

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5260273号
(P5260273)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 220/34	(2006.01)	CO8F 220/34
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00
CO8L 33/14	(2006.01)	CO8L 33/14
CO9D 4/00	(2006.01)	CO9D 4/00
CO9D 4/02	(2006.01)	CO9D 4/02

請求項の数 9 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-334427 (P2008-334427)
 (22) 出願日 平成20年12月26日(2008.12.26)
 (65) 公開番号 特開2009-173925 (P2009-173925A)
 (43) 公開日 平成21年8月6日(2009.8.6)
 審査請求日 平成23年8月2日(2011.8.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-338112 (P2007-338112)
 (32) 優先日 平成19年12月27日(2007.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
 (72) 発明者 山下 勉
 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
 (72) 発明者 酒井 優
 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型帯電防止性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン性不飽和結合を有するイオン性液体(A)および(メタ)アクリレート(B)を含有してなり、(A)が、(メタ)アクリロイル基を有するアニオンと、エチレン性不飽和結合を有しないオニウムカチオンからなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型帯電防止性樹脂組成物。

【請求項2】

(A)と(B)の重量比が、5/95~80/20である請求項1記載の組成物。

【請求項3】

さらに、重合開始剤(C)を含有させてなる請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】

さらに、(A)以外のイオン性液体を含有させてなる請求項1~3のいずれか記載の組成物。

【請求項5】

さらに、充填材、分散剤、消泡剤、レベリング剤、シランカップリング剤、チクソトロピー性付与剤、スリップ剤、酸化防止剤および紫外線吸収剤からなる群から選ばれる1種または2種以上の添加剤を含有させてなる請求項1~4のいずれか記載の組成物

【請求項6】

請求項1~5のいずれか記載の組成物を、基材表面に塗布し、硬化させてなる硬化膜。

【請求項7】

10

20

請求項 6 記載の硬化膜を、基材の少なくとも片面の少なくとも一部に有する被覆物。

【請求項 8】

請求項 7 記載の被覆物からなる、プラスチック光学部品、フラットパネルディスプレイまたはタッチパネル。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の組成物を、基材の少なくとも片面の少なくとも一部に塗布し活性エネルギー線を照射して硬化させることを特徴とする被覆物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線で硬化し、優れた帯電防止性を発現する硬化物を与える組成物に関する。さらに詳しくは、機械物性、帯電防止性および光学特性に優れた硬化物を与え、とくにコーティング剤として有用な活性エネルギー線硬化型帯電防止性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、プラスチックは自動車業界、家電業界を始めとして幅広く産業界で大量に使われている。その理由としては、プラスチックの加工性、透明性等に加えて、軽量、安価等が挙げられる。しかしプラスチックは高い体積固有抵抗を有するために摩擦などにより接触面で容易に静電気を帯び、塵埃が付着しやすいという問題がある。また一旦帯びた静電気が漏洩し難いという欠点を有している。該欠点を解消する対策として、プラスチック表面に帯電防止性を付与するため帯電防止性付与剤を含有するコーティング層を形成させる方法があり、該帯電防止性付与剤として、水との親和性が高いイオン性液体（例えば特許文献 1 参照）、および水との親和性が低いイオン性液体（例えば特許文献 2 参照）が提唱されている。

【特許文献 1】特開 2007 - 70399 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 314332 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、イオン性液体は蒸気圧がないことから、時間経過とともに消失することはないものの、水との親和性が高いものでは、イオン性液体とはいえ流水で比較的容易に消失し帯電防止性の長期持続性に欠けるという問題があった。また、水との親和性が低いイオン性液体では、流水で容易に消失することはないものの、コーティング樹脂との相溶性が悪いため配合物が白濁し、コーティング層の透明性を損ねたり、透明になっても経時的にブリードアウトするという問題があった。

本発明の目的は、機械物性（耐擦傷性等）や外観を損なうことなく、永久的な帯電防止性および透明性に優れた硬化物を与える樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、エチレン性不飽和結合を有するイオン性液体（A）および（メタ）アクリレート（B）を含有してなり、（A）が、（メタ）アクリロイル基を有するアニオンと、エチレン性不飽和結合を有しないオニウムカチオンからなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型帯電防止性樹脂組成物である。上記以外は参考発明である。

