

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3951424号

(P3951424)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

**B 3 2 B 27/30 (2006.01)**

B 3 2 B 27/30 A

**B 3 2 B 27/00 (2006.01)**

B 3 2 B 27/00 1 O 1

**C O 9 D 4/02 (2006.01)**

C O 9 D 4/02

**C O 9 D 183/16 (2006.01)**

C O 9 D 183/16

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平10-76040	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成10年3月24日(1998.3.24)		旭硝子株式会社
(65) 公開番号	特開平11-268201		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(43) 公開日	平成11年10月5日(1999.10.5)	(72) 発明者	樋口 俊彦
審査請求日	平成16年8月30日(2004.8.30)		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	近藤 聡
			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	澁谷 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	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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明被覆成形品の製造方法

(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少なくとも2層の透明硬化物層を有する透明被覆成形品において、少なくとも2層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が下記の紫外線硬化性組成物(A)の硬化物の層であり、最外層がポリシラザンの硬化物であるシリカの層である透明被覆成形品の製造方法であって、

組成物(A)の塗膜を形成し、その未硬化の塗膜の上にポリシラザンの塗膜を形成した後、十分な量の紫外線を照射して組成物(A)を硬化させ、ポリシラザンの塗膜の硬化はその後に行うことを特徴とする透明被覆成形品の製造方法。

紫外線硬化性組成物(A)：下記(c)、(d)および(e)を、(c)100重量部に対し(d)を0.1~50重量部、(e)を0.01~20重量部含有する紫外線硬化性組成物。

(c)(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物の1種以上からなり、かつその20重量%以上が(メタ)アクリロイル基を1分子中に2個以上有する多官能性重合性化合物(c1)である重合性化合物。

(d)(メタ)アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤(d1)を含む紫外線吸収剤。

(e)光重合開始剤。

ただし、紫外線吸収能を有する骨格や基を有する化合物は重合性紫外線吸収剤(d1)とし、重合性化合物(c)ではないとする。

10

20

## 【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少なくとも 2 層の透明硬化物層を有する透明被覆成形品において、少なくとも 2 層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が下記の紫外線硬化性組成物 (A) の硬化物の層であり、最外層がポリシラザンの硬化物であるシリカの層である透明被覆成形品の製造方法であって、

組成物 (A) の塗膜を形成した後にその塗膜が指触乾燥状態になる  $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下の紫外線を一旦照射してその塗膜を部分硬化し、次にポリシラザンの塗膜を形成し、その後十分な量の紫外線を再度照射して組成物 (A) を硬化させ、ポリシラザンの塗膜の硬化はその後に行うことを特徴とする透明被覆成形品の製造方法。

紫外線硬化性組成物 (A) : 下記 (c)、(d) および (e) を、(c) 100 重量部に対し (d) を 0.1 ~ 50 重量部、(e) を 0.01 ~ 20 重量部含有する紫外線硬化性組成物。

(c) (メタ) アクリロイル基を有する重合性化合物の 1 種以上からなり、かつその 20 重量%以上が (メタ) アクリロイル基を 1 分子中に 2 個以上有する多官能性重合性化合物 (c1) である重合性化合物。

(d) (メタ) アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤 (d1) を含む紫外線吸収剤。

(e) 光重合開始剤。

ただし、紫外線吸収能を有する骨格や基を有する化合物は重合性紫外線吸収剤 (d1) とし、重合性化合物 (c) ではないとする。

## 【請求項 3】

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少なくとも 2 層の透明硬化物層を有しかつ曲げ加工された透明被覆成形品の製造方法であって、

透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に紫外線硬化性組成物 (A) の未硬化物を形成し、または組成物 (A) の塗膜を形成した後にその塗膜が指触乾燥状態になる  $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下の紫外線を照射してその塗膜を部分硬化し部分硬化物の層を形成し、その層の上にポリシラザンの層を形成し、これらの層を有する上記基材を熱曲げ加工し、その後ポリシラザンの層のポリシラザンを硬化させるとともに紫外線硬化性組成物 (A) の未硬化物または部分硬化物の層が存在する場合はそれを硬化させることを特徴とする曲げ加工された透明被覆成形品の製造方法。

紫外線硬化性組成物 (A) : 下記 (c)、(d) および (e) を、(c) 100 重量部に対し (d) を 0.1 ~ 50 重量部、(e) を 0.01 ~ 20 重量部含有する紫外線硬化性組成物。

(c) (メタ) アクリロイル基を有する重合性化合物の 1 種以上からなり、かつその 20 重量%以上が (メタ) アクリロイル基を 1 分子中に 2 個以上有する多官能性重合性化合物 (c1) である重合性化合物。

(d) (メタ) アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤 (d1) を含む紫外線吸収剤。

(e) 光重合開始剤。

ただし、紫外線吸収能を有する骨格や基を有する化合物は重合性紫外線吸収剤 (d1) とし、重合性化合物 (c) ではないとする。

## 【請求項 4】

重合性紫外線吸収剤 (d1) が、(メタ) アクリロイル基を有するベンゾフェノン系化合物および (メタ) アクリロイル基を有するベンゾトリアゾール系化合物から選ばれた 1 種以上である、請求項 1、2 または 3 記載の透明被覆成形品の製造方法。

## 【請求項 5】

紫外線硬化性組成物 (A) が、さらに平均粒子径  $1 \sim 200 \mu\text{m}$  のコロイド状シリカを含む、請求項 1、2、3 または 4 記載の透明被覆成形品の製造方法。

## 【請求項 6】

透明合成樹脂基材が、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

10

20

30

40

50

脂およびポリスチレン系樹脂から選ばれた透明合成樹脂からなる基材である、請求項 1、2、3、4 または 5 記載の透明被覆成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、きわめて優れた耐擦傷性能を持つ硬化被膜を表面に有する紫外線吸収性の透明被覆成形品の製造方法に関する。

【0002】

【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。特に芳香族ポリカーボネート系樹脂は耐破砕性、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、自動車等の車両用の窓材としても一部にガラス（無機ガラスをいう、以下同様）の代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、ガラスの代わりに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ため透明性が損なわれやすい欠点がある。

【0003】

従来、芳香族ポリカーボネート系樹脂等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により硬化させ、耐擦傷性に優れた透明な硬化被膜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。

【0004】

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。

【0005】

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により硬化させ、耐擦傷性に優れた透明な硬化被膜を形成する方法（特開昭 61-181809）がある。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代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いる。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。

【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（特開平 9-39161）も知られている。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

10

20

30

40

50

れている。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、透明合成樹脂基材の表面に前記のような紫外線硬化性組成物の硬化物からなる耐摩耗性の層を形成し、さらにその上にポリシラザンの硬化物（シリカ）からなる表面層を形成して、きわめて優れた耐擦傷性能を持つ硬化被膜を表面に有し、かつ各層間の密着性に優れた透明被覆成形品を見い出した。しかし、この透明被覆成形品を屋外等の紫外線に暴露される条件で長期間使用すると、基材である合成樹脂が劣化しやすい。また、透明被覆成形品には紫外線カット性能を要求される場合がある。合成樹脂の紫外線劣化に対処するために合成樹脂に紫外線吸収剤を配合することは通常の手段である。紫外線吸収剤の代表例としてはベンゾフェノン系化合物やベンゾトリアゾール系化合物が知られている。

