

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5218127号
(P5218127)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 299/06	(2006.01)	CO8F 299/06	
CO8G 18/70	(2006.01)	CO8G 18/70	
CO8G 18/50	(2006.01)	CO8G 18/50	Z
CO9D 4/00	(2006.01)	CO9D 4/00	
CO9D 175/14	(2006.01)	CO9D 175/14	

請求項の数 11 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-28289 (P2009-28289)
 (22) 出願日 平成21年2月10日(2009.2.10)
 (65) 公開番号 特開2009-256598 (P2009-256598A)
 (43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)
 審査請求日 平成23年9月13日(2011.9.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-79884 (P2008-79884)
 (32) 優先日 平成20年3月26日(2008.3.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (74) 代理人 100100608
 弁理士 森島 なるみ
 (72) 発明者 井上 明久
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
 (72) 発明者 漆原 英一郎
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、硬化膜及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)~(C):

(A) 分子内に重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する有機化合物(Ab)と結合され、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子

(B) パーフルオロポリエーテルジオールと芳香族ジイソシアネートとの反応生成物に、5個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる、パーフルオロポリエーテル基、ウレタン基及び10個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

(C) 上記成分(A)及び(B)以外の、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有する硬化性組成物。

【請求項2】

前記芳香族ジイソシアネート化合物が、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベンゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、及び2,7-ナフタレンジイソシアネートからなる群から選択される請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記芳香族ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネートである請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記 5 個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

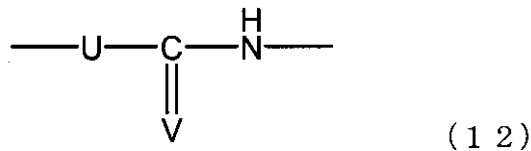
【請求項 5】

前記(B)の化合物の配合量が、溶剤を除く成分の合計量を 100 質量%としたときに、0.1 ~ 5 質量%の範囲内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記有機化合物(A b)が、さらに下記式(12)に示す構造を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【化 9】



[式(12)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

【請求項 7】

さらに、(D)ラジカル重合開始剤を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

さらに、(E)有機溶剤を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

ハードコート形成用である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

【請求項 11】

透明基材上に請求項 10 に記載の硬化膜を積層してなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化膜及び積層体に関する。さらに詳しくは、新規な添加剤化合物を含有する、ハードコート膜形成に好適な硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化膜及び積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プラスチック(ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレート等の各種基材表面の傷付き(擦傷)防止や汚染防止のための保護コーティング材及び反射防止膜用コート材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、防汚性、耐摩耗性、表面滑り性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要請されている。

【0003】

このような要請を満たすため、種々の組成物が提案されているが、硬化性組成物として

10

20

30

40

50

優れた塗工性を有し、硬化膜とした場合に、高硬度及び耐擦傷性を有し、透明性に優れ、さらに防汚性にも優れるという特性を備えたものはまだ得られていないのが現状である。

防汚性を付与する方法として、例えば、特許文献1に、(メタ)アクリロイル基を有するポリシロキサンを配合した硬化性組成物記載されているが、油性マーカー拭き取り性の観点からはさらに改良の余地があった。

【0004】

特許文献2は、反射防止膜表面の滑り性を改善でき、かつ非フッ素系の汎用溶剤に可溶で、薄膜形成の容易な反射防止膜形成用組成物を開示している。この反射防止膜形成用組成物は、反応性表面改質剤(I)及び反射防止膜材料(II)からなる組成物であって、そのうち、反応性表面改質剤(I)が、(A)ジイソシアネートを3量体化させたトリイソシアネートと(B)少なくとも2種の活性水素含有化合物との反応生成物からなる反応性基含有組成物であり、成分(B)が、(B-1)少なくとも1つの活性水素を有するパーフルオロポリエーテル、及び(B-2)活性水素と自己架橋性官能基を有するモノマーを含んでなる組成物からなっている。このような反応性表面改質剤(I)を添加することにより、反射防止膜の表面性状、特に表面滑り性(低摩擦係数化)、表面硬度、耐磨耗性、耐薬品性、汚染拭き取り性、撥水性、撥油性、耐溶剤性等を改善し、本来の塗膜の表面に改質された表面性状を付与することができること記載されている。尚、この反応性表面改質剤(I)と組み合わせられる反射防止膜材料(II)は低屈折率層形成用である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開2005-36018号公報

【特許文献2】特開2006-37024号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、優れた透明性、防汚性及び塗膜外観を有する硬化膜を与える硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、(A)重合性不飽和基を有する、特定の元素の酸化物粒子、(C)2個以上の重合性不飽和基を有する化合物、及び(D)光重合開始剤を含有する硬化性組成物に、(B)パーフルオロポリエーテル基、ウレタン基及び10個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する化合物を添加することにより、上記諸特性を満足し得る硬化膜が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

即ち、本発明は、下記の硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化膜及び積層体を提供する。

1. 下記成分(A)~(C):

(A)分子内に重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する有機化合物(Ab)と結合され、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子

40

(B)パーフルオロポリエーテルジオールと芳香族ジイソシアネートとの反応生成物に、5個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる、パーフルオロポリエーテル基、ウレタン基及び10個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

(C)上記成分(A)及び(B)以外の、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を含有する硬化性組成物。

2. 前記芳香族ジイソシアネート化合物が、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシ

50

アネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベンゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、及び2,7-ナフタレンジイソシアネートからなる群から選択される上記1に記載の硬化性組成物。

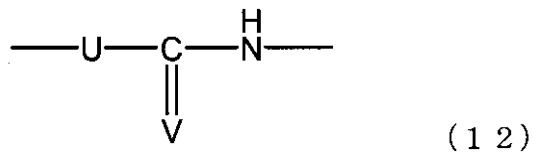
3. 前記芳香族ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシアネートである上記2に記載の硬化性組成物。

4. 前記5個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートである上記1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

5. 前記(B)の化合物の配合量が、溶剤を除く成分の合計量を100質量%としたときに、0.1~5質量%の範囲内である上記1~4のいずれかに記載の硬化性組成物。

6. 前記有機化合物(Ab)が、さらに下記式(12)に示す構造を有する上記1~5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【化1】



