

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4412705号
(P4412705)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20	
CO8G 77/14 (2006.01)	CO8G 77/14	
CO8J 7/04 (2006.01)	CO8J 7/04	CERM
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8J 7/04	CEZ
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8K 3/36	

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-180703 (P2003-180703)
 (22) 出願日 平成15年6月25日(2003.6.25)
 (65) 公開番号 特開2005-15581 (P2005-15581A)
 (43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)
 審査請求日 平成17年12月14日(2005.12.14)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 松尾 雄一朗
 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2-336
 (72) 発明者 中山 幸治
 埼玉県さいたま市桜区西堀8-17-8-205
 審査官 川上 智昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1a)



(式中 R_a は、エポキシ基を有する置換基を示す。 R_2 は炭素数4以下のアルキル基を示す。)

で表されるアルコキシケイ素化合物同士を塩基性触媒の存在下に縮合させて得られるエポキシ基を有するケイ素化合物(A)と光カチオン重合開始剤(B)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】

請求項1において、式(1a)の化合物が、 R_a として炭素数3以下のグリシドキシアルキル基および/又はオキシラン基を持った炭素数5~8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基を有する化合物である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

希釈剤(D)を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物をフィルム上に塗工・硬化させたハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なケイ素化合物を含有する感光性樹脂組成物及びこれを用いたフィルムに関する。更に詳しくは、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロースなどのプラスチックフィルムの耐擦傷性、鉛筆硬度を向上させ、フィルムの反りを少なくする効果に優れた感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するハードコートフィルムに関する。

【0002】**【従来の技術】**

現在、プラスチックは自動車業界、家電業界、電気電子業界を初めとして種々の産業界で大量に使われている。このようにプラスチックが大量に使われている理由は、その加工性、透明性に加えて軽量、安価、光学特性などの理由による。しかしながら、ガラスなどに比べて柔らかく、表面に傷が付きやすいなどの欠点を有している。これらの欠点を改良するために、表面にハードコート剤をコーティングする事が一般的な手段として行われている。このハードコート剤としては、シリコン系塗料、アクリル系塗料、メラミン系塗料などの熱硬化型のハードコート剤が用いられている。これらの中でも特に、シリコン系ハードコート剤は、ハードネスが高く、品質が優れているため多く用いられている。しかしながら、硬化時間が長く、高価であり、連続的に加工するフィルムのハードコートに適しているとは言えない。

10

【0003】

近年、感光性のアクリル系ハードコート剤が開発され、利用されるようになった。感光性ハードコート剤は、紫外線などの放射線を照射することにより、直ちに硬化して硬い皮膜を形成するため、加工処理スピードが速く、またハードネス、耐擦傷性に優れた性能を持ち、トータルコスト的に安価になるため、今やハードコート分野の主流になっている。特に、ポリエステルなどのフィルムの連続加工に適している。プラスチックのフィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリアクリレートフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、塩化ビニルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムなどがあるが、ポリエステルフィルムが種々の優れた特性から最も広く使用されている。このポリエステルフィルムは、ガラスの飛散防止フィルム、あるいは、自動車の遮光フィルム、ホワイトボード用表面フィルム、システムキッチン表面防汚フィルム、電子材料的には、タッチパネル、液晶ディスプレイ、CRTフラットテレビなどの機能性フィルムとして広く用いられている。これらはいずれもその表面に傷が付かないようにするためにハードコートを塗工している。

