

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-244426

(P2004-244426A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 201/00	C09D 201/00	4J027
C08F 220/36	C08F 220/36	4J038
C08F 299/06	C08F 299/06	4J100
C09D 4/00	C09D 4/00	
C09D 5/00	C09D 5/00	
	Z	
	審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 29 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-26320 (P2003-26320)	(71) 出願人	392007566
(22) 出願日	平成15年2月3日 (2003.2.3)		ナトコ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-26022 (P2002-26022)		愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山1
(32) 優先日	平成14年2月1日 (2002.2.1)		8番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100068755
(31) 優先権主張番号	特願2002-370487 (P2002-370487)		弁理士 恩田 博宣
(32) 優先日	平成14年12月20日 (2002.12.20)	(74) 代理人	100105957
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 恩田 誠
		(72) 発明者	原 昌弘
			愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナ
			トコ 株式会社内
		(72) 発明者	大野 富久
			愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナ
			トコ 株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物及びその用途

(57) 【要約】

【課題】耐擦傷性に優れた硬化物を形成することができる活性エネルギー線硬化性組成物及びその用途を提供する。

【解決手段】ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数が異なる2種以上のウレタン(メタ)アクリレートを配合して活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

先端径が $15 \mu\text{m}$ のダイヤモンド圧子を用いて厚さ $60 \mu\text{m}$ の硬化膜にスクラッチ痕を与えたとき、硬化膜の自己治癒力によって前記スクラッチ痕を回復し得なくなる臨界荷重が 25 、相対湿度 50% の雰囲気下で 235mN 以上であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 2】

前記臨界荷重が 25 、相対湿度 50% の雰囲気下で 390mN 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】

1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる 2 種以上のウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

10

【請求項 4】

1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと 1 分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる 2 種以上のポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

20

【請求項 5】

1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートと、

1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートとを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 6】

1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

30

【請求項 7】

前記有機イソシアネートが 1 分子中に 3 個以上のイソシアネート基を有することを特徴とする請求項 3 から請求項 6 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 8】

(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の平均が $1 \sim 5$ の範囲にあることを特徴とする請求項 3、請求項 5 及び請求項 7 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

40

(但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。)

【請求項 9】

前記繰り返し数の平均が $1 \sim 2.5$ の範囲にあることを特徴とする請求項 8 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 10】

1 分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰り返し数の平均が $1 \sim 5$ の範囲にあることを特徴とする請求項 4、請求項 6 及び請求項 7 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

50

〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

【請求項11】

前記繰り返し数の平均が1～2.5の範囲にあることを特徴とする請求項10に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項12】

(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の差が9以下であることを特徴とする請求項3、請求項5及び請求項7から請求項9のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

10

〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

【請求項13】

前記繰り返し数の差が4～9の範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項14】

1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰り返し数の差が9以下であることを特徴とする請求項4、請求項6、請求項7、請求項10及び請求項11のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

20

〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

【請求項15】

前記繰り返し数の差が4～9の範囲にあることを特徴とする請求項14に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項16】

さらに、長鎖アルキル基含有化合物、シリコン系化合物及びフッ素系化合物のいずれかを含有することを特徴とする請求項3から請求項15のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項17】

前記長鎖アルキル基含有化合物、シリコン系化合物及びフッ素系化合物が活性エネルギー線硬化性官能基を有することを特徴とする請求項16に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

30

【請求項18】

前記長鎖アルキル基含有化合物の長鎖アルキル基の炭素数が13～25であることを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項19】

請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させてなる機能部材。

【請求項20】

請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させてなる機能部材。

40

【請求項21】

請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させてなる光学特性部材。

【請求項22】

請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させてなる光学特性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐擦傷性を要求される分野で用いられる塗料、コーティング剤等として有用な活性エネルギー線硬化性組成物及びその用途に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

本発明者らは先に、紫外線硬化性ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーと光開始剤とを含有する紫外線硬化性組成物を提案している(例えば、特許文献1を参照)。前記紫外線硬化性ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーは、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマー化合物と、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるものである。

10

【0003】

この紫外線硬化性組成物の硬化物は、表面に傷が生じたとき、自身の自己治癒力によってその傷を回復するという特徴を有している。このため、前記紫外線硬化性組成物は、耐擦傷性を要求される分野で用いられる塗料、コーティング剤等として有用である。

【0004】**【特許文献1】**

特開2001-2744号公報(第2頁)

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記紫外線硬化性組成物の硬化物の耐擦傷性は用途によっては必ずしも満足といえない場合があり、そのために用途が制限されるという問題があった。このため、耐擦傷性のさらなる向上を図ることが求められている状況にある。

20

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、耐擦傷性に優れた硬化物を形成することができる活性エネルギー線硬化性組成物及びその用途を提供することにある。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、先端径が15 μ mのダイヤモンド圧子を用いて厚さ60 μ mの硬化膜にスクラッチ痕を与えたとき、硬化膜の自己治癒力によって前記スクラッチ痕を回復し得なくなる臨界荷重が25、相対湿度50%の雰囲気下で235mN以上であることを要旨とする。

30

【0008】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記臨界荷重が25、相対湿度50%の雰囲気下で390mN以上であることを要旨とする。

【0009】

請求項3に記載の発明は、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる2種以上のウレタン(メタ)アクリレート含有することを要旨とする。

40

【0010】

請求項4に記載の発明は、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる2種以上のポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート含有することを要旨とする。

【0011】

請求項5に記載の発明は、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウ

50

レタン(メタ)アクリレートと、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートとを含有することを要旨とする。

【0012】

請求項6に記載の発明は、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有することを要旨とする。

【0013】

請求項7に記載の発明は、請求項3から請求項6のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記有機イソシアネートが1分子中に3個以上のイソシアネート基を有することを要旨とする。 10

【0014】

請求項8に記載の発明は、請求項3、請求項5及び請求項7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰返し数の平均が1~5の範囲にあることを要旨とする。〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

請求項9に記載の発明は、請求項8に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記繰返し数の平均が1~2.5の範囲にあることを要旨とする。 20

【0015】

請求項10に記載の発明は、請求項4、請求項6及び請求項7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、1分子当たりのカプロラクトン単位の繰返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰返し数の平均が1~5の範囲にあることを要旨とする。〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記繰返し数の平均が1~2.5の範囲にあることを要旨とする。 30

【0016】

請求項12に記載の発明は、請求項3、請求項5及び請求項7から請求項9のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰返し数の差が9以下であることを要旨とする。〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

請求項13に記載の発明は、請求項12に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記繰返し数の差が4~9の範囲にあることを要旨とする。

【0017】

請求項14に記載の発明は、請求項4、請求項6、請求項7、請求項10及び請求項11のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、1分子当たりのカプロラクトン単位の繰返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰返し数の差が9以下であることを要旨とする。〔但し、ここでいう(メタ)アクリレートモノマーとは、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す。〕

請求項15に記載の発明は、請求項14に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記繰返し数の差が4~9の範囲にあることを要旨とする。 40