[式(12)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

7. さらに、(D)ラジカル重合開始剤を含有する上記1~6のいずれかに記載の硬化性組成物。

8. さらに、(E)有機溶剤を含有する上記1~7のいずれかに記載の硬化性組成物。

9. ハードコート形成用である上記1~8のいずれかに記載の硬化性組成物。

10. 上記1~9のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜。

11. 透明基材上に上記10に記載の硬化膜を積層してなる積層体。

【発明の効果】

【0009】

本発明の硬化性組成物によれば、透明性、防汚性及び塗膜外観に優れた硬化膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】化合物1のIRチャートである。

【図2】化合物1の¹H NMRチャートである。

【図3】化合物1の¹³C {¹H}の¹³C {¹H} NMRチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

I. 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物(以下、「本発明の組成物」という)は、下記成分(A)~(F)を含み得る。これらのうち、成分(A)~(C)は必須成分であり、成分(D)~(G)は必要に応じて添加し得る任意成分である。

(A)分子内に重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する有機化合物(Ab)と結合され、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子(以下、「反応性粒子」という)

(B)パーフルオロポリエーテルジオールと芳香族ジイソシアネートとの反応生成物に、5個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる、パーフルオロポリエーテル基、ウレタン基及び10個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

10

20

30

40

50

(C) 上記成分(A)及び(B)以外の、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物(以下、「多官能重合性不飽和基含有化合物」という)

(D) ラジカル重合開始剤

(E) 有機溶剤

(F) 添加剤

以下、各成分について説明する。

【0012】

(A) 反応性粒子

本発明に用いられる反応性粒子(A)は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子(Aa)と、分子内に重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する有機化合物(Ab)とを反応させることにより得られ、重合性不飽和基を有する、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子である。

10

【0013】

(1) 酸化物を主成分とする粒子(Aa)

反応性粒子(A)の製造に用いられる酸化物粒子(Aa)は、得られる硬化性組成物の硬化膜の無色性の観点から、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物を主成分とする粒子である。

20

【0014】

これらの酸化物粒子(Aa)としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化アンチモン、酸化セリウム等の粒子を挙げることができる。中でも、高硬度の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニア及び酸化アンチモンの粒子が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。さらには、酸化物粒子(Aa)は、粉体状又は溶剤分散ゾルとして用いるのが好ましい。溶剤分散ゾルとして用いる場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、
-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

30

【0015】

酸化物粒子(Aa)の数平均粒子径は、得られる硬化膜の用途に応じて適宜選択すればよいが、0.001 μ m~2 μ mが好ましく、0.003 μ m~1 μ mがさらに好ましく、0.005 μ m~0.5 μ mが特に好ましい。数平均粒子径が2 μ mを超えると、硬化物としたときの透明性が低下したり、硬化膜としたときの表面状態が悪化する傾向がある。また、粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミン類を添加してもよい。

40

【0016】

ケイ素酸化物粒子(例えば、シリカ粒子)として市販されている商品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業(株)製メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OU、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-O

50

L等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、日本アエロジル(株)製アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子(株)製シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業(株)製E220A、E220、富士シリシア(株)製SYLYSIA470、日本板硝子(株)製SGフレ-ク等を挙げることができる。

【0017】

また、アルミナの水分散品としては、日産化学工業(株)製アルミナゾル-100、-200、-520；アルミナのイソプロパノール分散品としては、住友大阪セメント(株)製AS-150I；アルミナのトルエン分散品としては、住友大阪セメント(株)製AS-150T；ジルコニアのトルエン分散品としては、住友大阪セメント(株)製HXU-110JC；アンチモン酸亜鉛粉末の水分散品としては、日産化学工業(株)製セルナックス；アルミナ、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛等の粉末及び溶剤分散品としては、シーアイ化成(株)製ナノテック；アンチモンドープ酸化スズの水分散ゾルとしては、石原産業(株)製SN-100D；ITO粉末としては、三菱マテリアル(株)製の製品；酸化セリウム水分散液としては、多木化学(株)製ニードラール等を挙げることができる。

【0018】

酸化物粒子(Aa)の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状であり、好ましくは、球状である。酸化物粒子(Aa)の比表面積(窒素を用いたBET比表面積測定法による)は、好ましくは、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、さらに好ましくは、 $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。これら酸化物粒子(Aa)の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして当業界に知られている微粒子状の酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に、硬化物に優れた透明性を要求する用途においては酸化物の有機溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

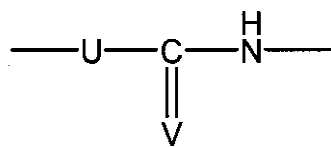
【0019】

(2)有機化合物(Ab)

本発明に用いられる有機化合物(Ab)は、重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有する化合物であれば特に限定されない。なお、加水分解性シリル基とは、水と反応してシラノール(Si-OH)生成するものであって、例えば、ケイ素に1以上のメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、等のアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子が結合したものを指す。また、有機化合物(Ab)は、さらに、下記式(12)に示す基を含む有機化合物であることが好ましい。また、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1を含むものであることが好ましい。

【0020】

【化2】



(12)

[式(12)中、Uは、NH、O(酸素原子)又はS(イオウ原子)を示し、Vは、O又はSを示す。]

【0021】

(i)重合性不飽和基

有機化合物(Ab)に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げ

ることができる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

【0022】

(ii) 前記式(2)に示す基

有機化合物に含まれる前記式(12)に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、具体的には、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及び $[-S-C(=S)-NH-]$ の6種である。これらの基は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも1つとを併用することが好ましい。

10

前記式(12)に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材や高屈折率層等の隣接層との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

【0023】

(iii) 加水分解性シリル基

有機化合物(Ab)は、分子内に加水分解性シリル基を有する化合物即ち加水分解によってシラノール基を生成する化合物である。このようなシラノール基を生成する化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリアルオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリアルオキシ基が結合した化合物、即ち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリアルオキシシリル基含有化合物が好ましい。

20

加水分解性シリル基を有する化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、酸化物粒子(Aa)と結合する構成単位である。