20

30

【0004】

更に近年、ハードコート剤をコーティングしたフィルムを設けたCRT、LCDなどの表示体では、反射により表示体画面が見難くなり、目が疲れやすいと言う問題が生ずるため、用途によっては、表面反射防止能のあるハードコート処理が必要となっている。表面反射防止の方法としては、感光性樹脂中に無機フィラーや有機系微粒子を分散させたものをフィルム上にコーティングし、表面に凹凸をつけて反射防止する方法（AG処理）、フィルム上に高屈折率層、低屈折率層の順に多層構造を設け、屈折率の差による光の干渉により映り込み、反射を防止する方法（AR処理）、または上記2つの方法を合わせたAG/AR処理の方法などがある。特許文献1には、分子中に少なくとも2個以上の（メタ）アクリロイル基と活性水素を有する放射線硬化型多官能（メタ）アクリレートとポリイソシアネートとを反応させた多官能ウレタン（メタ）アクリレート、分子中に2個の（メタ）アクリロイル基を有する放射線硬化型2官能（メタ）アクリレート及び一次粒径が1～200ナノメートルのコロイダルシリカを含有することを特徴とする放射線硬化型樹脂組成物の硬化皮膜層を有するフィルムが記載されており、このフィルムでは、鉛筆硬度、カール、基材への密着性が良好であるという効果が見出されている。特許文献1に記載のフィルムには、本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物（A）を含むことについて記載がない。

40

【0005】

50

【特許文献 1】

特開 2002-69333 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

アクリル系の感光性ハードコート剤は、紫外線等の照射により直ちに硬化して硬い皮膜を形成するため、加工処理スピードが速く、またハードネス、耐擦傷性などに優れた性能を持ち、トータルコスト的に安価になるため、今やハードコート分野の主流になっている。しかしながら、アクリル基のラジカル重合による架橋のため、硬化収縮が大きく、フィルムが反ってしまうという問題がある。逆に、フィルムの反りを抑えるためにアクリル樹脂の官能基数を減らすと、硬度、耐擦傷性が劣るといった問題が生じ、満足できるものがない。このような状況の中で、近年、硬度、耐擦傷性を維持しつつ、硬化収縮によるフィルムの反りの少ないハードコート剤が求められている。

10

本発明は、硬化収縮によるフィルムの反りが少なく、更に耐擦傷性に優れ、ポリエステルフィルム上で鉛筆硬度 3H を上回る感光性樹脂組成物及びその硬化皮膜を有するハードコートフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

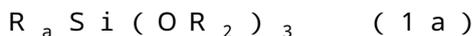
本発明者らは前記課題を解決するため、鋭意研究を行った結果、特定の構造を有するケイ素化合物 (A) と光カチオン重合開始剤 (B) を含有する感光性樹脂組成物が前記課題を解決するものであることを見だし、本発明を完成させるに至った。

20

【0008】

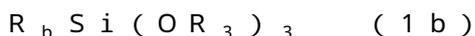
すなわち、本発明は、

(1) 下記式 (1a)



(式中 R_a は、エポキシ基を有する置換基を示す。 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す。)

で表されるアルコキシケイ素化合物同士またはこれと下記式 (1b)



(式中 R_b は、炭素数 10 以下のアルキル基又はアリール基を示す。 R_3 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す。)

30

で表されるアルコキシケイ素化合物を塩基性触媒の存在下に縮合させて得られるエポキシ基を有するケイ素化合物 (A) と光カチオン重合開始剤 (B) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

(2) (1) において、式 (1a) の化合物が、 R_a として炭素数 3 以下のグリシドキシアルキル基および / 又はオキシラン基を持った炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基で置換されたアルキル基を有する化合物であり、式 (1b) の化合物が、 R_b として炭素数 6 以下のアルキル基又はアリール基を有する化合物であることを特徴とする (1) 記載の感光性樹脂組成物、

(3) 一次粒径が 1 ~ 200 ナノメートルのコロイダルシリカ (C) を含有することを特徴とする (1) 又は (2) に記載の感光性樹脂組成物、

40

(4) 希釈剤 (D) を含有することを特徴とする (1) ないし (3) のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、

(5) (1) ないし (4) のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物をフィルム上に塗工・硬化させたハードコートフィルム、
に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する式 (1a) で表されるアルコキシケイ素化合物中のエポキシ基を有する置換基 R_a としては、エポキシ基を有する置換基であれば特に制限はないが、 - グリシドキシエチル基、 - グリシドキシプロピル基、 - グリシドキシブチル基等の炭素数 4