【0018】

請求項16に記載の発明は、請求項3から請求項15のいずれか一項に記載の活性エネルギー 50

ギー線硬化性組成物において、さらに、長鎖アルキル基含有化合物、シリコン系化合物及びフッ素系化合物のいずれかを含有することを要旨とする。

【0019】

請求項17に記載の発明は、請求項16に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記長鎖アルキル基含有化合物、シリコン系化合物及びフッ素系化合物が活性エネルギー線硬化性官能基を有することを要旨とする。

【0020】

請求項18に記載の発明は、請求項16又は請求項17に記載の活性エネルギー線硬化性組成物において、前記長鎖アルキル基含有化合物の長鎖アルキル基の炭素数が13～25であることを要旨とする。

10

【0021】

請求項19に記載の発明は、請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させてなることを要旨とする。

請求項20に記載の発明は、請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させてなることを要旨とする。

【0022】

請求項21に記載の発明は、請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させてなることを要旨とする。

請求項22に記載の発明は、請求項1から請求項18のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させてなることを要旨とする。

20

【0023】

【発明の実施の形態】

<第1実施形態>

以下、本発明を具体化した第1実施形態について説明する。

【0024】

(活性エネルギー線硬化性組成物)

本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる2種以上のウレタン(メタ)アクリレートから構成されている。

【0025】

このポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の平均は、1～5の範囲が好ましく、1～2.5の範囲がより好ましい。また、同繰り返し数の差は、9以下が好ましく、4～9の範囲がより好ましい。

30

【0026】

それぞれのウレタン(メタ)アクリレートは、有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させることによって合成される。そして、活性エネルギー線硬化性組成物は、それらのウレタン(メタ)アクリレートを混合することによって調製される。

【0027】

有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させるにあたっての反応温度は常温～100が好ましく、反応時間は1～10時間が好ましい。

40

【0028】

前記有機イソシアネートは、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機化合物であるが、有機イソシアネート1分子中に含まれるイソシアネート基の数は3個以上であることが好ましい。

【0029】

1分子中にイソシアネート基を2個有する有機イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホ

50

ロンジイソシアネート、キシ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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、ノルボルナンジイソシアネートなどのジイソシアネートモノマーが挙げられる。

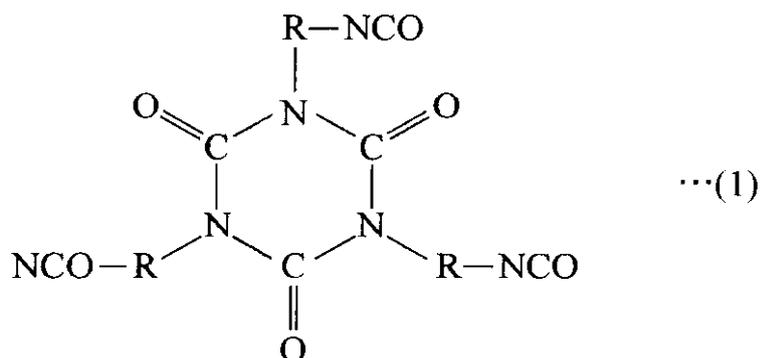
【0030】

一方、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとしては、ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート変性させた下記一般式(1)で表される化合物、ジイソシアネートモノマーをアダクト変性させた下記一般式(2)で表される化合物、ジイソシアネートモノマーをビウレット変性させた下記一般式(3)で表される化合物、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートカプロエート、トリアミノノナントリイソシアネートなどのイソシアネートプレポリマーが挙げられる。

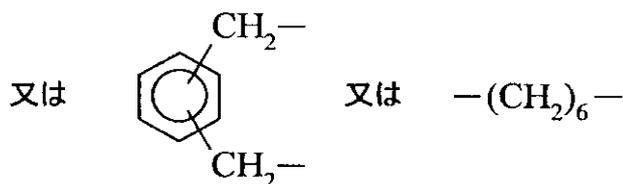
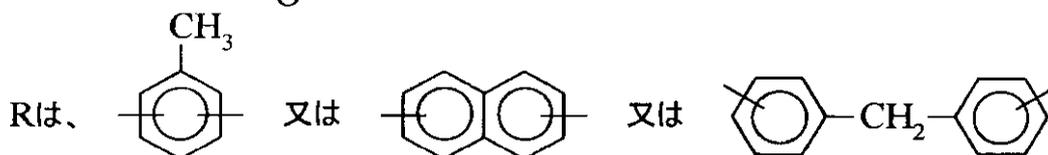
10

【0031】

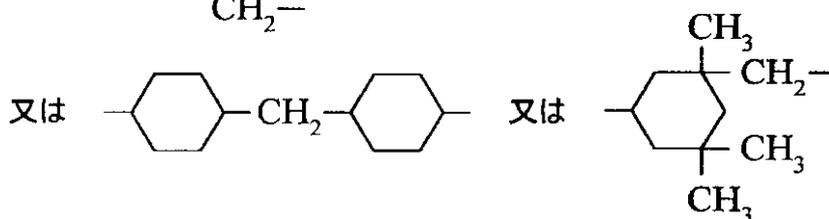
【化1】



20



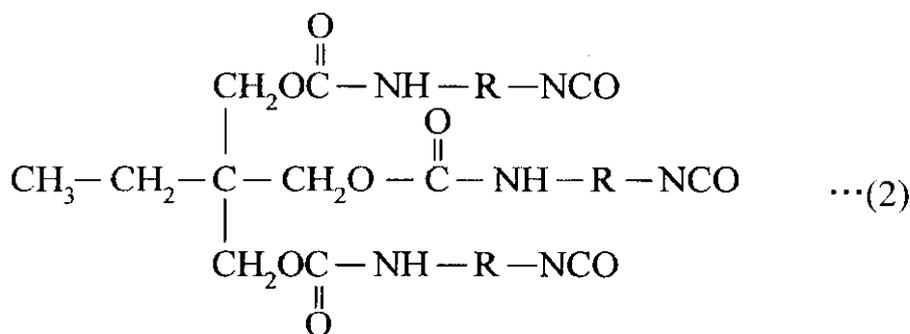
30



【0032】

【化2】

40

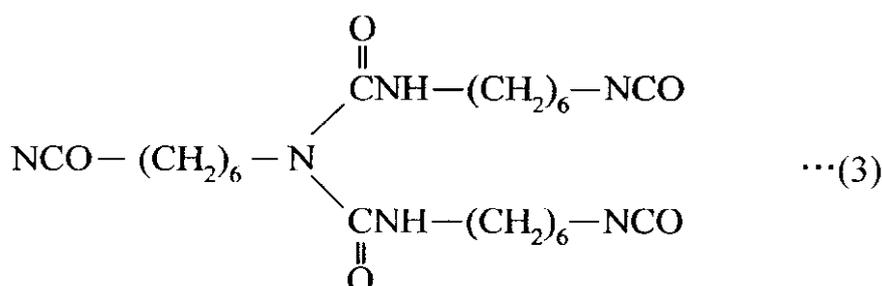


R は上記一般式(1)の場合と同じ

10

【0033】

【化3】

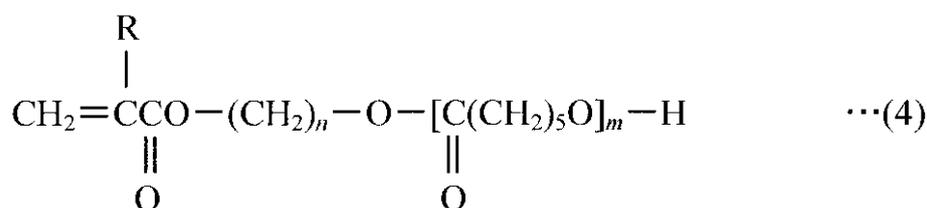


20

ウレタン(メタ)アクリレートを合成するにあたって上記有機イソシアネートと反応させるポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートは、下記一般式(4)で表される化合物であり、活性エネルギー線硬化性官能基($\text{CH}_2=$)を有している。このポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0034】

