

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年8月9日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/105297 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 77/20 (2006.01) C09C 3/12 (2006.01)  
C08F 290/06 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)  
C09C 1/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050661
- (22) 国際出願日: 2012年1月16日(16.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-017432 2011年1月31日(31.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社(MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC) [JP/JP]; 〒1076109 東京都港区赤坂5丁目2番20号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大和俊夫(YAMATO Toshio) [JP/JP]; 〒1076109 東京都港区赤坂5丁目2番20号モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 古谷聡, 外(FURUYA Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8、6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FUNCTIONAL COLLOIDAL SILICA SOLUTION, ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION FOR HARD COATS USING SAME, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法およびそれを用いた紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物とその硬化物

(57) Abstract: The present invention provides a process for producing a functional colloidal silica capable of yielding a ultraviolet-curable hard coat material which combines hardness and low cure shrinkage and which ensures excellent scratch resistance, tight adhesion and economical efficiency. A process for producing a functional colloidal silica solution which is obtained by subjecting (A) 100 parts by weight (in terms of silica) of a water-dispersible colloidal silica that has a mean particle diameter of 1 to 30nm and a hydrogen ion concentration (pH) of 6 or less, (B) 20 to 30 parts by weight of a methacryloxy-containing alkoxy silane and (C) 50 to 500 parts by weight of a polar solvent having a dielectric constant of 10 or more to hydrolysis in the presence of (D) 0.001 to 1 part by weight of (D) a radical polymerization inhibitor, and then subjecting the resulting system to azeotropic dehydration/ solvent displacement using (E) 1-methoxy-2-propanol and which exhibits a mean particle diameter of 1 to 30nm and an at most 1.5-fold difference in the mean particle diameter of the silica between before and after the hydrolysis.

(57) 要約: 本発明は、硬さ、低硬化収縮を両立させ耐擦傷性、密着性、経済性に優れた紫外線硬化型ハードコート剤を可能とする機能性コロイダルシリカの製造方法を提供する。(A)平均粒子径1~30nm、水素イオン濃度(pH)6以下の水分散性コロイダルシリカ;シリカ分として100重量部(B)メタクリル基含有アルコキシシラン;20~30重量部(C)誘電率10以上の極性溶媒;50~500重量部を(D)ラジカル重合禁止剤;0.001~1重量部の存在下で加水分解反応させた後、(E)1-メトキシ-2-プロパノールを用いて共沸脱水し溶媒置換することにより得られ、平均粒子径が1~30nmであり、加水分解反応前後でのシリカの平均粒子径の差が1.5倍以内である機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法。

WO 2012/105297 A1

## 明 細 書

発明の名称：

機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法およびそれを用いた紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物とその硬化物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート等の光学フィルムおよびプラスチック部品の表面に、鉛筆硬度、耐摩耗性、低カール性、密着性および経済性に優れた保護皮膜を形成するために用いられる機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法および紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物とその硬化物に関する。

### 背景技術

[0002] 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、トリアセチルセルロース等の光学フィルムおよびプラスチック部品は、生産時の取扱いにより表面に傷が付くのを防止するため、また、ユーザー使用による傷を防止するため、表面保護用のハードコート層を片面または両面に設けることが行なわれている。

[0003] このハードコート層は、膜厚が1～20 $\mu$ mの範囲で、各種活性エネルギー線硬化樹脂、熱硬化性樹脂が使用されることが一般的である。しかしながら、ハードコート層を設ける場合、鉛筆硬度の不足、密着性不良、フィルムカーリングの発生があり、その改善が望まれていた。

[0004] 特開昭57-131214号公報（特許文献1）や特開2009-102503号公報（特許文献2）では、水分散性コロイダルシリカの表面をメタクリロキシシランで表面処理した粒子とアクリレートとの組成物を、光硬化型のコーティング剤として用いることを開示している。このコーティング剤の特徴は、シリカ粒子の表面を特定の有機シランおよび特定の条件で処理することによりコーティング剤の性能を改善する点にある。

