アクリロイル基を示す。】

【0024】

ビニル化合物類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0025】

このような重合性有機化合物(C)の市販品としては、例えば、東亜合成(株)製アロニックスM-400、M-404、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬(株)製KAYARAD D-310、D-330、D

10

20

30

40

50

PHA、DPCA - 20、DPCA - 30、DPCA - 60、DPCA - 120、DN - 0075、DN - 2475、SR - 295、SR - 355、SR - 399E、SR - 494、SR - 9041、SR - 368、SR - 415、SR - 444、SR - 454、SR - 492、SR - 499、SR - 502、SR - 9020、SR - 9035、SR - 111、SR - 212、SR - 213、SR - 230、SR - 259、SR - 268、SR - 272、SR - 344、SR - 349、SR - 601、SR - 602、SR - 610、SR - 9003、PET - 30、T - 1420、GPO - 303、TC - 120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX - 220、HX - 620、R - 551、R - 712、R - 167、R - 526、R - 551、R - 712、R - 604、R - 684、TMPTA、THE - 330、TPA - 320、TPA - 330、KS - HDDA、KS - TPGDA、KS - TMPTA、共栄社化学(株)製ライトアクリレート PE - 4A、DPE - 6A、DTMP - 4A等を挙げることができる。

10

【0026】

本発明の組成物における成分(C)の配合量は(F)有機溶剤を除く組成物全量を100質量%としたときに、5~80質量%である。好ましくは10~80質量%であり、さらに好ましくは15~80質量%である。5質量%未満又は80質量%を超えると、硬化物としたときに高硬度のものを得られないことがある。また、積層体としたときに硬化膜と基材間の密着性が低下する可能性がある

尚、後述する成分(E)を含有する組成物の場合は、成分(C)の配合量には成分(E)を含まない。

20

【0027】

(D)光重合開始剤

重合開始剤(D)として、放射線(光)照射により活性ラジカル種を発生させる化合物(放射線(光)重合開始剤)を挙げることができる。

放射線(光)重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、4,4-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)等を挙げることができる。

30

40

【0028】

放射線(光)重合開始剤の市販品としては、例えば、チバススペシャルティケミカルズ(株)製イルガキュア 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、BASF社製ルシリン TPO、8893UCB社製ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製エザキュア-KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等を挙げることができる。

【0029】

50

重合開始剤(D)の配合量は、(F)有機溶剤を除く組成物全量を100質量%としたときに、0.01~20質量%配合することが好ましく、0.1~10質量%がさらに好ましく、0.5~10質量%がさらに好ましい。0.01質量%未満であると、硬化物としたときの硬度が不十分となることがあり、20質量%を超えると、硬化物としたときに内部(下層)まで硬化しないことがある。

【0030】

尚、本発明においては、必要に応じて光重合開始剤と熱重合開始剤とを併用することができる。

好ましい熱重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチル-パーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

10

【0031】

(E)重合性不飽和基を有し、かつ、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子

本発明で、必要に応じて配合される成分(E)(以下、「反応性粒子」ともいう。)は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子(Ea)と、分子内に重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する有機化合物(Eb)とを反応させることにより得られる。

20

成分(E)を配合すると、成分(A)及び(C)が有する重合性不飽和基と反応し、重合することにより、得られる硬化膜の硬度をさらに高めることができ、また、硬化収縮(反り)を低減することができるため、好ましく用いられる。

【0032】

(1)酸化物を主成分とする粒子(Ea)

反応性粒子(E)の製造に用いられる酸化物粒子(Ea)は、得られる硬化性組成物の硬化膜の無色性の観点から、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子である。

【0033】

これらの酸化物粒子(Ea)としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化アンチモン、酸化セリウム等の粒子を挙げることができる。中でも、高硬度の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニア及び酸化アンチモンの粒子が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。さらには、酸化物粒子(Ea)は、粉体状又は溶剤分散ゾルとして用いるのが好ましい。溶剤分散ゾルとして用いる場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