10

#### 【0009】

紫外線吸収剤を配合した合成樹脂成形品においては、紫外線吸収剤が合成樹脂成形品に浮き出す現象（ブリードアウト）が見られる。基材合成樹脂に多量の紫外線吸収剤を配合するとそのブリードアウトにより基材と紫外線硬化性組成物の硬化物からなる層との密着性が低下するおそれが生じる。また、基材の紫外線劣化の低減や成形品の紫外線カット性能向上のために、紫外線硬化性組成物の硬化物に紫外線吸収剤を配合する場合がある。その場合も上記と同様に紫外線吸収剤のブリードアウトにより、基材と紫外線硬化性組成物の硬化物からなる層との密着性、および紫外線硬化性組成物の硬化物からなる層と最外層であるシリカの層との密着性が低下するおそれが生じる。特に後者の密着性の低下はシリカの層に基づく耐擦傷性能自体も低下する原因となる。

20

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは、紫外線吸収性能が高くかつ著しく耐擦傷性能に優れた前記被覆成形品を開発すべく鋭意検討した結果、（メタ）アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤を配合した紫外線硬化性組成物を用いることにより、上述の問題点を解決しうることを見いだし、本発明に到った。（メタ）アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤は紫外線硬化性組成物中の重合性化合物と共重合して硬化し、重合体中に固定されることによりブリードアウトのおそれが低減する。なお、この発明では同時に基材である透明合成樹脂に紫外線吸収剤を配合することを否定するものではない。

30

#### 【0011】

すなわち、本発明は下記の透明被覆成形品の製造方法である。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少なくとも2層の透明硬化物層を有する透明被覆成形品において、少なくとも2層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が下記の紫外線硬化性組成物（A）の硬化物の層であり、最外層がポリシラザンの硬化物であるシリカの層である透明被覆成形品の製造方法であって、透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に紫外線硬化性組成物（A）の未硬化物、部分硬化物または硬化物の層を形成し、その層の上にポリシラザンの層を形成し、これら層を有する上記基材を熱曲げ加工し、その後ポリシラザンの層のポリシラザンを硬化させるとともに紫外線硬化性組成物（A）の未硬化物または部分硬化物の層が存在する場合はそれを硬化させることを特徴とする曲げ加工された透明被覆成形品の製造方法。

40

紫外線硬化性組成物（A）：下記（c）、（d）および（e）を、（c）100重量部に対し（d）を0.1～50重量部、（e）を0.01～20重量部含有する紫外線硬化性組成物。

（c）（メタ）アクリロイル基を有する重合性化合物の1種以上からなり、かつその20重量%以上が（メタ）アクリロイル基を1分子中に2個以上有する多官能性重合性化合物（c1）である重合性化合物。

（d）（メタ）アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤（d1）を含む紫外線吸収剤。

50

(e) 光重合開始剤。

【0012】

本発明はまた上記透明被覆成形品のうち特に曲げ加工された透明被覆成形品を製造する方法に関する下記の発明である。

曲げ加工された上記透明被覆成形品の製造方法であって、透明合成樹脂基材表面の少なくとも一部に紫外線硬化性組成物(A)の未硬化物を形成し、または組成物(A)の塗膜を形成した後にその塗膜が指触乾燥状態になる $300\text{ mJ/cm}^2$ 以下の紫外線を照射してその塗膜を部分硬化し部分硬化物の層を形成し、その層の上にポリシラザンの層を形成し、これらの層を有する上記基材を熱曲げ加工し、その後ポリシラザンの層のポリシラザンを硬化させるとともに紫外線硬化性組成物(A)の未硬化物または部分硬化物の層が存在する場合はそれを硬化させることを特徴とする曲げ加工された透明被覆成形品の製造方法。

10

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の透明被覆成形品は、シート状、フィルム状、その他の形状の透明合成樹脂基材の表面の全面または一部表面に少なくとも2層の透明硬化物層を有する透明な被覆成形品である。例えば、シート状の透明合成樹脂基材の片面または両面に2層の透明硬化物層を有する透明な被覆成形品である。2層の透明硬化物層のうち最外層はポリシラザンの硬化物であるシリカの層(以下、層(B)という)である。この最外層に接する内層は硬化性組成物(A)の硬化物の層(以下、層(A)という)である必要がある。層(A)は透明合成樹脂基材表面に直接接していてもよく、両者の間に第3の層が存在していてもよい。第3の層は透明であるかぎりその材質は特に限定されないが合成樹脂であることが好ましい。好ましくは層(A)は透明合成樹脂基材表面に直接接する。

20

【0014】

以下、まず紫外線硬化性組成物(A)[以下組成物(A)という]について説明する。なお、本明細書では、アクリロイル基と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)アクリル酸、(メタ)アクリレート等も同様である。

【0015】

組成物(A)は重合性化合物(c)、紫外線吸収剤(d)および光重合開始剤(e)を必須成分として含有する。組成物(A)の塗膜を形成するための塗工液としては通常は溶剤を含む。重合性化合物(c)が低粘度の化合物である場合は溶剤を含まないこともありうる。組成物(A)は上記(c)、(d)、(e)の成分以外に種々の配合剤を含みうる。例えば、後述コロイド状シリカを含ませうる。

30

【0016】

重合性化合物(c)は1分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、組成物(A)はその1種以上を含む。組成物(A)に含まれる重合性化合物(c)としてはその少なくとも一部が1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物である多官能性重合性化合物(c1)である必要がある。重合性化合物(c)のすべてが多官能性重合性化合物(c1)であってもよい。全重合性化合物(c)に対する多官能性重合性化合物(c1)の割合は20~100重量%であり、好ましくは40~100重量%である。多官能性重合性化合物(c1)の割合が低いと層(A)の耐摩耗性が低下し、ひいては層(B)の耐擦傷性能が低下する。なお、1分子中に(メタ)アクリロイル基を1個のみ有する重合性化合物(c)を以下単官能性重合性化合物(c2)という。

40

【0017】

後述のように、重合性紫外線吸収剤(d1)もまた(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、重合性化合物(c)の1種とみなしうる。しかし、本発明においては、紫外線吸収能を有する骨格や基を有する化合物は重合性紫外線吸収剤(d1)とし、重合性化合物(c)ではないとする。

【0018】

重合性化合物(c)としては、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましい

50

。また、重合性官能基としてはメタクリロイル基よりもアクリロイル基が好ましい。さらに重合性化合物(c)はその分子内にエーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合等を含んでいてもよい。さらに、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、第3級窒素原子、ハロゲン原子、その他の官能基や原子(水素原子、炭素原子、酸素原子以外のもの)を有していてもよい。

#### 【0019】

好ましい重合性化合物(c)は、単官能性または多官能性の(メタ)アクリレート[ウレタン結合を除き、エーテル結合や(メタ)アクリロイルオキシ基以外のエステル結合などを有していてもよい]と、ウレタン結合を有する多官能性の(メタ)アクリレート[エーテル結合や(メタ)アクリロイルオキシ基以外のエステル結合などの結合を有していてもよい]である。後者を以下アクリルウレタンという。

10

単官能性または多官能性の(メタ)アクリレートとしては、例えば、1価～多価アルコールのモノ～ポリ(メタ)アクリレート、モノ～ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸の反応生成物などがある。