【0024】

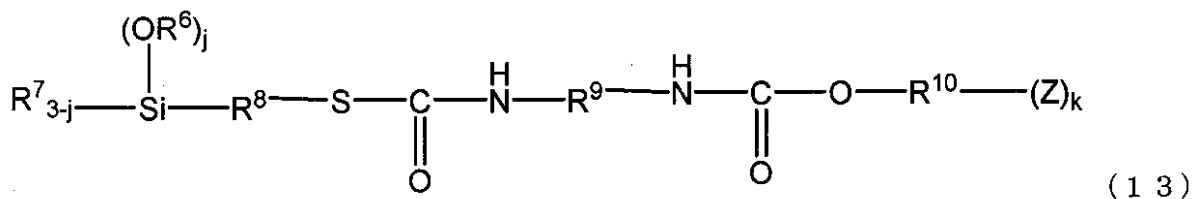
(iv) 好ましい態様

有機化合物(Ab)の好ましい具体例としては、例えば、下記式(13)に示す化合物を挙げることができる。

【0025】

【化3】

30



【0026】

式(13)中、 R^6 、 R^7 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基若しくはアリアル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げることができる。ここで、 j は、1~3の整数である。

40

【0027】

$[(R^6O)_j R^7_{3-j} Si -]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

R^8 は、炭素数1~12の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。具体例として、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。

50

R^9 は、2 価の有機基であり、通常、分子量 14 から 1 万、好ましくは、分子量 76 から 500 の 2 価の有機基の中から選ばれる。具体例として、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の 2 価の有機基；フェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、ポリフェニレン等の 2 価の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリアル基置換体を挙げることができる。また、これら 2 価の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、ポリアミド結合、ポリカーボネート結合を含むこともできる。

R^{10} は、 $(k+1)$ 価の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

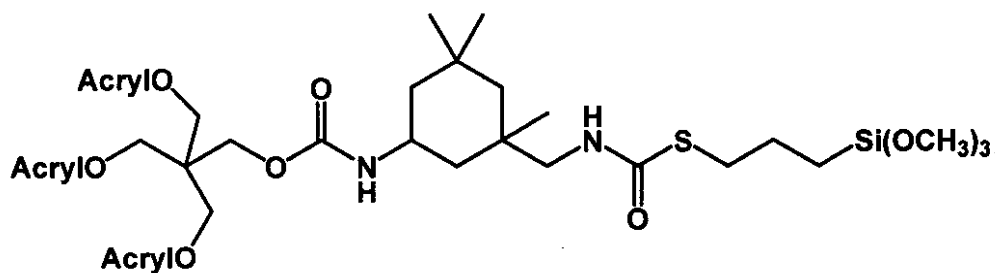
Z は、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する 1 価の有機基を示す。また、k は、好ましくは、1 ~ 20 の整数であり、さらに好ましくは、1 ~ 10 の整数、特に好ましくは、1 ~ 5 の整数である。

【0028】

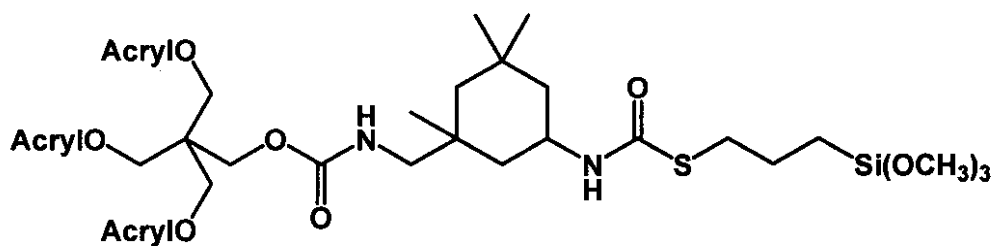
式(13)で示される化合物の具体例として、下記式(14)及び(15)で示される化合物が挙げられる。

【0029】

【化4】



(14)



(15)

[式(14)及び式(15)中、「Acryl」は、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を示す。]

【0030】

本発明で用いられる有機化合物(Ab)の合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。好ましくは、メルカプトプロピルトリメトキシシランとイソホロンジイソシアネートをジブチルスズジラウレート存在下で混合し、60~70 で数時間程度反応させた後に、ペンタエリスリトールトリアクリレートを追加して、さらに60~70 で数時間程度反応させることにより製造される。

【0031】

(3) 反応性粒子(A)の調製

シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基を有する有機化合物(Ab)を金属酸化物粒子(Aa)と混合し、加水分解させ、両者を結合させる。得られる反応性粒子(A)中の有機重合体成分即ち加水分解性シランの加水分解物及び縮合物の割合は、通常、乾燥粉末を空气中で完全に燃焼させた場合の質量減少%の恒量値として、例えば空气中で室温から通常800 までの熱質量分析により求めることができる。

【0032】

10

20

30

40

50

酸化物粒子 (A a) への有機化合物 (A b) の結合量は、反応性粒子 (A) (金属酸化物粒子 (A a) 及び有機化合物 (A b) の合計) を 100 質量%として、好ましくは、0.01 質量%以上であり、さらに好ましくは、0.1 質量%以上、特に好ましくは、1 質量%以上である。金属酸化物粒子 (A a) に結合した有機化合物 (A b) の結合量が 0.01 質量%未満であると、組成物中における反応性粒子 (A) の分散性が十分でなく、得られる硬化物の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。また、反応性粒子 (A) 製造時の原料中の金属酸化物粒子 (A a) の配合割合は、好ましくは、5 ~ 99 質量%であり、さらに好ましくは、10 ~ 98 質量%である。反応性粒子 (A) を構成する酸化物粒子 (A a) の含有量は、反応性粒子 (A) の 65 ~ 95 質量%であることが好ましい。

【0033】

本発明の組成物中における反応性粒子 (A) の含有量は、溶剤を除く成分の合計を 100 質量%としたときに、20 ~ 74 質量%の範囲内であることが好ましく、40 ~ 70 質量%の範囲内であることがより好ましい。20 質量%未満であると、硬化物としたときに高硬度の膜が得られないおそれがあり、74 質量%を超えると、成膜性が不十分となるおそれがある。

