

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3921829号
(P3921829)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int.C1.

F 1

B32B	9/00	(2006.01)	B 32 B	9/00	A
B32B	27/00	(2006.01)	B 32 B	27/00	1 O 1
C08J	7/04	(2006.01)	C 08 J	7/04	M
C09D	1/00	(2006.01)	C 09 D	1/00	
C09D	4/02	(2006.01)	C 09 D	4/02	

請求項の数 7 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-229847
(22) 出願日	平成10年8月14日(1998.8.14)
(65) 公開番号	特開平11-240103
(43) 公開日	平成11年9月7日(1999.9.7)
審査請求日	平成16年7月21日(2004.7.21)
(31) 優先権主張番号	特願平9-220468
(32) 優先日	平成9年8月15日(1997.8.15)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)
(31) 優先権主張番号	特願平9-355588
(32) 優先日	平成9年12月24日(1997.12.24)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72) 発明者	近藤 聰 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	樋口 俊彦 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	濫谷 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(72) 発明者	横山 みか 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明被覆成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明合成樹脂基材および透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に設けられた2層以上の透明硬化物層を含む透明被覆成形品において、2層以上の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物であって、少なくともその一部が3官能以上の多官能性化合物からなる多官能性化合物(a)を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物(A)の硬化物である耐摩耗性の層であり、最外層がポリシラザンまたはポリシラザンを含む硬化性組成物からなる被覆剤(B)の硬化物であるシリカ層であり、被覆組成物(A)の硬化物が、JIS R 3212における耐摩耗性試験による試験回数100回後の暁価が10%以下の耐摩耗性を有する硬化物であることを特徴とする透明被覆成形品。

【請求項2】

透明合成樹脂基材および透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に設けられた2層以上の透明硬化物層を含む透明被覆成形品において、2層以上の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物であって、少なくともその50重量%以上が3官能以上の多官能性化合物からなる多官能性化合物(a)を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物(A)の硬化物である耐摩耗性の層であり、最外層がポリシラザンまたはポリシラザンを含む硬化性組成物からなる被覆剤(B)の硬化物であるシリカ層であることを特徴とする透明被覆成形品。

【請求項3】

10

20

被覆組成物(A)が、さらに平均粒径 2 0 0 n m 以下のコロイド状シリカを含む、請求項 1 または 2 記載の透明被覆成形品。

【請求項 4】

被覆組成物(A)が、さらに光安定剤を含む請求項 1 、 2 または 3 記載の透明被覆成形品。

【請求項 5】

被覆組成物(A)の硬化物の層の厚さが 1 ~ 5 0 μ m である、請求項 1 、 2 、 3 または 4 記載の透明被覆成形品。

【請求項 6】

ポリシラザンがペルヒドロポリシラザンである、請求項 1 、 2 、 3 、 4 または 5 記載の透明被覆成形品。 10

【請求項 7】

被覆剤(B)の硬化物の層の厚さが 0 . 0 5 ~ 1 0 μ m である、請求項 1 、 2 、 3 、 4 、 5 または 6 記載の透明被覆成形品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明合成樹脂基材上に、活性エネルギー線(特に紫外線)硬化性被覆組成物に由来する硬化物の層とポリシラザンまたはポリシラザンを含む被覆剤に由来するシリカの層が形成された、耐磨耗性、透明性、耐候性などに優れた透明硬化物層を有する透明被覆成形品に関する。 20

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、ガラスに代わる透明材料として透明合成樹脂材料が使用されてきている。とりわけ芳香族ポリカーボネート系樹脂は耐破碎性、透明性、軽量性、易加工性などに優れ、その特徴を生かして、外壁、アーケード等の大面積の透明部材として各方面で使用されている。また、自動車等の車両用にも一部ガラス(無機ガラスをいう、以下同様)のかわりにこうした透明合成樹脂材料が使われる例がみられる。しかし、ガラスの代替として使用するには表面の硬度が充分ではなく、傷つきやすく磨耗しやすいことから透明性が損なわれやすい欠点がある。 30

【0 0 0 3】

従来、芳香族ポリカーボネート系樹脂の耐擦傷性や耐磨耗性を改良するために多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つに分子中にアクリロイル基等の重合性官能基を2個以上有する重合硬化性化合物を基材に塗布し、熱または紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐擦傷性に優れた透明硬化物層を有する成形品を得る方法がある。この方法は、被覆用の組成物も比較的安定で、特に紫外線硬化が可能であるため生産性に優れ、成形品に曲げ加工を施した場合でも硬化被膜にクラックが発生することがなく表面の耐擦傷性や耐磨耗性を改善できる。しかし、硬化被膜が有機物のみからなることから表面の耐擦傷性の発現レベルには限界がある。

【0 0 0 4】

一方、より高い表面硬度を基材に付与させるための方法として、金属アルコキシド化合物を基材に塗布し熱により硬化させる方法がある。金属アルコキシド化合物としてはケイ素系の化合物が広く用いられており、耐磨耗性にきわめて優れた硬化被膜を形成できる。しかし、硬化被膜と基材との密着性に乏しいため、硬化被膜の剥離やクラックを生じやすい等の欠点があった。 40

【0 0 0 5】

これらの技術の欠点を改良する方法として、アクリロイル基を有する化合物とコロイド状シリカの混合物を基材に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐擦傷性に優れた透明硬化物層を形成する方法がある(特開昭 61 - 1 8 1 8 0 9)。コロイド状シリカを重合硬化性化合物と併用することにより、かなり高い表面硬度と生産性を両立さ

せうる。しかし、まだその表面耐擦傷性の発現レベルにおいて先の金属アルコキシド化合物を基材に塗布し熱により硬化させる方法には劣っていた。

【0006】

また、前記ケイ素系金属アルコキシド化合物のかわりにポリシラザンを用いる、すなわち、ポリシラザンを基材に塗布し熱等により硬化させる方法も知られている（特開平8-143689）。ポリシラザンは酸素の存在下で縮合反応や酸化反応が起こり、窒素原子を含むこともあるシリカ（二酸化ケイ素）に変化すると考えられており、最終的には実質的に窒素原子を含まないシリカの被膜が形成される。ポリシラザンに由来するシリカの被膜は高い表面硬度を有する。しかし、この被膜は金属アルコキシド化合物の場合と同様に被膜と基材との密着性に乏しいため、被膜の剥離やクラックを生じやすい等の欠点がある。

10

【0007】

さらに、プラスチックフィルム上に保護被膜を形成し、その表面にポリシラザン溶液を塗工してシリカの表面層を形成する方法も知られている（特開平9-39161）。保護被膜はプラスチックフィルムがポリシラザン溶液の溶媒に侵されることを防ぐために設けられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ポリシラザンから形成されるシリカの層の表面は耐磨耗性を有することが知られている。しかし、本発明者はこのシリカ層の表面の耐磨耗性や耐擦傷性などの表面特性はその下層の材質により変化することを見いだした。この原因はシリカ層とその下層との密着性やその下層のシリカ層に接する表面の耐磨耗性に影響されることにあると考えられる。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者はより高い表面特性のシリカ層表面を与える下層の材質について検討した結果、特定の材質と表面特性を有する下層の材料を見いだした。この下層の材料はシリカ層と高い密着性を有し、基材とも充分な密着性を有する。すなわち、最外層は無機物の被膜であるにもかかわらず、内層に対して、および結果的に基材に対して、充分密着し、ガラスと同等ないしそれに近い表面耐磨耗性を有した透明硬化物層を有する透明合成樹脂成形品を見いだした。本発明はこの成形品にかかる下記発明である。

【0010】

30

透明合成樹脂基材および透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に設けられた2層以上の透明硬化物層を含む透明被覆成形品において、2層以上の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物であって、少なくともその一部が3官能以上の多官能性化合物からなる多官能性化合物（a）を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物（A）の硬化物である耐磨耗性の層であり、最外層がポリシラザンまたはポリシラザンを含む硬化性組成物からなる被覆剤（B）の硬化物であるシリカ層であり、被覆組成物（A）の硬化物が、JIS R 3212における耐磨耗性試験による試験回数100回後の疊価が10%以下の耐磨耗性を有する硬化物であることを特徴とする透明被覆成形品。

透明合成樹脂基材および透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に設けられた2層以上の透明硬化物層を含む透明被覆成形品において、2層以上の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物であって、少なくともその50重量%以上が3官能以上の多官能性化合物からなる多官能性化合物（a）を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物（A）の硬化物である耐磨耗性の層であり、最外層がポリシラザンまたはポリシラザンを含む硬化性組成物からなる被覆剤（B）の硬化物であるシリカ層であることを特徴とする透明被覆成形品。

40

【0011】

本発明における透明硬化物層は2層以上の構成からなり、シリカの被膜である最外層が相対的に柔らかい透明合成樹脂基材に直接積層されているのではなく、耐磨耗性の高い硬い透明硬化物内層上に積層されている。このため透明被覆成形品に対して傷を付けようとし