#### 【0020】

アクリルウレタンとしては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物との反応生成物、水酸基含有(メタ)アクリレートと多価アルコールとポリイソシアネート化合物との反応生成物、イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物と多価アルコールとの反応生成物などがある。なお、上記1価～多価アルコールとしては、低分子の化合物の他、オリゴマー、ポリマーなどの高分子量の化合物であってもよい。高分子量の化合物の化合物としては、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ビニルポリマー鎖、その他の繰り返し単位を含有する鎖を有する化合物がある。

20

#### 【0021】

以下、まず多官能性重合性化合物(c1)について説明する。

アクリルウレタンとしては、(イ)水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物との反応生成物、(ロ)水酸基含有(メタ)アクリレートと多価アルコールとポリイソシアネート化合物との反応生成物、(ハ)イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物と多価アルコールとの反応生成物などがあり、特に(イ)と(ロ)の反応生成物が好ましい。これら反応生成物は未反応水酸基を有していてもよいが、未反応イソシアネート基を有しない反応生成物が好ましい。そのため、反応原料における全水酸基に対するイソシアネート基の当量比(NCO/OH)は1以上とすることが好ましい。

30

#### 【0022】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、(メタ)アクリル酸と多価アルコールのモノエステルや水酸基が1個以上残ったポリエステル、(メタ)アクリル酸とモノエポキシドやポリエポキシドとの反応生成物などがある。具体的には例えば以下の水酸基含有(メタ)アクリレートがある。

#### 【0023】

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ-2-ブチニル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(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、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジ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、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2分子との反応生成物。

40

#### 【0024】

ポリイソシアネート化合物としては、単量体状のポリイソシアネート化合物、単量体状の

50

ポリイソシアネート化合物の変性物、イソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーなどがある。変性物としては、例えば、ウレタン変性物（例えば、トリメチロールプロパン変性物など）、イソシアヌレート化変性物、カルボジイミド変性物、ウレア変性物、ビュレット変性物などがある。ポリイソシアネート化合物は2種以上併用できる。単量体状のポリイソシアネート化合物としては、例えば以下の化合物がある。なお、イソシアネート基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物としては、2 - イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルイソシアネートなどがある。

#### 【0025】

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、トリレ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、リレ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、ビスシクロヘプタントリイソシアネート。

#### 【0026】

多価アルコールとしては、アルコール性水酸基を2 ~ 8、特に2 ~ 6の多価アルコールが好ましい。前記のように、ポリエーテル鎖やポリエステル鎖などの繰り返し単位を有する鎖を有する比較的高分子量の化合物であってもよい。分子量の上限は、特に限定されないが、水酸基1個あたり2000以下が好ましい。多価アルコールとしては、脂肪族多価アルコールの他、脂環族多価アルコールや芳香族多価アルコールであってもよい。芳香族多価アルコールとしては、多価フェノール類にフェノール性水酸基1個あたり1分子以上のモノエポキシド（例えば、アルキレンオキシド）を付加して得られる化合物が好ましい。具体的な多価アルコールとしては、例えば以下の化合物がある。なお、EOはエチレンオキシドを、POはプロピレンオキシドを表す。

#### 【0027】

エチレングリコール、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 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリ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、グリセリン、トリメチロールプロパン、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、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、水添ビスフェノールA。

#### 【0028】

上記以外のポリエチレングリコール、上記以外のポリプロピレングリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）ジオール、ポリ（オキシプロピレン・オキシエチレン）ジオール、グリセリン - PO付加物、トリメチロールプロパン - PO付加物、ビスフェノールA - EO付加物、ビスフェノールA - PO付加物、水添ビスフェノールA - EO付加物、水添ビスフェノールA - PO付加物、ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール。ポリ（ - カプロラクトン）ジオール、多価アルコールの - カプロラクトン付加物。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多価アルコール（特に2価アルコール）との反応生成物からなるポリエステルポリオール。ポリ（1, 6 - ヘキサンカーボネート）ジオール。

#### 【0029】

また、ビニルポリマー鎖を有する多価アルコールとしては、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）アクリレート等の水酸基含有ビニルモノマーとアルキル（メタ）アクリレート等の水酸基を含まない

10

20

30

40

50

ビニルモノマーの共重合オリゴマーなどがある。

【0030】

ウレタン結合を有しない多官能性の(メタ)アクリレートとしては、上記水酸基含有(メタ)アクリレート、上記多価アルコールと(メタ)アクリル酸2分子以上との反応生成物からなる水酸基を有しないポリエステルなどがある。前記以外のウレタン結合を有しない多官能性の(メタ)アクリレートとしては、例えば以下の化合物がある。

【0031】

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、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、ジ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)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、グリセリントリ(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、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、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、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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールシクロヘキサジ(メタ)アクリレート。

【0032】

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ(オキシテトラメチレン)ジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリン-PO付加物のジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン-PO付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-EO付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-PO付加物のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA-EO付加物のジ(メタ)アクリレート。ポリ(ε-カプロラクトン)ジオールのジ(メタ)アクリレート、多価アルコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート。前記のようなポリエステルポリオールのポリ(メタ)アクリレート。

【0033】

多官能性重合性化合物(c1)として特に好ましい化合物は、ペンタエリスリトール系水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物の反応生成物であるアクリルウレタン(以下、ペンタエリスリトール系アクリルウレタンという)、およびトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートやその誘導体のポリ(メタ)アクリレート(以下、イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートという)である。

【0034】

ペンタエリスリトール系水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートとは、ペンタエリスリトールやペンタエリスリトール多量体(ジペンタエリスリトールなど)などのペンタエリスリトール系多価アルコールのポリ(メタ)アクリレートであって1分子あたり1個以上の水酸基を有する化合物をいう。このペンタエリスリトール系水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートは、その範疇に属する2種以上の化合物の混合物であってもよく、また水酸基を有しないペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートを含む混合物であってもよい。水酸基を有しないペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートはそれ自体多官能性重合性化合物(c1)であるので、たとえその量が多くても支障ない。ペンタエリスリトール系アクリルウレタン1分子あたり平均の(メタ)アクリロイル基の数は2~30が適当であり、特に4~20が好ましい。

【0035】

イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートとしては、トリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートやその1分子あたり1分子以上のアルキレンオキシドやε-カプロラクトンを付加して得られるトリオールの、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物である。トリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートとしては、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートとトリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートが好ましい。アルキレンオキシドやε-カプロラクトンの付加

10

20

30

40

50



量はトリス（ヒドロキシアシル）イソシアヌレート 1 分子あたり 1 ～ 3 分子が好ましい。

【0036】

具体的なイソシアヌレート系ポリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、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、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） - 2 - ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレートの - カプロラクトン 1 分子付加物のトリ（メタ）アクリレートなどがある。

【0037】

単官能性重合性化合物（c2）としては、アルキル（メタ）アクリレート、官能基（水酸基、エポキシ基等）を有するモノ（メタ）アクリレートなどがある。具体的には、例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、エトキシエチル（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。

【0038】

本発明における組成物（A）はさらに紫外線吸収剤（d）を含む。紫外線吸収剤（d）の量は重合性化合物（c）100重量部に対し0.1～50重量部である。より好ましい量は重合性化合物（c）100重量部に対し1～30重量部である。また、紫外線吸収剤（d）の一部または全部は重合性紫外線吸収剤（d1）からなる。紫外線吸収剤（d）の量が少ない場合は通常その全量が重合性紫外線吸収剤（d1）からなる。すなわち、重合性化合物（c）100重量部に対し重合性紫外線吸収剤（d1）は0.1重量部以上使用することが望ましい。好ましくは、重合性化合物（c）100重量部に対し重合性紫外線吸収剤（d1）は1重量部以上使用する。重合性紫外線吸収剤（d1）の上限は50重量部であるが、30重量部を上限とすることが好ましい。