30

40

【0034】

酸化物粒子(Ea)の数平均粒子径は、0.001 μ m~2 μ mが好ましく、0.003 μ m~1 μ mがさらに好ましく、0.005 μ m~0.5 μ mが特に好ましい。数平均

50

粒子径が2 μmを超えると、硬化物としたときの透明性が低下したり、硬化膜としたときの表面状態が悪化する傾向がある。また、粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミン類を添加してもよい。酸化物粒子の数平均粒子径は、動的散乱法によって測定する。

【0035】

ケイ素酸化物粒子（例えば、シリカ粒子）として市販されている商品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業（株）製メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OLUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、日本アエロジル（株）製アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子（株）製シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業（株）製E220A、E220、富士シリシア（株）製SYLYSIA470、日本板硝子（株）製SGフレック等を挙げることができる。

10

【0036】

また、アルミナの水分散品としては、日産化学工業（株）製アルミナゾル-100、-200、-520；アルミナのイソプロパノール分散品としては、住友大阪セメント（株）製AS-150I；アルミナのトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製AS-150T；ジルコニアのトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製HXU-110JC；アンチモン酸亜鉛粉末の水分散品としては、日産化学工業（株）製セルナックス；アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の粉末及び溶剤分散品としては、シーアイ化成（株）製ナノテック；アンチモンドープ酸化スズの水分散ゾルとしては、石原産業（株）製SN-100D；ITO粉末としては、三菱マテリアル（株）製の製品；酸化セリウム水分散液としては、多木化学（株）製ニードラール等を挙げることができる。

20

【0037】

酸化物粒子（Ea）の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状であり、好ましくは、球状である。酸化物粒子（Ea）の比表面積（窒素を用いたBET比表面積測定法による）は、好ましくは、10～1000 m²/gであり、さらに好ましくは、100～500 m²/gである。これら酸化物粒子（Ea）の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして当業界に知られている微粒子状の酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に、硬化物に優れた透明性を要求する用途においては酸化物の有機溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

30

【0038】

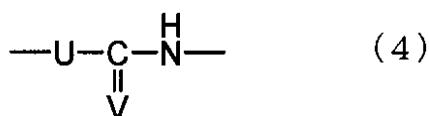
(2) 有機化合物（Eb）

本発明に用いられる有機化合物（Eb）は、重合性不飽和基を有する化合物であり、下記式（4）に示す基を含む有機化合物であることが好ましい。

【0039】

【化8】

40



[式（4）中、Uは、NH、O（酸素原子）又はS（イオウ原子）を示し、Vは、O又はSを示す。]

【0040】

また、[-O-C(=O)-NH-]基を含み、さらに、[-O-C(=S)-NH-]基及び[-S-C(=O)-NH-]基の少なくとも1を含むものであることが好まし

50

い。また、この有機化合物（E b）は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

【0041】

(i) 重合性不飽和基

有機化合物（E b）に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げるができる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

【0042】

(ii) 前記式（4）に示す基

有機化合物に含まれる前記式（4）に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、具体的には、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及び $[-S-C(=S)-NH-]$ の6種である。これらの基は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1つとを併用することが好ましい。

前記式（4）に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材や高屈折率層等の隣接層との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

【0043】

(iii) シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基

有機化合物（E b）は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。このようなシラノール基を生成する化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げるができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、即ち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。

シラノール基又はシラノール基を生成する化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、酸化物粒子（E a）と結合する構成単位である。

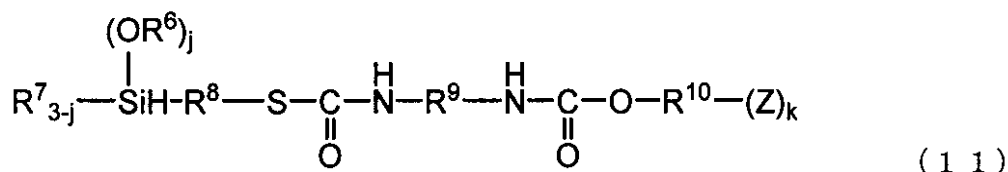
【0044】

(iv) 好ましい態様

有機化合物（E b）の好ましい具体例としては、例えば、下記式（11）に示す化合物を挙げるができる。

【0045】

【化9】



【0046】

式（11）中、 R^6 、 R^7 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げるができる。ここで、 j は、1～3の整数である。