しかしながら、このようなコーティング剤は、必ずしも十分に満足できるものではなかった。すなわち、保護皮膜の硬度を改良するためには、硬化後

の皮膜の架橋密度を上げる必要があるが、皮膜の硬度を高めると、硬化収縮に伴う反りやカールが大きくなり、硬度と低カール性とのバランスを取るのが困難であるという問題があった。

[0005] 特開2009-91448号公報（特許文献3）では、水分散性コロイダルシリカの表面をメタクリロキシシランで表面処理したシリカとペンタエリスリトールトリアクリレートを主成分とすることで皮膜の硬度と低カール性にある程度の改善を見たが、さらなる改善が望まれていた。

[0006] 一方、特開平7-109355号公報（特許文献4）では、溶剤分散性コロイダルシリカの表面をメタクリロキシシランで表面処理したシリカとアクリレートモノマーを主成分とすることで皮膜の硬度などは改善されたが、高価な溶剤分散性コロイダルシリカを出発原材料としているために得られる最終製品も高価になり、経済面で不利であった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭57-131214号公報  
特許文献2：特開2009-102503号公報  
特許文献3：特開2009-91448号公報  
特許文献4：特開平7-109355号公報

### 発明の概要

[0008] 従来技術では、多官能性アクリレートモノマーを多用すること、あるいは表面を特定の有機シランにより処理したコロイダルシリカを添加することで表面硬度を上げていたが、多官能性アクリレートモノマーを多用する場合には特に硬化収縮に問題が生じることが多かった。

このような収縮の問題を解決するためには、アクリルモノマー樹脂骨格自体をすべて柔らかい成分に代えることにより収縮を少なくさせることが考えられるが、硬さが極度に落ち、光学用フィルムおよびプラスチック部品の表面保護のハードコート剤にはそぐわなくなるという問題があった。

[0009] また表面処理したコロイダルシリカを増量しても、十分な表面硬度の改善

には至らず、皮膜の脆さや密着性の低下が認められる場合があった。

[0010] そのため、硬さを維持しつつ硬化収縮を低減させることが基本的に困難であり、硬さと低硬化収縮を両立させ、なおかつ密着性に優れたハードコート剤が求められていた。

[0011] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、光学フィルムやプラスチック部品の表面上にハードコート層を形成した時、鉛筆硬度、耐擦傷性、フィルムカーリング、密着性、経済性が改善されるハードコート用樹脂組成物に使用される機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法および前記方法で得られた機能性コロイダルシリカ溶液を用いたハードコート用樹脂組成物を提供することにある。

[0012] 本発明者は、上記従来技術の問題を解決し、硬さ、低硬化収縮を両立させ耐擦傷性、密着性、経済性に優れた紫外線硬化型ハードコート剤を提供すべく機能性コロイダルシリカなどについて鋭意検討した結果、下記の組成、プロセスによって合成される一定範囲の粒子径を有する機能性コロイダルシリカ溶液を使用した紫外線硬化型ハードコーティング剤が極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち本発明は、

(A) 平均粒子径 1 ~ 30 nm、水素イオン濃度 (pH) 6 以下の水分散性コロイダルシリカ；シリカ分として 100 重量部

(B) メタクリル基含有アルコキシシラン；20 ~ 30 重量部

(C) 誘電率 10 以上の極性溶媒；50 ~ 500 重量部を

(D) ラジカル重合禁止剤；0.001 ~ 1 重量部

の存在下で加水分解反応させた後、

(E) 1-メトキシ-2-プロパノールを用いて共沸脱水し溶媒置換することにより得られ、平均粒子径が 1 ~ 30 nm であり、加水分解反応前後でのシリカの平均粒子径の差が 1.5 倍以内である機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法、

及び

該機能性コロイダルシリカ溶液、アクリレート樹脂および／またはウレタンアクリレート樹脂、光重合開始剤を含有する紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物であって、該機能性コロイダルシリカ溶液に基づく固形分が全体の固形分に対して50%以上である紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物、  
並びに

該紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物を塗布後、紫外線照射により硬化してなる厚さ1～20 $\mu$ mのハードコート層を有する光学フィルムまたはプラスチック部品である。