【0039】

この重合性紫外線吸収剤（d1）を使用することにより、被覆組成物中に比較的多量の紫外線吸収剤を配合しても紫外線吸収剤の表面へのブリードアウトや耐擦傷性等の著しい低下を伴わないという効果が発揮される。しかし、重合性紫外線吸収剤（d1）であっても上記の量を超えてあまりに多量に使用すると組成物（A）の硬化性の低下や硬化物の物性の低下がおこるおそれがある。また、重合性化合物（c）の量が上記未満であると組成物（A）の硬化物において目的とする十分な紫外線吸収能が達成されない。

【0040】

紫外線吸収剤（d）として重合性紫外線吸収剤（d1）以外の紫外線吸収剤を併用しうが、多量に使用することは好ましくない。多く使用するときも重合性化合物（c）100重量部に対して20重量部以下、特に10重量部以下、が好ましい。

【0041】

本発明における重合性紫外線吸収剤（d1）は、（メタ）アクリロイル基を有する重合性紫外線吸収剤である。したがって、重合性紫外線吸収剤（d1）以外の紫外線吸収剤としては非重合性の紫外線吸収剤や（メタ）アクリロイル基以外の重合性官能基を有する重合性紫外線吸収剤がある。重合性紫外線吸収剤（d1）以外の紫外線吸収剤としては通常非重合性の紫外線吸収剤（以下、非重合性紫外線吸収剤（d2）という）が用いられる。重合性紫外線吸収剤（d1）以外の紫外線吸収剤の割合は、特に限定されないが、全紫外線吸収剤（d）中0～80重量%、特に0～50重量%が好ましい。

【0042】

重合性紫外線吸収剤（d1）としては、1個以上の（メタ）アクリロイル基と1個以上の

10

20

30

40

50

ベンゾフェノン骨格を有する化合物（以下、重合性ベンゾフェノン系化合物という）、および、1個以上の（メタ）アクリロイル基と1個以上のベンゾトリアゾール骨格を有する化合物（以下、重合性ベンゾトリアゾール系化合物という）が特に好ましい。以下、この2種の化合物を例として重合性紫外線吸収剤（d1）を説明する。

#### 【0043】

通常紫外線吸収能を有するベンゾフェノン系化合物はベンゾフェノン骨格の2つのベンゼン環の少なくとも一方に1個以上の水酸基を有する（通常水酸基はベンゾフェノン骨格の2位に存在する）。重合性ベンゾフェノン系化合物としては、この水酸基結合部やベンゼン環の他の位置に（メタ）アクリロイル基や（メタ）アクリロイル基を含む基（（メタ）アクリロイルオキシ基や（メタ）アクリロイル基含有有機基など）が結合した化合物が好ましい。これら（メタ）アクリロイル基等はベンゾフェノン骨格の2個のベンゼン環の一方に存在していてもよく、両方に存在していてもよい。またある場合には一方のベンゼン環に2個以上存在していてもよく、2個のベンゼン環に合計3個以上存在していてもよい。重合性ベンゾフェノン系化合物1分子あたりの（メタ）アクリロイル基の数は1～2個が好ましい。

10

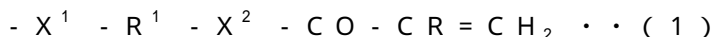
#### 【0044】

（メタ）アクリロイル基や（メタ）アクリロイル基を含む基（以下、両者をまとめて（メタ）アクリロイル基等という）の結合位置はベンゼン環の2位または4位であることが好ましい。特にベンゼン環の2位に水酸基を有し、4位に（メタ）アクリロイル基等を有する2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体が好ましい。なお、重合性ベンゾフェノン系化合物は（メタ）アクリロイル基等以外に種々の置換基を1個以上有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基などの炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが好ましい。この炭化水素基やアルコキシ基の炭素数は6以下が好ましい。

20

#### 【0045】

（メタ）アクリロイル基等としては、（メタ）アクリロイルオキシ基と下記式（1）で表される（メタ）アクリロイル基含有有機基が好ましい。



式（1）において、Rは水素原子またはメチル基を表し、 $X^1$ は酸素原子、 $-OCONH-$ 、 $-OCH_2CH(OH)-$ 、または結合手を表し、 $R^1$ は2価の炭化水素基を表し、 $X^2$ は酸素原子、 $-O-(COCH_2CH_2O)_k-$ 、 $-NH-$ 、または $-CH(OH)CH_2O-$ を表す（ただし、kは1以上の整数）。好ましくは、Rは水素原子、 $X^1$ は酸素原子または結合手、 $R^1$ は炭素数1～6のアルキレン基、 $X^2$ は酸素原子である。

30

#### 【0046】

好ましい（メタ）アクリロイル基含有有機基は、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基、（（メタ）アクリロイルオキシ）アルコキシ基であり、（メタ）アクリロイルオキシ基部分を除いたアルキル基、アルコキシ基の炭素数は2～4が好ましい。

#### 【0047】

具体的な重合性ベンゾフェノン系化合物としては以下の化合物がある。

2-ヒドロキシ-4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（2-アクリロイルオキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）ベンゾフェノン。

40

#### 【0048】

重合性ベンゾトリアゾール系化合物は、1個以上の（メタ）アクリロイル基と1個以上のベンゾトリアゾール環を有する化合物である。紫外線吸収能を有するベンゾトリアゾール系化合物としては、通常ベンゾトリアゾール環の2位にベンゼン環が結合している骨格を有する化合物（すなわち、2-フェニルベンゾトリアゾールを骨格とする化合物）が多い。しかもこのフェニル基の2位に水酸基を有する化合物が紫外線吸収剤として広く用いられている。

50

## 【 0 0 4 9 】

本発明における重合性ベンゾフェノン系化合物においても、この2-フェニルベンゾトリアゾールを骨格とし、しかもそのフェニル基の2位に水酸基を有するものであることが好ましい。(メタ)アクリロイル基等はベンゾトリアゾール環の4~8位に存在していてもよいが、好ましくはフェニル基の3~6位に存在する。また(メタ)アクリロイル基等は2個以上存在していてもよいが好ましくは1個存在する。なお、ベンゾトリアゾール環の4~8位およびフェニル基の3~6位の(メタ)アクリロイル基等の存在しない位置には置換基が1個以上存在していてもよく、その置換基としてはアルキル基などの炭化水素基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが好ましい。炭化水素基やアルコキシ基の炭素数は6以下が好ましい。

10

## 【 0 0 5 0 】

重合性ベンゾフェノン系化合物における(メタ)アクリロイル基等としては、(メタ)アクリロイルオキシ基と前記式(1)で表される(メタ)アクリロイル基含有有機基が好ましい。好ましい(メタ)アクリロイル基含有有機基は、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、((メタ)アクリロイルオキシ)アルコキシ基であり、(メタ)アクリロイルオキシを除いたアルキル基、アルコキシ基の炭素数は2~4が好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