50

て加えられた外力による最外層の変位が小さくなることで、通常の無機質被膜が与える表面特性以上の表面特性が得られると考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明における透明硬化物層は、最外層に直接接する内層と最外層との2層以上の構成からなる。透明合成樹脂基材（以下、単に基材という）と透明硬化物層との間には他の合成樹脂からなる第3の層が存在していてもよい。たとえば、熱可塑性アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂の層や接着剤層が存在していてもよい。通常は透明硬化物は内層と最外層の2層からなる。なお、透明硬化物層の内層は種類の異なる2層以上の透明硬化物からなっていてもよい。

10

【0013】

透明硬化物層のうち最外層に接する内層である活性エネルギー線硬化性被覆組成物（A）の硬化物の層は最外層と高い密着性を有する。また、基材とも高い密着性を有する。この内層と基材との間に第3の層が存在する場合、その層は両者に対し充分な密着性を有することが好ましい。この内層はさらに充分な耐摩耗性を有する。

【0014】

この内層はJIS R 3212における耐摩耗性試験による試験回数100回後の曇価（摩耗試験後の曇価と摩耗試験前の曇価との差）が10%以下の耐摩耗性を有することが好ましい。耐摩耗性試験は、基材（必ずしも基材であることを要しない）に被覆組成物（A）の硬化物の層を形成した試験片を用いて行いうる。本発明透明被覆成形品自体はこの硬化物の層の上に最外層が形成されているので、この透明被覆成形品自体を内層の耐摩耗性試験に供することは困難である。内層のより好ましい耐摩耗性は試験回数100回後の曇価が5%以下、のものである。

20

【0015】

密着性と耐摩耗性の高い内層を得るために、活性エネルギー線硬化性の被覆組成物（A）として多官能性化合物（a）を用いる。さらに高い耐摩耗性の硬化物を得るために特定の多官能性化合物（a）を用いることが好ましい。好ましい特定の多官能性化合物（a）については好ましい多官能性化合物（a）として後述する。また、同様に高い耐摩耗性の硬化物を形成するために、被覆組成物（A）に平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを配合してコロイド状シリカを含む硬化物を形成することも好ましい。なお、多官能性化合物（a）を活性エネルギー線（特に紫外線）で効率よく硬化させるために、通常被覆組成物（A）は光重合開始剤を含む。また、多官能性とは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有することを意味する。さらに、後述のように他の添加剤も目的に応じて配合しうる。このように被覆組成物（A）は通常多官能性化合物（a）を含む硬化性の組成物である。

30

【0016】

被覆組成物（A）における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物（a）は、1種類の多官能性化合物であってもよく、また複数の種類の化合物を用いてもよい。複数の場合、同一範疇の異なる化合物であってもよく、範疇の異なる化合物であってもよい。たとえば、それぞれが後述アクリルウレタンである異なる化合物の組み合わせであってもよく、一方がアクリルウレタン、他方がウレタン結合を有しないアクリル酸エステル化合物である組み合わせであってもよい。

40

【0017】

活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基などの付加重合性の不飽和基やそれを有する基であり、（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。すなわち、多官能性化合物としては、（メタ）アクリロイル基から選ばれる1種以上の重合性官能基を2個以上有する化合物が好ましい。さらにそのうちでも紫外線によってより重合しやすいアクリロイル基が好ましい。

【0018】

50

なお、この多官能性化合物は1分子中に2種以上の重合性官能基を合計2個以上有する化合物であってもよく、また同じ重合性官能基を合計2個以上有する化合物であってもよい。多官能性化合物1分子中における重合性官能基の数は2個以上であり、その上限は特に限定されない。通常は2~50個が適当であり、特に3~30個が好ましい。

【0019】

本明細書では、アクリロイル基およびメタクリロイル基を総称して(メタ)アクリロイル基という。(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート等の表現も同様とする。なお、上記のようにこれらの基や化合物のうちでより好ましいものはアクリロイル基を有するもの、たとえばアクリロイルオキシ基、アクリル酸、アクリレート等である。

10

【0020】

多官能性化合物(a)として好ましい化合物は(メタ)アクリロイル基を2個以上有する化合物である。そのうちでも(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有するエステル化合物、すなわち多価アルコールなどの2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのポリエステル、が好ましい。

【0021】

被覆組成物(A)において、多官能性化合物(a)として2種以上の多官能性化合物が含まれていてもよい。また、多官能性化合物とともに、活性エネルギー線によって重合しうる重合性官能基を1個有する単官能性化合物が含まれていてもよい。なお、単官能性とは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個有することを意味し、重合性官能基以外の官能基を有していてもよい。この単官能性化合物としては(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。

20

【0022】

被覆組成物(A)においてこの単官能性化合物を使用する場合、多官能性化合物(a)とこの単官能性化合物との合計に対するこの単官能性化合物の割合は、特に限定されないが0~60重量%が適当である。単官能性化合物の割合が多すぎると硬化塗膜の硬さが低下し耐磨耗性が不充分となるおそれがある。多官能性化合物(a)とこの単官能性化合物との合計に対する単官能性化合物のより好ましい割合は0~30重量%である。

【0023】

多官能性化合物(a)としては、重合性官能基以外に種々の官能基や結合を有する化合物であってもよい。たとえば、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ジオルガノシロキサン結合などを有していてもよい。特に、ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(いわゆるアクリルウレタン)とウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。以下これら2種の多官能性化合物について説明する。

30

【0024】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(以下アクリルウレタンという)は、たとえば、(1)(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する化合物(X1)と2個以上のイソシアネート基を有する化合物(以下ポリイソシアネートという)との反応生成物、(2)化合物(X1)と2個以上の水酸基を有する化合物(X2)とポリイソシアネートとの反応生成物、(3)(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基とを有する化合物(X3)と化合物(X2)との反応生成物、などがある。これらの反応生成物においては、イソシアネート基が存在しないことが好ましい。しかし、水酸基は存在してもよい。したがって、これらの反応生成物の製造においては、全反応原料の水酸基の合計モル数はイソシアネート基の合計モル数と等しいかそれより多いことが好ましい。

40

【0025】

(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する化合物(X1)としては、(メタ)アクリロイル基と水酸基とをそれぞれ1個ずつ有する化合物であってもよく、(メタ)アクリロイル基2個以上と水酸基1個とを有する化合物、(メタ)アクリロイル基1個と水酸基2個以上とを有する化合物、(メタ)アクリロイル基と水酸基とをそれぞれ2個以上有する化

50

合物であってもよい。具体例として、上記順に、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートなどがある。これらは2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのモノエステルまたは1個以上の水酸基を残したポリエステルである。

【0026】

さらに化合物(X1)としては、エポキシ基を1個以上有する化合物と(メタ)アクリル酸との開環反応生成物であってもよい。エポキシ基と(メタ)アクリル酸との反応によりエポキシ基が開環してエステル結合が生じるとともに水酸基が生じ、(メタ)アクリロイル基と水酸基を有する化合物となる。またエポキシ基を1個以上有する化合物のエポキシ基を開環させて水酸基含有化合物としそれを(メタ)アクリル酸エステルに変換することもできる。10

【0027】

エポキシ基を1個以上有する化合物としては、エポキシ基を1個有するモノエポキシドやいわゆるエポキシ樹脂と呼ばれているポリエポキシドが好ましい。ポリエポキシドとしては、たとえば多価フェノール類-ポリグリシジルエーテル(たとえばビスフェノールA-ジグリシジルエーテル)などのグリシジル基を2個以上有する化合物や脂環族エポキシ化合物が好ましい。さらに、エポキシ基を有する(メタ)アクリレートと水酸基やカルボキシル基を有する化合物との反応生成物も化合物(X1)として使用できる。エポキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、たとえばグリシジル(メタ)アクリレートがある。20

【0028】

ポリエポキシドとしては、たとえば、グリシジルエーテル型ポリエポキシド、脂環型ポリエポキシドなどのエポキシ樹脂として市販されているものを使用できる。具体的にはたとえば以下のようなポリエポキシドがある。

ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ノボラックポリグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド。

【0029】

化合物(X1)の上記以外の具体例としては、たとえば以下の化合物がある。2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ブテン-1,4-ジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(ないしペンタ)(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、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応生成物。30

【0030】

ポリイソシアネートとしては、通常の単量体状のポリイソシアネートでもよく、ポリイソシアネートの多量体や変性体またはイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどのプレポリマー状の化合物であってもよい。40

ポリイソシアネートの多量体としては3量体(イソシアヌレート変性体)、2量体、カルボジイミド変性体などがあり、ポリイソシアネートの変性体としてはトリメチロールプロパン等の多価アルコールで変性して得られるウレタン変性体、ビュレット変性体、アロハネート変性体、ウレア変性体などがある。プレポリマー状のものの例としては、後述ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどのポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどがある。これらポリイソシアネートは2種以上併用して使用できる。

【0031】

10

30

40

50

具体的な単量体状のポリイソシアネートとしては、たとえば、以下のポリイソシアネートがある（[] 内は略称）。

2, 6 - トリレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、メチレンビス（4 - フェニルイソシアネート）[MDI]、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート [XDI]、水添 XDI、水添 MDI、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアネート、1, 8 - ジイソシアネート - 4 - イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート。 10