[0014] 本発明により、光学フィルムおよびプラスチック部品上にハードコート層を形成した時、鉛筆硬度、耐擦傷性、密着性、フィルムカーリングが改善されるハードコート用樹脂組成物を比較的安価で提供することができる。

発明の詳細な説明

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0016] 本発明に用いる(A)成分は平均粒子径1～30nm、水素イオン濃度(pH)6以下の水分散性コロイダルシリカである。

一般にコロイダルシリカ微粒子は、平均粒子径が1～200 $\mu$ mの無水ケイ酸の超微粒子を水または有機溶媒に分散させたものである。

コロイダルシリカに使用される分散媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、イソブタノール、n-ブタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールなどの多価アルコール系溶剤、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどの多価アルコール誘導体、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン系溶剤、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなどのモノマー類があるが、中でも経済性の面から水分散タイプが好ましく、また、加水分解反応工程の面から水素イオン濃度(pH)6以下の水分散性コロイダルシリカが特に好ましい。

これらのコロイダルシリカは、公知の方法で製造され、主にシリカ分として5～40%程度の濃度のものが好ましい。

平均粒子径は1～30nmであり、好ましくは10～30nm、より好ましくは15～30nm、さらに好ましくは18～25nmである。粒子径が1nmに満たないものは高価であり、また、反応工程においてゲル化が起こりやすい。また、粒子径が30nmを超えるものは、硬化皮膜の透明性が低下する。コロイダルシリカは硬化皮膜の耐擦傷性を著しく改善でき、また抗カール性の付与に有効である。

本発明では最終的にコロイダルシリカ中の水分を最終的に共沸脱水し溶媒置換するために経済性の面からコロイダルシリカ中のシリカ濃度が高い方が好ましく、前記濃度を高めることができるため、平均粒子径が18～25nm程度のもものが最適である。

本発明では、平均粒子径が18～25nmの範囲で、シリカ分が30～40%の範囲のものが好ましい。

[0017] (B) 成分は、コロイダルシリカの有効成分量に対して一定量を配合することで、酸性水溶液下で加水分解によりコロイダルシリカと化学結合し、硬化皮膜の耐擦傷性を著しく改善することができる。

このようなシランとして、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあるが、入手のし易さから3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好適である。

なお、配合量は(A)成分の有効成分量(シリカ分)100重量部に対して20～30重量部であることが必要である。

20重量部未満ではコロイダルシリカの表面処理が十分に行われずに結果として、十分な耐摩耗性を得ることができない。また、加水分解後の脱水工程にてコロイダルシリカ粒子が凝集を起こしたりする。30重量部より多いと得られる機能性コロイダルシリカ溶液の粒子径の変化が大きくなり、紫外

線硬化型ハードコート組成物に調製した際に十分な硬度や耐擦傷性を示さなくなる。また、加水分解時に過剰な (B) 成分がオリゴマーを形成し、鉛筆硬度や耐摩耗性に影響を与える。さらにはフィルム基材に塗工した場合にカーラが大きくなる。

[0018] (C) 成分は、(A)成分と (B) 成分を加水分解させるときに相溶性を向上させるために配合する。

誘電率 10 以上の極性溶媒としては、1-ブタノール、2-ブタノール、メタノール、エタノール、セロソルブなどがあるが、(A)成分と (B)成分との加水分解反応前後の相溶性、コロイダルシリカの粒径への影響、共沸脱水の効率などの面からイソプロピルアルコールおよび/または1-メトキシ-2-プロパノールが好ましい。相溶性や加水分解反応後の溶剤留去効率の面から50~500重量部が好ましく、特に70~150重量部が好ましい。

[0019] (D) 成分は、(A)成分と (B)成分の加水分解反応時に共存させておくことで、メタクリル基の重合を抑制し収率を向上させることができる。

[0020] ラジカル重合禁止剤としては特に限定されず、一般にラジカル重合防止剤として用いられるものであるならばいずれも使用することができる。

具体的には、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカテコール等のキノン系重合禁止剤；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール系重合禁止剤；アルキル化ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1,4-ジヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のアミン系重合禁止剤；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチ

ルジチオカルバミン酸銅等のジチオカルバミン酸銅系重合禁止剤；2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルのエステル等の1-オキシル系重合禁止剤；等が挙げられる。

[0021] これらの中でも、好ましいラジカル重合禁止剤として、キノン系重合禁止剤、アミン系重合禁止剤、ジチオカルバミン酸銅系重合禁止剤、1-オキシル系重合禁止剤を挙げることができる。

特に好ましいラジカル重合禁止剤として、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、アルキル化ジフェニルアミン、ジブチルジチオカルバミン酸銅、2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルのエステル等を挙げることができる。配合量としては加水分解反応時のラジカル重合反応の抑制効果およびハードコート組成物に調製したときのハードコート組成物の紫外線に対する反応性の面から0.001～1重量部が好ましく、特に0.01～0.1重量部が好ましい。

[0022] (E) 成分は、加水分解反応後に系中から水や副生成物などを蒸留除去する際に使用する。

従来は1，6-ヘキサンジオールジアクリレートやトリプロピレングリコールジアクリレートなどのような低粘度を有するアクリレートを配合し、水や副生成物などを蒸留除去したり、イソブタノール、トルエン、IPA（イソプロパノール）やDMF（ジメチルホルムアミド）などのような溶媒を用いて脱水もしくは共沸脱水を行っていた。これらの材料を用いて脱水を行った場合、最終的に得られる機能性コロイダルシリカ溶液中のシリカ粒子径が大きくなってしまい、結果としてハードコート用樹脂組成物に調製した際に鉛筆硬度

、耐摩耗性、低カール性などに影響が見られた。

また、低粘度を有するアクリレートを配合した場合には得られた機能性コロイダルシリカはすでに特定のアクリレートを含有してしまっているために最終的に調製すべきハードコート組成物の特性が限定されてしまうために汎用性のあるマスターバッチ的な機能性コロイダルシリカとして扱うことができなくなるために価値が限定されてしまう。

また、このような低粘度を有するアクリレートはいずれも2官能性であり、これを配合した組成は高硬度、耐擦傷性を目的とする本発明にそぐわない。

一方、1-メトキシ-2-プロパノールを用いた場合、加水分解前後で機能性コロイダルシリカ溶液中のシリカ粒子径の変化がほとんどない。また、脱水の際の共沸比率高いために脱水効率が高く生産性に優れている。

また、機能性コロイダルシリカとの相溶性に優れているために粘度・チクソ性の上昇なく高濃度に濃縮することができる。また、アクリレートなどを一切含有していないために汎用性の高いマスターバッチとして取り扱うことができる。

さらに1-メトキシ-2-プロパノールは、ポリカーボネートのような有機溶剤の影響を受け侵食され易いプラスチック基材に対して影響を与えないためにフィルムや各種プラスチック用のハードコート樹脂組成物に好適である。なお、配合量は共沸脱水に必要で、さらに、得られた機能性コロイダルシリカを安定分散できる量があれば特に限定されない。

[0023] 本機能性コロイダルシリカ溶液を製造するには、第1の工程で、(A)～(C)成分を(D)成分の存在下で加水分解させる。この際の条件は特に制限されないが、一般に70～120℃、より好ましくは還流温度で2時間以上が適当である。

[0024] 次に第2の工程で、(E)成分を用いて共沸脱水し、機能性コロイダルシリカ溶液を得る。共沸脱水の条件は特に制限されないが、溶液温度が50℃以上にならぬ様に減圧下で共沸脱水を行うことが好ましい。