特に好ましい重合性ベンゾトリアゾール系化合物は2-ヒドロキシフェニル基の5位に(メタ)アクリロイル含有基を有する2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類である。このような重合性ベンゾトリアゾール系化合物および他の重合性ベンゾトリアゾール系化合物の例としては、以下の化合物がある。

20

## 【 0 0 5 2 】

2-{2-ヒドロキシ-5-((メタ)アクリロイルオキシ)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-3-メチル-5-((メタ)アクリロイルオキシ)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-((メタ)アクリロイルオキシ)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール。

30

## 【 0 0 5 3 】

2-{2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-3-メチル-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-3-メチル-5-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル}-5-クロロベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル}-5-メチルベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニル)エチル)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル}ベンゾトリアゾール、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル}ベンゾトリアゾール。

40

## 【 0 0 5 4 】

紫外線吸収剤(d2)としては、市販されているような公知または周知の紫外線吸収剤を使用できる。そのような紫外線吸収剤としては、例えば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、フェニルトリアジン系紫外線吸収剤などがある。具体的化合物としては例えば以下のような化合物がある。

## 【 0 0 5 5 】

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

50

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。

#### 【0056】

本発明における光重合開始剤(e)としては、紫外線硬化性樹脂組成物の硬化のために通常用いられている光重合開始剤を使用できる。そのような光重合開始剤としては、アリーリケトン系光重合開始剤(例えば、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)、含硫黄系光重合開始剤(例えば、スルフィド類、チオキサントン類など)、アシル基がリン原子に結合したアシル化有機リン系重合開始剤(アシルホスフィンオキシド類、アシルホスフィネート類、アシルホスホネート類など)がある。

#### 【0057】

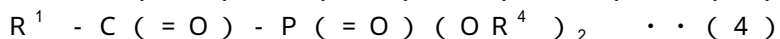
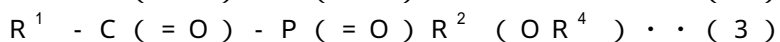
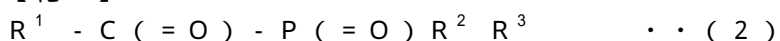
上記のような光重合開始剤中でも、特に紫外線吸収剤の添加量が比較的多量である場合には、最大吸収波長が365~400nmの範囲にある光重合開始剤(以下、光重合開始剤(e1)という)の使用が深部硬化性が良好である点で好ましい。光重合開始剤(e1)としては上記チオキサントン系光開始剤とアシル化有機リン系重合開始剤が好ましい。チオキサントン系光開始剤の具体例としては、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等がある。これらチオキサントン系光開始剤を使用したときには、配合量が多くなると硬化被膜が黄色く帯色する場合があるので、そのような帯色を起さないような配合量とすることが好ましい。その配合量は重合性化合物(c)100重量部に対して5重量部以下が好ましい。

#### 【0058】

アシル化有機リン系重合開始剤としては、アシルホスフィンオキシド類(下記式(2)で表される化合物)、アシルホスフィネート類(下記式(3)で表される化合物)、アシルホスホネート類(下記式(4)で表される化合物)などがある。これらのうちもアシル化有機リン系重合開始剤としては、特にアシルホスフィンオキシドやジアシルホスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシド類が好ましい。

#### 【0059】

##### 【化1】



#### 【0060】

式(2)、(3)、(4)において、 $R^1$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、または炭素数15以下の置換フェニル基もしくは置換ベンジル基を表す。 $R^2$ は、炭素数8以下のアルキル基、炭素数15以下のアシル基、フェニル基、ベンジル基、炭素数15以下の置換フェニル基もしくは置換ベンジル基、または $-C(=O)-R^1$ を表す。 $R^3$ は、炭素数8以下のアルキル基、炭素数15以下のアシル基、フェニル基、ベンジル基、または炭素数15以下の置換フェニル基もしくは置換ベンジル基を表す。炭素数15以下のアシル基としては、炭素数8以下のアルカノイル基、ベンゾイル基、および炭素数12以下の置換ベンゾイル基が好ましい。ここにおいて置換フェニル基、置換ベンジル基、置換ベンゾイル基の置換基としては炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、ハロゲン原子などが好ましく、置換基の数は

10

20

30

40

50

3 以下が好ましい。

#### 【0061】

このようなアシル化有機リン系光重合開始剤としては例えば以下の化合物がある。

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、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 ベンゾイルホスホネート。

10

#### 【0062】

上記光重合開始剤(e1)以外の光重合開始剤(e)としては、具体的には例えば以下の光重合開始剤が挙げられる。

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, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、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、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、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(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4', 4'' - ジエチルイソフタロフェノン、ベンジル。

20

#### 【0063】

これらの光重合開始剤(e)は2種以上を適宜に併用してもよい。光重合開始剤は重合性化合物(c)100重量部に対して0.01~20重量部用いる。光重合開始剤の配合量が20重量部超では硬化後にクラックの発生、耐候性の低下を招く。光重合開始剤の配合量が0.01重量部未満では硬化不良や基材との密着不良を招く。特に、0.1~10重量部用いることが好ましい。

#### 【0064】

本発明における組成物(A)には、上記成分に加え必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、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、顔料分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類等を適宜配合してもよい。特に、ヒンダードアミン化合物(例えば、2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン誘導体)などの光安定剤の配合が好ましい。

30

#### 【0065】

さらに組成物(A)には、その硬化被膜の耐磨耗性を特に向上させる目的でコロイド状シリカを配合してもよい。コロイド状シリカとは、無水ケイ酸の超微粒子(平均粒径は通常1~1000nm程度)のコロイド状分散体における無水ケイ酸の超微粒子をいう。コロイド状シリカの平均粒径は1~200nmが好ましい。より好ましい平均粒径は1~50nmである。

#### 【0066】

コロイド状分散体における分散媒は特に限定されないが、通常、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、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、アセトン等が使用される。

40

#### 【0067】

またコロイド状シリカは分散安定性を向上させるために粒子表面を加水分解性シラン化合物の加水分解物で修飾して用いることもできる。ここで「加水分解物で表面が修飾された」とは、コロイド状シリカ粒子の表面の一部または全部のシラノール基に加水分解性シラン化合物の加水分解物が保持された状態にあり、これにより表面特性が改質されているこ

50

とを意味する。なお、加水分解物の縮合反応が進んだものが同時に保持されているシリカ粒子も含まれる。この表面修飾はシリカ粒子存在下にシラン化合物の加水分解性基の一部または全部の加水分解、または加水分解と縮合反応を生じせしめることにより容易に行える。加水分解性シラン化合物としては、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基などの官能基を有する有機基と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ている化合物、すなわちいわゆるシランカップリング剤が好ましい。

コロイド状シリカの量は、重合性化合物(c) 100重量部に対して、0～500重量部の範囲で使用できる。

#### 【0068】

さらに、組成物(A)の被膜を形成するために使用される塗工液は、上記組成物(A)の各成分の他に有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤を含まない組成物(A)をそのまま塗工して組成物(A)の被膜を形成できるが、有機溶剤を含む組成物(A)を塗工液として用いることにより、塗工液の塗工性を向上させ、また組成物(A)の被膜と基材との密着性を向上させうる。有機溶剤を含む塗工液を基材表面に塗工し加熱等により有機溶剤を除去することにより容易に組成物(A)の被膜を形成できる。有機溶剤としては、重合性化合物(c)や紫外線吸収剤(d)等を溶解しうるものであれば特に限定されず、上記性能を満足させるものであればよい。2種以上の有機溶剤を併用してもよい。有機溶剤の使用量は、重合性化合物(c) 100重量部に対し0～5000重量部の範囲が好ましい。