【0032】

ポリイソシアネートとしては特に無黄変性ポリイソシアネート（芳香核に直接結合したイソシアネート基を有しないポリイソシアネート）が好ましい。具体的にはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートがある。上記のようにこれらポリイソシアネートの多量体や変性体等も好ましい。

【0033】

2個以上の水酸基を有する化合物（X2）としては、多価アルコールや多価アルコールに比較して高分子量のポリオールなどがある。 20

多価アルコールとしては、2～20個の水酸基を有する多価アルコールが好ましく、特に2～15個の水酸基を有する多価アルコールが好ましい。多価アルコールは脂肪族の多価アルコールであってもよく、脂環族多価アルコールや芳香核を有する多価アルコールであってもよい。

【0034】

芳香核を有する多価アルコールとしてはたとえば多価フェノール類のアルキレンオキシド付加物や多価フェノール類 - ポリグリシジルエーテルなどの芳香核を有するポリエポキシドの開環物などがある。

高分子量のポリオールとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネットポリオールなどがある。また、ポリオールとして水酸基含有ビニルポリマーをも使用できる。これら多価アルコールやポリオールは2種以上併用できる。 30

【0035】

多価アルコールの具体例としてはたとえば以下の多価アルコールがある。

エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、ジメチロールシクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペニタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2 - ヒドロキシプロピル) イソシアヌレート、3, 9 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、3, 9 - ビス (2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、ビスフェノール A - ジグリシジルエーテルの開環物、ビニルシクロヘキセンジオキシドの開環物。 40

【0036】

ポリオールの具体例としてはたとえば以下のポリオールがある。

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノール A - アルキレンオキシド付加物、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール。ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール等の脂肪族ポリオール。ポリ - カプロラク 50

トンポリオール。アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、アゼライン酸、グルタル酸等の多塩基酸と上記多価アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール。1, 6-ヘキサンジオールとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートジオール。

【0037】

水酸基含有ビニルポリマーとしてはたとえばアリルアルコール、ビニルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有単量体とオレフィンなどの水酸基不含単量体との共重合体がある。

(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基とを有する化合物(X3)としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルイソシアネートなどがある。

【0038】

次に、ウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物について説明する。多官能性化合物(a)として好ましいウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、前記化合物(X2)と同様の2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのポリエステルが好ましい。2個以上の水酸基を有する化合物としては前記多価アルコールやポリオールが好ましい。さらに、2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物である(メタ)アクリル酸エステル化合物も好ましい。2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、前記したポリエポキシドを使用しうる。

【0039】

ウレタン結合を含まない多官能性化合物の具体例としてはたとえば以下のような化合物がある。

以下の脂肪族多価アルコールの(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、炭素数14~15の長鎖脂肪族ジオールのジ(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、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、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、ネオペンチルグリコールとトリメチロールプロパンとの縮合物からなるトリオールのジ(メタ)アクリレート。

【0040】

以下の芳香核またはトリアジン環を有する多価アルコールや多価フェノールの(メタ)アクリレート。トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)イソシアヌレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールA、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールS、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールF、ビスフェノールAジメタクリレート。

【0041】

以下の水酸基含有化合物-アルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、水酸基含有化合物-カプロラクトン付加物の(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンポリオールの(メタ)アクリレート。ただし、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表し、〔 〕内はポリオキシアルキレンポリオールの分子量を表す。トリメチロールプロパン-EO付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン-PO付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)

10

20

30

40

50

アクリレート、ジペンタエリスリトール - カプロラクトン付加物のヘキサ(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 - カプロラクトン付加物のトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール[200~1000]ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール[200~1000]ジ(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 - カプロラクトン付加物のトリ(メタ)アクリレート。

【0042】

下記(メタ)アクリロイル基を有するカルボン酸エステルやリン酸エステル。ビス(アクリロイルオキシネオペンチルグリコール)アジペート、ヒドロキシビバリニン酸ネオペンチルグリコールエステルのジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリニン酸ネオペンチルグリコールエステル - カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート。

【0043】

下記ポリエポキシドの(メタ)アクリル酸付加物(ただし、ポリエポキシドのエポキシ基1個あたり1分子の(メタ)アクリル酸が付加したもの)、およびグリシジル(メタ)アクリレートと多価アルコールもしくは多価カルボン酸との反応生成物(ただし、多価アルコール等の1分子あたりグリシジル(メタ)アクリレート2分子以上反応したもの)。ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、ビニルシクロヘキセンジオキシド - (メタ)アクリル酸付加物、ジシクロペンタジエンジオキシド - (メタ)アクリル酸付加物、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレングリコールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとプロピレングリコールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとジエチレングリコールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートと1,6-ヘキサンジオールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとグリセロールの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとトリメチロールプロパンの反応生成物、グリシジル(メタ)アクリレートとフタル酸の反応生成物。

【0044】

上記のような(メタ)アクリレート類でかつ未反応の水酸基を有している化合物のアルキルエーテル化物、アルケニルエーテル化物、カルボン酸エステル化物など(以下、変性物ともいう)で、下記のような化合物。アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド - (メタ)アクリル酸付加物のアリルエーテル化物、ビニルシクロヘキセンジオキシド - (メタ)アクリル酸付加物のメチルエーテル化物、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート。

【0045】

多官能性化合物(a)は、被覆組成物(A)の硬化物が充分な耐摩耗性を発揮しうるために、少なくともその一部(好ましくは30重量%以上)が3官能以上の多官能性化合物からなる。好ましくはその50重量%以上が3官能以上の多官能性化合物からなる。また、具体的な好ましい多官能性化合物(a)は下記のアクリルウレタンとウレタン結合を有しない多官能性化合物である。

【0046】

アクリルウレタンの場合、ペンタエリスリトールやその多量体であるポリペンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート)の反応生成物であるアクリルウレタン、またはペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールの水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであって3官能以上(好ましくは4~20官能)の化合物が好ましい。

【0047】

ウレタン結合を有しない多官能性化合物としては、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとイソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートが好ましい。ペンタエリス

10

20

30

40

50

リトル系ポリ(メタ)アクリレートとは、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とのポリエステル(好ましくは4~20官能のもの)をいう。イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートとは、トリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートまたはその1モルに1~6モルのカブロラクトンやアルキレンオキシドを付加して得られる付加物と(メタ)アクリル酸とのポリエステル(2~3官能のもの)をいう。これら好ましい多官能性化合物と他の2官能以上の多官能性化合物(特に多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート)とを併用することも好ましい。これら好ましい多官能性化合物は全多官能性化合物(a)に対して30重量%以上、特に50重量%以上が好ましい。

【0048】

10

多官能性化合物(a)とともに使用できる単官能性化合物としては、たとえば分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。そのような単官能性化合物は、水酸基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。好ましい単官能性化合物は(メタ)アクリル酸エステル、すなわち(メタ)アクリレートである。

【0049】

具体的な単官能性化合物としてはたとえば以下の化合物がある。

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、イソブチル(メタ)アクリレート、t-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、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物。

20

【0050】

最外層に直接接する透明硬化物層の耐摩耗性や硬度をより高める意味で被覆組成物(A)は有効量の平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを含みうる。コロイド状シリカの平均粒径は1~100nmであることが好ましく、特に1~50nmが好ましい。コロイド状シリカは下記表面修飾されたコロイド状シリカ(以下単に修飾コロイド状シリカという)であることが、コロイド状シリカの分散安定性およびコロイド状シリカと多官能性化合物との密着性向上の面で好ましい。

30

【0051】

コロイド状シリカを使用する場合、その使用する効果を充分発揮するためにはコロイド状シリカの量は、透明硬化物層の硬化性成分(多官能性化合物と単官能性化合物の合計)100重量部に対して5重量部以上が適当であり、10重量部以上が好ましい。この量が少なすぎるとコロイド状シリカを配合する目的である充分な耐摩耗性が得られ難い。この量が多くすると被膜に曇り(ヘーズ)が発生しやすくなり、また得られた透明被覆成形品を熱曲げ加工などの2次加工を行う場合にはクラックが生じやすくなる。したがって、透明硬化物層におけるコロイド状シリカ量の上限は硬化性成分100重量部に対して300重量部であることが好ましい。より好ましいコロイド状シリカの量は硬化性成分100重量部に対して50~250重量部である。

40

【0052】

コロイド状シリカとしては表面未修飾のコロイド状シリカを使用できるが、好ましくは修飾コロイド状シリカを使用する。修飾コロイド状シリカの使用は組成物中のコロイド状シリカの分散安定性を向上させる。修飾によってコロイド状シリカ微粒子の平均粒径は実質的に変化しないか多少大きくなると考えられるが、得られる修飾コロイド状シリカの平均粒径は上記範囲のものであると考えられる。以下修飾コロイド状シリカについて説明する。

【0053】

修飾コロイド状シリカの原料となる未修飾のコロイド状シリカは酸性または塩基性の分散

50

体形態で入手できる。いずれの形態でも使用できるが、塩基性コロイド状シリカを使用する場合は透明硬化物層の硬化組成物がゲル化しないように、またシリカがコロイド分散系から沈殿しないように、有機酸添加のような手段によって分散体を酸性にすることが好ましい。