【0047】

10

20

30

40

50

[(R ⁶ O)_j R ⁷_{3-j} Si -] で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

R ⁸ は、炭素数 1 ~ 12 の脂肪族又は芳香族構造を有する 2 価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。具体例として、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。

R ⁹ は、2 価の有機基であり、通常、分子量 14 から 1 万、好ましくは、分子量 76 から 500 の 2 価の有機基の中から選ばれる。具体例として、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の 2 価の有機基；フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、ポリフェニレン等の 2 価の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。また、これら 2 価の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、ポリアミド結合、ポリカーボネート結合を含むこともできる。

R ¹⁰ は、(k + 1) 価の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

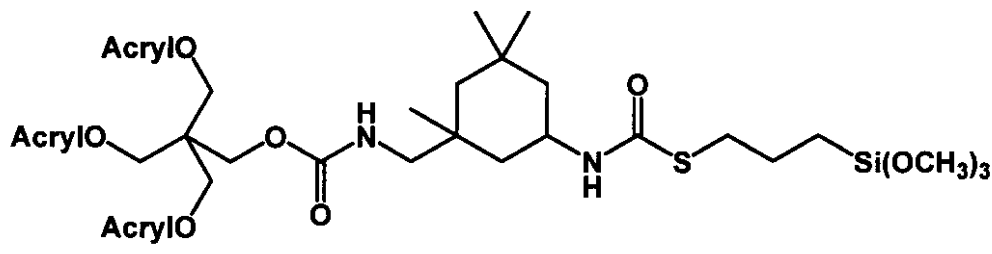
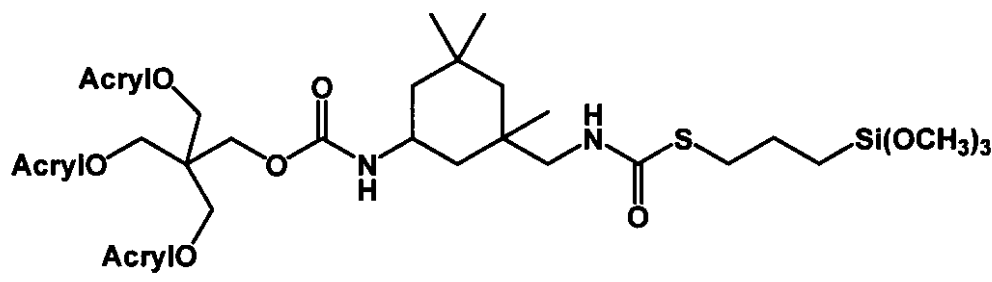
Z は、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する 1 価の有機基を示す。また、k は、好ましくは、1 ~ 20 の整数であり、さらに好ましくは、1 ~ 10 の整数、特に好ましくは、1 ~ 5 の整数である。

【 0048 】

式 (11) で示される化合物の具体例として、下記式 (12) 及び (13) で示される化合物が挙げられる。

【 0049 】

【 化 10 】



[式 (12) 及び式 (13) 中、「Acryl」は、アクリロイル基を示す。]

【 0050 】

本発明で用いられる有機化合物 (E b) の合成は、例えば、特開平 9 - 100111 号公報に記載された方法を用いることができる。好ましくは、メルカプトプロピルトリメトキシシランとイソホロンジイソシアネートをジブチルスズジラウレート存在下で混合し、60 ~ 70 で数時間程度反応させた後に、ペンタエリスリトールトリアクリレートを添加して、さらに 60 ~ 70 で数時間程度反応させることにより製造される。