#### 【0069】

層(B)は、ポリシラザンを硬化して得られるシリカの層である。ポリシラザンのみを用いてもポリシラザンの塗膜を形成できるが、通常はポリシラザンの溶液を塗工液として用い、その塗工液を塗工し溶剤を除去してポリシラザンの塗膜を形成する。ポリシラザンには触媒などの添加剤を配合できる。ポリシラザンは酸素存在下でその窒素原子が酸素原子に置換される硬化反応によってシリカとなる。この硬化反応は通常100以上の高温下に起こるが、触媒等の使用によってより低温で硬化させることができ、室温下でも硬化させうる。ポリシラザンを硬化して得られるシリカは他の化合物より形成されるシリカ(例えば、テトラアルコキシシランやその部分縮合物より形成されるシリカ)に比較してより緻密であり、無機ガラスに匹敵するほどの高い耐摩耗性の層が形成される。

#### 【0070】

ポリシラザンは下記式(5)で表される重合単位を有する重合体である。式(5)において、 $R^x$ 、 $R^y$ 、 $R^z$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、またはアルコキシ基を表し、 $R^x$ 、 $R^y$ 、 $R^z$ のうち1つ以上は水素原子である。

#### 【0071】

#### 【化2】



#### 【0072】

さらに、ポリシラザンは上記重合単位以外に3～4価の重合単位(例えば、 $R^x$ や $R^y$ が窒素原子に結合する結合手であるもの、 $R^z$ がケイ素原子に結合する結合手であるもの)を有していてもよい。このような重合単位が存在するポリシラザンは分岐構造、環状構造、架橋構造をとる。

#### 【0073】

本発明に用いるポリシラザンは上記ポリシラザンの1種以上からなる。特に、 $R^x$ 、 $R^y$ 、 $R^z$ がすべて水素原子であるポリシラザン、すなわち、ペルヒドロポリシラザンが好ましい。ペルヒドロポリシラザンは、その硬化温度が低いこと、およびそれが硬化した硬化被膜の緻密であることより特に好ましいポリシラザンである。次いで好ましいポリシラザンは、 $R^x$ の一部が上記水素原子以外の基であり、他の $R^x$ および $R^y$ 、 $R^z$ がすべて水素原子であるポリシラザンである。このようなポリシラザンからは上記有機基が一部のケイ素原子に結合しているシリカが得られる。このようなシリカはペルヒドロポリシラザンから生成するシリカに比較して耐摩耗性がやや劣るが、可撓性が高く、シリカ層を厚くで

10

20

30

40

50

きる特徴を有する。

【0074】

ポリシラザンの分子量としては数平均分子量で100～5万が好ましい。数平均分子量が100より小さいと均一な硬化被膜が得られにくい。また、数平均分子量5万より大きいと溶剤に対する溶解性が低下し、塗工液が粘稠になり、好ましくない。

【0075】

ポリシラザンを溶解する溶剤としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、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、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。

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、1,2-ジオキシエタン、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が好ましい。

【0076】

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、固形分濃度で0.5～80重量%の範囲で調製されるのが好ましい。

【0077】

基材の存在下でポリシラザンを硬化させるため、硬化のための温度は透明合成樹脂の耐熱温度よりも低温である必要がある。透明合成樹脂の種類にもよるが通常その耐熱温度は180℃以下である。したがって、ポリシラザンとしては180℃以下の透明合成樹脂の耐熱温度よりも低い温度で硬化させる。このような温度でポリシラザンを硬化させるためにポリシラザンには低温硬化を可能とする触媒を添加して用いることが好ましい。

【0078】

触媒としては、金属の微粒子が好ましい。具体的にはAu、Ag、Pd、Niなどの金属の微粒子が用いられる。これらの微粒子の粒径は0.1μm以下が好ましく、硬化物に高い透明性を発揮させるためには0.05μm以下が好ましい。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しさらに好ましい。触媒の添加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、特に0.05～5重量部、が好ましい。添加量が0.01重量部未満では触媒効果が期待できず、10重量部超では触媒同士の凝集が起こりやすくなり、透明性を損なうため好ましくない。このような触媒を添加したポリシラザンは低温硬化性ポリシラザンと称して市販されている。

【0079】

また、このポリシラザンには必要に応じて紫外線吸収剤、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、顔料、分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類を適宜配合してもよい。

【0080】

上記のような材料を使用して層(A)、層(B)2層の透明硬化物層を形成するために、まず基材上に基材に組成物(A)の塗工液を塗工する。塗工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。例えば、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、エアナイフコート法等の方法を採用できる。塗工された塗膜から溶剤を除去して組成物(A)の塗膜を形成し、その後組成物(A)を紫外線で硬化させる。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、ヒュージョンランプ、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。

10

20

30

40

50

## 【0081】

組成物(A)の硬化物の厚さは、1～50 $\mu\text{m}$ 、特に2～30 $\mu\text{m}$ 、が好ましい。この膜厚が50 $\mu\text{m}$ 超では紫外線による硬化が不十分になり基材との密着性が損なわれ好ましくない。また、1 $\mu\text{m}$ 未満ではこの上の最外層が十分な耐擦傷性が発現できず好ましくない。

## 【0082】

ポリシラザンの塗工液の塗工手段も特に制限されず、公知または周知の方法を採用できる。例えば、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、エアナイフコート法等の方法を採用できる。

## 【0083】

ポリシラザンの硬化物である層(B)の厚さは0.05～10 $\mu\text{m}$ 、特に0.1～3 $\mu\text{m}$ 、が好ましい。0.05 $\mu\text{m}$ 未満では十分な耐擦傷性が得られない。また、10 $\mu\text{m}$ 超でもそれ以上の擦傷性の向上は期待せず、またクラックが生じる可能性が高くなり好ましくない。

## 【0084】

なお、組成物(A)の硬化とポリシラザンの塗膜形成～硬化のタイミングとしては下記の3つが挙げられるが、2つの層の層間密着力を上げるためには、2)、3)の方法が特に好ましい。また、下記2)の場合にポリシラザンの塗膜形成をディップ法で行うと組成物(A)の未硬化の塗膜がポリシラザン塗工液に溶け出し塗工液を汚染するおそれがあり好ましくない。

## 【0085】

1) 組成物(A)の塗膜を形成した後に十分な量の紫外線を照射して組成物(A)を硬化させた後、その上にポリシラザンの塗膜を形成しそれを硬化させる。2) 組成物(A)の塗膜を形成し、その未硬化の塗膜の上にポリシラザンの塗膜を形成した後、十分な量の紫外線を照射して組成物(A)を硬化させる。ポリシラザンの塗膜の硬化はその後に行う。3) 組成物(A)の塗膜を形成した後にその塗膜が指触乾燥状態になる最低限の紫外線(約300mJ/cm<sup>2</sup>以下)を一旦照射してその塗膜を部分硬化し、次にポリシラザンの塗膜を形成し、その後十分な量の紫外線を再度照射して組成物(A)を硬化させる。ポリシラザンの塗膜の硬化はその後に行う。