- [0025] なお、本発明の特性を損なわない範囲で、シランカップリング剤、レベリング剤、アクリレートやウレタンアクリレート、希釈溶媒などの添加剤を配合することができる。
- [0026] 本発明では、上記の通り、メタクリル基含有アルコキシシランの配合量を制御すると共に、共沸脱水用として1-メトキシ-2-プロパノールを選択使用することにより、加水分解反応前後でのシリカの平均粒子径の差が1.5倍以内である機能性コロイダルシリカ溶液を製造することができる。
- [0027] 本機能性コロイダルシリカ溶液を用いて紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物を調製するには、バインダー成分としてアクリレート樹脂やウレタンアクリレート樹脂を配合し、光重合開始剤、必要に応じて希釈溶媒、レベリング剤などを配合することにより得られるが、本質的に高硬度の紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物を得るためにはバインダー成分として、3官能以上の多官能タイプのアクリレートやウレタンアクリレートを主として使用することが好ましい。
- [0028] また、硬度、耐擦傷性、低カール性の面から、機能性コロイダルシリカ溶液に基づく固形分（有効成分）が全体の固形分（有効成分）に対して50%以上であるように紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物を調製することが必要であり、特に60%以上にすることが好ましい。
- [0029] 上記条件を満足する組成物であれば本発明所期の効果が得られるが、具体的な組成としては、機能性コロイダルシリカ溶液；シリカ分として100重量部に対して、アクリレート樹脂および／またはウレタンアクリレート樹脂40～100重量部、光重合開始剤4～16重量部、総溶媒分として200～1000重量部が適当である。
- [0030] 本発明に用いるアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、光重合開始剤、希釈溶媒としては、従来より紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物に用いられているものであれば特に制限はなく、アクリレート樹脂としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、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テトラアクリレート等が挙げられる。

[0031] また、ウレタンアクリレート樹脂としてはJ S R (株) 製ウレタンアクリレート「紫光UV-1700B」、「紫光UV-6300B」、「紫光UV-7640B」、ダイセル・サイテック社製Ebecryl 1290、共栄社化学製「UA-306H」などが挙げられる。

[0032] 光重合開始剤としては、公知の一般に入手可能なものがいずれも使用可能であるが、特に可視領域における透明性を確保するために、UV吸収の最大波長ピークが400nm以下のものが望ましい。

このような重合開始剤として、アセトフェノン系の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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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-オン、フォスフィンオキシド系の2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、さらにはベンゾフェノンと重合促進剤のエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエートといった組み合わせのものも使用できる。

[0033] 希釈溶媒としては、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒など公知の一般に入手可能なものが使用可能であり、単独でも混合溶媒系でも用いることが可能である。

[0034] なお、本ハードコート用樹脂組成物は、使用前にフィルターろ過されることが望ましい。フィルター材質はPTFE、ポリプロピレンなど、アクリル化合物によって容易侵食されないものが望ましく、ろ過時のフィルター径は0.2~10ミクロン程度のものが入手も容易であり望ましい。特にフィルター径を2段階に分け、初期に2~10ミクロン、後期に0.2~1ミクロンのものを通すこ

とにより、コロイドシリカの凝集物とアクリル樹脂由来のゲル物、および大気より混入する塵を効率良く除くことができ、最終的な皮膜の外観を良好に保つことができる。

[0035] 上に述べた紫外線硬化型ハードコート組成物はロール、ワイヤーバー、ドクターブレード、フロー、スプレーおよびはけ塗り等により光学フィルムあるいはプラスチック部品基材表面に塗工し、市販されている光照射装置で紫外線を照射することにより硬化させることができる。紫外線光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。

例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、フュージョンランプ等を用いることができる。

照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量はフュージョンランプ(Hバルブ)の場合、紫外線UV-Bの波長領域では50~1000 mJ/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。紫外線硬化型ハードコート組成物は塗布乾燥中または後に、紫外線を照射するのがよく、照射時間としては0.5秒~5分が好ましく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率または作業効率の観点から3秒~2分がより好ましい。

[0036] 本発明において紫外線硬化型ハードコート剤の形成厚さは1~20 μm、好ましくは5~15 μmである。膜厚が少なくなると、光硬化時に酸素による重合阻害の影響が大きくなり、窒素などの不活性ガス下による硬化システムが必要となる。また膜厚が極度に大きくなると硬化収縮における基材の変形が大きくなる不具合がある。

#### 実施例

[0037] 以下、本発明の実施例を挙げるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例中、部は重量部を示す。

[0038] 評価方法は以下の通りである。

(平均粒子径)

ベックマン・コールター社製サブミクロン粒度分布測定装置Coulter N4 PL

usにて測定した。

(鉛筆硬度)

