

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3901742号

(P3901742)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

C09D 4/02	(2006.01)	C09D 4/02	
C09D 175/14	(2006.01)	C09D 175/14	
C09K 3/00	(2006.01)	C09K 3/00	R
B05D 5/00	(2006.01)	B05D 5/00	G
B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/30	

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-311923
 (22) 出願日 平成5年12月13日(1993.12.13)
 (65) 公開番号 特開平6-234939
 (43) 公開日 平成6年8月23日(1994.8.23)
 審査請求日 平成12年12月7日(2000.12.7)
 (31) 優先権主張番号 3917/92-1
 (32) 優先日 平成4年12月23日(1992.12.23)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 591277751
 イーエムエス・クンストシュトフ・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 IMS Kunststoff AG
 スイス国 3063 イティゲン, プルフ
 アーシュトラーセ 11
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠武
 (74) 代理人 100075236
 弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性混合物、その製法ならびにその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の上に不曇性ないし低曇性の層を形成するための重合性混合物であって、
 アクリル酸と、
 オリゴマーである芳香族もしくは脂肪族のポリウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレートのうち少なくとも1種と、
 アクリル酸、オリゴマー及び塩を基準として1～10重量%のアクリル酸の塩とを含む、
 上記重合性混合物。

【請求項 2】

オリゴマーであるアクリレートがアクリル酸を基準として10～60重量%の重量比率
 で含まれる、請求項1記載の重合性混合物。 10

【請求項 3】

オリゴマーである芳香族もしくは脂肪族のポリウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレートと、アクリル酸と、アクリル酸、オリゴマー及び塩を基準として1～10重量%のアクリル酸の塩と、そして必要に応じて接着促進剤、重合触媒または充填剤との、不曇性ないし低曇性表面製造のための被覆用混合物としての使用。

【請求項 4】

塩がアクリル酸のリチウム塩である、請求項3記載の使用。

【請求項 5】

塩がアクリル酸のナトリウム塩である、請求項3記載の使用。

20

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の重合性混合物によって支持体上に不曇性ないし低曇性層を形成させる方法であって、該重合性混合物を空気排除の下に支持体上で硬化させることを特徴とする上記方法。

【請求項 7】

不曇性ないし低曇性層を有する支持体であって、該層が、オリゴマーである芳香族もしくは脂肪族のポリウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレートのうち少なくとも 1 種と、アクリル酸と、アクリル酸、オリゴマー及び塩を基準として 1 ~ 10 重量%のアクリル酸の塩と、そしてさらに接着促進剤、重合触媒または充填剤とを含む上記支持体。

10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、重合性混合物、重合性混合物を製造する方法及び重合性アクリル酸の使用、ならびに不曇性ないし低曇性層を形成させる方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

不曇性または低曇性の層の製造のための重合性混合物または溶液は、多様な態様のものが公知である。応用分野は主として眼鏡、ガスマスク、コップ、鏡及びその他光学ガラス製品等の分野である。実用において、そのような層は、例えばセルロースエステル、セッケンから、あるいは単にセロファン膜から作ることができる。公知の被覆材の欠点は、主として、不十分な吸湿、不十分な光学的品質、不十分な対引掻キズ性、そして曇止めが不十分であることである。

20

【0003】

主に、光学的用途のために殊に適している、例えばポリカーボネートのような硬質/非偏光表面を有するプラスチックの場合に、このようなタイプの不曇性層を用いての被覆は、極めて望ましく、なんとなれば、そのような硬質プラスチックは吸水(吸湿)性を示さず、従って多湿雰囲気中で不曇性を有しないからである。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、先に述べた混合物や方法が、曇り防止及び表面特性に関して秀れた重合性層を支持体、例えばポリカーボネートに対して接着性の問題を生じることなく塗着するように改善することにある。

30

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、上記の課題は、アクリル酸をベースにした重合性組成物を採用することにより解決される。

【0006】

1 ~ 10 重量%の塩、殊にアルカリ塩、殊にアクリル酸の塩を添加した重合性のアクリル酸または重合性のオリゴマー(オリゴマー性の)アクリレートを使用することにより(添加量は、アクリル酸またはアクリレート基準)、良好な性質を有する不曇性層が簡単な方法で製造できる。公知の重合用触媒を使用することができる。この場合、触媒としては、例えば商標「Irgacure」、「Quantacure」、「Darocure」のもの、ベンゾフェノン系等のものがある。重合反応自体は、種々の波長の光(UV照射、ABC範囲)によって公知法で開始されうる。電子照射も重合開始手段として使用しうる。