## 【0086】

本発明の透明被覆成形品は、その耐擦傷性が無機ガラスとほぼ同等のレベルに達することより、車両用の窓材などの車両用の開口部材料への適用ができる。ただし、このような開口部部材への適用の場合は熱曲げ加工が必要となる場合が多い。熱曲げ加工された本発明透明被覆成形品の製造には以下の方法が好ましく採用される。なお、この方法を適用するためには透明合成樹脂基材は熱可塑性樹脂からなる熱曲げ加工可能な基材である必要がある。

## 【0087】

前記1)～3)の方法において、基材上にポリシラザンの未硬化の塗膜が形成されており、かつ組成物(A)の塗膜が未硬化、部分硬化または硬化されている状態にある基材を基材透明合成樹脂の熱軟化温度に加熱し、型などを用いて曲げ加工する。この曲げ加工の温度条件下ではポリシラザンの硬化反応が起こるが、ポリシラザンが十分に硬化するには曲げ加工に要する時間よりも長時間を要することより、曲げ加工中にポリシラザンが十分に硬化して曲げ加工性を阻害したりポリシラザン硬化物にクラックが生じるおそれは少ない。この方法において、組成物(A)の塗膜はあらかじめ十分硬化されていることが好ましい。特に組成物(A)中の重合性化合物(c)が前記好ましいペンタエリスリトール系アクリルウレタンやイソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートの場合組成物(A)の塗膜が完全に硬化していても熱曲げ加工が可能である。

## 【0088】

透明合成樹脂基材の材質としては、各種透明合成樹脂を使用できる。例えば、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

10

20

30

40

50



ン系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂などがあり、とりわけ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、ポリスチレン系樹脂などの熱可塑性透明合成樹脂が好ましい。この透明合成樹脂基材は成形されたものであり、例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。透明合成樹脂基材としては、特に芳香族ポリカーボネート系樹脂のシートが好ましい。このシートの両面または片面に透明硬化物層が形成される。透明合成樹脂基材の厚さは、特に限定されないが、1～100mmが好ましい。

#### 【0089】

本発明の紫外線吸収性を有する透明被覆成形品は、その優れた紫外線吸収性能と耐擦傷性能を活かして、産業用、建築用、車両用の開口部材、特に窓材に適している。

#### 【0090】

#### 【実施例】

以下、本発明を合成例（例1～5）、実施例（例7～9、12～18）、比較例（例6、10、11、19～22）に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。例6～20についての各種物性の測定および評価は以下に示す方法で行い、その結果を表1に示した。

#### 【0091】

#### 〔初期曇価、耐磨耗性〕

JIS-R3212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。

#### 〔紫外線吸収性能〕

離型性ガラスを用い、離型性ガラス上に透明硬化物の層を形成した後に透明硬化物のフィルムを離型性ガラスより剥離し、分光光度計でそのフィルムの吸収スペクトルを測定し、350nmの紫外線の透過率を測定した。

#### 【0092】

#### 〔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個の碁盤目を作る。そして、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。

#### 〔曲げ加工〕

サンプルを170℃の熱風循環オーブン中に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。

#### 【0093】

#### 〔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。

#### 【0094】

#### 〔例2〕

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5重量部のかわりに、 $\gamma$ -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。

#### 【0095】

#### 〔例3〕

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5重量部のかわりにN-フェニル-3-アミ

10

20

30

40

50

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。

【0096】

[例 4]

3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン 5 重量部のかわりに 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。

【0097】

[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イソ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 11 nm）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。

【0098】

[例 6]

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、イソプロパノール 15 g、酢酸ブチル 15 g、エチルセロソルブ 7.5 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 - [2 - ヒドロキシ - 5 - (アクリロイルオキシエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール 500 mg、およびビス（1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）セバケート 100 mg 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）10.0 g を加え常温で 1 時間攪拌して塗工液を得た（以下、塗工液 1 という）。

【0099】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（150 mm × 300 mm）にバーコータを用いて塗工液 1 を塗工（ウェット厚さ 16 μm）して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。この塗膜に空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000 mJ / cm<sup>2</sup>（波長 300 ~ 390 nm 領域の紫外線積算エネルギー量、以下同じ）の紫外線を照射して硬化し、膜厚 5 μm の硬化物層を形成した。

【0100】

次に、この硬化物層上にさらに低温硬化性のペロヒドロポリシラザンのキシレン溶液（固形分 20 重量%、東燃社製、商品名 L110）（以下、塗工液 2 という）をバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ 6 μm）して、80 の熱風循環オープン中で 10 分間保持し、続いて 100 の熱風循環オープン中で 120 分間保持して最外層を十分に硬化させた。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。こうして芳香族ポリカーボネート樹脂板上に 2 層の透明硬化物層（総膜厚 6.2 μm）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。

【0101】

[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 1 を塗工後、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持し、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 150 mJ / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、膜厚 5 μm の部分硬化物層を形成した。そして、この部分硬化物層上に塗工液 2 をバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ 6 μm）して、80 の熱風循環オープン中で 10 分間保持した後、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000 mJ / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射した。最後に本サンプルを 100 の熱風循環オープン中で 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。

【0102】

[例 8]

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 の熱風循環オープン中で 120 分間保持するかわりに、室温下で 1 日養生し、得られたサンプルの各種物性の測定を行った。

【0103】

[例 9]

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 1 を塗工後 80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持し、続いて、この上に塗工液 2 をバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ  $6 \mu\text{m}$ ）し、80 の熱風循環オープン中で 10 分間保持した。その後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて  $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の紫外線を照射した。最後に本サンプルを 100 の熱風循環オープン中で 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。

10

【0104】

[例 10]

例 6 の塗工液 1 における 2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - (アクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール 500 mg のかわりに同じ化合物を 1 g 配合した他は同じ組成の塗工液を同じ方法で製造した（以下、塗工液 1' という）。

【0105】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（ $150 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ）にバーコータを用いて塗工液 1' を塗工（ウェット厚さ  $16 \mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて  $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の紫外線を照射して硬化し、膜厚  $5 \mu\text{m}$  の透明硬化物層を形成した。

20

【0106】

この透明硬化物層上にさらに塗工液 2 を例 6 と同様に塗工（ウェット厚さ  $6 \mu\text{m}$ ）し硬化して 2 層の透明硬化物層（総膜厚  $6.2 \mu\text{m}$ ）を形成させた。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。

【0107】

[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、イソプロパノール 15 g、酢酸ブチル 15 g、エチルセロソルブ 7.5 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 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン 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 - ピペリジル)セバケート 100 mg を加え溶解させ、例 6 で用いたものと同じウレタンアクリレート 10.0 g を加え常温で 1 時間攪拌して組成物 (A) を得た（以下、塗工液 3 という）。

30

【0108】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（ $150 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ）にバーコータを用いて塗工液 3 を塗工（ウェット厚さ  $16 \mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて  $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の紫外線を照射して硬化し、膜厚  $5 \mu\text{m}$  の硬化物層を形成した。

【0109】

この硬化物層上にさらに塗工液 2 をバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ  $6 \mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 10 分間保持し、続いて 100 の熱風循環オープン中で 120 分間保持して最外層を十分に硬化させ、2 層の透明硬化物層（総膜厚  $6.2 \mu\text{m}$ ）を形成した。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。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

【0110】

[例 12]

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、イソプロパノール 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 - [2 - ヒドロキシ - 5 - (アクリロイルオキシエチル)フェニル]ベン