【発明の効果】

【0005】

本発明の活性エネルギー線硬化型帯電防止性樹脂組成物は、下記の効果を奏する。

（1）該組成物を硬化させてなる硬化物は、機械物性に優れる。

10

20

30

40

50

(2) 該組成物を硬化させてなる硬化物は、永久帯電防止性に優れる。

(3) 該組成物を硬化させてなる硬化物は、透明性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明におけるエチレン性不飽和結合を有するイオン性液体(A)は、下記の一般式(1)で表され、構成するカチオンおよびアニオンのうち少なくとも一方がエチレン性不飽和結合を有し、かつ該(A)は室温以下の融点を有し、初期電導度が好ましくは1~200ms/cm(さらに好ましくは10~200ms/cm)である常温溶融塩である。



[X⁺はカチオン、Y⁻はアニオンを表す。]

【0007】

(A)の分子内のエチレン性不飽和結合の個数は、少なくとも1個、好ましくは2個~5個またはそれ以上である。少なくとも1個存在することで(A)と後述の(メタ)アクリレート(B)との共重合により(A)がポリマー分子に固定され、硬化物に永久帯電防止性能が付与されるとともに、優れた機械物性、透明性が付与されることとなる。

【0008】

エチレン性不飽和結合としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、(メタ)アクリロイル基が挙げられる。これらのうち活性エネルギー線硬化性および(A)と後述の(メタ)アクリレート(B)との共重合性の観点から好ましいのは(メタ)アクリロイル基である。

エチレン性不飽和結合は(X⁺)および/または(Y⁻)のいずれに導入してもよく、(X⁺)、(Y⁻)の組み合わせには、(1)エチレン性不飽和結合を有する(X⁺)(x1)とエチレン性不飽和結合を有する(Y⁻)(y1)の組み合わせ、(2)(x1)とエチレン性不飽和結合を有しない(Y⁻)(y2)の組み合わせ、(3)エチレン性不飽和結合を有しない(X⁺)(x2)と(y1)の組み合わせが含まれる。

これらの組合せのうち、帯電防止性、機械物性の観点から好ましいのは(1)および(3)である。

【0009】

カチオン(X⁺)の種類としては、オニウムカチオン(含窒素オニウムカチオン、含硫黄オニウムカチオン、含リンオニウムカチオン等)、金属カチオン等が挙げられる。

含窒素オニウムカチオンには、アミジニウム、グアニジニウムおよびアンモニウムカチオン；含硫黄オニウムカチオンには、スルホニウム、チオフェニウム、チオモルホリニウムおよびチオキサニウムカチオン等；含リンオニウムカチオンには、ホスホニウムカチオンおよびテトラブチルホスホニウムプロミドカチオン等が、それぞれ含まれる。

帯電防止の観点から好ましいのはオニウムカチオンさらに好ましいのは含窒素オニウムカチオン、とくに好ましいのはアミジニウムおよびアンモニウムカチオンである。

【0010】

(x1)の具体例としては、アミジニウムカチオン〔炭素数(以下Cと略記)5~30、例えばイミダゾリニウムカチオン[1-メチル-3-ビニルイミダゾリニウム、1,2-ジメチル-3-ビニルイミダゾリニウム、1-メチル-3-(メタ)アクリロイルオキシエチルイミダゾリニウム、1,3ジメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイミダゾリニウム等]、イミダゾリニウムカチオン[1-メチル-3-ビニルイミダゾリニウム、1-メチル-3-(メタ)アクリロイルオキシエチルイミダゾリニウム等]、テトラヒドロピリミジニウムカチオン[1-メチル-3-ビニル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジニウム、1,3-ジメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジニウム、1,2,3,5-テトラメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-1,5,6-トリヒドロピリミジニウム等]、およびジヒドロピ