硬化皮膜を形成したフィルム表面にJ I S K 5600-5-4の試験法に準じて行った。ただし、23℃、50%RHの条件で16時間以上状態調節した後、荷重は1kgとし、同一硬度スケールの鉛筆で5回試験を行い、目視により圧痕の種別を調べ、各硬度スケールごとの塑性変形や凝集破壊の無い回数／試験回数で評価した。

(耐擦傷性)

J I S K 7204、J I S K 7105に記載されたテーバー摩耗試験を摩耗輪CS10F、片輪250g荷重で2輪用い、500回転させた時点での曇度(ヘイズ)を初期の曇度から差し引くことにより、摩耗性を評価した。値が低いほど耐摩耗性に優れている。

(カール性)

試料を100mm×100mm角のサイズでサンプルを切り出し、23℃、50%RHの条件で16時間以上状態調節した後、サンプルの4隅の浮き上がり距離を測定して平均値を求めた。

(密着性)

硬化皮膜を形成したフィルム表面にJ I S K 5600-5-6の試験法に準じて格子状のクロスカットを作成し、25mm幅のセロハンテープ剥離試験を行った。密着性の評価は、残存ます目数／全ます目数で示した。

#### [0039] 合成例1

イソプロピルアルコール(IPA)430部、日産化学工業(株)製スノーテックスO-40(水分散性コロイドシリカ;シリカ分40%、pH約3、粒子径16.7nm)1340部、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン(同)製TSL8370(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)140部、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシフリーラジカル0.35部の混合物を加熱して約82℃にて3時間攪拌還流させた。

[0040] 冷却後、1-メトキシ-2-プロパノール（PGM）500部を加え、イソプロピルアルコールや副生したメタノールを減圧留去した。さらに1-メトキシ-2-プロパノール850部を数回に分けて加え、不揮発分が60%となるように共沸により水を減圧留去した。なお、不揮発分は150℃/30分の条件で測定した。最終的に不揮発分60%の機能性コロイダルシリカの1-メトキシ-2-プロパノール溶液（FCS-1）を作製した。

[0041] 合成例2

合成例1で使用したイソプロピルアルコール430部を1-メトキシ-2-プロパノール830部に置き換え、また、減圧留去の際に使用する1-メトキシ-2-プロパノールの総量を1350部から620部（メタノール等の減圧留去と共沸による水の減圧留去に使用した比率は合成例1と同じである。以下、同様。）に置き換えて、合成例1と同様な合成手順にて最終的に不揮発分60%の機能性コロイダルシリカの1-メトキシ-2-プロパノール溶液（FCS-2）を作製した。

[0042] 合成例3

冷却後、1-メトキシ-2-プロパノール500部を加える際に一緒にペンタエリスリトールトリアクリレート275部を加え、また、減圧留去の際に使用する1-メトキシ-2-プロパノールの総量を1350部から1530部に置き換えて、合成例1と同様な手順にて最終的に不揮発分60%の機能性コロイダルシリカの1-メトキシ-2-プロパノール溶液（FCS-3）を作製した。

[0043] 合成例4

イソプロピルアルコール430部、日産化学工業（株）製スノーテックス0-40（水分散性コロイドシリカ；シリカ分40%、pH約3、粒子径16.7nm）1340部、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン（同）製TSL8370（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）140部、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシフリーラジカル0.35部の混合物を加熱して約82℃にて

3時間攪拌還流させた。

[0044] 冷却後、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA) 357部を加え、イソプロピルアルコールや副生したメタノール、水を減圧留去し、不揮発分が98%以上となるように調整した。最終的に不揮発分98%以上の機能性コロイダルシリカの溶液 (FCS-4; 内機能性シリカ分約60%) を作製した。

[0045] 合成例5

イソプロピルアルコール430部、日産化学工業(株)製スノーテックスO-40(水分散性コロイドシリカ; シリカ分40%、pH約3、粒子径16.7nm) 1340部、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン(同)製TSL8370(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)140部、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシフリーラジカル0.35部の混合物を加熱して約82℃にて3時間攪拌還流させた。