【 0051 】

(3) 反応性粒子(E)の調製

シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を有する有機化合物(Eb)を金属酸化物粒子(Ea)と混合し、加水分解させ、両者を結合させる。得られる反応性粒子(E)中の有機重合体成分即ち加水分解性シランの加水分解物及び縮合物の割合は、通常、乾燥粉末を空气中で完全に燃焼させた場合の質量減少%の恒量値として、例えば空气中で室温から通常800 までの熱質量分析により求めることができる。

【0052】

酸化物粒子(Ea)への有機化合物(Eb)の結合量は、反応性粒子(E)(金属酸化物粒子(Ea)及び有機化合物(Eb)の合計)を100質量%として、好ましくは、0.01質量%以上であり、さらに好ましくは、0.1質量%以上、特に好ましくは、1質量%以上である。金属酸化物粒子(Ea)に結合した有機化合物(Eb)の結合量が0.01質量%未満であると、組成物中における反応性粒子(E)の分散性が十分でなく、得られる硬化物の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。また、反応性粒子(E)製造時の原料中の金属酸化物粒子(Ea)の配合割合は、好ましくは、5~99質量%であり、さらに好ましくは、10~98質量%である。反応性粒子(E)を構成する酸化物粒子(Ea)の含有量は、反応性粒子(E)の65~95質量%であることが好ましい。

【0053】

反応性粒子(E)の硬化性組成物中における含有量は、(F)有機溶剤を除く、組成物全体を100質量%として、5~85質量%とすることが好ましい。さらに好ましくは10~80質量%であり、特に好ましくは10~75質量%である。5質量%未満であると、硬化物としたときに高硬度のものを得られないことがあり、85質量%を超えると、成膜性が不十分となる場合がある。

尚、反応性粒子(E)の含有量は、固形分を意味し、反応性粒子(E)が溶剤分散ゾルの形態で用いられるときは、その含有量には溶剤の量を含まない。

【0054】

本発明の硬化性組成物では、必要に応じて(F)有機溶剤を添加してもよい。

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

【0055】

(F)有機溶剤

本発明の硬化性樹脂組成物には、さらに有機溶剤を添加することが好ましい。このように有機溶剤を添加することにより、硬化膜を均一に形成することができる。このような有機溶剤としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、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ステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、2-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族類、ヘキサノン、シクロヘキサノン等の脂肪族類等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。これらの内、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、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ステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、2-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましく、より好ましくはメタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチ

ルケトン的一种单独又は二種以上の組み合わせである。

【0056】

(F)有機溶剤の添加量については特に制限されるものではないが、有機溶剤を除く組成物全量100質量部に対し、100～100,000質量部とするのが好ましい。この理由は、添加量が100質量部未満となると、硬化性組成物の粘度調整が困難となる場合があるためであり、一方、添加量が100,000質量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下したり、あるいは粘度が低下しすぎて取り扱いが困難となる場合があるためである。

【0057】

(G)フッ素系添加剤

本発明の硬化性組成物にはフッ素系の添加剤を添加することで、防汚性、指紋ふき取り性を付与することができる。成分(G)の市販品としてはMCF-350SF、F-470、F477大日本インキ化学工業(株)社製などがある。フッ素系添加剤(G)の配合量は、(F)有機溶剤を除く組成物全量を100質量%としたときに、0.01～10質量%配合することが好ましく、0.05～5質量%がさらに好ましく、0.1～3質量%がさらに好ましい。0.01質量%未満であると、十分な効果が得られないことがあり、10質量%を超えると、硬化物としたときに十分な硬度が得られない、または内部(下層)まで硬化しないことがある。

【0058】

(H)その他の添加剤

尚、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等を適宜配合できる。

【0059】

2.硬化膜・積層体

本発明の硬化膜又は積層体は、本発明の硬化性組成物を基材上にて硬化させることにより得られる。

基材としては、例えば、プラスチック(ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルローズ、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよい。

尚、必要に応じて、基材と硬化膜の間に介在層を形成してもよい。

【0060】

組成物のコーティング方法は、通常のコーティング方法、例えばディッピングコート、スプレーコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピンコート、刷毛塗り等を挙げることができる。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、乾燥、硬化後、通常0.1～400 μm であり、好ましくは、1～200 μm である。