【0054】

コロイド状シリカの分散媒としては種々の分散媒が知られており、原料コロイド状シリカの分散媒は特に限定されない。必要により分散媒を変えて修飾を行うことができ、また修飾後に分散媒を変えることもできる。修飾コロイド状シリカの分散媒はそのまま基材に直接接する透明硬化物層の硬化組成物の媒体（溶媒）とすることが好ましい。基材に直接接する透明硬化物層の硬化組成物の媒体としては、乾燥性などの面から比較的低沸点の溶媒、すなわち通常の塗料用溶媒、であることが好ましい。製造の容易さなどの理由により、原料コロイド状シリカの分散媒、修飾コロイド状シリカの分散媒および透明硬化物層の硬化組成物の媒体はすべて同一の媒体（溶媒）であることが好ましい。このような媒体としては、塗料用溶媒として広く使用されているような有機媒体が好ましい。

10

【0055】

分散媒としては、たとえば以下のような分散媒を使用できる。

水。メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-メチルプロパノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールのような低級アルコール類。メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類。ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンなど。

20

【0056】

前記のように特に分散媒としては有機分散媒が好ましく、上記有機分散媒のうちではさらにアルコール類およびセロソルブ類が好ましい。なお、コロイド状シリカとそれを分散させている分散媒との一体物をコロイド状シリカ分散液という。

【0057】

コロイド状シリカの修飾は加水分解性ケイ素基または水酸基が結合したケイ素基を有する化合物（以下これらを修飾剤という）を用いて行うことが好ましい。加水分解性ケイ素基の加水分解によってシラノール基が生じ、これらシラノール基がコロイド状シリカ表面に存在すると考えられるシラノール基と反応して結合し、修飾剤がコロイド状シリカ表面に結合すると考えられる。修飾剤は2種以上を併用してもよい。後述のように互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物も修飾剤として使用できる。

30

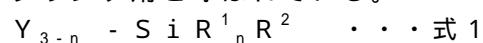
【0058】

修飾剤は2個以上の加水分解性ケイ素基やシラノール基を有していてもよく、また加水分解性ケイ素基を有する化合物の部分加水分解縮合物やシラノール基を有する化合物の部分縮合物であってもよい。好ましくは1個の加水分解性ケイ素基を有する化合物を修飾剤として使用する（修飾処理過程で部分加水分解縮合物が生じてもよい）。また、修飾剤はケイ素原子に結合した有機基を有し、その有機基の1個以上は反応性官能基を有する有機基であることが好ましい。

40

【0059】

好ましい修飾剤は下記式1で表される化合物である。このような化合物は通常シランカップリング剤と呼ばれている。



ただし、Yは加水分解性基、R¹は反応性官能基を有しない1価の有機基、R²は反応性官能基を有する1価の有機基、nは0、1または2を表す。

【0060】

加水分解性基Yとしては、たとえば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメート基などがあり、特にアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数4以下のアルコキシ基が好ましく、特にメト

50

キシ基とエトキシ基が好ましい。nは0または1であることが好ましい。また、式1と同様に表されかつそのYが水酸基である化合物は上記シラノール基を有する化合物の例である。

【0061】

反応性官能基を有しない1価の有機基R¹としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数18以下の炭化水素基が好ましい。この炭化水素基としては、炭素数8以下の炭化水素基、特に炭素数4以下のアルキル基が好ましい。R¹としては特にメチル基とエチル基が好ましい。なお、ここにおける1価の有機基とは炭素原子によってケイ素原子に結合する有機基をいう(R²においても同じ)。

【0062】

反応性官能基を有する1価の有機基R²としては、反応性官能基を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭素数18以下の炭化水素基が好ましい。この有機基には2以上の反応性官能基を有していてもよい。反応性官能基としては、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、イソシアネート基、重合性不飽和基などがある。

【0063】

重合性不飽和基としてはR²そのものであってもよく(たとえばビニル基)、(メタ)アクリロイルオキシ基やビニルオキシ基などの有機基と結合してR²となる重合性不飽和基であってもよい。またアミノ基としては1級、2級のいずれのアミノ基であってもよく、2級アミノ基の場合その窒素原子に結合した有機基はアルキル基、アミノアルキル基、アリール基など(特に炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアミノアルキル基およびフェニル基)が好ましい。

【0064】

好ましい反応性官能基はアミノ基、メルカプト基、エポキシ基および(メタ)アクリロイルオキシ基である。反応性官能基が結合する有機基としては、反応性官能基を除いて炭素数8以下のアルキレン基やフェニレン基が好ましく、特に炭素数2~4のアルキレン基(とりわけポリメチレン基)が好ましい。

具体的な修飾剤としては反応性官能基の種類によって分けると、たとえば以下のような化合物がある。

【0065】

(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類；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メチルジメトキシシランなど。

【0066】

アミノ基含有シラン類；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-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-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(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、3-アニリノプロピルトリメトキシシランなど。

【0067】

メルカプト基含有シラン類；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプト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メチルジエトキシシランなど。

【0068】

エポキシ基含有シラン類；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メトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなど。

【0069】

イソシアネート基含有シラン類；3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-

10

20

30

40

50

イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなど。

【0070】

互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物としては、たとえば、アミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応生成物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応生成物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類との反応生成物、メルカプト基含有シラン類どうし2分子の反応生成物などがある。

【0071】

コロイド状シリカの修飾は通常、加水分解性基を有する修飾剤をコロイド状シリカに接触させて加水分解することにより行う。たとえば、コロイド状シリカ分散液に修飾剤を添加し、コロイド状シリカ分散液中で修飾剤を加水分解することによって修飾できる。

10

【0072】

この場合、修飾剤の加水分解物はコロイド状シリカの微粒子表面に化学的にまたは物理的に結合し、その表面を修飾すると考えられる。特にコロイド状シリカ表面には通常シラノール基が存在するため、このシラノール基が修飾剤の加水分解で生成するシラノール基と縮合して修飾剤の加水分解残基が結合した表面が生成すると考えられる。また、加水分解物自身の縮合反応が進んだものが同様に表面に結合する場合もあると考えられる。本発明においては修飾剤をある程度加水分解した後にコロイド状シリカ分散液に添加して修飾を行うこともできる。

20

【0073】

コロイド状シリカの表面を加水分解性基を有する修飾剤で修飾する場合、修飾剤をコロイド状シリカ分散液に添加混合して、系中の水または新たに加える水により加水分解することにより、この加水分解物で表面が修飾された修飾コロイド状シリカが得られる。修飾剤の加水分解反応、およびコロイド状シリカ表面のシラノール基と修飾剤またはその部分加水分解縮合物との反応を効果的に促進するために触媒を存在させることが好ましい。シラノール基を有する修飾剤で修飾する場合もシラノール基どうしの反応を促進するために触媒を存在させることが好ましい。

【0074】

この触媒としては、酸やアルカリがある。好ましくは無機酸および有機酸から選ばれる酸を使用する。無機酸としては、たとえば塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸や硫酸、硝酸、リン酸等を使用できる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、シュウ酸、(メタ)アクリル酸等を使用できる。

30

【0075】

加水分解反応を均一に進行せしめるために通常溶媒中で反応が行われる。通常この溶媒は原料コロイド状シリカ分散液の分散媒である。しかし、この分散媒以外の溶媒やこの分散媒と他の溶媒との混合溶媒であってもよい。この溶媒の条件としては、修飾剤を溶解し、水および触媒との相溶性があり、加えてコロイド状シリカの凝集を起こしにくいものであることが好ましい。

【0076】

40

具体的には、水；メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノールのような低級アルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；ジメチルアセトアミド等を挙げうる。

【0077】

これらの溶媒は前述のコロイド状シリカの分散媒をそのまま用いてもよく、分散媒以外の溶媒に置換して用いてもよい。また分散液にその分散媒以外の溶媒を必要な量新たに加えて用いてもよい。

反応温度としては室温から用いる溶媒の沸点までの間が好ましく、反応時間は温度にもよ

50

るが0.5~24時間の範囲が好ましい。

【0078】

コロイド状シリカの修飾において、修飾剤の使用量は特に限定されないが、コロイド状シリカ（分散液中の固体分）100重量部に対し、修飾剤1~100重量部が適当である。修飾剤の量が1重量部未満では表面修飾の効果が得られにくい。また、100重量部超では未反応の修飾剤やコロイド状シリカ表面に担持されていない修飾剤の加水分解物ないし縮合物が多量に生じ、透明被覆層の硬化組成物の硬化の際それらが連鎖移動剤として働いたり、硬化後の被膜の可塑剤として働き、硬化被膜の硬度を低下させるおそれが生じる。

【0079】

前記のように多官能性化合物（a）を硬化させるために通常被覆組成物（A）は光重合開始剤を含む。光重合開始剤としては、公知または周知のものを使用できる。特に入手容易な市販のものが好ましい。透明硬化物層において複数の光重合開始剤を使用してもよい。