【化4】



30

RはH又は CH_3 、 n は1~10の整数、 m は1~25の整数

以上説明した活性エネルギー線硬化性組成物の用途としては、塗料又はコーティング剤が挙げられ、耐擦傷性を要求される分野で特に好適に使用することができる。具体的には、携帯電話、腕時計、コンパクトディスク、光ディスク、オーディオ機器、OA機器などの電気電子機器；タッチパネル、ブラウン管の反射防止板などの電子材料部品；冷蔵庫、掃除機、電子レンジなどの家電製品；メーターパネル、ダッシュボードなどの自動車の内装；プレコートメタル鋼板；自動車のボディ、バンパー、スポイラー、ドアノブ、ハンドル、ヘッドランプ、オートバイのガソリタンク、メッキ・蒸着又はスパッタリングが施されたアルミホイールやドアミラーなどの自動車部品；カーポートの屋根、採光屋根；ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂などのプラスチック成形品；階段、床、机、椅子、タンス、その他の家具などの木工製品；布、紙、サングラス、矯正用メガネレンズなどに塗工して使用される。

40

50

【0035】

塗工の方法は常法でよく、エアスプレー、エアレススプレー、静電塗装、ロールコーター、フローコーター、スピコートなどの方法が例えば挙げられる。なお、塗膜の厚さは1～100 μm 程度が好ましい。

【0036】

塗工後の活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線、電子線などの活性エネルギー線を照射してやれば硬化させることができる。紫外線を照射して硬化させる際には、水銀ランプ、メタルハライドランプなどを用いることが好ましく、積算光量100～1000 mJ/cm^2 の紫外線を照射してやるのが好ましい。一方、電子線を照射して硬化させる場合には、加速電圧150～250 keV で1～5 Mrad の電子線を照射してやるのが好ましい。

10

【0037】

(機能部材・光学特性部材)

本実施形態の機能部材及び光学特性部材は、上記の活性エネルギー線硬化性組成物を所定の形状に硬化させるか、あるいは上記の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させるかして形成される。なお、後者のケースでは、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物自体が機能部材又は光学特性部材として機能する場合と、基材が機能部材又は光学特性部材の役割を担い、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物が基材を保護する役割を担う場合とがあるが、そのいずれであってもよい。

【0038】

機能部材の例としては、光反射フィルム、反射防止フィルム、偏光フィルム、光拡散フィルム、位相差フィルム、視野角調整フィルム、熱線反射フィルム、紫外線遮蔽フィルム、電磁波遮蔽フィルム、タッチセンサ用フィルムなどがある。そして、これら機能部材のうちで光学特性を有するもの、例えば上にも挙げた光反射フィルム、反射防止フィルム、偏光フィルム、光拡散フィルム、位相差フィルム、視野角調整フィルムなどが光学特性部材である。

20

【0039】

機能部材及び光学特性部材を形成するにおいて活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる際には、紫外線、電子線などの活性エネルギー線を照射する。活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させるにあたっての好ましい条件は先に記載した通りである。

30

【0040】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

(a) 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた硬化物が自身の自己治癒力によってスクラッチ痕を回復し得なくなる臨界荷重(垂直荷重)は、従来の紫外線硬化性組成物の硬化物の場合よりも高い値を示す。具体的には、厚さ60 μm の硬化物(硬化膜)に対し先端径15 μm のダイヤモンド圧子を用いてスクラッチ痕を与えた場合、25、相対湿度50%の雰囲気下では、前記臨界荷重は少なくとも235 mN (24 gf)以上、場合によっては390 mN (40 gf)以上という値を示し、優れた耐擦傷性を発揮する。従って、特に高い耐擦傷性が要求される分野でも好適に使用することができる。

40

【0041】

(b) ウレタン(メタ)アクリレートの合成に際し、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する有機化合物をポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートと反応させるようにすれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。

【0042】

(c) ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の平均を1～5の範囲に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、1～2.5の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

【0043】

50

(d) ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるウレタン(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の差を9以下に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、4~9の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

【0044】

<第2実施形態>

以下、本発明を具体化した第2実施形態について第1実施形態と異なる点を中心に説明する。

【0045】

(活性エネルギー線硬化性組成物)

本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は、1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる2種以上のポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートと有機イソシアネートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートから構成されている。

10

【0046】

1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の平均は、1~5の範囲が好ましく、1~2.5の範囲がより好ましい。また、同繰り返し数の差は、9以下が好ましく、4~9の範囲がより好ましい。

【0047】

(機能部材・光学特性部材)

本実施形態の機能部材及び光学特性部材は、上記の活性エネルギー線硬化性組成物を所定の形状に硬化させるか、あるいは上記の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させるかして形成される。

20

【0048】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

(e) 本実施形態においても第1実施形態の(a)及び(b)と同様な効果が得られる。

【0049】

(f) 1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の平均を1~5の範囲に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、1~2.5の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

30

【0050】

(g) 1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なるポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート間における前記繰り返し数の差を9以下に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、4~9の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

【0051】

<第3実施形態>

以下、本発明を具体化した第3実施形態について第1及び第2実施形態と異なる点を中心に説明する。

40

【0052】

本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は、次の2種類のウレタン(メタ)アクリレートから構成されている。1つは、有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート、もう1つは、有機イソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートである。

【0053】

ここで、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの双方を示す用語として、“(メタ)アクリレートモノマー”を定義

50

する。そうすると、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクトン単位の繰り返し数がゼロの(メタ)アクリレートモノマーと見なすことができる。

【0054】

そうしたとき、上記2種類のウレタン(メタ)アクリレート間における(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は、1~5の範囲が好ましく、1~2.5の範囲がより好ましい。また、同繰り返し数の差は、9以下が好ましく、4~9の範囲がより好ましい。

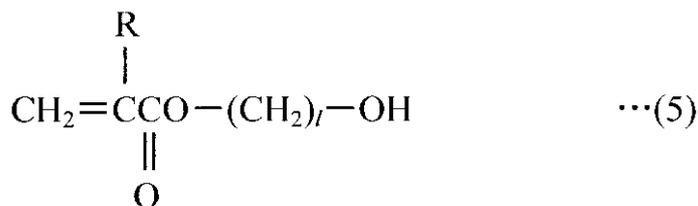
【0055】

なお、前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、下記一般式(5)で表される化合物であり、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

【0056】

【化5】



RはH又はCH₃、lは1~10の整数

20

(機能部材・光学特性部材)