尚、反応性粒子 (A) の含有量は、固形分を意味し、反応性粒子 (A) が溶剤分散ゾルの形態で用いられるときは、その含有量には溶剤の量を含まない。

【0034】

(B) パーフルオロポリエーテル構造を有するジオール化合物と芳香族ジイソシアネート化合物との反応生成物に、水酸基及び5個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られる、パーフルオロポリエーテル基、ウレタン基及び10個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

本発明の組成物における成分 (B) は、得られる硬化膜に優れた防汚性、特に油性マーカー拭き取り性を付与する成分である。

【0035】

芳香族ジイソシアネートとしては、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベンゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、2,7-ナフタレンジイソシアネート等が挙げられ、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートが好ましい。

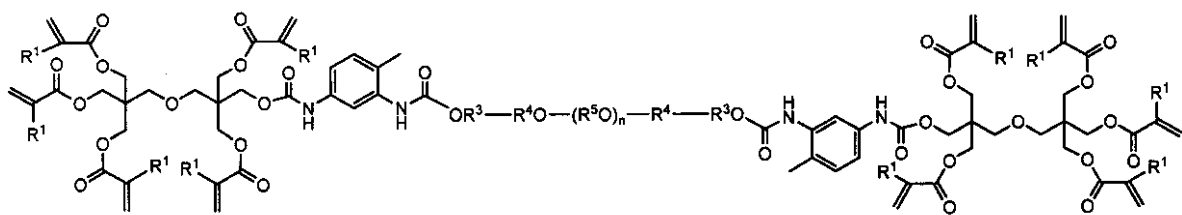
【0036】

5個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられ、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0037】

さらに、成分 (B) の化合物は、下記一般式 (1) で示される構造を有することが好ましい。

【化5】



(1)

【0038】

式 (1) 中、R¹ は水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。

R³ は単結合、メチレン基又はエチレン基である。

R⁴ 及び R⁵ はそれぞれ独立にフッ化メチレン基 (- C F₂ -) 又は炭素数 2 ~ 4 のパーフルオロアルキレン基を示し、フッ化メチレン基、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロピレン基であることが好ましい。

n は 5 ~ 50 の整数であり、好ましくは 10 ~ 30 の整数である。n が 5 より小さいと、塗膜にした際、十分なすべり性、油性マーカー拭き取り性が得られないおそれがあり、50 より大きいと、溶剤への溶解性が損なわれるおそれがある。

【0039】

成分 (B) の化合物の分子量は、通常 2000 ~ 6000 の範囲内であり、2500 ~ 3500 の範囲内であることが好ましい。ここで、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ法によって測定する。

10

【0040】

成分 (B) の化合物は、下記本発明の製造方法によって製造することができる。

本発明の製造方法は、(i) パーフルオロポリエーテル構造を有するジオール化合物と、芳香族ジイソシアネート化合物とを反応させる工程、

(i i) 水酸基及び 5 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物を反応させる工程

を含むことを特徴とする。

【0041】

より具体的には、水酸基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を、メチルエチルケトン等の溶媒中又は、無溶媒で、ジイソシアネート化合物と混合し、10 ~ 20 の水浴にて冷却する。溶液の温度が 10 ~ 20 になったら、ジラウリル酸ジブチル錫等のルイス酸触媒を添加し、20 ~ 65 の範囲で反応液を 1 ~ 3 時間攪拌する。その後 5 個以上の (メタ) アクリロイル基と水酸基を有する化合物を混合し 45 ~ 65 にて 3 ~ 6 時間攪拌することで製造することができる。

20

【0042】

パーフルオロポリエーテル構造を有するジオール化合物としては、パーフルオロポリアルキレンオキシドの両末端に水酸基を有する化合物であれば特に限定されないが、パーフルオロポリエチレンオキシドの末端ジオール化合物、パーフルオロポリプロピレンオキシドの末端ジオール化合物が好ましい。

30

また、好ましいパーフルオロポリエーテル構造を有するジオール化合物の市販品の例としては、Fluorolink D10H、Fluorolink D (ソルベイソレクス社製) 等が挙げられる。

【0043】

本発明の組成物における化合物 (B) の含有量は、溶剤を除く成分の合計を 100 質量%としたときに、0.1 ~ 5 質量% の範囲内であることが好ましく、0.1 ~ 1 質量% の範囲内であることがより好ましい。0.1 質量% 未満であると、添加効果が発現しないおそれがあり、5 質量% を超えると、塗膜の硬度が損なわれるおそれがある。

【0044】

(C) 多官能重合性不飽和基含有化合物

40

本発明に用いられる多官能重合性不飽和基含有化合物 (C) は、組成物の成膜性を高めるために好適に用いられる。多官能重合性不飽和基含有化合物 (C) としては、分子内に 2 個以上の重合性不飽和基を含むものであれば、前述の (A) 及び (B) 成分を除くほか、特に制限はないが、例えば、(メタ) アクリルエステル類、ビニル化合物類を挙げることができる。このうち、(メタ) アクリルエステル類が好ましい。

【0045】

(メタ) アクリルエステル類としては、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トトラ (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ペンタ (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

50

クリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エチレングルコールジ(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、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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングルコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレージ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート類、及びこれらの水酸基へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ(メタ)アクリレート類、分子内に2以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴエステル(メタ)アクリレート類、オリゴエーテル(メタ)アクリレート類、及びオリゴエポキシ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。この中では、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールペンタ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等が好ましい。

10

【0046】

ビニル化合物類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0047】

このような多官能重合性不飽和基含有化合物(C)の市販品としては、例えば、東亜合成(株)製アロニックスM-400、M-404、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬(株)製KAYARAD D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA、共栄社化学(株)製ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A等を挙げることができる。

20

30

40

【0048】

本発明の組成物における多官能重合性不飽和基含有化合物(C)の配合量は、溶剤を除く成分の合計を100質量%としたときに、20~70質量%の範囲内であることが好ましく、30~60質量%の範囲内であることがより好ましい。20質量%未満であると、塗膜の硬化性が不十分になるおそれがあり、70質量%を超えると、塗膜の外観が損なわれるおそれがある。