10

20

30

40

50

リミジニウムカチオン〔1 - メチル - 3 - (メタ)アクリロイルオキシエチル、1, 4 - もしくは - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム等〕；グアニジニウムカチオン〔C 6 ~ 30、例えばイミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - メチル - 2 - ビニルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1, 4 - ジメチル - 3 - (メタ)アクリロイルオキシエチルイミダゾリニウム等〕、イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - メチル - 2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 4 - ジメチル - 3 - ビニルイミダゾリニウム等〕、テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - メチル - 2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム等〕等〕；アンモニウムカチオン〔C 3 ~ 50、例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルアンモニウム、ビニルジラウリルアンモニウム〕；およびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0011】

(x 2)としては、アミジニウムカチオン〔C 3 ~ 30、例えばイミダゾリニウムカチオン〔1, 2, 3, 4 - テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4 - トリメチル - 2 - エチルイミダゾリニウム、1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、1, 3 - ジメチル - 2, 4 - ジエチルイミダゾリニウム等〕、イミダゾリニウムカチオン〔1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、1, 3 - ジエチルイミダゾリニウム、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリニウム、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリニウム等〕、テトラヒドロピリミジニウムカチオン〔1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム等〕、およびジヒドロピリミジニウムカチオン〔1, 3 - ジメチル - 1, 4 - もしくは - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4 - もしくは - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 4 - もしくは - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム等〕〕；グアニジニウムカチオン〔C 4 ~ 30、例えばイミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチルイミダゾリニウム等〕、イミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチルイミダゾリニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチルイミダゾリニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチルイミダゾリニウム等〕、テトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム等〕、ジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジニウムカチオン〔2 - ジメチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4 - および - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリメチル - 1, 4 - および - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 4 - エチル - 1, 4 - および - 1, 6 - ジヒドロピリミジニウム等〕〕；アンモニウムカチオン〔C 3 ~ 50、例えばメチルジラウリルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム〕；およびこれらの混合物が挙げられる。

20

30

40

【0012】

(y 1)の具体例としては、カルボン酸(エステル)〔C 3 ~ 30、例えば、(メタ)アクリル酸、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、モノビニルコハク酸、モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロフタル酸、水酸基含有多価(メタ)アクリレート〔例えば、グリセリン(以

50

下GRと略記)ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(以下TMPと略記)のエチレンオキサイド(以下EOと略記)付加物のジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(以下PEと略記)トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(以下DPEと略記)ペンタアクリレート、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応物等]と2塩基酸とのモノエステル等)、スルホン酸エステル〔C2~30、例えば、(メタ)アクリロイルオキシEO5モル付加物のスルホン酸モノエステル、ビニルアルコールのプロピレンオキサイド(以下POと略記)3モル付加物のスルホン酸モノエステル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン-1-スルホン酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸等)、リン酸エステル〔C3~30、例えば、モノ-およびジ(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸エステル、(メタ)アクリロイルオキシEO5モル付加物のリン酸モノ-およびジエステル(メタ)アクリロイルオキシエチルPO3モル付加物のリン酸モノ-およびジエステル、(メタ)アクリロイルオキシエチルカプロラクトン7モル付加物のリン酸モノ-およびジエステル、水酸基含有多価(メタ)アクリレート〔例えば、GRジ(メタ)アクリレート、TMPのEO付加物のジ(メタ)アクリレート、PEトリ(メタ)アクリレート、DPEペンタアクリレート、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸との反応物〕とリン酸とのモノ-およびジエステル〕、およびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0013】

(y2)としては、有機酸(C1~30、例えばカルボン酸、硫酸エステル、高級アルキルエーテル硫酸エステル、スルホン酸エステルおよびリン酸エステル)、無機酸〔例え 20
ば超強酸(ホウフッ素酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸および六フッ化ヒ素酸等)、リン酸およびホウ酸〕が挙げられる。

超強酸の共役塩基以外のアニオンとしては、例えばハロゲン(例えばフッ素、塩素および臭素)イオン、アルキル〔C1~12〕ベンゼンスルホン酸(例えばp-トルエンスルホン酸)イオンおよびポリ(n=1~25)フルオロアルカンスルホン酸(例えばウンデカフルオロペンタンスルホン酸)イオンが挙げられる。