【0061】

本発明の組成物は、塗膜の厚さを調節するために、上記の有機溶剤(F)で希釈して用いることができる。例えば、反射防止膜や被覆材として用いる場合の粘度は、通常0.1～50,000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}/25$ であり、好ましくは、0.5～10,000 $\text{mPa}\cdot\text{sec}/25$ である。

コーティングした後、好ましくは、0～200で揮発成分を乾燥させた後、熱及び/又は放射線で硬化処理を行うことにより積層体を得ることができる。

熱による場合の好ましい硬化条件は20～150であり、10秒～24時間の範囲内で行われる。放射線による場合、紫外線又は電子線を用いることが好ましい。そのような場合、好ましい紫外線の照射光量は0.01～10 J/cm^2 であり、より好ましくは、0.1～2 J/cm^2 である。また、好ましい電子線の照射条件は、加速電圧は10～300 kV 、電子密度は0.02～0.30 mA/cm^2 であり、電子線照射量は1～10 Mrad である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

硬化時の熱源としては、例えば、電気ヒーター、赤外線ランプ、熱風等を用いることができる。

また、光又は電子線の線源としては、組成物をコーティング後短時間で硬化させることができるものである限り特に制限はない。例えば、赤外線の線源としては、ランプ、抵抗加熱板、レーザー等を、可視光線の線源としては、日光、ランプ、蛍光灯、レーザー等を、紫外線の線源としては、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を挙げることができる。また、電子線の線源としては、市販されているタングステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式及びイオン化したガス状分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式を挙げることができる。また、アルファ線、ベータ線及びガンマ線の線源として、例えば、 C^{60} 等の核分裂物質を挙げることができ、ガンマ線については加速電子を陽極へ衝突させる真空管等を利用することができる。これら放射線は1種単独で又は2種以上を同時に又は一定期間をおいて照射することができる。

10

【 0 0 6 3 】

本発明の積層体を反射防止膜として用いる場合、本発明の組成物を硬化させて得られる硬化膜は通常、帯電防止性を有するハードコート層として機能する。反射防止膜とした場合には、必要に応じて、高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層等を形成する。

【 実施例 】

【 0 0 6 4 】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。尚、以下において、部、%は特に記載しない限り、それぞれ質量部、質量%を示す。

20

【 0 0 6 5 】

製造例1：重合性不飽和基を有する有機化合物（E b）の製造

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン221部、ジブチル錫ジラウレート1部からなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート222部を攪拌しながら50で1時間かけて滴下後、70で3時間加熱攪拌した。これに新中村化学製NKエステルA-TMM-3LM-N（ペンタエリスリトールトリアクリレート60質量%とペンタエリスリトールテトラアクリレート40質量%とからなる。このうち、反応に参与するのは、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレートのみである。）549部を30で1時間かけて滴下後、60で10時間加熱攪拌することで重合性不飽和基を含む有機化合物（A b）を得た。生成物中の残存イソシアネート量をFT-IRで分析したところ0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。生成物の赤外吸収スペクトルは原料中のメルカプト基に特徴的な 2550 cm^{-1} の吸収ピーク及び原料イソシアネート化合物に特徴的な 2260 cm^{-1} の吸収ピークが消失し、新たにウレタン結合及び $S(C=O)NH$ -基に特徴的な 1660 cm^{-1} のピーク及びアクリロキシ基に特徴的な 1720 cm^{-1} のピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロキシ基と $-S(C=O)NH-$ 、ウレタン結合を共に有するアクリロキシ基修飾アルコキシシランが生成していることを示した。以上により、前記式(12)又は(13)で示される化合物（E b）が773部得られたほか、反応に参与しなかったペンタエリスリトールテトラアクリレート220部が混在している。

30

40

【 0 0 6 6 】

製造例2：反応性粒子分散液の調製

製造例1で製造した組成物9.35部（重合性不飽和基を有する有機化合物（E b）を7.28部含む）、シリカ粒子分散液（E a）（シリカ濃度32%、平均粒径10nm、日産化学工業（株）製メタノールシリカゾル）89.90部、イオン交換水0.12部、及びp-ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル0.01部の混合液を、60、4時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル1.36部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子の分散液を得た。この分散液をアルミ皿に2g秤量後、175