50

以下、好ましくは3以下のグリシドキシアルキル基、グリシジル基、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) プロピル基}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) プロピル基}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) ブチル基}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) ペンチル基}$ 等のオキシラン基を持った炭素数5~8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基、好ましくはオキシラン基を持った炭素数5~8のシクロアルキル基で置換された炭素数3以下のアルキル基等が挙げられる。これらの中で -グリシドキシエチル基 、 -グリシドキシプロピル基 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基}$ が好ましい。 R_2 は炭素数4以下のアルキル基を示し、炭素数4以下のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられる。これらの置換基 R_a 、 R_2 を有する式(1a)の化合物として用いる事のできる化合物の好ましい具体例としては、 $\text{-グリシドキシエチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシエチルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン}$ 等が挙げられる。

【0010】

また、式(1b)で表されるアルコキシケイ素化合物としては、置換基 R_b が、炭素数10以下のアルキル基又はアリアル基、好ましくは、組成物の相溶性、硬化物の物性の点から炭素数6以下のアルキル基又はアリアル基であり、 R_3 が、炭素数4以下のアルキル基である組み合わせの化合物が好ましい。具体的にはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアリアルコキシシラン類等が挙げられる。

なお、前記式(1a)又は式(1b)中のアルコキシ基(OR_2 、 OR_3)としては、反応条件の点でメトキシ基又はエトキシ基が好ましい。

【0011】

本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物(A)を得る前記縮合反応においては、式(1a)で表されるアルコキシケイ素化合物を必須成分とし、式(1a)で表されるアルコキシケイ素化合物単独又は式(1a)で表されるアルコキシケイ素化合物と式(1b)で表されるアルコキシケイ素化合物とを塩基性触媒の存在下、(共)縮合させることにより得る事が出来る。また、(共)縮合を促進するため、必要に応じ水を添加することができる。添加する水は、(共)縮合反応に影響を与えない水であれば用いることができる。水の添加量は、反応混合物全体のアルコキシ基1モルに対し通常0.05~1.5モル、好ましくは0.07~1.2モルである。なお、本発明においては、式(1a)同士を縮合するのが好ましい。

【0012】

上記縮合反応に使用する触媒は塩基性であれば特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニアなどの無機塩基、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、 n -ブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどの有機塩基を使用することが出来る。これらの中でも、生成物からの触媒除去が容易である点で特に無機塩基が好ましい。触媒の添加量としては、式(1a)のアルコキシケイ素化合物と式(1b)のアルコキシケイ素化合物の合計(重量)に対し、通常 5×10^{-4} ~7.5重量%、好ましくは 1×10^{-3} ~5重量%である。

【 0 0 1 3 】

上記縮合反応は、無溶剤または溶剤中で行うことができる。溶剤としては、式(1a)のアルコキシケイ素化合物及び式(1b)のアルコキシケイ素化合物を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒等が例示できる。溶剤を使用する場合、溶剤の量は、エポキシ基を有するケイ素化合物(A)の重量に対し、好ましくは0.5~5倍、より好ましくは0.5~2倍の重量の溶剤を用いる。

【 0 0 1 4 】

本発明では、光カチオン重合開始剤(B)を使用する。光カチオン重合開始剤(B)は、紫外線等を照射することでルイス酸などのカチオン重合触媒を生成するものを用いることができる。例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。具体的には、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート{UVI-6990(商品名:ユニオンカーバイド製)}、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロボレート、4,4'-ビス[ビス(2-ヒドロキシエトキシフェニル)スルフォニオ]フェニルスルフィドビスヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【 0 0 1 5 】

光カチオン重合開始剤(B)は、例えば、UVI-6990(商品名:ユニオンカーバイド製)、アデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-170(商品名:いずれも旭電化製)、CIT-1370、CIT-1682、CIP-1866S、CIP-2048S、CIP-2064S(商品名:いずれも日本曹達製)、DPI-101、DPI-102、DPI-103、DPI-105、MPI-103、MPI-105、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-105、TPS-101、TPS-102、TPS-103、TPS-105、MDS-103、MDS-105、DTS-102、DTS-103(商品名:いずれも、みどり化学製)等として市販されている。光カチオン重合開始剤(B)の使用量は、感光性樹脂組成物の固形分を100重量部とした時、0.5~20重量部が好ましく、特に好ましくは、1~15重量部である。