【0080】

光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤（たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、-アシロキシムエステル類など）、含イオウ系光重合開始剤（たとえば、スルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、アシルホスフィネート系光重合開始剤、アシルホスホネート系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。特に好ましい光重合開始剤はアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤である。なお、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせても使用できる。

具体的な光重合開始剤としては、たとえば以下のようないかだ物がある。

【0081】

4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-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-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-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。

【0082】

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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、9,10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスペロン、2-エチルアントラキノン、4',4"-ジエチルイソフタロフェノン、-アシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート。

【0083】

4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、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、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン。

【0084】

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、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド。

【0085】

エチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、メチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、イソプロピル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、ジメチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスホネート、ジエチル 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスホネート。

【0086】

被覆組成物 (A) における光重合開始剤の量は硬化性成分 (多官能性化合物 (a) と单官能性化合物の合計) 100重量部に対して 0.01 ~ 20重量部、特に 0.1 ~ 10重量部が好ましい。

【0087】

被覆組成物 (A) は上記基本的成分以外に種々の配合剤を含むことができる。また、被覆組成物 (A) の層を形成するための塗工液としては溶剤は通常必須の成分であり、多官能性化合物が特に低粘度の液体でないかぎり塗工液には溶剤が使用される。溶剤としては、多官能性化合物 (a) を硬化成分とする被覆剤に通常使用される溶剤を使用できる。また原料コロイド状シリカの分散媒をそのまま溶剤としても使用できる。さらに基材の種類により適切な溶剤を選択して用いることが好ましい。

【0088】

溶剤の量は必要とする塗工液の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。通常は塗工液中の硬化性成分に対して 100倍重量以下、好ましくは 0.1 ~ 50倍重量用いる。塗工液を塗工後加熱等により溶剤を除去する (通常乾燥と呼ばれる) ことにより被覆組成物 (A) の層が基材表面上に形成される。

【0089】

溶剤としてはたとえば前記コロイド状シリカを修飾するための加水分解に用いる溶媒として挙げた、低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類などの溶剤がある。そのほか、酢酸 n - ブチル、ジエチレングリコールモノアセテートなどのエステル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などがある。耐溶剤性の低い芳香族ポリカーボネート樹脂の被覆には低級アルコール類、セロソルブ類、エステル類、それらの混合物などが適当である。

【0090】

被覆組成物 (A) には、必要に応じて適宜種々の添加剤を配合できる。添加剤としてはたとえば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、熱重合防止剤などの安定剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類、酸、アルカリおよび塩類などから選ばれる硬化触媒、赤外線吸収剤、染料、顔料、充填剤等がある。これらの内充填剤などの被覆組成物 (A) や溶剤に溶解し難い添加剤は、硬化物層の透明性を阻害しないために微細な粒子であることが好ましい。

【0091】

被覆組成物 (A) は、特に紫外線吸収剤や光安定剤を含有することが好ましい。これらは紫外線等の光による基材自体の着色や劣化を抑制する役割を果たすうえ、光による被覆組成物中のポリマー鎖の切断を防ぐために重要な役割も果たす。紫外線吸収剤としては合成樹脂用紫外線吸収剤として通常使用されているようなベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤などが好ましい。光安定剤としては同様に合成樹脂用光安定剤として通常使用されているようなヒンダードアミン系光安定剤 (2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン誘導体など) が好ましい。

【0092】

被覆組成物 (A) が紫外線吸収剤や光安定剤を含む場合、その量は、被覆組成物 (A) 中の硬化成分 (多官能性化合物 (a) と单官能性化合物の合計) 100重量部に対し 0.01 ~ 30重量部であることが好ましい。より好ましい量は硬化成分 100重量部に対し 0.1 ~ 20重量部である。

【0093】

紫外線吸収剤の具体例としては以下のようない化合物がある。

10

20

20

30

40

40

50

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、
 2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、オクチル3-{3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル}プロピオネート、フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレート。

10

【0094】

光安定剤の具体例としては以下のような化合物がある。

2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、テトラ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)-2-ブチル-2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート。

【0095】

このような被覆組成物(A)を硬化させる活性エネルギー線としては特に紫外線が好ましい。しかし、紫外線に限定されず、電子線やその他の活性エネルギー線を使用できる。紫外線源としてはキセノンランプ、パルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等が使用できる。

20

【0096】

被覆組成物(A)を用いて形成される硬化物の層の厚さは1~50μmであることが好ましい。この層厚が50μm超では、活性エネルギー線による硬化が不充分になり基材との密着性が損なわれやすく好ましくない。この層厚が1μm未満では、この層の耐摩耗性が不充分となるおそれがあり、またこの層の上の最外層の耐摩耗性や耐擦傷性が充分発現できないおそれがある。より好ましい層厚は2~30μmである。

30

【0097】

最外層を形成するための硬化性の被覆剤(B)は、ポリシラザンのみからなるかまたはポリシラザンを含む硬化性の組成物からなる。被覆剤(B)を塗工するための塗工液は通常溶剤を含む。この塗工液を塗工後溶剤を除去することにより被覆剤(B)の層が形成される。被覆剤(B)はポリシラザン以外に触媒やその他の添加剤を含む硬化性の組成物であってもよい。

【0098】

ポリシラザンは、(-Si-N-)の単位を2以上有する重合体であり、この化学式においてケイ素原子(4価)の残りの2つの結合手、窒素原子(3価)の残りの1つの結合手には、それぞれ水素原子や有機基(アルキル基など)が結合している。また、上記繰り返し単位のみからなる線状構造の重合体ばかりでなく、上記ケイ素原子の残りの2つの結合手の一方または両方と上記窒素原子の結合手とが結合して環状構造が形成されていてよい。重合体は環状構造のみの繰り返しからなっていてもよく、一部に環状構造を有する線状の重合体であってもよい。

40

【0099】

これらポリシラザンについてはたとえば特開平9-31333やそこで引用されている文献に記載されているようなポリシラザンがあり、そのようなポリシラザンを本発明におけるポリシラザンとして使用できる。また、特開平9-31333やそこで引用されている文献に記載されているような変性ポリシラザンもまた本発明におけるポリシラザンとして

50

使用できる。

【0100】

ポリシラザンは酸素存在下で分解し窒素原子が酸素原子に置換してシリカが形成される。ポリシラザンから形成されるシリカは加水分解性シラン化合物から形成されるシリカに比較してより緻密なシリカが形成される。たとえば、ペルヒドロポリシラザンから形成されたシリカは、4官能性の加水分解性シラン化合物（たとえばテトラアルコキシシラン）から形成されたシリカに比較してより緻密であり耐摩耗性等の表面特性が優れている。

【0101】

ポリシラザンとしては実質的に有機基を含まないポリシラザン（ペルヒドロポリシラザン）、アルコキシ基などの加水分解性基がケイ素原子に結合したポリシラザン、ケイ素原子や窒素原子にアルキル基などの有機基が結合しているポリシラザンなどがある。このようなポリシラザンはケイ素原子に加水分解性基を有している場合は硬化の際の加水分解反応により実質的に有機基を含まないシリカが形成される。特にペルヒドロポリシラザンはその焼成温度の低さおよび焼成後の硬化被膜の緻密さの点で好ましい。

10

【0102】

なお、ペルヒドロポリシラザンが充分に硬化した硬化物は窒素原子をほとんど含まないシリカとなる。また、ケイ素原子の一部または全部にアルキル基などの有機基が結合しているポリシラザンの場合は、それから形成される有機基を含むシリカがペルヒドロポリシラザンから形成されるシリカに比較して耐摩耗性等の表面特性が劣ることはあっても、より強靭な硬化被膜が得られまた厚膜化が可能であるので、目的によってはペルヒドロポリシラザンよりも好ましいことがある。

20

【0103】

ケイ素原子に結合した有機基を有するポリシラザンの場合、その有機基としては炭化水素基やハロゲン化炭化水素基が好ましく、特にアルキル基などの炭化水素基が好ましい。これら有機基の炭素数は、特に限定されずたとえば20以下のものであればよいが、少ないことが好ましく、4以下が特に好ましい。また、有機基が長鎖ポリフルオロアルキル基であるポリシラザンも好ましい。長鎖ポリフルオロアルキル基含有ポリシラザンの硬化物はその表面に長鎖ポリフルオロアルキル基が存在することにより、表面に撥水性、非付着性等の特性を有する。長鎖ポリフルオロアルキル基としては、炭素数4～16の直鎖状ペルフルオロアルキル基を有する炭素数2～4のポリメチレン基が好ましい。

30

【0104】

ポリシラザンとしては、鎖状、環状もしくは架橋構造を有する重合体、または分子内にこれらの複数の構造の混合物からなる。ポリシラザンの分子量としては数平均分子量で200～50000であるものが好ましい。数平均分子量が200未満では焼成しても均一な硬化被膜が得られにくい。また、数平均分子量が50000超では溶剤に溶解しがたくなり、また被覆剤（B）が粘稠になるおそれがあることより、好ましくない。

【0105】

塗工液に使用されるポリシラザンを溶解する溶剤としては脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環族エーテル等のエーテル類が使用できる。