本実施形態の機能部材及び光学特性部材は、上記の活性エネルギー線硬化性組成物を所定の形状に硬化させるか、あるいは上記の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させるかして形成される。

【0057】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

(h)本実施形態においても第1実施形態の(a)と同様な効果が得られる。

(i)ウレタン(メタ)アクリレートの合成に際し、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する有機化合物をポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと反応させるようにすれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。

30

【0058】

(j)2種類のウレタン(メタ)アクリレート間における(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均を1~5の範囲に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、1~2.5の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

【0059】

(k)2種類のウレタン(メタ)アクリレート間における(メタ)アクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の差を9以下に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、4~9の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

40

【0060】

<第4実施形態>

以下、本発明を具体化した第4実施形態について第1~第3実施形態と異なる点を中心に説明する。

【0061】

本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は、ポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと有機イソシアネートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートから構成されている。これを先に定義

50

した“(メタ)アクリレートモノマー”を用いて換言すれば、次の通りである。すなわち、1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる2種以上の(メタ)アクリレートモノマーと有機イソシアネートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートから本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は構成されている。

【0062】

1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰り返し数の平均は、1~5の範囲が好ましく、1~2.5の範囲がより好ましい。また、同繰り返し数の差は、9以下が好ましく、4~9の範囲がより好ましい。

【0063】

(機能部材・光学特性部材)

本実施形態の機能部材及び光学特性部材は、上記の活性エネルギー線硬化性組成物を所定の形状に硬化させるか、あるいは上記の活性エネルギー線硬化性組成物を基材の表面に塗工して硬化させるかして形成される。

【0064】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

(1)本実施形態においても第1実施形態の(a)と同様な効果が得られる。

(m)ウレタン(メタ)アクリレートの合成に際し、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する有機化合物をポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと反応させるようにすれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。

【0065】

(n)1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰り返し数の平均を1~5の範囲に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、1~2.5の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

【0066】

(o)1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる(メタ)アクリレートモノマー間における前記繰り返し数の差を9以下に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。また、4~9の範囲に設定すれば、その効果を一段と高めることができる。

【0067】

なお、前記各実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・有機イソシアネートをポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートやヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと反応させてウレタン(メタ)アクリレートを合成する反応を溶剤中に行なうようにしてもよい。溶剤の例としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤が挙げられる。

【0068】

・有機イソシアネートをポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートやヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと反応させる際に触媒や重合禁止剤を加えるようにしてもよい。触媒の例としては、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ジエチルヘキサエート、ジブチル錫サルファイトなどが挙げられる。一方、重合禁止剤の例としては、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどが挙げられる。

【0069】

・有機イソシアネートをポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートやヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと反応させる際に長鎖アルコールを加えるようにしてもよい。このようにすると、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物において、その表面滑性が向上し、その結果耐擦傷性が前記実施形態の場合よりも向上する。

10

20

30

40

50

【0070】

長鎖アルコールの例としては、トリデカノール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、グリセロールモノステアレートなどが挙げられる。しかし特に好ましいものとしては、ポリエーテル変性セチルアルコールなどのポリエーテル変性された長鎖アルコールが挙げられる。というのも、ポリエーテル変性された長鎖アルコールを使用すれば、硬化物に帯電防止効果を付与することができるからである。

【0071】

・ 前記各実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物に、長鎖アルキル基含有化合物、シリコン系化合物及びフッ素系化合物のいずれかを加えるようにしてもよい。このようにすると、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物において、その表面滑性が向上し、その結果耐擦傷性が前記実施形態の場合よりも向上する。

10

【0072】

前記長鎖アルキル基含有化合物、シリコン系化合物及びフッ素系化合物は、活性エネルギー線硬化性官能基を有していることが好ましい。というのも、活性エネルギー線硬化性官能基を有する化合物を活性エネルギー線硬化性組成物に加えるようにすれば、活性エネルギー線硬化性組成物を低粘度化及びハイソリッド化することができるとともに、硬化物の密着性及び耐溶剤性を向上させることができるからである。

【0073】

また、前記長鎖アルキル基含有化合物の長鎖アルキル基の炭素数は13～25であることが好ましい。長鎖アルキル基の炭素数を上記範囲内に設定すれば、硬化物の耐擦傷性をさらに向上させることができる。

20

【0074】

なお、長鎖アルキル基の炭素数が13～25である長鎖アルキル基含有化合物の具体例としては、トリデカノール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ポリオキシエチレンセチルアルコール、ポリオキシエチレンステアリルアルコール、グリセロールモノステアレートなどの長鎖アルコール；トリデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの活性エネルギー線硬化性化合物が挙げられる。これらのうち活性エネルギー線硬化性化合物は、活性エネルギー線硬化性官能基を有している。

30

【0075】

シリコン系化合物の具体例としては、ポリジメチルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、エポキシ変性ポリジメチルシロキサン、フッ素変性ポリジメチルシロキサン、(メタ)アクリレート変性ポリジメチルシロキサン(例えば東亜合成株式会社製GUV-235)などが挙げられる。

【0076】

フッ素系化合物の具体例としては、フルオロアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキル第四級アンモニウム塩、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物などのフルオロアルキル基を有する化合物；ペルフルオロアルキルカルボン酸塩、ペルフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、ペルフルオロアルキルエチレンオキシド付加物などのペルフルオロアルキル基を有する化合物；フルオロカーボン基を有する化合物；テトラフルオロエチレン重合体；フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体；フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体；含フッ素(メタ)アクリル酸エステル；含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの重合体；含フッ素(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体；含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと他モノマーの共重合体が挙げられる。

40

【0077】

50

フッ素系化合物に関してさらに補足すると、含フッ素(メタ)アクリル酸エステルのご具体例としては以下に列挙するものが挙げられる。すなわち、3-ペルフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロヘキシル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロヘキシル-(1-ヒドロキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロヘキシル-1-((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロオクチル-(1-ヒドロキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロオクチル-1-((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロブチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロヘキシル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロシクロペンチルメチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロシクロヘプチルメチル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロブチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロヘキシル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロオクチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロシクロペンチルメチル-(1-(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、(メタ)アクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシル、(メタ)アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチル、

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸 - 1 - メチル - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸 - 1 - メチル - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ウンデカフルオロヘキシルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - トリデカフルオロヘプチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ペンタデカフルオロオクチルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ノナデカフルオロデシルエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロヘプタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロオクタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - テトラデカフルオロノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - オクタデカフルオロウンデカンジオール、ジ(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11 - エイコサフルオロドデカンジオール等である。

【0078】

・ 前記各実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物に、活性エネルギー線硬化性官能基含有化合物を加えるようにしてもよい。このようにすれば、活性エネルギー線硬化性組成物を低粘度化及びハイソリッド化することができるとともに、硬化物の密着性及び耐溶剤性を向上させることができる。

【0079】

活性エネルギー線硬化性官能基含有化合物の例としては、(メタ)アクリロイル基を有する単官能性又は多官能性のモノマー又はオリゴマーが挙げられる。具体的には、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエトキシエチル(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、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、イソボルニル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレンなどの単官能性のモノマー；ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(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、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの二官能性のモノマー；トリメチロールプロパントリ(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、トリメチロールプロパンの3モルプロピレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンの6モルエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロポキシトリ(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のカプロラ