【0049】

(D)ラジカル重合開始剤

本発明の組成物には、上記成分(A)~(C)以外に、(D)ラジカル重合開始剤を配合することが好ましい。

50

このような(D)ラジカル重合開始剤としては、例えば、熱的に活性ラジカル種を発生させる化合物(熱重合開始剤)、及び放射線(光)照射により活性ラジカル種を発生させる化合物(放射線(光)重合開始剤)等の、汎用されているものを挙げる事ができ、放射線(光)重合開始剤が好ましい。

【0050】

放射線(光)重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,4,6-トリメチルペンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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サイド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)等を挙げる事ができる。

【0051】

放射線(光)重合開始剤の市販品としては、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、BASF社製ルシリン TPO、8893UCB社製ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製エザキュア-KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等を挙げる事ができる。

【0052】

本発明の組成物における(D)ラジカル重合開始剤の配合量は、溶剤を除く成分の合計を100質量%としたときに、0.01~20質量%の範囲内とすることが好ましく、0.1~10質量%の範囲内とすることがさらに好ましい。0.01質量%未満であると、硬化物としたときの硬度が不十分となるおそれがあり、20質量%を超えると、塗膜の硬度が損なわれるおそれがある。

【0053】

(E)有機溶剤

本発明の組成物は、塗膜の厚さを調節するために、有機溶剤で希釈して用いることができる。例えば、反射防止膜や被覆材として用いる場合の粘度は、通常0.1~50,000mPa・秒/25であり、好ましくは、0.5~10,000mPa・秒/25である。

有機溶剤(E)としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

本発明の組成物において必要に応じて用いられる有機溶剤（E）の配合量は、溶剤を除く成分の合計を100質量部としたときに、50～10,000質量部の範囲内であることが好ましい。溶剤の配合量は、塗布膜厚、組成物の粘度等を考慮して適宜決めることができる。

【 0 0 5 5 】

（F）添加剤

本発明の組成物には、上記成分の他、必要に応じて熱重合開始剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤等を添加することができる。

好ましい熱重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチル-パーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

10

【 0 0 5 6 】

本発明の組成物は、上記（A）～（F）成分をそれぞれ添加して、室温又は加熱条件下で混合することにより調製することができる。具体的には、ミキサ、ニーダー、ポールミル、三本ロール等の混合機を用いて、調製することができる。ただし、加熱条件下で混合する場合には、重合開始剤や重合性不飽和基の分解開始温度以下で行うことが好ましい。

【 0 0 5 7 】

上記のようにして得られた本発明の組成物は、熱及び/又は放射線（光）によって硬化させることができる。

20

【 0 0 5 8 】

II. 硬化膜

本発明の硬化膜は、前記硬化性組成物を種々の基材、例えば、プラスチック基材にコーティングして硬化させることにより得ることができる。具体的には、組成物をコーティングし、好ましくは、0～200で揮発成分を乾燥させた後、熱及び/又は放射線で硬化処理を行うことにより被覆成形体として得ることができる。

熱による場合、その熱源としては、例えば、電気ヒーター、赤外線ランプ、熱風等を用いることができる。熱による場合の好ましい硬化条件は20～150であり、10秒～24時間の範囲内で行われる。

【 0 0 5 9 】

放射線（光）による場合、その線源としては、組成物をコーティング後短時間で硬化させることができるものである限り特に制限はないが、例えば、赤外線の線源として、ランプ、抵抗加熱板、レーザー等を、また可視光線の線源として、日光、ランプ、蛍光灯、レーザー等を、また紫外線の線源として、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を、また電子線の線源として、市販されているタングステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式及びイオン化したガス状分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式を挙げることができる。また、アルファ線、ベータ線及びガンマ線の線源として、例えば、 ^{60}Co 等の核分裂物質を挙げることができ、ガンマ線については加速電子を陽極へ衝突させる真空管等を利用することができる。これら放射線は1種単独で又は2種以上を同時に又は一定期間をおいて照射することができる。放射線による場合、紫外線又は電子線を用いることが好ましい。そのような場合、好ましい紫外線の照射光量は0.01～10 J/cm²であり、より好ましくは、0.1～2 J/cm²である。また、好ましい電子線の照射条件は、加速電圧は10～300 kV、電子密度は0.02～0.30 mA/cm²であり、電子線照射量は1～10 Mradである。

30

40

【 0 0 6 0 】

本発明の組成物は被覆材（ハードコート）や反射防止膜の用途に好適であり、反射防止や被覆の対象となる基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属、木材、紙、ガラス

50

、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよく、コーティング方法は、通常のコーティング方法、例えばディッピングコート、スプレーコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピニングコート、刷毛塗り等を挙げることができる。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、乾燥、硬化後、通常0.1~400 μmであり、好ましくは、1~200 μmである。

【0061】

本発明の硬化膜は、高硬度及び耐擦傷性を有するとともに、特に油性マーカー拭き取り性に優れ、また、組成により、表面滑りに優れた塗膜（被膜）を形成し得る特徴を有しているため、CD、DVD、MO等の記録用ディスク、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材、又は、フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜等として特に好適に用いられる。

10

【0062】

III. 積層体

本発明の積層体は、透明基材上に上記本発明の硬化膜を積層して得ることができる。好適な透明基材や、硬化膜の積層方法は、前述の通りである。本発明の積層体は、高い透明性と硬度を有し、かつ、防汚性、特に油性マーカー拭き取り性並びにその持続性にも優れているため、各種表示装置の表面保護フィルム等として好適である。

20

【実施例】

【0063】

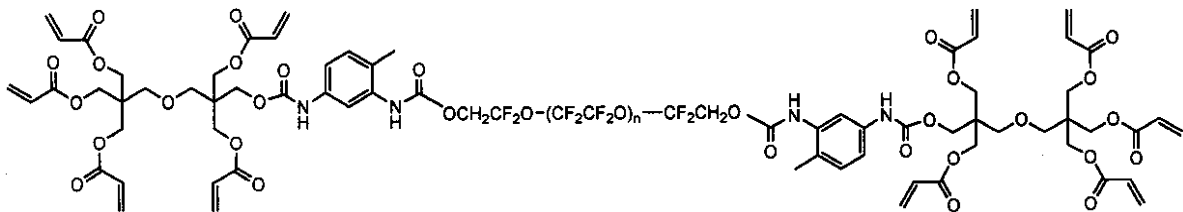
以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0064】