超強酸としては、プロトン酸およびプロトン酸とルイス酸との組み合わせから誘導されるもの、およびこれらの混合物が挙げられる。

超強酸としてのプロトン酸としては、例えばビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド酸、トリス(トリフルオロメチ 30
ルスルホニル)メタン、過塩素酸、フルオロスルホン酸、アルカン(C1~30)スルホン酸(例えばメタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸)、ポリ(n=1~30)フルオロアルカン(C1~30)スルホン酸(例えばトリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸およびトリデカフルオロヘキサンスルホン酸)、ホウフッ素酸および四フッ化ホウ素酸が挙げられる。

ルイス酸と組合せて用いられるプロトン酸としては、例えばハロゲン化水素(例えばフッ化水素、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素)、過塩素酸、フルオロスルホン酸、メ 40
タンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸およびこれらの混合物が挙げられる。

ルイス酸としては、例えば三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素、五フッ化タンタルおよびこれらの混合物が挙げられる。

プロトン酸とルイス酸の組み合わせは任意であるが、これらの組み合わせからなる超強酸としては、例えばテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化タンタル酸、六フッ化アンチモン酸、六フッ化タンタルスルホン酸、四フッ化ホウ素酸、六フッ化リン酸、塩化三フッ化ホウ素酸、六フッ化ヒ素酸およびこれらの混合物が挙げられる。

【0014】

上記カチオンとアニオンで構成されるイオン性液体(A)の組み合わせのうち、帯電防止性の観点から好ましいのはエチレン性不飽和結合を有しないカチオン(X⁺)(x2)

50

とエチレン性不飽和結合を有するアニオン (Y^-) (y_1) の組み合わせ、さらに好ましいのはエチレン性不飽和結合を有しないオニウムカチオンと (メタ) アクリロイル基を有するアニオンの組合せ、とくに好ましいのはエチレン性不飽和結合を有しないアミジニウムカチオンと (メタ) アクリロイル基を有する塩基酸 (2 塩基酸以上) エステルの組合せ、最も好ましいのはエチレン性不飽和結合を有しないイミダゾリウムカチオンと (メタ) アクリロイル基を有するスルホン酸エステルまたはリン酸エステルの組み合わせであり、具体的には、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパン - 1 - スルホン酸塩、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムモノ - およびジ (メタ) アクリロイルオキシエチルリン酸エステル塩等が挙げられる。

また、後述の硬化膜の機械物性の観点から、最も好ましい組み合わせは、イミダゾリウムカチオンと多価 (メタ) アクリロイル基を有する酸の組み合わせであり、具体的には、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムと P E トリ (メタ) アクリレートの 2 塩基酸またはリン酸のエステル塩が挙げられる。

【0015】

また、本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により (A) 以外のイオン性液体 (A') を含有させることができる。(A') の具体例としては、上述した (x2) と (y2) を組み合わせたものが挙げられる。

(A') を含有させる場合、その使用量は、(A) の重量に基づいて通常 5, 000% 以下、帯電防止性およびその持続性の観点から好ましくは 10 ~ 100% である。

【0016】

本発明における (メタ) アクリレート (B) としては、下記の (B1) [(1) ~ (3)]、(B2) [(4) ~ (8)] およびこれらの混合物が挙げられる。

【0017】

(B1) アルコールのみから形成される (メタ) アクリレート

(1) モノ (メタ) アクリレート

(1-1) 1 価アルコール [脂肪族 (C1 ~ 30)、脂環式 (C6 ~ 30) および芳香脂肪族 (C7 ~ 10)] の (メタ) アクリレート

ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニルエチル (メタ) アクリレート等；

(1-2) 1 価アルコール [脂肪族 (C1 ~ 30)、脂環式 (C6 ~ 30) および芳香脂肪族 (C7 ~ 10)] のアルキレンオキシド (以下、A O と略記) [C2 ~ 4、例えばエチレンオキシド (以下、E O と略記)、プロピレンオキシド (以下 P O と略記)、1, 2 - および 2, 3 - ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン (以下、T H F と略記)。以下同じ。] 1 ~ 30 モル付加物の (メタ) アクリレート

