

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-58627

(P2014-58627A)

(43) 公開日 平成26年4月3日(2014.4.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 157/00 (2006.01)	C O 9 D 157/00	4 J O 3 8
C O 8 F 290/06 (2006.01)	C O 8 F 290/06	4 J 1 2 7
C O 9 D 4/02 (2006.01)	C O 9 D 4/02	
C O 9 D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	
C O 9 D 5/00 (2006.01)	C O 9 D 5/00 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)		

(21) 出願番号 特願2012-205131 (P2012-205131)
(22) 出願日 平成24年9月19日 (2012.9.19)

(71) 出願人 000100698
アイカ工業株式会社
愛知県清須市西堀江2288番地
(72) 発明者 山田 洋介
愛知県あま市上萱津深見24番地 アイカ
工業株式会社内
Fターム(参考) 4J038 FA111 GA14 JA25 JA32 JA34
JC10 JC30 JC35 KA03 MA14
NA23 PA17 PB08 PB09 PC03
4J127 AA03 BA041 BB031 BB221 BC151
BD411 CA03 CB144 CB153 CB282
CB371 CC111 CC332 CC393 FA08

(54) 【発明の名称】 ガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガラス表面に直接塗布することができ、活性エネルギー線の照射等により短時間で硬化させることができる紫外線硬化型樹脂組成物を得ることを目的とする。

【解決手段】 重量平均分子量が5000以上であり、ラジカル重合性基を1～5個有する反応性ポリマー及び/又はジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート化合物と、リン酸エステル基含有(メタ)アクリレート化合物、シランカップリング剤、反応性希釈用モノマーを含むガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量平均分子量が 5 0 0 0 以上であり、ラジカル重合性基を 1 ~ 5 個有する反応性ポリマー及び / 又はジペンタエリスリトール (メタ) アクリレート化合物と、リン酸エステル基含有 (メタ) アクリレート化合物と、シランカップリング剤と、反応性希釈用モノマーとを含むガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明はガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やパソコン、カーナビゲーションなどにタッチパネルを搭載した製品が急増している。タッチパネルの方式として、静電容量方式、抵抗膜方式の 2 種が広く普及しているが、静電容量方式の多くは基材がガラスで構成されており、ガラスの上に様々な機能付与が要求されている。現在ガラスへの機能付与として機能性フィルムをガラスに貼り付ける方式がほとんどであるが、フィルムのコストや加工数が多いことから直接ガラスに樹脂を塗布する方式の要求が高まっている。

【特許文献 1】特開 2 0 1 1 - 1 8 4 5 1 9 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、直接ガラスへ塗布する樹脂として、熱硬化性樹脂が使用されているが、硬化するまで時間がかかり、ポットライフの問題があるため加工性に優れないという欠点があった。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明はかかる状況に鑑み検討されたもので、重量平均分子量が 5 0 0 0 以上であり、ラジカル重合性基を 1 ~ 5 個有する反応性ポリマー及び / 又はジペンタエリスリトール (メタ) アクリレート化合物と、リン酸エステル基含有 (メタ) アクリレート化合物と、シランカップリング剤と、反応性希釈用モノマーとを含むガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物を用いることにより前記課題を解決することができる。

30

【発明の効果】

【0005】

本発明のガラス改質用樹脂組成物はガラスへの密着性に優れるため、下塗り層等を必要とすることなくガラス表面に直接塗布することができ、活性エネルギー線の照射等により短時間で硬化させることができるため、製造工程や製造コストの点から従来の方法よりも優れている。また、無溶剤であるためであるため有機溶剤の放散がなく、臭気、身体への刺激が低い、乾燥工程を必要としないという利点がある。

40

【0006】

更にガラス改質用樹脂組成物に様々な機能性物質を添加することによって反射防止、防汚性、導電性等の機能を付与することができ、硬化皮膜は高い硬度を有するため耐久性に優れる。また、ガラスが破損した際に破片が飛散しにくくなる効果も有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明のガラス改質用樹脂組成物の各成分について説明する。重量平均分子量が 5 0 0 0 以上であり、ラジカル重合性基を 1 ~ 5 個有する反応性ポリマーは、(メタ) アクリロイル基のようなラジカル重合性基を分子内に 1 ~ 5 個有するポリマーである。具体例としては、三井化学社製のオレスター R A 3 0 5 7 (重量平均分子量 1 4 0 0 0 、官能基数 2