50

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 - ピペリジル ) セバケート 2 0 0 m g 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 1 0 . 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 3 0 . 3 g 加えさらに室温で 1 5 分攪拌して塗工液を得た ( 以下、塗工液 4 という ) 。

【 0 1 1 1 】

厚さ 3 m m の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板 ( 1 5 0 m m × 3 0 0 m m ) にバーコータを用いて塗工液 4 を塗工 ( ウェット厚さ 1 6  $\mu$  m ) して、8 0 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 1 5 0 m J / c m<sup>2</sup> の紫外線を照射し、膜厚 5  $\mu$  m の部分硬化物層を形成した。

10

【 0 1 1 2 】

この部分硬化物層上に塗工液 2 をバーコータを用いて塗工 ( ウェット厚さ 6  $\mu$  m ) して、8 0 の熱風循環オープン中で 1 0 分間保持した後、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3 0 0 0 m J / c m<sup>2</sup> の紫外線を照射した。最後に本サンプルを 1 0 0 の熱風循環オープン中で 1 2 0 分間保持した後に各種物性の測定および評価を行った。

【 0 1 1 3 】

[ 例 1 3 ]

例 1 2 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 1 0 0 の熱風循環オープン中で 1 2 0 分間保持するかわりに、室温下で 1 日養生した物の各種物性の測定を行った。

20

【 0 1 1 4 】

[ 例 1 4 ]

例 1 2 において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同重量の例 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更した他はすべて塗工液 4 と同じ組成の塗工液を製造し、この塗工液を用いて例 1 2 と同じ条件で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。

【 0 1 1 5 】

[ 例 1 5 ]

例 1 2 において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同重量の例 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更した他はすべて塗工液 4 と同じ組成の塗工液を製造し、この塗工液を用いて例 1 2 と同じ条件で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。

30

【 0 1 1 6 】

[ 例 1 6 ]

例 1 2 において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同重量の例 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更した他はすべて塗工液 4 と同じ組成の塗工液を製造し、この塗工液を用いて例 1 2 と同じ条件で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。

【 0 1 1 7 】

[ 例 1 7 ]

例 1 2 において用いた修飾コロイド状シリカ分散液を同重量の例 5 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に変更した他はすべて塗工液 4 と同じ組成の塗工液を製造し、この塗工液を用いて例 1 2 と同じ条件で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。

40

【 0 1 1 8 】

[ 例 1 8 ]

例 1 2 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 4 を厚さ 3 m m の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板 ( 1 5 0 m m × 3 0 0 m m ) にバーコータを用いて塗工 ( ウェット厚さ 1 6  $\mu$  m ) して、8 0 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 1 5 0 m J / c m<sup>2</sup> の

50

紫外線を照射し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の部分硬化物層を形成した。

【0119】

この部分硬化物層上に塗工液 2 をバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ 6  $\mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した後、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射し、引き続いて 170 の熱風循環オープン中で 5 分間保持し、取り出し直後に硬化物層塗工面が凸側になるように、64 mm R の曲率を持つ型に押しつけて曲げ加工し、その後室温下で 1 日養生して曲げ加工されたサンプルを製造した。得られたサンプルの外観は良好で、最外層にクラックやしわなどの欠陥は見られなかった。

【0120】

10

[例 19]

例 12 で得られたサンプルを 170 の熱風循環オープン中で 5 分間保持し、取り出し直後に硬化物層面が凸側になるように、64 mm R の曲率を持つ型に押しつけ曲げ加工した。得られた曲げ加工物の外観を観察したところ、最外層にクラックやしわなどの欠陥が多数見られた。

【0121】

[例 20]

塗工液 1 を厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（150 mm  $\times$  300 mm）にバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ 20  $\mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射して硬化し、膜厚 6  $\mu\text{m}$  の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。

20

【0122】

[例 21]

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、イソプロパノール 15 g、酢酸ブチル 15 g、エチルセロソルブ 7.5 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 - ジー t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール 200 mg、およびビス（1 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル）セバケート 100 mg を加え溶解させ、続いて例 6 で用いたものと同じウレタンアクリレート 10.0 g を加え常温で 1 時間攪拌して塗工液（以下、塗工液 5 という）を得た。

30

【0123】

厚さ 3 mm の透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（150 mm  $\times$  300 mm）にバーコータを用いて、塗工液 5 を塗工（ウェット厚さ 16  $\mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 5 分間保持した。得られた塗膜に空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 3000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射して硬化し、膜厚 5  $\mu\text{m}$  の硬化物層を形成した。

【0124】

この硬化物層上にさらに塗工液 2 をバーコータを用いて塗工（ウェット厚さ 6  $\mu\text{m}$ ）して、80 の熱風循環オープン中で 10 分間保持し、続いて 100 の熱風循環オープン中で 120 分間保持して最外層を十分に硬化させ、2 層の透明硬化物層（総膜厚 6.2  $\mu\text{m}$ ）を形成した。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。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

【0125】

[例 22]

例 21 の塗工液 5 における 2 - (3, 5 - ジー t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール 200 mg のかわりに同じ化合物を 1 g 配合した他は同じ組成の塗工液を同じ方法で製造した（以下、塗工液 5' という）。塗工液 5 のかわりに塗工液 5' を用いた他は例 21 と同じ材料、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。

【0126】

50

【表 1】

	初期曇価 (%)	耐磨耗性		密着性	紫外線吸収性能 透過率 (%)
		500回	1000回		
例6	0.5	2.0	3.0	100/100	2.5
例7	0.5	1.7	2.5	100/100	2.5
例8	0.5	1.2	1.8	100/100	2.5
例9	0.6	1.0	1.7	100/100	2.5
例10	0.5	0.9	1.6	100/100	0.1
例11	0.5	0.7	1.2	100/100	2.1
例12	0.4	1.2	2.2	100/100	0.1
例13	0.4	1.6	2.4	100/100	0.1
例14	0.4	1.4	2.3	100/100	0.1
例15	0.4	1.0	1.8	100/100	0.1
例16	0.4	1.0	1.8	100/100	0.1
例17	0.4	1.0	1.8	100/100	0.1
例20	0.4	20.2	50.7	100/100	2.5
例21	0.4	1.8	2.4	100/100	33.0
例22	0.4	1.9	2.6	0/100	0.5

10

20

30

## 【0127】

例6と例20の比較より明らかなように、ポリシラザンの硬化物の層の導入により耐擦傷性が著しく向上する。また、例6と例21、22の比較より明らかなように、例21、22では紫外線吸収剤の添加量が2重量部では紫外線吸収性能が不十分であり、10重量部に増やすと紫外線吸収性能は改良されるが密着性の低下がみられるのに対して、例6では紫外線吸収剤を10重量部添加したにもかかわらず、密着性も良好である。

## 【0128】

## 【発明の効果】

本発明の透明被覆成形品は、高い紫外線吸収能を有するとともにほぼ無機ガラスに匹敵する耐擦傷性を有する。基材として熱可塑性合成樹脂を用いる場合には、2層を基材上に塗工した直後に曲げ加工でき、上記特徴を有する曲げ加工された透明被覆成形品を製造できる。この曲げ加工された透明被覆成形品は車両用の開口部材として特に有用である。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 朝倉 潤子  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開平04 - 106161 (JP, A)  
特開平09 - 039161 (JP, A)  
特開平08 - 143689 (JP, A)  
特開平08 - 133789 (JP, A)  
特開平07 - 247383 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

C09D 4/02

C09D183/16