クトン付加物のヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能性のモノマー；不飽和ポリエステル、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、アクリル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートなどのオリゴマーが挙げられる。

【0080】

・ 前述の活性エネルギー線硬化性官能基含有化合物に高屈折率を有する、フェニルフェノールエトキシ(メタ)アクリレート、フェニルフェノールジエトキシ(メタ)アクリレート、フェニルフェノールペンタエトキシ(メタ)アクリレート、1,3-ビス〔2-メタクリロイルオキシ-3-(2,4,6-トリプロモフェノキシ)プロポキシ〕ベンゼン、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ(メタ)アクリレート、フルオレン骨格を有するウレタン(メタ)アクリレート、フルオレン骨格を有する - カプロラクトン付加物の(メタ)アクリレート、硫黄含有(メタ)アクリレートとして例えば、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンジ(メタ)アクリレート、4,4'-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンジ(メタ)アクリレート、2,5-ジアクリロイルオキシ-1,4-ジチアン、ビス-2-(メタ)アクリロイルチオエチルスルフィド、1,4-(メタ)アクリロイルチオベンゼン、4,4'-ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フェニルスルフィド、4,4'-ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ〕フェニルスルフィド、4,4'-ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ〕フェニルスルフィド、4,4'-ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ〕フェニルスルホン、4,4'-ビス〔2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ〕フェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルフィドのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、フェニルチオエチル(メタ)アクリレート〔例えば、BIMAX CHEMICALS社製 BX-PTEA(フェニルチオエチルアクリレート)〕、1,3-ビス〔2-(メタ)アクリロイル-3-(1,3-ジチオラン-2-イル)エチルチオ-プロポキシ〕ベンゼン、2-フェニル-4-アクリロイルチオメチル-1,3-ジチオラン及び4,4'-ジ(-メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、2,5-ビス(アクリロイルオキシエチルチオメチル)-1,4-ジチアン、1,4-ビス〔2-メタクリロイルオキシエチルチオ〕キシリレンなどを使用してもよい。このようにすれば、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の屈折率を上げることができる。

10

20

30

【0081】

・ 前記各実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物に光開始剤を加えるようにしてもよい。このようにすれば、硬化速度が速まるなど活性エネルギー線硬化性組成物の硬化特性を向上させることができる。

【0082】

光開始剤の例としては、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、o-ベンゾイルメチルベンゾエート、アセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、エチルアントラキノン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えば、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製のイルガキュア184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(例えば、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製のダロキュア1173)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(例えば、チバスペシャルティケミカルズ株式会社製のイルガキュア651)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1,ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、メチルベンジルホルメートなどが挙げられる。

40

【0083】

・ 前記各実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物にビーズを加えるようにしてもよい。このようにすれば、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物に反射防止効果を付与する

50

ことができる。

【0084】

ビーズの例としては、ポリメチルメタクリレート、ナイロン、ポリウレタン、シリコーン、ポリカーボネートなどの合成樹脂又はゴムからなるビーズ；酸化チタン、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウムなどの金属からなるビーズ；二酸化珪素、ガラスからなるビーズが挙げられる。

【0085】

・ 前記各実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物に帯電防止剤を加えるようにしてもよい。このようにすれば、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物に帯電防止効果を付与することができる。

10

【0086】

帯電防止剤の例としては、アルキルホスフェートなどのアニオン系帯電防止剤、第4級アンモニウム塩などのカチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの非イオン系帯電防止剤、リチウム・ナトリウム・カリウムなどのアルカリ金属塩を使用した帯電防止剤などが挙げられる。その中でもリチウム塩を使用した帯電防止剤が好ましい。

【0087】

・ 前記各実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物に溶剤、レベリング剤、紫外線吸収剤などを加えるようにしてもよい。

20

溶剤の例としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、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、イソブタノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤などが挙げられる。

【0088】

レベリング剤の例としては、アクリル共重合体、又はシリコーン系、フッ素系のレベリング剤が挙げられる。

紫外線吸収剤の具体例としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シュウ酸アニリド系、トリアジン系及びヒンダードアミン系の紫外線吸収剤が挙げられる。

30

【0089】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の各例において「部」は「重量部」を意味する。

【0090】

(合成例1)

トルエン50部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製タケネートD-170N、イソシアネート含有量:20.9%)50部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルFA1)63部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を混合し、70℃で5時間保持した。その後、トルエン63部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は1である。

40

【0091】

(合成例2)

トルエン50部、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット変性タイプ(旭化成工業株式会社製デュラネート24A-90CX、不揮発分:90%、イソシアネート含有量:21.2%)50部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルFA2D)92部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及

50

びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン 82部を加えて固形分 50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は2である。

【0092】

(合成例3)

トルエン 50部にステアリルアルコール(日本油脂株式会社製 NAA-46、水酸基価: 207) 4.2部を加え、40 にまで昇温してステアリルアルコールを完全に溶解させた。次に、そこにヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製 タケネート D-170N) 50部を加え、70 で30分間保持した。続いて、ジブチル錫ラウレート 0.02部を加え、70 で3時間保持した。さらに、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製 プラクセル FA3) 114部、ジブチル錫ラウレート 0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.02部を加え、70 で3時間保持した。その後、トルエン 118.2部を加えて固形分 50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は3である。

10

【0093】

(合成例4)

トルエン 50部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製 タケネート D-170N) 50部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製 プラクセル FA5) 179部、ジブチル錫ラウレート 0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン 179部を加えて固形分 50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は5である。

20

【0094】

(合成例5)

トルエン 50部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製 タケネート D-170N) 25部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製 プラクセル FA10) 162.8部、ジブチル錫ラウレート 0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン 137.8部を加えて固形分 50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は10である。

30

【0095】

(合成例6)

トルエン 25部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製 タケネート D-170N) 25部、2-ヒドロキシエチルアクリレート(共栄社化学株式会社製 ライトエステル HOA) 32部、ジブチル錫ラウレート 0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン 32部を加えて固形分 50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数はゼロである。

40

【0096】

(合成例7)

トルエン 60部にポリエーテル変性セチルアルコール(日本油脂株式会社製 ノニオン P-208、水酸基価: 95) 10.3部を加え、40 にまで昇温してポリエーテル変性セチルアルコールを完全に溶解させた。次に、そこにヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製 タケネート D-170N) 50部を

50

加え、70 で30分間保持した。続いて、ジブチル錫ラウレート0.02部を加え、70 で3時間保持した。さらに、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製プラクセルFA1)55.9部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を加え、70 で3時間保持した。その後、トルエン56.2部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートを得た。なお、このウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数は1である。

【0097】

(合成例8)

トルエン50部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製タケネートD-170N)50部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製プラクセルFA1)47部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製プラクセルFA3)31部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン78部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートの混合物を得た。なお、これらのウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.5である。また、ウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で2である。

10

【0098】

(合成例9)

トルエン50部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製タケネートD-170N)50部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製プラクセルFA1)55部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製プラクセルFA5)24部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン79部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートの混合物を得た。なお、これらのウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.5である。また、ウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で4である。