40

【0007】

殊に良好な対支持体接着性及び長期防曇性は、混合物が 10 ~ 70 重量%のアクリル酸及び 20 ~ 90 重量%のジアクリル酸マンニールを含むときに達成されうる。

【0008】

50

かくしてジアクリル酸マンニトールは、まずすべてのマンニトールをナトリウムメチレートによって二ナトリウムマンニテートに変え、これにアクリル酸クロリドを添加すると、ジアクリル酸マンニトールが塩化ナトリウムと共に生じ、イオン交換により両者を分離する一連の工程によって製造できる。

【0009】

本発明によれば、ジアクリル酸マンニトールはアクリル酸をマンニトールと混合すれば、一層簡単に製造しうることが判明した。マンニトールを過剰のアクリル酸に溶解し、次いでヒドロキノンを添加し、この混合物を150で12時間還流状態で処理する。

【0010】

アクリル酸(2/3)を重合開始剤(重量で0.8%)及びジアクリル酸マンニトール(1/3)と混合することにより、すぐれた被覆用混合物が製造できる。例えばアクリル酸イソボルニル(重量比1:2)のような添加剤を含ませることにより、その材料の層は脆くなるのを防止されうる。 10

【0011】

UV触媒の添加により、重合時間及び重合を生じさせるUV線の波長を公知方法によって決定できる。このようにして作られる層は、良好な吸水(吸湿)性及び高度な対搔キズ性によって特徴付けられる。層の厚さは、吸水(吸湿)の程度を左右することになる。

【0012】

同時に、マンニトールの添加は、アクリル酸の吸水性能を架橋中に不変に維持する作用をなす。 20

【0013】

本発明は、オリゴマーアクリレート、殊にポリウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレートを水不含有のアクリル酸に溶解させ、次いでアルカリ塩、殊にリチウム塩またはナトリウム塩を添加する場合に、殊に効果的であることが認められる。リチウムやナトリウムの代わりにその他の塩、例えばカリウムやCs(セシウム)塩も適当でありうる。当然、アクリル酸の他の金属塩を使用されうる。

【0014】

リチウム塩は、最良には添加の直前に、例えばアクリル酸とリチウムメチレートから作られる。オリゴマーアクリレートの量は、(重量合計を基準として)5~70%でありうる。塩の割合は(重量合計を基準として)0.5~60%でありうる。 30

【0015】

実用的には、塩は添加前に製造される。これは例えばナトリウムメチレート(メタノール中30%)及びアクリル酸から製造できる。オリゴマーアクリレートの量は、(重量合計を基準として)10~60%でありうる。塩は、(重量合計を基準として)1~10%の量で添加しうる。

【0016】

塩を、マンニトール中にナトリウムエチレートを混入することにより直接に生成させるときには、その溶媒は、混合中または混合後に、あるいは使用前または使用中に、蒸発除去されうる。例えばメタノール中30%の混合物の形でナトリウムエチレートをを用いるときには、従ってメタノールは混合及び/または攪拌後に蒸発除去されなければならない。 40

【0017】

通常の添加剤、例えばチバ・ガイギー社の商標「Irgacure」-184または-500(UV触媒)は、次いで混合に対して添加されうる。

【0018】

アクリレートとして、脂肪族ウレタンアクリレートは、殊にすぐれていることが判明した。

【0019】

良好な吸水(吸湿)性能及び殊に良好な搔キズ抵抗性の表面を備え、良好な接着性の層は、重合性混合物が、空気を排除した雰囲気中で支持体に塗布されかつ硬化されるときに得られる。このようにすると、酸素の影響による重合の停止を防止するために混合物に対し 50

て、保護物質を添加する必要がない。

【0020】

オリゴマーアクリレートの使用によって、塗布層が相対的に不水溶性であり、広範囲の応用のために極めて掻キズ抵抗性となり、かつ脆くなくなる。

【0021】

個々の特定の用途においては、部分的に塩の形としたアクリル酸を第1作業工程において塗布して、その第1の層の重合を完結させ、次いでジアクリル酸マンニトールの第2層を塗布することも可能である。実用においては、単一層の塗布は、主として経済的な理由で行われる。