上記 (1-1) における 1 価アルコールの A O 付加物の (メタ) アクリレート、例えばラウリルアルコールの E O 2 モル付加物の (メタ) アクリレート、ラウリルアルコールの P O 3 モル付加物の (メタ) アクリレート；

(1-3) [アルキル (C1 ~ 20)] フェノール (C6 ~ 30) の A O 1 ~ 30 モル付加物の (メタ) アクリレート

フェノールの P O 3 モル付加物の (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの E O 1 モル付加物の (メタ) アクリレート等；

【0018】

(2) ジ (メタ) アクリレート

(2-1) ポリオキシアルキレン (アルキレンは C2 ~ 4) [分子量 106 以上かつ数平均分子量 [以下 M n と略記。測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法による。] 3, 000 以下] のジ (メタ) アクリレート

ポリエチレングリコール (以下、P E G と略記) (M n 400)、ポリプロピレングリコール (以下、P P G と略記) (M n 200) およびポリテトラメチレングリコール (以下、P T M G と略記) (M n 650) の各ジ (メタ) アクリレート等；

10

20

30

40

50

(2-2) 2価フェノール化合物のAO(2~30モル)付加物のジ(メタ)アクリレート

2価フェノール化合物[C6~18、例えば単環フェノール(カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等)、縮合多環フェノール(ジヒドロキシナフタレン等)、ビスフェノール化合物(ビスフェノールA、-Fおよび-S等)]のAO付加物[レゾルシノールのEO4モル付加物のジ(メタ)アクリレート、ジヒドロキシナフタレンのPO4モル付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA、-Fおよび-Sの、EO2モル、およびPO4モル各付加物等]の各ジ(メタ)アクリレート等;

(2-3) 脂肪族2価アルコール(C2~30)のジ(メタ)アクリレート

ネオペンチルグリコール(以下、NPGと略記)および1,6-ヘキサンジオール(以下、1,6-HDと略記)の各ジ(メタ)アクリレート等;

(2-4) 脂環含有2価アルコール(C6~30)のジ(メタ)アクリレート

ジメチロールトリシクロデカンのジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールのジ(メタ)アクリレートおよび水素化ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート等【0019】

(3) ポリ(3価~6価またはそれ以上)(メタ)アクリレート

(3-1) C3~40の多価(3価~6価またはそれ以上)アルコールおよびそのAO付加物のポリ(メタ)アクリレート

TMPトリ(メタ)アクリレート、GRのトリ(メタ)アクリレート、TMPのEO3モルおよびPO3モル付加物の各トリ(メタ)アクリレート、GRのEO3モルおよびPO3モル付加物の各トリ(メタ)アクリレート、PEのトリ(メタ)アクリレート、PEのテトラ(メタ)アクリレート、PEのEO4モル付加物のテトラ(メタ)アクリレート、DPEのペンタ(メタ)アクリレート、DPEのヘキサ(メタ)アクリレート等;

【0020】

(B2)(B1)以外の(メタ)アクリレート

(4) ポリエステル(メタ)アクリレート

多価(2価~4価)カルボン酸、多価(2価~8価またはそれ以上)アルコールおよびエステル形成性のアクリロイル基含有化合物のエステル化により得られる複数のエステル結合と5個以上のアクリロイル基を有する分子量150以上かつMn4,000以下のポリエステルアクリレート

上記多価カルボン酸としては、例えば脂肪族[C3~20、例えばマロン酸、マレイン酸(無水物)、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、酸無水物の反応物(ジペンタエリスリトールと無水マレイン酸の反応物等)]、脂環式[C5~30、例えばシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、メチルテトラヒドロ(無水)タル酸]および芳香族多価カルボン酸[C8~30、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸(無水物)、トリメリット酸(無水物)、ピロメリット酸(無水物)]が挙げられる。