合成例 1

化合物 1（化合物（B））の合成

【化 6】



30

[式中、 $n = 10 \sim 15$]

【0065】

攪拌機、還流管及び乾燥空気導入管を備えた反応容器に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（吉富ファインケミカル社製、ヨシノックスBHT）（0.024 g、0.1 mmol）、パーフルオロポリエーテルジオール（ソルベイソレクシス社製、Fluorolink D10H）（37.00 g、24.6 mmol）、2,4-トリレンジイソシアネート（三井化学ポリウレタン社製、TOLDY-100）（8.58 g、49.2 mmol）及びメチルエチルケトン（丸善石油化学株式会社製）（45.58 g）を加え、水浴にて冷却を行う。10 ± 5 にてジラウリル酸ジブチル錫（共同薬品社製、CASTIN-D）（0.080 g、0.1 mmol）を添加した後、60 まで昇温し、1.5時間加熱した。次いで反応混合物を水浴にて冷却し、ここに、メチルエチルケトンで固形分濃度50%に希釈したジペンタエリスリトールペンタアクリレート（東亜合成株式会社製、アロトニックスM403）（108.84 g）を、滴下漏斗を用いて添加した。これを60 まで昇温し、4時間加熱した。このようにして前記の化学構造式で示される化合物1のメチルエチルケトン溶液（200 g）を得た。

40

【0066】

得られた化合物1のIRチャート、 1H NMRチャート、 $^{13}C\{^1H\}$ NMRチ

50

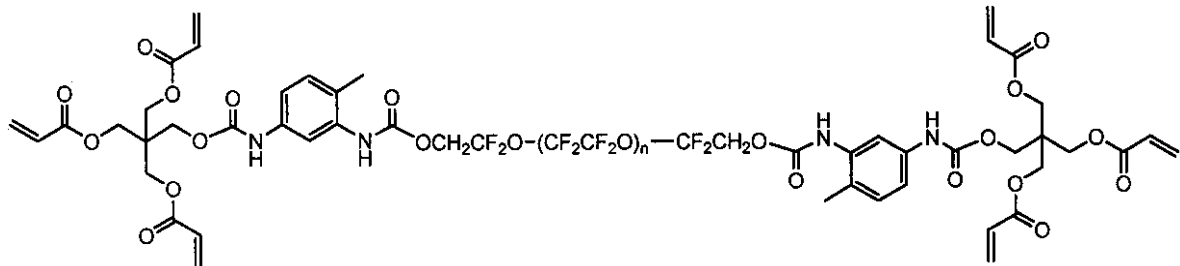
ャートをそれぞれ図 1 ~ 3 に示す。

【 0 0 6 7 】

合成例 2

化合物 2 (比較例化合物) の合成

【 化 7 】



10

[式中、 $n = 6 \sim 10$]

【 0 0 6 8 】

攪拌機を取り付けた 3 つ口フラスコに、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール (吉富ファインケミカル、ヨシノックス BHT) 0 . 0 2 4 g、パーフルオロポリエーテルジオール (ソルベイソレクシス社製、Fluorolink D10H) 5 2 . 8 9 g、2, 4 - トリレンジイソシアナート (三井化学ポリウレタン社製、TOLDY - 100) 1 2 . 2 7 g 及びメチルエチルケトン (丸善石油化学株式会社製) を仕込み、水浴にて冷却した。そこにジラウリル酸ジブチル錫 (共同薬品社製、CASTIN - D) 0 . 0 8 0 g を添加した後、60 まで昇温し、1 . 5 時間加熱した。次いで、反応混合物を水浴にて冷却し、ここに、テトラメチロールメタントリアクリレート (新中村化学株式会社製、NKエステル A - TMM - 3LM - N) 3 4 . 8 4 g をメチルエチルケトンで固形分濃度 5 0 質量%に希釈したものを添加した。60 まで昇温し、4 時間加熱した。このようにして前記の化学構造式で示される化合物 2 を得た。

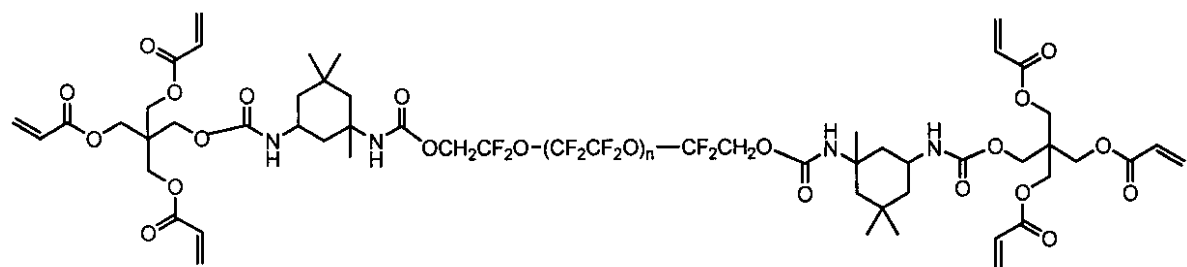
20

【 0 0 6 9 】

合成例 3

化合物 3 (比較例化合物) の合成

【 化 8 】



30

[式中、 $n = 6 \sim 10$]

【 0 0 7 0 】

攪拌機を取り付けた 3 つ口フラスコに、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール (吉富ファインケミカル、ヨシノックス BHT) 0 . 0 2 4 g、パーフルオロポリエーテルジオール (ソルベイソレクシス社製、Fluorolink D10H) 5 1 . 1 6 g、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (住友化学バイエルウレタン株式会社製、デスモジュール I) 1 5 . 1 4 g 及びメチルエチルケトン 6 6 . 3 0 g (丸善石油化学株式会社製) を仕込み、水浴にて冷却した。そこにジラウリル酸ジブチル錫 (共同薬品社製、CASTIN - D) 0 . 0 8 0 g を添加した後、60 まで昇温し、1 . 5 時間加熱した。次いで、反応混合物を水浴にて冷却し、ここに、テトラメチロールメタントリアクリレート (新中村化学株式会社製、NKエステル A - TMM - 3LM - N) 3 3 . 7 0 g をメチルエチルケトンで固形分濃度 5 0 質量%に希釈