【0022】

【実施例】

以下の実施例は本発明の例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】

<実施例1>

ジアクリル酸マンニトール混合物の製造：

9.1gのマンニトール〔メルク社製：硼酸の分析用；D(-)-マンニトール〕を丸底フラスコ中120mlのメタノール（メルク社製：分析用に乾燥されたもの）に混入してエマルジョンとし、次いで還流状態で沸騰させることにより溶解させた。次いで18gのナトリウムエチレート（メルク社製：メタノール中の30%）をゆっくり添加し、還流状態で1時間沸騰させた。長い針状結晶体多数からなるフェルト状物が生成された。次いで減圧下でメタノールを蒸発除去してから、その混合物を4倍量のn-ヘキサンに混入してエマルジョンとし、もう一度溶媒を除去し、その混合物をデシケーター中で乾燥させた。

11.5gの明黄色結晶状物質が得られた。これを250ml丸底フラスコ中で120mlのn-ヘキサンに混入しエマルジョンとし、17に保った。激しく撹拌しつつ、9.1gのアクロイルクロリド（メルク社製：合成用に安定化されたもの）を、ゆっくりと添加した。5時間の撹拌及び10時間の静置の後、0.1gのヒドロキノン添加し、その混合物を減圧下に乾燥させた。21.3gジアクリル酸マンニトール及び共通塩混合物が生成された。この混合物を200mlの脱イオン水に溶解させ、次いでイオン交換樹脂（アンバーライト IR120；酸性）を用いて共通塩から分離した。0.1gのヒドロキノンその溶出液に導入し、水に除去し、次いでデシケーターでの乾燥を行った。15.3gの明黄色物質が残留した。このものは水またはアクリル酸に完全に溶解性であった。しかし、それは、アセトン、メタノール、エタノールまたは酢酸エチルには難溶性であった。この物質の5gを5gのアクリル酸に溶解させた。0.10gの触媒（Irgacure 184）を、重合開始剤として溶解させた。この混合物の層をポリカーボネート板（商標：Lexan 8040）上で石英板で押圧してUVによって硬化させると、層の厚さ1ミクロン当たり約5秒の不曇時間（DIN 4646.8法によって測定）を示す層が得られた。

【0024】

<実施例2a>

ジアクリル酸マンニトール混合物の製造：

27.3gのマンニトールを、250mlの丸底フラスコ中の70.5gのアクリル酸に混入してエマルジョンとし、0.1gのヒドロキノンをこのエマルジョンに混入した。この混合物全体を165の浴温において還流条件下沸騰させた。混合物は最初のうちはかたくなったが次第に透明となった。4時間後、この沸騰処理を中断し、生成水を蒸発除去した。かかる操作を二回繰り返した。アクリル酸中のモノアクリル酸マンニトールからトリアクリル酸マンニトールにわたる混合エステルの透明、粘稠な溶液が生成された。

【0025】

この溶液10g中に「Irgacure 184」（触媒）を0.1g溶解させた。この混合物の層をポリカーボネート板上で石英板で押圧しつつ、硬化させたところ、1ミクロンの層厚当たり約5秒に相当する不曇時間を示す層が得られた。

10

20

30

40

50

【0026】

<実施例2b>

被覆混合物の製造：

2.0gのリチウムエチレートと48gのアクリル酸に注意深く溶解させた（これは、公知のように保護及び安全のためである）。この混合物中に1.5gのIrgacure 184（あるいはその他の適当なUV触媒であってもよい）を溶解させる。この溶液に対して、48gのウレタンアクリレートオリゴマー（例えばRadcure社のEbecuy 1270）を混合する。

【0027】

この混合物をポリカーボネート上に塗布し、石英板で押圧し、UVで硬化させると、1ミクロンの層厚当たり、10秒を超える不曇時間を示す不曇性層が得られる。 10

【0028】

<実施例3>

ウレタンアクリレートとの混合物の製造：

100gの脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー（Radcure社のEbecuy 1270）を200mlのアクリル酸に溶解させた。20gのナトリウムメチレートとこれにゆっくりと注意深く混入した。合計で3.2gのIrgacure 184（またはその他のUV触媒であってもよい）を溶解させた。（その量は個々の製品に応じて調節されるべきである）。