40

【0106】

具体的には、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類などがある。

【0107】

50

これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために複数の種類の溶剤を混合してもよい。溶剤の使用量は採用される塗工方法およびポリシラザンの構造や平均分子量などによって異なるが、塗工液の固体分濃度が0.5~80重量%となる範囲で調製することが好ましい。

【0108】

ポリシラザンを硬化させてシリカとするためには通常焼成と呼ばれる加熱が必要である。しかし、本発明においては基材が合成樹脂であることよりその焼成温度は制限される。すなわち、基材の耐熱温度以上に加熱して硬化させることは困難である。一般的に被覆組成物(A)の硬化物の耐熱性は基材のそれよりも高い。しかし場合によってはこの硬化物の耐熱性が基材の耐熱性よりも低い場合があり、その場合はこの硬化物の耐熱温度よりも低い温度でポリシラザンを硬化させる必要が生じることもある。したがって、本発明においてポリシラザンの焼成温度は芳香族ポリカーボネート樹脂などの通常の合成樹脂を基材とする場合は180以下とすることが好ましい。

10

【0109】

ポリシラザンの焼成温度を低下させるために通常は触媒が使用される。触媒の種類や量により低温で焼成でき、場合によっては室温でも硬化ができる。また、焼成を行う雰囲気としては空气中などの酸素の存在する雰囲気であることが好ましい。ポリシラザンの焼成によりその窒素原子が酸素原子に置換しシリカが生成する。充分な酸素の存在する雰囲気中で焼成することにより緻密なシリカの層が形成される。また、水や水蒸気による処理も低温での硬化に有用である(特開平7-223867参照)。

20

【0110】

触媒としては、より低温でポリシラザンを硬化させうる触媒を用いることが好ましい。そのような触媒としては、たとえば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属の微粒子からなる金属触媒(特開平7-196986参照)、アミン類や酸類(特開平9-31333参照)がある。アミン類としては、たとえば、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、モノアリールアミン、ジアリールアミン、環状アミンなどがある。酸類としては、たとえば酢酸などの有機酸や塩酸などの無機酸がある。

【0111】

金属触媒の微粒子の粒径は0.1μmより小さいことが好ましく、さらに硬化物の透明性を確保するためには0.05μmよりも小さいことが好ましい。加えて、粒径が小さくなるに従い比表面積が増大し触媒能が増大することより触媒性能向上の面でもより小さい粒系の触媒を使用することが好ましい。アミン類や酸類はポリシラザン溶液に配合でき、またアミン類や酸類の溶液(水溶液を含む)やそれらの蒸気(水溶液からの蒸気を含む)をポリシラザンに接触させることで硬化を促進できる。

30

【0112】

ポリシラザンに触媒を配合して使用する場合、触媒の配合量としてはポリシラザン100重量部に対して0.01~10重量部、より好ましくは0.05~5重量部である。配合量が0.01重量部未満では充分な触媒効果が期待できず、10重量部超では触媒どうしの凝集が起こりやすくなり、透明性を損なうおそれがあるために好ましくない。

【0113】

40

また、この被覆剤(B)には、必要に応じて適宜種々の添加剤を配合できる。添加剤としてはたとえば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などの安定剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類、赤外線吸収剤、染料、顔料、充填剤等がある。

【0114】

被覆剤(B)を用いて形成される硬化物の層の厚さは0.05~10μmであることが好ましい。この最外層の層厚が10μm超では、耐擦傷性などの表面特性のそれ以上の向上が期待できないうえ、層が脆くなり被覆成形品のわずかな変形によってもこの層にクラックなどが生じやすくなる。また、0.05μm未満では、この最外層の耐摩耗性や耐擦傷性が充分発現できないおそれがある。より好ましい層厚は0.1~3μmである。

50

【0115】

上記透明被覆成形品は下記の方法で製造されることが好ましい。たとえば、基材上にまず被覆組成物（A）の塗工液を塗工して乾燥し、形成された被覆組成物（A）の層を硬化させ、次にその硬化物の表面に被覆剤（B）の塗工液を塗工して乾燥し、形成された被覆剤（B）の層を硬化させることにより目的とする透明被覆成形品が得られる。

【0116】

これら被覆組成物を塗工する手段としては特に制限されず、公知または周知の方法を採用できる。たとえば、ディップ法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアーナイフコート法、スピンドルコート法、スリットコート法、マイクログラビアコート法等の方法を採用できる。10 塗工後被覆組成物が溶剤を含んでいる場合は乾燥して溶剤を除き、次いで、被覆組成物（A）を用いた層の場合は紫外線等を照射して硬化させ、被覆剤（B）を用いた層の場合は加熱してまたは室温に放置して硬化させる。アミン類や酸類の水溶液や蒸気に接触させて硬化を促進することもできる。

【0117】

被覆組成物（A）の硬化と被覆剤（B）の塗工～硬化の組み合わせ（タイミング）としては以下の4つ方法が挙げられる。

1) 被覆組成物（A）の層を形成した後に充分な量の活性エネルギー線を照射して充分に硬化を終了させた後、被覆剤（B）の層をその上に形成する方法（前記した方法）。20

【0118】

2) 被覆組成物（A）の未硬化物の層を形成した後、その未硬化物層の上に被覆剤（B）の未硬化物の層を形成し、その後に充分な量の活性エネルギー線を照射して被覆組成物（A）の未硬化物の硬化を終了させる方法。この場合被覆剤（B）の未硬化物は被覆組成物（A）の未硬化物とほぼ同時に硬化するか、被覆組成物（A）の未硬化物の硬化後加熱等により硬化される。20

【0119】

3) 被覆組成物（A）の層を形成した後に指触乾燥状態になりかつ完全硬化に至らないまでの量の活性エネルギー線（通常約300mJ/cm²までの照射量）を照射して被覆組成物（A）の部分硬化物の層を形成した後、その部分硬化物層の上に被覆剤（B）の未硬化物の層を形成し、その後に完全硬化させるに充分な量の活性エネルギー線を照射して被覆組成物（A）の未硬化物の硬化を終了させる方法。被覆剤（B）の未硬化物の硬化は上記2)の場合と同様である。30

【0120】

4) 上記2)または3)のように被覆組成物（A）の未硬化物または部分硬化物の層と被覆剤（B）の未硬化物の層とを形成した後、被覆剤（B）の未硬化物を先に部分硬化ないし完全硬化させてその後に被覆組成物（A）の未硬化物または部分硬化物を完全硬化させる。この場合、被覆剤（B）の未硬化物を硬化させる時点では被覆組成物（A）は未硬化物よりも部分硬化物であることが好ましい。また、被覆組成物（A）の完全硬化させる時点では被覆剤（B）は部分硬化した状態にあることが好ましい。40

【0121】

2つの硬化物層の層間密着力を上げるためにには、上記2)または3)の方法がより好ましい。ただし、2)の方法の場合は、被覆剤（B）を塗工する方法としてディップ法を用いると被覆組成物（A）の未硬化物の成分が被覆剤（B）のディップ液を汚染するおそれがあるため、このようなディップ法による塗工は適当ではない場合がある。また、2)～4)の方法は、被覆組成物（A）を完全に硬化させる際に硬化阻害要因となりやすい酸素の浸透に対して被覆剤（B）の未硬化物、部分硬化物または完全硬化物の層がバリア層として作用し、被覆組成物（A）の硬化物が硬化不充分となるおそれを低減する。

【0122】

さらに、本発明の透明被覆成形品の特徴としてその耐摩耗性や耐擦傷性などの表面特性がガラスとほぼ同等のレベルを有することから、従来ガラスが用いられていた各種用途に使50

用できる。この用途のうちには車両用窓材としての用途などがある。ただし、このような用途では曲げ加工した成形品が必要となる場合が多い。こうした曲げ加工された本発明の透明被覆成形品を製造する場合、曲げ加工された基材を用いて本発明の透明被覆成形品となしうる。しかし、曲げ加工された基材を用いる場合は塗工～硬化による各層の形成が困難となることが少なくない。一方、本発明者らの従来からの検討によれば、被覆組成物(A)の硬化物の層が形成された基材は熱曲げ加工等により曲げ加工ができる。しかし、被覆剤(B)の硬化物の層が形成された場合はその硬化物が硬いことより曲げ加工は困難である。

【0123】

本発明者は、被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物の層であれば、そのような層を有する基材(被覆組成物(A)の硬化物の層を有する)を曲げ加工できることを見いだした。また、前記2)～4)の方法のように被覆組成物(A)の未硬化物や部分硬化物の層の上に被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物の層を形成した状態で曲げ加工することもできる。曲げ加工した後ないし曲げ加工とほぼ同時に被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物を硬化させることにより、目的とする曲げ加工された被覆成形品が得られる。曲げ加工は通常加熱状態で加工を行う。したがって、曲げ加工のための加熱によって被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物が硬化するが、通常は曲げ加工に要する時間に比較して被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物の硬化に要する時間が長いことより、被覆剤(B)の硬化によって曲げ加工が困難になるおそれは少ない。また、曲げ加工後の被覆剤(B)の硬化は4)の方法の採用に有利な条件となる。