【 0 0 1 6 】

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、増感剤を併用することができる。使用しうる増感剤としては、光カチオン重合を促進するものであれば良い。具体的には、アントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセン、フルオレン、ピレン、スチルベン、4'-ニトロベンジル-9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、4'-ニトロベンジル-9,10-ジプロポキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられるが、感光性樹脂組成物への溶解性及び相溶性の点で特に2-エチル-9,10-ジ(メトキシエトキシ)アントラセンが好ましい。これら増感剤の使用量は、光カチオン重合開始剤の重量に対し、1~200重量%が好ましく、より好ましくは、5~150重量%である。

【 0 0 1 7 】

本発明では、一次粒径が1~200ナノメートルのコロイダルシリカ(C)を使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。使用しうるコロイダルシリカ(C)としては、例えば、溶媒にコロイダルシリカを分散させたコロイド溶液、又は分散溶媒を含有しない微粉末のコロイダルシリカがある。溶媒にコロイダルシリカを分散させたコロイド溶液として、例えばメチルエチルケトンに分散したコロイダルシリカ{MEK-ST(商品名:日産化学工業(株)製)}が挙げられる。溶媒にコロイダルシリカを分散させたコロイド溶液の分散媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコール類及びその誘導体、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミドなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒、2-ヒドロキシプロピル(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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類及びその他一般有機溶剤類が使用できる。分散媒の量は、通常コロイダルシリカ100重量部に対し100~900重量部である。

【0018】

これらのコロイダルシリカ(C)は、周知の方法で製造され市販されているものを使用できる。粒径は、通常、1~200ナノメートルのものを使用し、好ましくは、5~100ナノメートル、より好ましくは10~80ナノメートルである。また、コロイダルシリカ(C)は、本発明においてはpH=2~6のものを使用することが好ましい。また、コロイダルシリカ(C)の表面をシランカップリング剤等で処理しても良い。

【0019】

本発明では、希釈剤(D)を使用することができる。希釈剤(D)としては、例えば、
 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、 - カプロラクトン、 - ヘプタラクトン、
 - アセチル - - ブチロラクトン、 - カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサソ、1,2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサノン等の炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤類などが挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

【0020】

本発明の感光性樹脂組成物には、エポキシ基を有するケイ素化合物(A)の他に、これ以外のエポキシ樹脂(E)を添加することができる。エポキシ樹脂(E)としては、光カチオン重合可能なエポキシ樹脂であれば特に制限はなく、通常フェノール性水酸基を2個以上有する化合物をグリシジル化して得ることができる。用いるエポキシ樹脂の具体例としては、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールF、ビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ビスフェノールF、ビスフェノールS若しくはビスフェノールK等のビスフェノール類、又はビフェノール若しくはテトラメチルビフェノール等のビフェノール類、又はヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン若しくはジ-tert-ブチルヒドロキノン等のヒドロキノン類、又はレゾルシノール若しくはメチルレゾルシノール等のレゾルシノール類、又はカテコール若しくはメチルカテコール等のカテコール類、又はジヒドロキシナ

10

20

30

40

50

フタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン若しくはジヒドロキシジメチルナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類のグリシジル化物やフェノール類若しくはナフトール類とアルデヒド類との縮合物、又はフェノール類若しくはナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物又はフェノール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物又はフェノール類とジシクロペンタジエンとの反応物又はビスメトキシメチルビフェニルとナフトール類若しくはフェノール類との縮合物のグリシジル化物等が挙げられる。これらは、市販若しくは公知の方法により得ることが出来る。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いても良い。

【0021】

更に、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じてシリカ、アルミナ、ガラスファイバー、タルク等の充填材や離型剤、顔料、表面処理剤、粘度調整剤、可塑剤、安定剤、カップリング剤等、種々の配合剤を添加することができる。