50

、商品名)、オレスター R A 5 0 0 0 (重量平均分子量 1 5 0 0 0、官能基数 2 ~ 3、商品名)等が挙げられる。重量平均分子量が 5 0 0 0 未満の場合、ラジカル重合性基が 5 個を超えるもののみを用いた場合、ガラス密着性が得られないため好ましくない。尚、オレスターは登録商標であり、重量平均分子量は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により得られる値である。

【0008】

本発明で用いるジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート化合物はハードコートフィルムの硬度を向上させる役目を有し、具体的には、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、或いはこれらの混合物が挙げられ、とりわけジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい。

10

【0009】

本発明で用いるリン酸エステル基含有(メタ)アクリレート化合物としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-ジヒドロホスフェート、ジ-(2-(メタ)アクリロイルオキシ)ヒドロゲンホスフェート、エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート等が挙げられる。リン酸エステル基の存在により、金属や金属酸化物表面への密着性が向上するものと推察される。

【0010】

本発明で用いられるシランカップリング剤の一例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、2-(3、4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1、3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

20

30

【0011】

本発明で用いる反応性希釈剤は、単官能性化合物が好適に用いられ、具体的には2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

40

【0012】

本発明の各配合成分の好ましい配合比は以下のとおりである。重量平均分子量が5000以上であり、ラジカル重合性基を1~5個有する反応性ポリマーとジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート100重量部に対して、リン酸エステル基含有(メタ)アクリレート化合物0.1~5重量部が好ましく、カップリング剤の配合量は塗料(ガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物)に100重量部に対して固形分で3~5重量部とすることが好ましい。リン酸エステル基含有(メタ)アクリレート化合物の配合量が下限に満たないと密着不良を発生し、上限を超えるとエステル基の加水分解を促進し、耐水性が悪

50

くなる。また、カップリング剤の配合量が下限に満たないと密着不良が発生する。

【0013】

上記成分の他に光、例えば紫外線を照射して硬化させる場合には光重合開始剤が配合される。光重合開始剤は、公知のもの、例えば、アセトフェノン、2、2 - ジエトキシアセトフェノン、p - ジメチルアセトフェノン、p - ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのカルボニル化合物、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物などを用いればよい。

【0014】

光重合開始剤の市販品としてはIrgacure 184、369、651、500、907、CGI 1700、CGI 1750、CGI 1850、CG 24 - 61（以上、BASF社製、商品名）、Lucirin LR 8728（BASF社製、商品名）、Darocure 1116、1173（以上、メルク社製、商品名）、ユベクリルP36（UCB社製、商品名）などが挙げられる。光重合開始剤の添加量は、塗量（ガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物）の固形分100重量部に対して、固形分0.1～10重量部が好適であり、下限未満では硬化不足を生じやすく、上限を超えると、表面にクラックが発生しやすくなる。

【0015】

また、塗膜を平滑にするためレベリング剤を配合することができる。レベリング剤としては、シリコン系レベリング剤、とりわけ非揮発性シリコンを好適に用いることができる。非揮発性であることにより、レベリング効果が高く、指滑り性も優れたものになる。非揮発性シリコンとしてはポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、アミノ官能置換基のあるポリシロキサン、ポリエーテルシロキサンコポリマー及びそれらの混合物が挙げられる。非揮発性シリコンの添加量は、塗量（ガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物）の固形分100重量部に対して、固形分0.1～3重量部が好適であり、下限未満では平滑性が劣りやすく、上限を超えると、表面に塗布ムラが発生しやすくなる。

【0016】

市販品としては、BYK - UV 3500、BYK - UV 3530（アクリル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）、BYK - UV 3510（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）、BYK - UV 3570（アクリル基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサンの溶液）、（いずれも商品名、ビッグケミー・ジャパン株式会社製）が挙げられる。