10

20

【0124】

したがって、本発明の曲げ加工された被覆成形品は、基材上に被覆組成物(A)の未硬化物、部分硬化物ないし硬化物の層およびその層の表面に被覆剤(B)の未硬化物ないし部分硬化物の層を形成した後これらの層を有する基材を曲げ加工し、次いで被覆剤(B)の未硬化物ないし部分硬化物を、および被覆組成物(A)の未硬化物や部分硬化物が存在する場合はさらにそれを、硬化させることにより、製造できる。

【0125】

具体的には、たとえば、被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物の層を形成した後、基材の熱軟化温度に5分間程度加熱し、続いて曲げ加工を施す。その後基材の熱軟化温度よりも低くかつ被覆剤(B)の未硬化物や部分硬化物が硬化しうる温度に保持して硬化を行うことにより、本発明の曲げ加工された被覆成形品が得られる。被覆組成物(A)の硬化は、被覆剤(B)の充分な硬化の前に行つてもよく、後に行つてもよい。このような方法により、被覆剤(B)が充分に硬化する前に基材が変形し、その後硬いシリカの層が形成されるためにこのシリカ層にクラック等の不具合が生じることがない。

30

【0126】

本発明における基材の材料としては各種透明合成樹脂を使用しうる。たとえば、芳香族ポリカーボネート系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂(アクリル系樹脂)、ポリスチレン系樹脂、ポリアリレート系樹脂などの透明合成樹脂を基材の材料として使用しうる。特に芳香族ポリカーボネート系樹脂からなる基材が好ましい。

【0127】

40

この基材は成形されたものであり、たとえば平板や波板などのシート状基材、フィルム状基材、各種形状に成形された基材、少なくとも表面層が各種透明合成樹脂からなる積層体等がある。特に(曲げ加工されていない)平板状の基材が好ましい。本発明において、基材としては特に芳香族ポリカーボネート系樹脂からなる平板状のシートが好ましい。このシートの厚さは1～100mmであることが窓材などの用途に好ましい。このシートの両面または片面に前記した2層以上の透明硬化物層が形成される。

【0128】

【実施例】

以下、本発明を合成例(例1～5)、実施例(例6～20)、比較例(例21～26)に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。例についての各種物性の測定および

50

評価は以下に示す方法で行った。例 6 ~ 26 の結果を表 1 に示した。なお、表 1 には通常の建築用ガラスシートの物性の測定および評価の結果も示す。

【0129】

[初期曇価、耐磨耗性]

JIS R 3212 における耐磨耗試験法により、2つのCS-10F磨耗輪にそれぞれ500gの重りを組み合わせ500回転または1000回転させたときの曇価をヘーズメータにて測定した。曇価（ヘーズ）の測定は磨耗サイクル軌道の4カ所で行い、平均値を算出した。初期曇価は耐磨耗試験前の曇価の値（%）を、耐磨耗性は（磨耗試験後曇価）-（磨耗試験前曇価）の値（%）を示す。また、最外層を形成する前の内層の耐磨耗試験は、基材に硬化性の被覆剤（A）を塗工し充分硬化させたサンプルを用いて、上記と同じ方法で耐磨耗試験前曇価と100回転させた後の曇価を測定して耐磨耗性を評価した。

【0130】

[密着性]

サンプルを剃刀の刃で1mm間隔で縦横それぞれ11本の切れ目を付け、100個の碁盤目を作り、市販のセロハンテープをよく密着させた後、90度手前方向に急激にはがした際の、被膜が剥離せずに残存した碁盤目の数（m）をm/100で表す。

【0131】

[耐候性]

サンシャインウェザーメータを用いてブラックパネル温度63で、降雨12分、乾燥48分のサイクルで3000時間暴露後、外観の評価を行った。

【0132】

また、例に用いた原材料、製造条件は特に言及しないかぎり、以下の原材料、製造条件を用いた。

【0133】

樹脂板：厚さ3mmの透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（150mm×300mm）。

【0134】

被覆剤（A）の塗工液の乾燥条件：80の熱風循環オーブン中で5分間保持。

【0135】

被覆剤（B）の塗工液の乾燥条件：80の熱風循環オーブン中で10分間保持。

【0136】

被覆剤（A）、（B）の塗工液の塗工法：バーコータを使用。

【0137】

紫外線照射条件：高圧水銀灯を用い空気雰囲気中で照射。

【0138】

[例1]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ（シリカ含量30重量%、平均粒径11nm）100重量部に3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5重量部と0.1N塩酸3.0重量部を加え、100にて6時間加熱攪拌した後12時間室温下で熟成することにより、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0139】

[例2]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのかわりに3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5重量部を用いた他は例1と同じにして、アクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0140】

[例3]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのかわりにN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン5重量部を用いた他は例1と同じにして、アミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0141】

[例4]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのかわりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5重量部を用いた他は例1と同じにして、エポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0142】

[例5]

エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカのかわりに2-プロパノール分散型コロイド状シリカ(シリカ含量30重量%、平均粒径11nm)100重量部を用い、反応温度を83にした他は例1と同じにして、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

10

【0143】

[例6]

攪拌機および冷却管を装着した100mLの4つ口フラスコに、2-プロパノール15g、酢酸ブチル15g、エチルセロソルブ7.5g、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150mg、2-(3,5-ジ-t-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール1g、およびビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ペリジニル)セバケート200mgを加え溶解させ、続いて水酸基を有するジペンタエリスリトールポリアクリレートと部分ヌレート化ヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物であるウレタンアクリレート(1分子あたり平均15個のアクリロイル基を含有)10.0gを加え常温で1時間攪拌して被覆用組成物(以下、塗工液(A-1))というを得た。

20

【0144】

樹脂板に塗工液(A-1)を塗工(ウェット厚み22μm)して、乾燥した。これに3000mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量、以下も同様)の紫外線を照射し、膜厚5μmの透明硬化物層を形成した。

30

【0145】

次に、この上にさらに低温硬化性の金属触媒を含有するペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液(固体20重量%、ペルヒドロポリシラザンの数平均分子量1000、東燃株式会社製、商品名「L110」)(以下、塗工液(B-1))という)を塗工(ウェット厚み6μm)して乾燥し、続いて100の熱風循環オーブン中で120分間保持することで最外層を充分に硬化させた。そして、IR分析により最外層が完全なシリカ被膜になっていることを確認した(以下の例においても、IR分析により被覆剤(B)の完全な硬化の確認を行った)。こうして樹脂板上に総膜厚6.2μmの透明硬化物層を形成した。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

40

【0146】

一方、塗工液(A-1)を樹脂板に上記と同様に塗工して乾燥し、紫外線を照射して充分に硬化させ、上記と同じ厚さの透明硬化物層を形成した。このサンプルについて、その透明硬化物層表面の耐磨耗性を評価した。100回転後の耐磨耗性は2.8%であった。以下の内層の耐磨耗性も同様にして測定した。

40

【0147】

[例7]

例6におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

塗工液(A-1)を塗工し乾燥した後、これに150mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚5μmの部分硬化物層を形成した。その上に塗工液(B-1)を塗工(ウェット厚み6μm)して乾燥した後、これに3000mJ/cm²の紫外線を照射した。最後に本サンプルを100の熱風循環オーブン中で120分間保持した後に各種物性の測定および評価を行った。

【0148】

[例8]

50

例 7 におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

最後に 100 の熱風循環オーブン中で 120 分間保持するかわりに、23 、相対湿度 55 % の空気雰囲気中で 1 日養生し、各種物性の測定を行った。

【 0149 】

[例 9]

例 7 におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

塗工液 (B - 1) のかわりに触媒を含まないペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液 (固形分 20 重量 % 、ペルヒドロポリシラザンの数平均分子量 700 、東燃株式会社製、商品名「 V110 」) を用いて塗工 (ウェット厚み 6 μm) して乾燥した。続いて 3 重量 % トリエチルアミン水溶液の浴の上に塗工面を 3 分間保持してペルヒドロポリシラザンを硬化させた。

【 0150 】

[例 10]

例 6 におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

塗工液 (A - 1) を塗工して乾燥後、この上に塗工液 (B - 1) を塗工 (ウェット厚み 6 μm) して乾燥した。これに 3000 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。最後に本サンプルを 100 の熱風循環オーブン中で 120 分間保持した後に各種物性の測定および評価を行った。

【 0151 】

[例 11]

攪拌機および冷却管を装着した 100 mL の 4 つ口フラスコに、2 - プロパノール 15 g 、酢酸ブチル 15 g 、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 150 mg 、2 - (3 , 5 - ジ - t - ペンチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール 1 g 、およびビス (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート 200 mg を加えて溶解させ、続いてトリス (2 - アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート 10 . 0 g を加え常温で 1 時間攪拌した。続いて、例 1 で合成したメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を 30 . 3 g 加えさらに室温で 15 分攪拌して被覆用組成物 (以下、塗工液 (A - 2) という) を得た。

【 0152 】

次に、樹脂板に塗工液 (A - 2) を塗工 (ウェット厚み 16 μm) して乾燥し、これに 150 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、膜厚 5 μm の部分硬化物層を形成した。その上に塗工液 (B - 1) を塗工 (ウェット厚み 6 μm) して乾燥した後、これに 3000 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。最後に本サンプルを 100 の熱風循環オーブン中で 120 分間保持した後に各種物性の測定および評価を行った。