10

【0022】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記(A)成分、(B)成分並びに必要に応じて(C)成分、(D)成分、(E)成分及びその他の成分を任意の順序で混合することにより得ることができる。(A)成分、(B)成分、(C)成分を含有する場合、使用量は、(A)成分2~80.5重量%、(B)成分0.5~20重量%、(C)成分1~50重量%が好ましい。(A)成分、(B)成分、(D)成分を含有する場合、使用量は、(A)成分2~80.5重量%、(B)成分0.5~20重量%、(D)成分1~95重量%が好ましく、更に(D)成分は10~90重量%がより好ましい。(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分を含有する場合、使用量は、(A)成分2~80.5重量%、(B)成分0.5~20重量%、(C)成分1~50重量%、(D)成分1~95重量%、(E)成分1~30重量%が好ましく、更に(D)成分は10~90重量%がより好ましい。こうして得られた本発明の感光性樹脂組成物は、経時的に安定であり、ハードコート剤として好ましく使用できる。また、本発明の感光性樹脂組成物では、上記(A)成分と(B)成分の配合比率は、重量比で(A):(B)=2~80.5:0.5~20であることが好ましい。

20

【0023】

本発明のハードコートフィルムは、上記の感光性樹脂組成物を基材フィルム(ベースフィルム)上に該感光性樹脂組成物の乾燥後重量が0.5~30g/m²、好ましくは1~20g/m²(膜厚にすると約0.5~30μm、好ましくは1~20μm)になるように塗布し、乾燥後放射線を照射して硬化皮膜を形成させることにより得ることができる。その後、80~120の温度で10~60分間加熱処理をしても良い。基材フィルムとしては、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン、シクロオレフィン系ポリマーなどから得られたフィルムが挙げられる。フィルムはある程度厚いシート状のものであっても良い。使用するフィルムは、柄や易接着層を設けたもの、コロナ処理等の表面処理をしたものであっても良い。

30

【0024】

上記の感光性樹脂組成物の塗布方法としては、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、ダイコーター塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などが挙げられる。

40

照射する放射線としては、例えば、紫外線、電子線などが挙げられる。紫外線により硬化させる場合、光源としては、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが調整される。高圧水銀灯を使用する場合、80~120W/cmのエネギーを有するランプ1灯に対して搬送速度5~60m/分で硬化させるのが好ましい。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定され

50

るものではない。また、実施例中特に断りがない限り、部は重量部を示す。なお、実施例中の各物性値は以下の方法で測定した。

(1) 重量平均分子量：GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定。

(2) エポキシ当量：JIS K-7236に準じた方法で測定。

【0026】

合成例1

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン94.4部、メチルイソブチルケトン94.4部、を反応容器に仕込み、80に昇温した。昇温後、0.1重量%水酸化カリウム水溶液21.6部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80にて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物(A-1)67部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は166g/eq、重量平均分子量は3700であった。

10

【0027】

合成例2

- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン100部、メチルイソブチルケトン100部を反応容器に仕込み、80に昇温した。昇温後、0.1重量%水酸化カリウム水溶液21.6部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80にて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物(A-2)72部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は179g/eq、重量平均分子量は5600であった。

20

【0028】

合成例3

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70.89部、メチルトリメトキシシラン10.43部、メチルイソブチルケトン81.32部を反応容器に仕込み、80に昇温した。昇温後、0.1重量%の水酸化カリウム水溶液21.6部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80にて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明で使用するエポキシ基を有するケイ素化合物(A-3)57部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は、193g/eq、重量平均分子量2600であった。

30

【0029】

実施例1~2、4~5、参考例3、及び比較例1~2

表1に示す材料を配合して得た本発明及び比較用の感光性樹脂組成物をバーコーター(N0.20)をそれぞれ用いて易接着処理ポリエステルフィルム(東洋紡績(株)製:A-4300、膜厚188μm)に塗布し、80の乾燥炉中に1分間放置後、空気雰囲気下で120W/cmの高圧水銀灯、ランプ高さ10cmの距離から5m/分の搬送速度で紫外線を照射し、硬化皮膜(10~15μm)を有する八ドコトフィルムを得た。

40

【0030】

表1

	配合量(重量部)							
	実施例		参考例	実施例		比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	
合成例1の化合物(A-1)	50			28.6				
合成例2の化合物(A-2)		50			28.6			
合成例3の化合物(A-3)			50					
DPHA*1						50	28.6	
MEK-ST*2				71.4	71.4		71.4	50