50

のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、37.8%であった。また、分散液を磁性るつぼに2g秤量後、80のホットプレート上で30分予備乾燥し、750のマッフル炉中で1時間焼成した後の無機残渣より、固形分中の無機含量を求めたところ、75.5%であった。

【0067】

製造例3：成分(A)の化合物の製造

トリレンジイソシアネート59部、及びジブチル錫ジラウレート1部からなる溶液に対し、ポリエーテル含有ポリジメチルシロキサン(東レダウコーニング(株)社製SF8427)を数時間かけ360部滴下し、室温で3時間攪拌した。これに新中村化学製NKエステルA-TMM-3LM-N(ペンタエリスリトールトリアクリレート60質量%とペンタエリスリトールテトラアクリレート40質量%とからなる。このうち、反応に参与するのは、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレートのみである。)173部を25で1時間かけて滴下後、60で約10時間攪拌し、目的の重合性不飽和基を含む有機化合物(A)を得た。生成物中の残存イソシアネート量をFT-IRで分析したところ0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。生成物の赤外吸収スペクトルは原料イソシアネート化合物に特徴的な 2260 cm^{-1} の吸収ピークが消失し、新たにウレタン結合及びC=ONH-基に特徴的な 1660 cm^{-1} のピーク及びアクリロキシ基に特徴的な 1720 cm^{-1} のピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロキシ基と-C=ONH-、ウレタン結合を共に有するポリエーテル含有ポリジメチルシロキサンが生成していることを示した。以上により成分(A)の重合性不飽和基を付与したポリエーテル含有ポリジメチルシロキサンが522部得られたほか、反応に関与しなかったペンタエリスリトールテトラアクリレート69部が混在している。

【0068】

実施例1

(1) 硬化性組成物の調製

紫外線を遮蔽した攪拌機付きの容器中に、表1に示す割合で各成分を加え、室温で1時間攪拌して均一な組成物を得た。

【0069】

(2) 積層体の作製

上記(1)で作成した組成物を、基材であるポリカーボネート上にスピンコートにより塗工した。その後、室温で1分間乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中で高圧水銀ランプを用いて、 500 mJ/cm^2 の光照射条件で塗膜を紫外線硬化させ、膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ の硬化膜を作製し、積層体を得た。

【0070】

実施例2～3、参考例1～2及び比較例1～4

表1に記載した配合とした他は、実施例1と同様にして組成物を調製し、積層体を得た。

【0071】

評価例

上記実施例、参考例及び比較例で得られた積層体について、下記特性を評価し、結果を表1に示した。

【0072】

(1) 帯電減衰率半減期(分)

上記実施例、参考例及び比較例で作成した積層体について、スタチックオネストメーター、オネストメーターアナライザー(シシド静電気(株)社製)を用いて、3kVの電圧を印加し、印加電圧が半分の1.5kVになるまでの時間(帯電減衰率半減期(分))を測定した。

【0073】

(2) 水及びオレイン酸接触角(°)

水及びオレイン酸の接触角は、固液界面解析装置DROPMASTER500(協和

10

20

30

40

50

界面科学(株)社製の自動接触角接触角計を用いて、積層体表面に液滴を作成し、作成後5秒後の水、オレイン酸と積層体との界面の角度についてそれぞれ測定を行った。水及びオレイン酸の接触角は指紋ふき取り性と密接な関係があり、水、オレイン酸接触角が高い値をとる程、指紋ふき取り性が良好なものとなる。