【 0153 】

一方、塗工液 (A - 2) を用いて充分に硬化させた透明硬化物層を形成した樹脂板のサンプルについて、その透明硬化物層表面の耐磨耗性を評価した。100 回転後の耐磨耗性は 0 . 9 % であった。

【 0154 】

[例 12]

例 11 におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

最後に 100 の熱風循環オーブン中で 120 分間保持するかわりに、23 、相対湿度 55 % の空気雰囲気中で 1 日養生し、各種物性の測定を行った。

【 0155 】

[例 13]

例 11 において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同量の例 2 で合成したアクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液に変えた他はすべて同じ条件でサンプルを製造し、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。なお、このアクリルシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた塗工液を用いて充分に硬化させた透明硬化物層の 100 回転後の耐磨耗性は 1 . 1 % であった。

10

20

30

40

50

【0156】

[例14]

例11において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同量の例3で合成したアミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液に変えた他はすべて同じ条件でサンプルを製造し、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。なお、このアミノシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた塗工液を用いて充分に硬化させた透明硬化物層の100回転後の耐磨耗性は1.3%であった。

【0157】

[例15]

例11において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同量の例4で合成したエポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液に変えた他はすべて同じ条件でサンプルを製造し、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。なお、このエポキシシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた塗工液を用いて充分に硬化させた透明硬化物層の100回転後の耐磨耗性は1.2%であった。

10

【0158】

[例16]

例11において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同量の例5で合成した2-プロパノール分散のメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液に変えた他はすべて同じ条件でサンプルを製造し、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。なお、このメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を用いた塗工液を用いて充分に硬化させた透明硬化物層の100回転後の耐磨耗性は1.4%であった。

20

【0159】

[例17]

例11におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

塗工液(A-2)を樹脂板に塗工(ウェット厚み16μm)して乾燥した。これに150mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚5μmの部分硬化物層を形成した。その上に塗工液(B-1)を塗工(ウェット厚み6μm)して乾燥した後、これに3000mJ/cm²の紫外線を照射し、引き続いて170°の熱風循環オーブン中で5分間保持し、取り出し直後に透明硬化物層塗工面が凸側になるように、64mmRの曲率を持つ型に押しつけ、曲げ加工を施した。そして、室温下で1日養生した物の外観を観察した結果、クラックやしわがない良好な硬化物層を有していた。

30

【0160】

一方、例11で最終的に得られた充分硬化した2層の硬化物層を有するサンプルを170°の熱風循環オーブン中で5分間保持し、取り出し直後に透明硬化物層塗工面が凸側になるように、64mmRの曲率を持つ型に押しつけ、曲げ加工を施した。得られたサンプルの外観を観察した結果、硬化物層にクラックとしわが発生していた。

40

【0161】

[例18]

例6におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

塗工液(B-1)を塗工して乾燥した後、さらに100°の熱風循環オーブン中で10分間保持してペルヒドロポリシラザンを部分硬化させた(I.R分析により、未硬化のペルヒドロポリシラザンに比較してSi-Hの吸収強度が3/4程度となったことを確認)。次に、これに3000mJ/cm²の紫外線を照射し、その後に120°の熱風循環オーブン中で120分間保持してペルヒドロポリシラザンを充分硬化させた。得られたサンプルについて各種物性の測定および評価を行った。

40

【0162】

[例19]

例18におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

最後の120°の熱風循環オーブン中で120分間保持するペルヒドロポリシラザンの硬化のかわりに23°、相対湿度55%の空気雰囲気中で1日養生してペルヒドロポリシラ

50

サンを硬化させ、各種物性の測定を行った。

【0163】

[例20]

例11におけるサンプル調製方法を以下のように変更した。

塗工液(B-1)を塗工して乾燥した後、さらに100の熱風循環オーブン中で10分間保持してペルヒドロポリシラザンを部分硬化させた(IR分析により、未硬化のペルヒドロポリシラザンに比較してSi-Hの吸収強度が3/4程度となったことを確認)。次に、これに3000mJ/cm²の紫外線を照射し、その後に120の熱風循環オーブン中で120分間保持してペルヒドロポリシラザンを充分硬化させた。得られたサンプルについて各種物性の測定および評価を行った。

10

【0164】

[例21]

例6におけるウレタンアクリレート10.0gを、「ビスフェノールA-エチレンオキシド2分子付加物1モルとヘキサメチレンジイソシアネート2モルと2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルとの反応生成物(1分子あたりのアクリロイル基数2、融点28、分子量1000の2官能性ウレタンアクリレート)」10.0gに変更した以外は同じ組成の塗工液を製造し(以下、塗工液Xという)、この塗工液Xと塗工液(B-1)を用いて例6と同じ条件と方法を用いて2層の硬化物層を有するサンプルを製造した。このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【0165】

20

また、塗工液Xの透明硬化物層を形成した樹脂板のサンプルについて、その透明硬化物層表面の耐磨耗性を評価した。100回転後の耐磨耗性は15.8%であった。

【0166】

[例22]

塗工液(A-1)を樹脂板に塗工(ウェット厚み20μm)して乾燥した。これに3000mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚6μmの透明硬化物層を硬化させ、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【0167】

[例23]

塗工液(B-1)を樹脂板に塗工(ウェット厚み10μm)して乾燥した。続いて100の熱風循環オーブン中で120分間保持し、膜厚2μmの透明硬化物層を硬化させ、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

30

【0168】

[例24]

塗工液(A-2)を樹脂板にバーコータを用いて塗工(ウェット厚み20μm)して、80の熱風循環オーブン中で5分間保持した。これに3000mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚6μmの透明硬化物層を硬化させ、このサンプルを用いて各種物性の測定および評価を行った。

【0169】

[例25]

例6における塗工液(B-1)のかわりに、トリメトキシメチルシランの部分加水分解縮合物(分子量2000)100g、コロイド状シリカ(平均粒径11nm)30g、エチルセロソルブ150g、および酢酸ブチル150gからなる塗工液(以下、塗工液(X)という)を用いた。

40

【0170】

樹脂板に塗工液(A-1)を塗工(ウェット厚み30μm)して乾燥し、これに150mJ/cm²の紫外線を照射し、膜厚7μmの透明硬化物層を形成した。次に、この硬化物層表面に塗工液(X)を塗工(ウェット厚み8μm)して、80の熱風循環オーブン中で10分間保持して乾燥した。これに3000mJ/cm²の紫外線を照射し、さらに120で2時間保持して総厚さ10μmの2層の透明硬化物層を形成した。

50

【0171】

【例26】

例25における塗工液(A-1)のかわりに塗工液(A-2)を用い、例25と同じ材料と条件を用いてサンプルを製造した。

【0172】

【表1】

	初期収率 (%)	耐磨耗性		密着性	耐候性
		500回	1000回		
例6	0.5	2.0	3.0	100/100	変化なし
例7	0.5	1.7	2.5	100/100	変化なし
例8	0.5	1.2	1.8	100/100	変化なし
例9	0.5	1.1	1.8	100/100	変化なし
例10	0.6	1.0	1.7	100/100	変化なし
例11	0.5	0.9	1.6	100/100	変化なし
例12	0.5	0.7	1.2	100/100	変化なし
例13	0.4	1.2	2.2	100/100	変化なし
例14	0.4	1.6	2.4	100/100	変化なし
例15	0.4	1.4	2.3	100/100	変化なし
例16	0.4	1.0	1.8	100/100	変化なし
例18	0.5	0.9	1.9	100/100	変化なし
例19	0.5	0.6	1.4	100/100	変化なし
例20	0.5	0.6	1.3	100/100	変化なし
例21	0.5	28.8	52.2	90/100	膜剥離
例22	0.4	20.2	50.7	100/100	変化なし
例23	0.4	54.6	76.3	20/100	膜剥離
例24	0.4	6.1	10.6	100/100	わずかにクラック発生
例25	0.5	12.0	--	0/100	黄変、膜剥離
例26	0.5	9.2	--	0/100	黄変、膜剥離
ガラス	0.2	0.6	0.9	--	変化なし

【0173】

【発明の効果】

本発明の透明被覆成形品は、ほぼ無機ガラスに匹敵する高い耐磨耗性の表面を有する表面特性に優れた透明被覆成形品である。また、シラザンの硬化物であるシリカの表面層は、従来の熱硬化性のアルコキシシラン系被覆剤より形成されるシリカ層と比較して、耐磨耗性が高いのみならず密着性、耐候性のいずれにおいても優れている。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 5/00

D

C 0 9 D 183/16 (2006.01)

C 0 9 D 183/16

(72)発明者 山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

審査官 深草 祐一

(56)参考文献 特開平09-039161(JP,A)

特開平03-145602(JP,A)

特表昭55-500894(JP,A)

特開平04-305450(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

C09D 1/00-10/00, 101/00-201/10

C08J 7/04-7/06

B05D 1/00-7/26

C09J 1/00-5/10, 9/00-201/10