UVI - 6990 * 3	2	2	2	2	2		
Irg . 184 * 4						3	3
MEK	50	50	50			50	

【0031】

注)

* 1 : DPHA ; 日本化薬 (株) 製、KAYARAD DPHA (ジペンタエリスリトールペンタ / ヘキサアクリレート)

* 2 : MEK - ST ; 日産化学工業 (株) 製、オルガノシリカゾルMEK - ST (固形分30%)

* 3 : UVI - 6990 ; トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、ユニオンカーバイド社製

* 4 : Irg . 184 ; チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア-184 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)

* 5 : MEK ; メチルエチルケトン

【0032】

得られた硬化皮膜を有するハ - ドコ - トフィルムにつき、下記項目を評価しその結果を表2に示した。

(鉛筆硬度)

JIS K 5400 に従い、鉛筆引っかき試験機を用いて、上記ハ - ドコ - トフィルムの鉛筆硬度を測定した。詳しくは、測定する硬化皮膜を有するポリエステルフィルム上に、鉛筆を45度の角度で、上から1kgの荷重を掛け5mm程度引っかき、傷の付き具合を確認した。5回測定を行った。

評価 5 / 5 : 5回中5回とも傷なし

0 / 5 : 5回中全て傷発生

【0033】

(耐擦傷性試験)

スチールウール # 0000 上に200g / cm²の荷重を掛けて10往復させ、傷の状況を目視で判定した。

評価 : 傷なし

x : 傷発生

【0034】

(密着性)

JIS K 5400 に従い、ハ - ドコ - トフィルムの表面に1mm間隔で縦、横11本の切れ目を入れて100個の碁盤目を作る。セロハンテープをその表面に密着させた後、一気に剥がしたときに剥離せず残存したマス目の個数を示した。

【0035】

(カール)

ハ - ドコ - トフィルムを5cm x 5cmにカットし、80の乾燥炉中に1時間放置した後、室温まで戻した。水平な台上で、浮き上がった4辺それぞれの高さを測定し、平均値を測定値 (単位 : mm) とした。この時、基材自身のカールはいずれも0mmであった。

【0036】

(外観)

表面のクラック、白化、曇りなどの状態を目視で判定した。

評価 : 良好

: 微少のクラック、白化、曇りなどの発生

x : 著しいクラック、白化、曇りなどの発生

【0037】

上記評価結果を表2に示した。

表2

	鉛筆硬度 3 H	擦傷性	密着性	カール	外観
実施例 1	5 / 5		1 0 0	0 . 8	
実施例 2	5 / 5		1 0 0	1 . 0	
参考例 3	5 / 5		1 0 0	0 . 7	
実施例 4	5 / 5		1 0 0	0 . 5	
実施例 5	5 / 5		1 0 0	0 . 7	
比較例 1	5 / 5		8 4	1 1 . 0	×
比較例 2	5 / 5		1 0 0	8 . 5	

実施例 1 ~ 2、4 ~ 5、及び参考例 3 のハ - ドコ - トフィルムは、鉛筆硬度 3 H、擦傷性、密着性、カール、外観のいずれにも優れた効果を示したが、比較例 1 ~ 2 のフィルムは、低カールでなく、外観が良くなかった。また、比較例 1 のフィルムは、密着性についても良くなかった。

【 0 0 3 8 】

【 発明の効果 】

エポキシ基を有する特定のケイ素化合物 (A) 及び光カチオン重合開始剤 (B) を含有する本発明の感光性樹脂組成物の硬化皮膜を有するフィルムは、高硬度、低カール、基材への密着性、擦傷性、外観が良好であり、特にプラスチック光学部品、タッチパネル、フラットパネルディスプレイ、フィルム液晶素子など高硬度を必要とする分野に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 63/00 C

(56)参考文献 特開平04 - 159322 (JP, A)
特開平06 - 298940 (JP, A)
特開平06 - 298897 (JP, A)
特開2002 - 069333 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G59/00, C08L63/00