【0074】

(3) 指紋拭き取り性

実際に積層体に指紋を付着させ、柔らかい布でふき取った後、目視にて指紋の跡を観察した。跡なしを○、若干跡残り有を△、ふき取れないを×とした。

【0075】

(4) 湿熱試験での析出物の有無

積層体を80℃、80%RHの恒温恒湿下において、100時間経過後、油状の析出物の有無を目視にて確認した。

【0076】

【 表 1 】

成分	組成 (質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例1	参考例2	比較例1	比較例2	比較例3
(A)	SF8427-TP (SF8427の7クリル変性物)	1.00	5.80	5.80	5.83	—	—	—	5.95	—
—	ADDID130	—	—	—	—	8.69	—	—	—	—
—	SF8427	—	—	—	—	—	8.77	—	—	—
(B)	PETA-30R中のLi化合物	0.23	0.23	0.30	0.23	0.30	—	—	—	0.30
(C)	DPHA	24.94	20.14	19.89	20.24	18.10	18.28	21.67	18.85	26.06
(C)	PETA-30R中の (C) 成分	0.52	0.52	0.70	0.52	0.69	—	—	—	0.69
(D)	Irg. 184	0.94	0.94	0.94	0.95	0.93	0.94	1.01	0.96	0.94
(D)	Irg. 907	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55	0.56	0.60	0.57	0.56
(E)	反応性粒子	71.31	71.31	71.31	71.67	70.25	70.95	76.72	73.16	70.95
(G)	MCF-350SF	0.50	0.50	0.50	—	0.49	0.50	—	0.51	0.50
	固形分合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(F)	メタノール	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
(F)	アロピレンダリコロール/メチルエーテル	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
	固形分濃度 (質量%)	62	62	62	62	62	62	62	62	62
硬化膜の特性	帯電減衰率半減期 (分)	2	4	3	3	3	60分以上	60分以上	60分以上	60分以上
	水接触角 (°)	101	101	101	97	81	82	64	99	104
	オレイン酸接触角 (°)	60	60	60	52	57	61	17	58	70
	指紋ふき取り性	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	湿熱試験での析出物の有無 (80°C、80%RH 100時間)	無	無	無	無	有	有	無	無	無

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

尚、表 1 に記載の各成分は以下のとおりである。

S F 8 4 2 7 : ポリエーテル鎖含有ポリジメチルシロキサン、東レダウコーニングシリコーン製

S F 8 4 2 7 - T P : 上記 S F 8 4 2 7 に重合性を付与したもの（製造例 3）アクリル変性させたもの？（製品 or 製造例 3？）

A D D I D 1 3 0 : ポリエーテル鎖含有ポリジメチルシロキサン、ワッカーケミカルコーポレーション社製

P E T A - 3 0 R (ペンタエリスリトールトリアクリレートとリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドの混合物、リチウム化合物を 30 質量%含有する、三光化学社製) ; P E T A - 3 0 R に含まれるリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドが成分 (B) であり、ペンタエリスリトールトリアクリレートは成分 (C) である。

D P H A : 6 官能アクリルモノマー、日本化薬社製

I r g . 1 8 4 : 光重合開始剤、チバススペシャルティケミカルズ社製

I r g . 9 0 7 : 光重合開始剤、チバススペシャルティケミカルズ社製

反応性粒子 : 製造例 2 で製造、配合量は固形分量で示す。

M C F - 3 5 0 S F : パーフルオロアルキル基・親水性基・親油性基含有オリゴマー、大日本インキ化学工業社製

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 8 】

本発明の硬化性組成物は、プラスチック等の各種基材表面の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材及び反射防止膜用コート材として好適である。

本発明の硬化膜又は積層体は、高硬度及び耐擦傷性を有するとともに、組成により、表面滑り性に優れた塗膜（被膜）を形成し得る特徴を有しているので、C D、D V D、M O、高密度 D V D (high density - D V D ; H D - D V D)、ブルーレイディスク (B l u - r a y d i s c) 等の次世代 D V D 等の記録用ディスク、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護材、又は、フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜等として特に好適に用いられる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 183/08 (2006.01) C 0 9 D 183/08

(72)発明者 篠原 宣康
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開平09-048950(JP,A)
特開2000-351817(JP,A)
特開2005-031282(JP,A)
特開2005-036018(JP,A)
特開2008-019342(JP,A)
特開2008-001795(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8