【0021】

(5) ウレタン(メタ)アクリレート

ポリ(2官能~3官能またはそれ以上)イソシアネート、多価(2価~6価またはそれ以上)ポリオール、水酸基含有(メタ)アクリレートとのウレタン化反応により得られる複数のウレタン結合と2個以上のアクリロイル基を有する分子量400以上かつMn5,000以下のウレタン(メタ)アクリレート

該ポリイソシアネートとしては、C6~33(NCO基の炭素を除く)、例えば脂肪族ポリイソシアネート[ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)等]、芳香(脂肪)族ポリイソシアネート[2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)等]、脂環式ポリイソシアネート[イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等]が挙げられる。

該ポリオールとしては、分子量62以上かつMn3,000以下、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール(以下それぞれEG、1,4-BDと略記)、NPG、

10

20

30

40

50

ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、PTMG等が挙げられる。

該水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、C5~30、例えばヒドロキシエチル(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、PETRI(メタ)アクリレート、DPEペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0022】

(6)エポキシ(メタ)アクリレート

多価(2~4価)エポキシドと(メタ)アクリル酸の反応により得られる分子量400以上かつ M_n 5,000以下のエポキシ(メタ)アクリレート等;

【0023】

(7)主鎖および/または側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するブタジエン重合体
ポリブタジエンポリ(メタ)アクリレート(M_n 500~500,000)等

【0024】

(8)ジメチルポリシロキサンの主鎖および/または側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するシロキサン重合体 [M_n 300~20,000、例えばジメチルポリシロキサンポリ(メタ)アクリレート]

上記(1)~(8)は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。該(1)~(8)のうち、硬化物の強靱性の観点から好ましいのは(2)~(6)、さらに好ましいのは(3)および(5)である。

【0025】

本発明の樹脂組成物中の(A)と(B)の重量比は、帯電防止性および塗膜の強靱性、塗工性の観点から好ましくは5/95~80/20、さらに好ましくは10/90~50/50である。

【0026】

本発明の組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により、さらに重合開始剤(C)を含有させることができる。

(C)としては光重合開始剤(C1)、熱重合開始剤(C2)およびこれらの混合物が挙げられる。

(C)を含有させない場合は電子線で硬化させることができるが、(C1)を含有させた場合は、電子線以外の後述の活性エネルギー線(紫外線等)でも硬化させることができ、(C2)を含有させた場合は、電子線以外に熱でも硬化させることができる。

紫外線で硬化させる場合の紫外線の照射量(mJ/cm^2)は、通常10~10,000、組成物の硬化性および硬化物(硬化膜)の可撓性の観点から好ましくは100~5,000である。熱により硬化させる場合は、通常50~200のオープンで1分~20時間、組成物の硬化性および基材の耐熱性の観点から好ましくは80~180のオープンで5分~10時間加熱処理することが好ましい。

【0027】

光重合開始剤(C1)としては、ベンゾイン化合物[C14~18、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル];アセトフェノン化合物[C8~18、例えばアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルリノプロパン-1-オン];アントラキノン化合物[C14~19、例えば2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン];チオキサントン化合物[C13~17、例えば2,4-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];ケタール化合物[C16~17、例えばアセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール];ベンゾフェノン化合物[C13~21、例えばベンゾフェノン、4-ベンゾイ

10

20

30

40

50

ル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、4, 4' - ビスメチルアミノベンゾフェノン] ; ホスフィンオキシ化合物 [C 2 2 ~ 2 8、例えば 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド]、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

上記 (C 1) のうち、活性エネルギー線照射後の硬化物が黄変しにくいという耐光性の観点から好ましいのは、アセトフェノン化合物およびホスフィンオキシド化合物、さらに好ましいのは、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドおよびビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、とくに好ましいのは、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

10

【 0 0 2 9 】

熱重合開始剤 (C 2) としては、過酸化物 [C 4 ~ 2 4、例えば t - ブチルヒドロパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド] ; アゾ化合物 [C 8 ~ 1 4、例えば 2, 2' - アゾビスイソプロピロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソプロピレート、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、1, 1 - アゾビス - 1 - シクロヘキサノールニトリル、]、およびこれらの混合物等が挙げられる。