40

50

したものを添加した。60 まで昇温し、4 時間加熱した。このようにして前記の化学構造式で示される化合物 3 を得た。

【0071】

製造例 1

有機化合物 (A b) の合成

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン 221 部、ジブチル錫ジラウレート 1 部からなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート 222 部を攪拌しながら 50 で 1 時間かけて滴下後、70 で 3 時間加熱攪拌した。これに新中村化学製 NK エステル A - TMM - 3LM - N (ペンタエリスリトールトリアクリレート 60 質量%とペンタエリスリトールテトラアクリレート 40 質量%とからなる。このうち、反応に参与するのは、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレートのみである。) 549 部を 30 で 1 時間かけて滴下後、60 で 10 時間加熱攪拌することで重合性不飽和基を含む有機化合物 (A b) を得た。生成物中の残存イソシアネート量を FT - IR で分析したところ 0.1% 以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。生成物の赤外吸収スペクトルは原料中のメルカプト基に特徴的な 2550 cm^{-1} の吸収ピーク及び原料イソシアネート化合物に特徴的な 2260 cm^{-1} の吸収ピークが消失し、新たにウレタン結合及び $S(C=O)NH$ - 基に特徴的な 1660 cm^{-1} のピーク及びアクリロキシ基に特徴的な 1720 cm^{-1} のピークが観察され、重合性不飽和基としてのアクリロキシ基と $-S(C=O)NH-$ 、ウレタン結合を共に有するアクリロキシ基修飾アルコキシシランが生成していることを示した。以上により、前記式 (14) 及び (15) で示される有機化合物 (A b) が合計で 773 部とペンタエリスリトールテトラアクリレート 220 部が得られた。

【0072】

製造例 2

反応性粒子の製造

製造例 1 で製造した組成物 2.98 部 (有機化合物 (A b) を 2.32 部含む)、シリカ粒子分散液 (A a) (固形分: 35 質量%、MEK - ST - L、数平均粒子径 $0.022\text{ }\mu\text{m}$ 、日産化学工業 (株) 製) 89.90 部、イオン交換水 0.12 部、及び p - ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル 0.01 部の混合液を、60、4 時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル 1.36 部を添加し、さらに 1 時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子分散液を得た。この分散液をアルミ皿に 2 g 秤量後、175 のホットプレート上で 1 時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、36.5% であった。また、分散液を磁性るつぼに 2 g 秤量後、80 のホットプレート上で 30 分予備乾燥し、750 のマッフル炉中で 1 時間焼成した後の無機残渣より、固形分中の無機含量を求めたところ、95% であった。

【0073】

< ハードコート形成用硬化性組成物の製造 >

実施例 1

製造例 2 で製造した反応性粒子 178.3 質量部 (固形分量 65.08 質量部) を固形分量 70% になるまで濃縮し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製: KAYARAD DPHA) 31.52 質量部、光開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製: イルガキュア 184) 3.00 質量部及び合成例 1 で製造した化合物 1 を 0.3 質量部、メチルイソブチルケトン 70 質量部を添加し、固形分濃度が 50 質量% になるようにメチルエチルケトンを添加し、攪拌して硬化性組成物を得た。

【0074】

比較例 1 ~ 3

表 1 に示す組成とした以外は実施例 1 と同様にして各硬化性組成物を製造した。

【0075】

得られた各硬化性組成物の溶剤を除く成分の合計を 100 質量% としたときの各成分の割合を下記表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

< 硬化膜の作製 >

実施例、比較例及び参考例で製造した各硬化性組成物を、バーコーター（12ミル）を用いて、厚さ80 μm のTACフィルム基材上に塗工した。80 $^\circ\text{C}$ で2分乾燥した後、高圧水銀灯を用いて空気下で照射量1 J/cm^2 の強度で紫外線を照射して硬化膜を作製した。

【 0 0 7 7 】

< 硬化膜の物性評価 >

得られた硬化膜のヘーズ、全光線透過率及び接触角を測定した。また、油性マーカー拭き取り性及び塗膜外観を評価した。結果を表1に示す。

10

【 0 0 7 8 】

(1) ヘーズの測定

硬化膜のヘーズ(%)を、カラーヘーズメーター(スガ試験機(株)製)を用いて、JIS K7105に準拠して測定した。

【 0 0 7 9 】

(2) 全光線透過率の測定

硬化膜の全光線透過率(%)を、カラーヘーズメーター(スガ試験機(株)製)を用いて、JIS K7105に準拠して測定した。

【 0 0 8 0 】

(3) 油性マーカー拭き取り性試験

硬化膜に油性マーカー(ゼブラ株式会社、マッキーMO-120-MC-BK)を付着し、30秒後に不織布(旭化成製、商品名:ベンコットS-2)にて拭き取った。完全に拭き取れたら、再度油性マーカーを付着させ、再度拭き取りを繰り返した。この拭き取り可能回数を数え、下記評価基準に従って評価した。

20

A: 油性マーカー拭き取り可能回数10回以上

B: 油性マーカー油性マーカー拭き取り可能回数5~10回

C: 油性マーカー拭き取り可能回数1~4回

D: 油性マーカー拭き取り可能回数0回

【 0 0 8 1 】

(4) 接触角の測定

水及びヘキサデカンに対する、硬化膜の接触角を協和界面化学株式会社製の接触角計Drop Master 500を用いてJIS 6768に準拠して測定した。

30

【 0 0 8 2 】

(5) 塗膜外観(面観はじき性)