20

30

【0099】

(合成例10)

トルエン25部、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト変性タイプ(大日本インキ化学工業株式会社製バーノックDN-950、不揮発分:75%、イソシアネート含有量:12%)50部、2-ヒドロキシエチルアクリレート(共栄社化学株式会社製ライトエステルHOA)13.3部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製プラクセルFA10)35.9部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン49.2部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートの混合物を得た。なお、これらのウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は2である。また、ウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で10である。

40

【0100】

(合成例11)

トルエン50部にベヘニルアルコール(日本油脂株式会社製NAA-422、水酸基価:180)5.8部を加え、40 にまで昇温してベヘニルアルコールを完全に溶解させた。次に、そこにヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(武田薬品工業株式会社製タケネートD-170N)50部を加え、70 で30分間保持した。続いて、ジブチル錫ラウレート0.02部を加え、70 で3時間保持した。さらに、2

50

- ヒドロキシエチルアクリレート（共栄社化学株式会社製ライトエステルH O A）2.8部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート（ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルF A 1）36.1部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート（ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルF A 5）48.1部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を加え、70 で5時間保持した。その後、トルエン92.8部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートの混合物を得た。なお、これらのウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数の平均は2である。また、ウレタンアクリレート間における前記繰返し数の差は最大で5である。

【0101】

10

(合成例12)

トルエン50部、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ（デグサ社製ベスタナートT1890E、不揮発分：70%、イソシアネート含有量：12%）87部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート（ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルF A 1）59.8部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート（ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルF A 20）32.8部、ジブチル錫ラウレート0.02部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を混合し、70 で5時間保持した。その後、トルエン84.5部を加えて固形分50重量%のウレタンアクリレートの混合物を得た。なお、これらのウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数の平均は2である。また、ウレタンアクリレート間における前記繰返し数の差は最大で19である。

20

【0102】

以上の合成例1～12の各例で用いられたアクリレートモノマーについて、アクリレートモノマー1分子当たりのカプロラクトン単位の繰返し数と水酸基価を表1に示す。

【0103】

【表1】

アクリレートモノマー	HEA	FA1	FA2D	FA3	FA5	FA10	FA20
アクリレートモノマー1分子当たりのカプロラクトン単位の繰返し数	0	1	2	3	5	10	20
水酸基価	484	244	163	122	82	45	23

30

(実施例1)

合成例1で得られたウレタンアクリレート60部、合成例3で得られたウレタンアクリレート20部、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート（東亜合成株式会社製M-5400）10部、トルエン10部、及び光開始剤（チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184）3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数の平均は1.5である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれる2種類のウレタンアクリレート間における前記繰返し数の差は2である。

40

【0104】

(実施例2)

合成例1で得られたウレタンアクリレート73部、合成例4で得られたウレタンアクリレート27部、活性エネルギー線硬化性官能基を有するシリコン系化合物（BYK社製BYK-371）0.5部、及び光開始剤（チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184）3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰返し数の平均は1.8である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれる2種類のウレタンアクリレート間

50

における前記繰り返し数の差は4である。

【0105】

(実施例3)

合成例7で得られたウレタンアクリレート90部、合成例5で得られたウレタンアクリレート10部、光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.3である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれる2種類のウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は9である。

10

【0106】

(実施例4)

合成例4で得られたウレタンアクリレート63部、合成例6で得られたウレタンアクリレート27部、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート(東亜合成株式会社製M-5400)5部、活性エネルギー線硬化性官能基を有するフッ素系化合物(ダイキン工業株式会社製NS-2104)0.1部、トルエン5部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.2である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれる2種類のウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は5である。

20

【0107】

(実施例5)

合成例8で得られたウレタンアクリレート80部、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート(東亜合成株式会社製M-5400)10部、トルエン10部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.5である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で2である。

30

【0108】

(実施例6)

合成例9で得られたウレタンアクリレート80部、テトラエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学株式会社製ライトアクリレート4EG-A)10部、ポリエーテル変性ステアリルアルコール(日本油脂株式会社製S-2)0.3部、トルエン10部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.5である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で4である。

40

【0109】

(実施例7)

合成例10で得られたウレタンアクリレート100部、活性エネルギー線硬化性官能基を有するフッ素系化合物(ダイキン工業株式会社製NS-2103)1部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は2.0である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で10である。

50

【0110】

(実施例8)

合成例11で得られたウレタンアクリレート90部、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート(東亜合成株式会社M-5400)5部、トルエン5部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は1.6である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で5である。

【0111】

(実施例9)

合成例12で得られたウレタンアクリレート70部、トリエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学株式会社製3EG-A)15部、トルエン15部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は2である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で19である。

【0112】

(実施例10)

合成例1で得られたウレタンアクリレート4部、合成例4で得られたウレタンアクリレート46部、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート(大阪ガスケミカル株式会社製BPEF-A)15部、ポリエチレングリコールジアクリレート(共栄社化学株式会社製ライトアクリレート14EGA)10部、トルエン25部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ株式会社製イルガキュア2959)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は4.5である。また、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間における前記繰り返し数の差は最大で4である。

【0113】

(比較例1)

合成例2で得られたウレタンアクリレート100部に光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均は2である。

【0114】

(比較例2)

合成例6で得られたウレタンアクリレート100部に光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)3部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均はゼロである。

【0115】

(比較例3)

ウレタンアクリレート(東亜合成株式会社製M-1100)35部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルFA2D)65部、トルエン100部、及び光開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)6部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製し

10

20

30

40

50

た。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均はゼロである。

【0116】

(比較例4)

ウレタンアクリレート(東亜合成株式会社製M-1200)68部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルFA5)32部、トルエン100部、及び光開始剤(チバススペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)6部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。なお、この活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレートにおけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の平均はゼロである。

10

【0117】

(比較例5)

ジペンタエリストールヘキサアクリレート(東亜合成株式会社製M-400)80部、テトラヒドロフルフリルアクリレート(共栄社化学株式会社製ライトアクリレートTHF-A)20部、トルエン100部、及び光開始剤(チバススペシャルティケミカルズ社製イルガキュア184)4部を混合し、固形分50重量%の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。

【0118】

(比較例6)

アクリルポリオール(ナトコ株式会社製ガメロン18-300)100部とイソシアネート硬化剤(ナトコ株式会社製ガメロン硬化剤18-001)を混合し、2液型アクリルウレタン樹脂塗料を調製した。

20

【0119】

以上の実施例1~10及び比較例1~6の各例の組成物について、以下の(1)~(14)の各項目に関して評価・測定を行なった。それらの結果を下記表2に示す。

【0120】

(1)塗料透明性

各例の組成物(硬化前)を目視したとき、濁りが認められないものを、濁りが認められるものを×と評価した。

30

【0121】

(2)塗膜透明性

厚さ100 μ mの易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムに各例の組成物を乾燥膜厚が10 μ mになるように塗工して硬化させて作製した各試験板について東京電色株式会社製TC-H3DPKを使って全光線透過率(%)を測定した。