[0046] 冷却後、イソブタノール (IBA) 500部を加え、イソプロピルアルコールや副生したメタノールを減圧留去した。さらにイソブタノール1720部を数回に分けて加え、最終的に不揮発分60%の機能性コロイダルシリカのイソブタノール溶液 (FCS-5) を作製した。

[0047] 合成例6

TSL8370の配合量を140部から240部に増量して、合成例1と同様な合成手順にて最終的に不揮発分60%の機能性コロイダルシリカの1-メトキシ-2-プロパノール溶液 (FCS-6) を作製した。

[0048] 実施例1~4

表1に記載の紫外線硬化型ハードコート組成物となるように合成例1~3で得られた機能性コロイダルシリカ溶液、ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA)、JSR(株)製ウレタンアクリレート (UA; 紫光UV-7640B)、BASFジャパン(株)製イルガキュア184(光重合開始剤)、1-メトキシ-2-プロパノールなどを調製した後、加圧ろ過を行いハー

ドコート液を得た。なお、表中の単位は重量部である。

[0049] このようにして得られたハードコート液を188 $\mu$ 厚の易接着PETフィルム(東レ(株)製ルミラーU34)にコーティング厚10 $\mu$ となるようにバーコーターで塗工し、90℃で1分間養生した後に、フュージョン社製F450T-10、Hバルブを使用して200mJ/cm<sup>2</sup>(UV-Aとして)の紫外線照射条件で4回照射してハードコート皮膜を形成した。評価結果を表1に示す。

[0050] 比較例1～4

実施例1～4と同様に、表1に記載の紫外線硬化型ハードコート組成物となるように合成例4～6で得られた機能性コロイダルシリカ溶液、ペンタエリスリトールトリアクリレート、JSR(株)製ウレタンアクリレート(紫光UV-7640B)、BASFジャパン(株)製イルガキュア184(光重合開始剤)、1-メトキシ-2-プロパノールなどを調製した。なお、比較例1はFCS-1を添加して表1の組成となるように調製した。実験例1～4と同様の方法でハードコート皮膜を形成した。評価結果を表1に示す。

[0051]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
機能性コロイダルシリカ溶液	FCS-1	FCS-1	FCS-2	FCS-3	FCS-4	FCS-5	FCS-6	FCS-6
平均粒子径 (nm)	21	21	24	19	59	38	28	28
機能性コロイダルシリカ溶液 固形分 %	60	60	60	60	60	60	60	60
FCS処方	IPA	IPA	PGM	IPA	IPA	IPA	IPA	IPA
TSL8370	基準	基準	基準	基準	基準	基準	1.7倍	1.7倍
共沸/希釈溶媒	PGM	PGM	PGM	PGM	HDDA	IBA	PGM	PGM
アクリレート/ウレタンアクリレート	PETA	UA	PETA	PETA(FCS合成時)	PETA	PETA	PETA	UA
機能性コロイダルシリカ 機能性シカ分	42	42	42	42	42	42	42	42
ヘンタエリスリトールトリアクリレート	18		18	18		18	18	
1,6-ヘキサジオールシリアクリレート								
紫外線硬化型		18						18
ハードコート組成	PGM	37	37	37	37		37	37
	IBA					37		
イルガキュア184	3	3	3	3	3	3	3	3
総固形分 %	60	60	60	60	60	60	60	60
FCS固形分%/アクリレート(ウレタンアクリレート)%	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
鉛筆硬度	2H	5/5	5/5	5/5	1/5	4/5	5/5	5/5
	3H	5/5	5/5	5/5	0/5	2/5	4/5	4/5
	4H	5/5	4/5	5/5	0/5	0/5	3/5	2/5
耐擦傷性	1.8	1.9	1.8	1.8	35.8	11.4	4.0	5.4
密着性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
カール (mm)	4	3	4	3	41	13	20	16

[0052] 表1に示すように、合成例1～3の如くメタクリル基含有アルコキシシランの配合量を制御すると共に、共沸脱水用として1-メトキシ-2-プロパ

ノールを選択使用することにより、加水分解反応前後でのシリカの平均粒子径の差が1.5倍以内である機能性コロイダルシリカ溶液を製造することができる。これに対し、共沸脱水用として1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）やイソブタノール（IBA）を用いた合成例4、5やメタクリル基含有アルコキシシランの配合量が多すぎる合成例6では、平均粒子径の大きなものしか得られなかった。