【0017】

ガラス改質用無溶剤紫外線硬化型樹脂組成物は、粘度を10 mPa・s / 25 未満に調製するのが好ましい。また、無溶剤型紫外線硬化型樹脂組成物は、紫外線照射機を用いて50 mW / cm² ~ 200 mW / cm² の照射強度で、仕事量が300 ~ 1500 mJ / cm² の紫外線処理を行いタックが残らない程度に半硬化させる。紫外線発生源としては一般的に紫外線ランプが用いられており、具体的には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられ、照射する場合は空気中でもよいし、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中でもよい。

【0018】

以下、本発明について実施例、比較例を挙げてより詳細に説明するが、具体例を示すものであって、特にこれらに限定するものではない。

【実施例1】

【0019】

ガラス改質用樹脂組成物の調製

オレスター RA 3057（三井化学社製、重量平均分子量14000、官能基数2、商品名）を50重量部と、KAYARAD DPHA（日本化薬株式会社製、ジペンタエリ

10

20

30

40

50

スリトールヘキサアクリレート、商品名)を25重量部と、リン酸エステル基含有(メタ)アクリレート化合物としてKAYAMER PM-21(エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート、日本化薬社製、商品名)、を1重量部と、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュア184、チバ・ジャパン株式会社製、商品名)を18重量部と、表面調整剤としてBYK-UV3570(ビッグケミー株式会社、商品名、BYKは登録商標)を0.4重量部、カップリング剤としてKBM-5103(3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学製、商品名)を3重量部、反応性希釈モノマーとしてMMAを100重量部を混合して、実施例1のガラス改質用樹脂組成物を調製した。

[実施例2～5]

10

【0020】

表1に示す配合でガラス改質用樹脂組成物を調製した。

[比較例1～2]

【0021】

表1に示す配合でガラス改質用樹脂組成物を調製した。

【0022】

【表 1】

	品名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
MMA	MMA	100	100	100	100	100		
ポリマー	オレスター-RA3057	25	50	50	50	50		
ジベンタエリスリトール(メタ)アクリレート	DPHA	50	50	50	25		100	100
リン酸エステル基含有(メタ)アクリレート化合物	PM-21	1	1	1	1	1	0.6	0.6
光重合開始剤	イルガキュア184	18	18	18	18	18	10	10
表面調整剤	BYK-UV3570	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
溶剤							210.8	210.8
	カップリング剤添加量(%)	3	2	3	3	3	0	3
	粘度	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	ガラス密着	○	○	○	○	○	×	○

10

20

30

40

溶剤；酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノールの混合物

【0023】

試験体の作製

実施例、比較例の各ガラス改質用樹脂組成物を硬化後の樹脂膜厚が5 μmとなるようにフ

50

ロート板ガラス（日本板硝子株式会社製、厚み 2 mm、商品名）に塗布し、乾燥することによって溶剤を揮発させた後、紫外線照射機を用いて 100 mW/cm^2 の照射強度で仕事量が 800 mJ/cm^2 の紫外線処理を行うことによりコートガラスを作成し、以下の方法で試験評価を行った結果を表 1 に記載した。

【0024】

試験評価方法

（１）粘度

塗料を 500 ml のビーカーに移し、液温を 25 に保ったまま、BM 型粘度計にて測定した。

（２）外観

塗膜の外観を観察して評価した。透明なものを○、白化や塗布ムラなど外観異常が見られるものを×とした。

以下の評価はガラス密着性、外観ともに良好であったもののみにについて行った。

（３）ガラス密着性

クロスカッティングガイド（コーティングテスター工業社製）を用いて、1 mm ピッチで直交するように各 11 本の線で塗膜をカットし、塗膜面が計 100 個に分割された試験体を作成した。セロハンテープ（ニチバン社製、商品名 CT-24）を泡が入らないように試験面に密着させて 90° 方向に剥がし、塗膜の剥がれを 3 波長蛍光灯下で目視にて確認した。塗膜が全て残ったものを○、一部でも剥離したものを×とした。

10

20