【0122】

(3)密着性

前記各試験板についてJIS K5400に準拠して碁盤目剥離試験を行なったときの測定値が0/100のものを、1/100以上5/100未満のものを、5/100以上10/100未満のものを、10/100以上20/200未満のものを、20/100以上のものを×と評価した。

40

【0123】

(4)耐湿性

前記各試験板を50、相対湿度98%の雰囲気下に50時間放置する試験を行なった。この試験の前後に各試験板のヘイズ値を測定したとき、試験後のヘイズ値から試験前のヘイズ値を減じた差が5%未満のものを、5~10%のものを、10~20%のものを、20~30%のものを、30%以上のものを×と評価した。

【0124】

(5)耐溶剤性

トルエンを含ませたクレシア社製キムワイプで前記各試験板を往復10回ラビングしたと

50

き、試験板に傷又はキムワイブの繊維の付着が認められないものを、傷又はキムワイブの繊維の付着が少し認められるものを、傷又はキムワイブの繊維の付着が顕著に認められるものを×と評価した。

【0125】

(6) 耐擦傷性

前記各試験板を#0000のステールウールを使って500グラムの荷重で往復30回ラッピングした後、ヘイズ値(%)を測定した。

【0126】

(7) 自己修復性

前記各試験板に爪で傷を付けた後に室温で30分放置したときに、傷が回復しているものを、傷が回復していないものを×と評価した。 10

【0127】

(8) 加工性

前記各試験板を裁断したときに、裁断面にバリの発生がないものを、バリの発生があるものを×と評価した。

【0128】

(9) カール性

前記試験板を10cm角に切断し、その中央部に2cm角のクロスカットを入れてカール深さ(mm)を測定した。

【0129】

(10) 耐屈曲性

前記各試験板について1Tの屈曲試験を行なったときに、塗膜にクラックやワレ等の破損が生じないものを、破損が生じるものを×と評価した。なお、1Tの屈曲試験とは、試験板と同厚のシート材1枚を挟んで万力で180度折り曲げる試験をいう。 20

【0130】

(11) 耐酸性

0.1規定の硫酸を含浸させた脱脂綿を前記各試験板の上に24時間(25)放置する試験を行なった。この試験の前後に各試験板のヘイズ値を測定したとき、試験後のヘイズ値から試験前のヘイズ値を減じた差が5%未満のものを、5~10%のものを、10~20%のものを、20~30%のものを、30%以上のものを×と評価した。 30

【0131】

(12) 耐アルカリ性

0.1規定の水酸化ナトリウムを含浸させた脱脂綿を前記各試験板の上に24時間(25)放置する試験を行なった。この試験の前後に各試験板のヘイズ値を測定したとき、試験後のヘイズ値から試験前のヘイズ値を減じた差が5%未満のものを、5~10%のものを、10~20%のものを、20~30%のものを、30%以上のものを×と評価した。

【0132】

(13) 生産性

前記各試験板の作成の際、易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工された各例の組成物を硬化するのに要した時間が1分未満のものを、1分以上のものを×と評価した。 40

【0133】

(14) スクラッチ試験

厚さ100μmの易接着ポリエチレンテレフタレートフィルムに各例の組成物を乾燥膜厚が60μm(但し、比較例5については20μm;20μmを超えると大きくカールしてワレが生じてしまうため)になるように塗工し、それを硬化させて各試験板を作製した。そして、その試験板の硬化膜に対し、先端径が15μmのダイヤモンド圧子を用いてスクラッチ痕を与えたとき、25、相対湿度50%の雰囲気下、硬化膜の自己治癒力によって前記スクラッチ痕を回復し得なくなる臨界荷重[mN、()内はgfを表す]をHE 50

I D O N 社製スクラッチテストで測定した。

【 0 1 3 4 】

【 表 2 】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	塗料透明性	塗膜透明性	密着性	耐湿性	耐溶剤性	耐擦傷性	自己修復性	加工性	カール性	耐屈曲性	耐酸性	耐アルカリ性	生産性	スクラッチ試験
実施例1	○	90.1	◎	◎	○	1.9	○	○	0.4	○	◎	◎	○	392 (40)
実施例2	○	89.8	○	◎	○	1.2	○	○	0.5	○	◎	◎	○	657 (67)
実施例3	○	89.6	○	◎	○	1.6	○	○	0.6	○	◎	◎	○	412 (42)
実施例4	○	90.5	◎	◎	○	1.4	○	○	0.5	○	◎	◎	○	529 (54)
実施例5	○	90.0	◎	◎	○	1.9	○	○	0.5	○	◎	◎	○	235 (24)
実施例6	○	89.9	◎	◎	○	1.2	○	○	0.7	○	◎	◎	○	696 (71)
実施例7	○	90.4	○	◎	○	1.4	○	○	0.6	○	◎	◎	○	490 (50)
実施例8	○	90.2	◎	◎	○	1.3	○	○	0.5	○	◎	◎	○	353 (36)
実施例9	×	85.4	◎	◎	○	1.8	○	○	0.8	○	◎	◎	○	235 (24)
実施例10	○	90.6	○	○	○	1.6	○	○	0.9	○	◎	◎	○	235 (24)
比較例1	○	90.0	○	◎	○	3.4	○	○	0.9	○	◎	◎	○	176 (18)
比較例2	○	90.7	○	◎	○	22	×	○	1.2	○	◎	◎	○	88 (9)
比較例3	○	89.8	◎	◎	○	27	×	○	0.7	○	◎	◎	○	78 (8)
比較例4	○	89.4	◎	◎	○	30	×	○	0.8	○	◎	◎	○	137 (14)
比較例5	○	90.5	○	◎	○	1.0	×	×	5.7	×	◎	◎	○	392 (40)
比較例6	○	90.5	◎	◎	○	8.8	×	○	0.6	○	◎	◎	×	118 (12)

(まとめ1)

以上の結果より、実施例1～10はいずれも比較例1～4及び比較例6に比べて耐擦傷性の点で優れ、一般的なハードコート剤である比較例5と同程度の耐擦傷性を有することが示された。しかも、スクラッチ試験で測定される臨界荷重の値に関しても、比較例1～4及び比較例6に比べて実施例1～10はいずれも大きく、比較例5と同程度であることが示された。また、活性エネルギー線硬化性組成物に含まれるウレタンアクリレート間におけるアクリレートモノマー残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数の差が4～9の

10

20

30

40

50

範囲から外れる実施例 1, 5, 7, 9, 10 については、他の実施例に比べて耐擦傷性が若干劣る傾向が認められた。

【0135】

(実施例 11 : 光反射フィルムの作製 (その 1))

硫酸バリウム 7 部と二酸化チタン 3 部をウレタン系ポリエステルポリオール樹脂 (大日本インキ化学工業株式会社製バーノック D6 - 439) 60 部に分散させて塗液を調製した。その塗液を厚さ 75 μm の離型処理ポリエステルフィルム (ダイアホイルヘキスト社製ダイアホイル MRX) の離型処理面に乾燥膜厚が 50 μm になるように塗工し硬化させて白色樹脂層を形成した。次に、二酸化チタン 10 部を実施例 1 の活性エネルギー線硬化性組成物 50 部に分散させて塗液を調製し、その塗液を前記白色樹脂層の上層に乾燥膜厚が 100 μm になるように塗工し硬化させて反射樹脂層を形成した。