【0029】

上記溶液混合物をポリカーボネート板上に塗布し、石英板で押圧し、UVで硬化させると、層厚1ミクロン当たり約10秒の不曇時間を示す不曇性層が得られる。 20

【0030】

<実施例4>

PE・アクリレートとの混合物の製造：

100gのポリエステルアクリレート（Radcure社のEbecuy 505）を用いて実施例3と同じ操作で混合物を作った。

【0031】

同じように硬化させたところ、得られた被覆層は、層厚1ミクロン当たり約5秒の不曇時間を示した。 30

【0032】

<実施例5>

前記の各実施例により製造された混合物をポリカーボネート箔（寸法：DIN4A，厚：0.5cm，GE社のLexan 8040）に塗布した。このポリカーボネート板を石英板に対して押圧して、約20μm厚の重合性混合物層を形成させた。次いでこの石英板をUVランプで30秒間照射した。石英板を取り除いた後、下記の測定値が得られた。

【0033】

<実験1>

実施例	1	2 a	2 b	3	4
耐引掻性(DIN4646の落砂試験法による表面損傷抵抗性:曇り度)	20%	17%	約1%	7%	10%
スコッチテープ試験	3	3	10	10	8
引き裂き試験	0	0	8	10	5
不曇時間(DIN4646.8による秒/層厚ミクロン)	5	5	>10	10	5

10

< 実験 2 >

まず、10 gのアクリル酸、1.2グラムのナトリウムエチレート(メタノール中30%)及び0.11 gの触媒の混合物をポリカーボネート箔に薄く塗布した。実験1と同じようにしてUV照射により硬化を行った。石英板を取り除き、ジアクリル酸マンニトールの第2の層を実施例2bのようにして10~20 μmの層厚で塗布し、次いで石英板の間で押圧し、硬化処理に付した。その他の支持体、例えばCR39、PMMA、ポリエステル等も同様に採用できる。

20

【0034】

そのように作られた不曇性層については下記のような結果が得られた。

【0035】

実施例	1	2 a	3
層厚(ミクロン)	10	15	20
耐引掻性(DIN4646による落砂試験での表面損傷抵抗性:曇り度)	17%	16%	16%
スコッチテープ試験	10	10	10
不曇時間(DIN4646.8)	51秒	80秒	105秒

30

当然、硬化処理は不活性雰囲気下で実施される。あるいは、酸素による重合反応への悪影響から保護するための物質を採用することができ、このことは当業界で普通のことである。

【0036】

大量生産のためには、被覆機を用いるのが好適であり、被覆機に箔材料を案内導入し、重合性混合物を、空気排除下に(不活性雰囲気下に)、その箔材料と供給用帯状物もしくはロールとの間に導き入れる。重合性混合物の照射は、箔を介してのみならず、例えば石英ドラムの場合には、そのドラムを介して行うこともできる。

40

【0037】

以上の例示的説明事項は本発明に対する限定を与えるものではなく、これらの改変も可能であることは了解されよう。

【0038】

【発明の効果】

本発明の重合性組成物により、支持体の表面上に強く結合した効果的な不曇性被覆を形成することが可能である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100083747
弁理士 狩野 剛志
- (72)発明者 マルティーン・ケラー
スイス連邦6442 ゲルゾー, リンデン(番地なし)
- (72)発明者 マルティーン・レンハルト
スイス連邦3063 イティゲン, ゾネンライン 11

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特開平03-056170(JP,A)
特開平09-249833(JP,A)
特開平06-031281(JP,A)
特開平08-277371(JP,A)
特開平02-233603(JP,A)
特開昭48-054133(JP,A)
特開昭54-025936(JP,A)
特開2000-191961(JP,A)
特開2000-302601(JP,A)
実公平05-022056(JP,Y2)
特開平07-034005(JP,A)
特開平02-000670(JP,A)
特開平03-215589(JP,A)
特開平05-202317(JP,A)
特開昭63-251401(JP,A)
特開昭50-151983(JP,A)
特開昭60-166251(JP,A)
特開昭60-252665(JP,A)
特開昭60-076735(JP,A)
特開昭63-213577(JP,A)
特開平02-138307(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00~C09D201/10
B05D1/00~B05D7/26
B32B1/00~B32B33/00