硬化膜を目視にて観察し、以下の評価基準に従って評価した。

: 硬化フィルム180 mm ×100 mm 中にはじきが10個以下

: 硬化フィルム180 mm ×100 mm 中にはじきが10~30個

×: 硬化フィルム180 mm ×100 mm 中にはじきが30個を超える

【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

成分	組成 (質量%)	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A)	反応性粒子	65.08	65.08	65.08	65.08
(B)	化合物1 (DPPA-TDI- α -フルオロポリエーテル-TDI-DPPA)	0.30	—	—	—
—	化合物3 (PETA-IPDI- α -フルオロポリエーテル-IPDI-PETA)	—	—	0.30	—
—	化合物2 (PETA-TDI- α -フルオロポリエーテル-TDI-PETA)	—	—	—	0.30
(C)	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	31.52	31.82	31.52	31.52
(D)	Irg. 184	3.00	3.00	3.00	3.00
(F)	ポリジメチルシロキサン含有ケトンアクリレート	0.1	0.1	0.1	0.1
	合 計	100.00	100.00	100.00	100.00
物性評価					
	ヘーズ	0.18	0.16	0.19	0.26
	全光線透過率 (Tt ; %)	92.3	92.4	92.5	92.3
	油性マーカー拭き取り性	A	B~C	A	A
	接触角 (水) (°)	105	94	105	106
	接触角 (ヘキサデカン) (°)	62	30	59	65
	面観はじき性	○	○	×	△

【 0 0 8 4 】

表 1 中の略号等は下記のものを表す。

反応性粒子：製造例 2 で製造した反応性基修飾コロイダルシリカ

化合物 1 (DPPA-TDI- α -フルオロポリエーテル-TDI-DPPA)：合成例 1 で製造した化合物 (B)

化合物 3 (PETA-IPDI- α -フルオロポリエーテル-IPDI-PETA)：合成例 3 で製造した比較化合物

化合物 2 (PETA-TDI- α -フルオロポリエーテル-TDI-PETA)：合成例 2 で製造した参考化合物

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート：日本化薬株式会社製：KAYARAD
DPHA

Irg. 184：チバススペシャルティケミカルズ(株)製光重合開始剤

10

20

30

40

50

ポリジメチルシロキサン含有ウレタンアクリレート：チッソ株式会社製、（化合物名）サイラプレーンFM0711

【0085】

表1の結果から、本発明における成分（B）の化合物が配合された硬化性組成物は、透明性が高く、油性マーカー拭き取り性に優れ、及び塗膜外観のいずれにも優れていることがわかる。

表面改質剤を配合していない比較例1では、透明性には優れているものの、油性マーカー拭き取り性が大きく劣っていることがわかる。

本発明における成分（B）の化合物を配合していない比較例2では、透明性及び油性マーカー拭き取り性には優れているものの、はじきが生じ、塗膜外観が大きく劣っていることがわかる。

10

参考例1では、透明性及び油性マーカー拭き取り性には優れているものの、塗膜外観が劣っていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

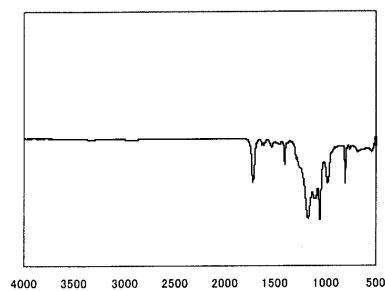
【0086】

本発明の硬化性組成物は、透明性、防汚性及び塗膜外観に優れた硬化膜を製造するのに有用である。

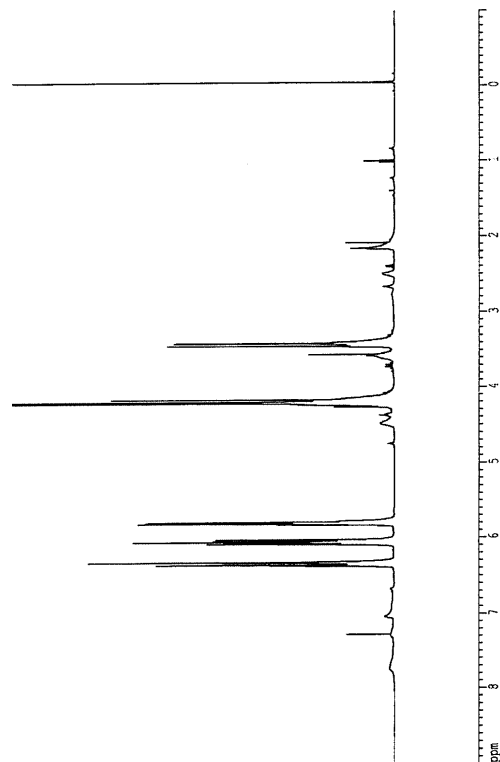
本発明の硬化膜は、透明性、防汚性及び塗膜外観に優れているため、特にハードコートとして有用である。また、透明性及び塗膜外観に優れているため光学用途に好適である。

20

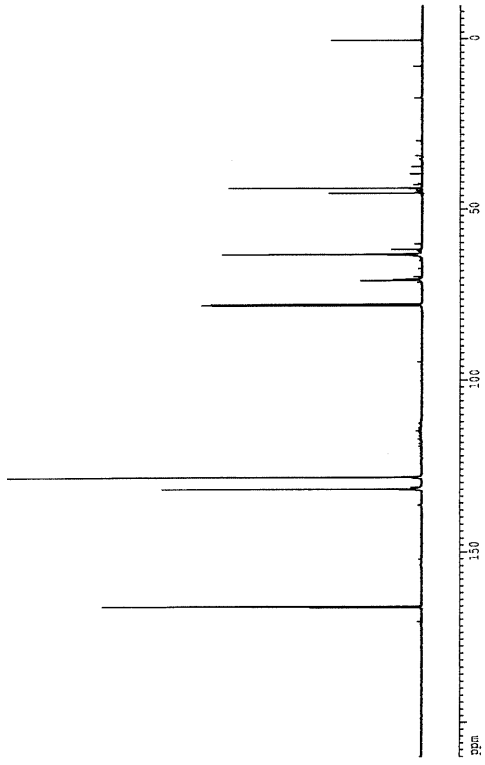
【図1】



【図2】



【 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	
<i>C 0 9 C</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 C</i>	<i>1/00</i>	
<i>C 0 9 C</i>	<i>3/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 C</i>	<i>3/12</i>	
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/30</i>	A

(72)発明者 高瀬 英明
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 特開2008-165205(JP,A)
特開平06-093193(JP,A)
特開2006-233169(JP,A)
特開平06-040748(JP,A)
特開平11-080312(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 8 3 / 0 1
C 0 8 F 2 9 0 / 0 0 - 2 9 0 / 1 4
C 0 8 F 2 9 9 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8
C A / R E G I S T R Y (S T N)