10

【0136】

(実施例 12 : 光反射フィルムの作製 (その 2))

厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ株式会社製ルミラー T - 60) の片面に実施例 1 の活性エネルギー線硬化性組成物を乾燥膜厚が 50 μm になるように塗工し硬化させて反射樹脂層を形成した。次に、硫酸バリウム 7 部と二酸化チタン 3 部をウレタン系ポリエステルポリオール樹脂 (大日本インキ化学工業株式会社製バーノック D6 - 439) 60 部に分散させて塗液を調製し、その塗液を前記反射樹脂層の上層に乾燥膜厚が 100 μm になるように塗工し硬化させて白色樹脂層を形成した。

【0137】

(実施例 13 : 反射防止フィルムの作製 (その 1))

プラズマ処理を施した厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に実施例 2 の活性エネルギー線硬化性組成物を乾燥膜厚が 100 μm になるように塗工し硬化させて下層樹脂層を形成した。次に、JSR 株式会社製オプスター JM5010 100 部に光開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア 184) 0.3 部を配合した塗液を調製し、その塗液を前記下層樹脂層の上層に乾燥膜厚が 0.1 μm になるようにスピンコートし硬化させて低屈折率層を形成した。

20

【0138】

(実施例 14 : 反射防止フィルムの作製 (その 2))

厚さ 380 μm のポリカーボネートフィルムの片面に実施例 1 の活性エネルギー線硬化性組成物を乾燥膜厚が 100 μm になるように塗工し硬化させて下層樹脂層を形成した。次に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (東亜合成株式会社製 M - 400) 10 部と二酸化チタン分散液 (15% トルエン溶液 200 部) 200 部と光開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア 184) 0.3 部からなる塗液を調製した。そして、その塗液を前記下層樹脂層の上層に乾燥膜厚が 0.1 μm になるようにスピンコートし硬化させて高屈折率層を形成した。続いて、JSR 株式会社製オプスター JM5010 100 部に光開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ社製イルガキュア 184) 0.3 部を配合した塗液を調製し、その塗液を前記高屈折率層の上層に乾燥膜厚が 0.1 μm になるようにスピンコートし硬化させて低屈折率層を形成した。

30

【0139】

(実施例 15 : 偏光フィルムの作製 (その 1))

厚さ 80 μm のトリアセチルセルロースフィルム (富士写真フィルム株式会社製フジタック F - T - UV80) に実施例 3 の活性エネルギー線硬化性組成物を乾燥膜厚が 60 μm になるように塗工して硬化させた。

40

【0140】

(実施例 16 : 偏光フィルムの作製 (その 2))

実施例 3 の活性エネルギー線硬化性組成物 90 部に超微粒子 ZnO 10 部を分散させて塗液を調製し、その塗液をトリアセチルセルロースフィルム / 偏光素子 / トリアセチルセルロースフィルムの三層構造からなる既存の偏光板に塗工して硬化させた。

【0141】

50

(実施例 17 : 光拡散フィルムの作製 (その 1))

ポリメチルメタクリレートのビーズ (ガンツ化成株式会社製 GM - 0630H) 35部を
実施例 4 の活性エネルギー線硬化性組成物 100部に分散させて塗液を調製した。そして
、その塗液を厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ株式会社製ルミ
ラー T - 60) に乾燥膜厚が 15 μm になるように塗工して硬化させた。

【0142】

(実施例 18 : 光拡散フィルムの作製 (その 2))

既存の光拡散フィルムに実施例 4 の活性エネルギー線硬化性組成物を塗工して硬化させた
。

【0143】

(実施例 19 : 位相差フィルムの作製)

厚さ 100 μm のポリカーボネートフィルムを 1.15 ~ 1.25 倍まで一軸延伸したも
のに、実施例 6 の活性エネルギー線硬化性組成物を塗工して硬化させた。

【0144】

(実施例 20 : タッチセンサ用フィルム (タッチセンサの上部トップフィルム) の作製)

厚さ 188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡株式会社製 A4100)
に実施例 7 の活性エネルギー線硬化性組成物を乾燥膜厚が 60 μm になるように塗工して
硬化させた。

【0145】

(まとめ 2)

以上の実施例 11 ~ 20 の機能部材はいずれも優れた耐擦傷性を有していた。

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

【0146】

・ 25、相対湿度 50% の雰囲気下、先端径が 15 μm のダイヤモンド圧子を用いて
厚さ 60 μm の硬化膜に対し垂直荷重 235 mN でスクラッチ痕を与えたとき、硬化膜が
自身の自己治癒力によって前記スクラッチ痕を回復しうることを特徴とする活性エネルギー
線硬化性組成物。

【0147】

・ 25、相対湿度 50% の雰囲気下、先端径が 15 μm のダイヤモンド圧子を用いて
厚さ 60 μm の硬化膜に対し垂直荷重 390 mN でスクラッチ痕を与えたとき、硬化膜が
自身の自己治癒力によって前記スクラッチ痕を回復しうることを特徴とする活性エネルギー
線硬化性組成物。

【0148】

・ 1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラク
トン変性アルキル (メタ) アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレ
タン (メタ) アクリレートを含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、
ポリカプロラクトン変性アルキル (メタ) アクリレート残基当たりのカプロラクトン単位
の繰り返し数が異なる 2 種以上のウレタン (メタ) アクリレートを含有することを特徴と
する活性エネルギー線硬化性組成物。

【0149】

・ 1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラク
トン変性アルキル (メタ) アクリレートとを反応させて得られるウレタン (メタ) アクリ
レートと、

1 分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラク
トン変性アルキル (メタ) アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレ
タン (メタ) アクリレートと

を含有し、

前記各ウレタン (メタ) アクリレートのポリカプロラクトン変性アルキル (メタ) アクリ
レート残基当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なることを特徴とする活性エネ
ルギー線硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【0150】

・ 1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートと1分子当たりのカプロラクトン単位の繰り返し数が異なる2種以上のポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【0151】

・ 1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートと、

1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートとを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。 10

【0152】

・ 1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートと、

1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートと

を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。 20

【0153】

・ 1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートと、

1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートと

を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【0154】

・ 1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機イソシアネートとポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び長鎖アルコールとを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。 30

【0155】

【発明の効果】

本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項1から請求項18に記載の発明によれば、硬化物の耐擦傷性を向上させることができる。

【0156】

請求項19から請求項22に記載の発明によれば、耐擦傷性を向上させることができる。 40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 175/16	C 0 9 D 175/16	
C 0 9 D 183/00	C 0 9 D 183/00	

(72)発明者 川上 進

愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナトコ 株式会社内

Fターム(参考) 4J027 AB02 AB10 AB28 AB34 CC05 CD08

4J038 DL122 FA012 FA122 FA212 FA281 FA282 GA12 KA03 NA11 PA17
PB084J100 AL08P AL08Q AL08R AL09P AL09Q AL66R BA15P BA15Q BA16Q BA38P
BA38Q BB18R CA04 CA05 CA06 DA48 FA03 JA01