[0053] そして、本発明の機能性コロイダルシリカ溶液を用いた実施例1～4では、鉛筆硬度、耐擦傷性、カール性、密着性に優れた皮膜が得られた。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) 平均粒子径 1 ~ 30 nm、水素イオン濃度 (pH) 6 以下の水分散性コロイダルシリカ；シリカ分として 100 重量部
- (B) メタクリル基含有アルコキシシラン；20 ~ 30 重量部
- (C) 誘電率 10 以上の極性溶媒；50 ~ 500 重量部を
- (D) ラジカル重合禁止剤；0.001 ~ 1 重量部の存在下で加水分解反応させた後、
- (E) 1-メトキシ-2-プロパノールを用いて共沸脱水し溶媒置換することにより得られ、平均粒子径が 1 ~ 30 nm であり、加水分解反応前後でのシリカの平均粒子径の差が 1.5 倍以内である機能性コロイダルシリカ溶液の製造方法。
- [請求項2] 請求項 1 記載の製造方法で得られた機能性コロイダルシリカ溶液、アクリレート樹脂および／またはウレタンアクリレート樹脂、光重合開始剤を含有する紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物であって、請求項 1 記載の機能性コロイダルシリカ溶液に基づく固形分が全体の固形分に対して 50% 以上である紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物。
- [請求項3] アクリレート樹脂および／またはウレタンアクリレート樹脂が 3 官能以上のものである請求項 2 記載の紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項 2 または 3 記載の紫外線硬化型ハードコート用樹脂組成物を塗布後、紫外線照射により硬化してなる厚さ 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  のハードコート層を有する光学フィルムまたはプラスチック部品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050661

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/20(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, C09C3/12(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G77/00-77/62, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09C1/00-3/12, C08J3/00-3/28, C08F290/00-299/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-150484 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraph [0010]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2007-70449 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraph [0107]; examples (Family: none)	1-4
A	WO 2010/098481 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; examples (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 March, 2012 (12.03.12)

Date of mailing of the international search report  
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/028741 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; examples & US 2010/0304630 A1 & EP 2192135 A1 & CN 101827873 A & KR 10-2010-0072003 A	1-4
A	WO 97/11129 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 March 1997 (27.03.1997), claims; examples & JP 3747065 B & US 6306502 B1 & EP 869154 A1 & TW 380152 B	1-4
A	JP 6-100797 A (General Electric Co.), 12 April 1994 (12.04.1994), claims; examples & US 5708048 A & EP 576247 A3 & DE 69322442 C & DE 69322442 D & AU 4123993 A & CA 2098642 A & CA 2098642 A1	1-4
A	JP 2007-145965 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2011-12145 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2009-91448 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; examples (Family: none)	1-4
A	WO 2010/058754 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/20(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, C09C3/12(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/00-77/62, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09C1/00-3/12, C08J3/00-3/28, C08F290/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-150484 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2008.07.03, 特許請求の範囲、【0010】、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-70449 A (三菱レイヨン株式会社) 2007.03.22, 特許請求の範囲、【0107】、実施例 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
12.03.2012

国際調査報告の発送日  
27.03.2012

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 吉備永 秀彦  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/098481 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2010.09.02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2009/028741 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2009.03.05, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0304630 A1 & EP 2192135 A1 & CN 101827873 A & KR 10-2010-0072003 A	1-4
A	WO 97/11129 A1 (三菱レイヨン株式会社) 1997.03.27, 特許請求の範囲、実施例 & JP 3747065 B & US 6306502 B1 & EP 869154 A1 & TW 380152 B	1-4
A	JP 6-100797 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1994.04.12, 特許請求の範囲、実施例 & US 5708048 A & EP 576247 A3 & DE 69322442 C & DE 69322442 D & AU 4123993 A & CA 2098642 A & CA 2098642 A1	1-4
A	JP 2007-145965 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2007.06.14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2011-12145 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2011.01.20, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-91448 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2009.04.30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2010/058754 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4