20

【 0 0 3 0 】

上記 (C 2) のうち、本発明の組成物の安定性、反応性の観点から好ましいのは t - ブチルパーオキシベンゾエートおよびメチルエチルケトンパーオキシドである。

【 0 0 3 1 】

重合開始剤 (C) の使用量は、(A) と (B) の合計重量に基づいて通常 2 0 % 以下、組成物の活性エネルギー線硬化性および塗膜の耐光性の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 %、さらに好ましくは 0 . 3 ~ 1 5 % である。

【 0 0 3 2 】

本発明の組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で必要によりさらに充填材 (D) を含有させることができる。

30

【 0 0 3 3 】

(D) としては、無機充填材 { カーボンブラック、シリカ (例えば微粉ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ藻およびコロイダルシリカ)、ケイ酸塩 (例えば微粉ケイ酸マグネシウム、タルク、ソープストーン、ステアライト、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸マグネシウムおよびアルミノケイ酸ソーダ)、炭酸塩 [例えば沈降性 (活性、乾式、重質または軽質) 炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウム]、クレー (例えばカオリン質クレー、セリサイト質クレー、パイロフィライト質クレー、モンモリロナイト質クレー、ベントナイトおよび酸性白土)、硫酸塩 [例えば硫酸アルミニウム (例えば硫酸バンドおよびサチンホワイト)、硫酸バリウム (例えばバライト粉、沈降性硫酸バリウムおよびリトポン)、硫酸マグネシウムおよび硫酸カルシウム (石コウ) (例えば無水石コウおよび半水石コウ)]、鉛白、雲母粉、亜鉛華、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、活性フッ化カルシウム、セメント、石灰、亜硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、アスベスト、ガラスファイバー、ロックファイバーおよびマイクロバルーン等 }、有機充填材 (例えば、スチレンビーズ、メラミンビーズ、アクリルビーズ、アクリル - スチレンビーズ、ポリカーボネートビーズ等 ; 複合系であれば、例えば、特開平 1 0 - 3 3 0 4 0 9 号公報や特開 2 0 0 4 - 3 0 7 6 4 4 に開示されている有機無機複合ビーズ等) が挙げられる。

40

【 0 0 3 4 】

これらのうち硬化物の透明性の観点から好ましいのはシリカ、ケイ酸塩、および有機充填材、さらに好ましいのはシリカ、有機充填材である。

(D) は、2 種以上併用してもよい。(D) の形状は、特に限定されず、例えば不定形

50

状、中空状、多孔質状、花卉状、凝集状、造粒状および球状のいずれでもよい。

(D)の使用量は組成物の全重量に基づいて、通常50%以下、機械物性および硬化物の可撓性の観点から好ましくは0.5~30%、さらに好ましくは1~25%である。

【0035】

本発明の組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要により、さらに添加剤(E)を含有させることができる。(E)としては、分散剤(E1)、消泡剤(E2)、レベリング剤(E3)、シランカップリング剤(E4)、チクソトロピー性付与剤(増粘剤)(E5)、スリップ剤(E6)、酸化防止剤(E7)および紫外線吸収剤(E8)が挙げられる。

【0036】

(E1)としては、有機分散剤[高分子分散剤(Mn2, 000~500, 000)および低分子分散剤(分子量100以上かつMn2, 000以下)]および無機分散剤が挙げられる。

【0037】

有機分散剤のうち、高分子分散剤としては、例えばナフタレンスルホン酸塩[例えばアルカリ金属(例えばNaおよびK)塩およびアンモニウム塩]のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩(上記に同じ)、ポリアクリル酸塩(上記に同じ)、ポリカルボン酸塩(上記に同じ)、カルボキシメチルセルロース(Mn1, 000~10, 000)およびポリビニルアルコール(Mn1, 000~100, 000)が挙げられる。

【0038】

有機分散剤のうち、低分子分散剤としては、下記のもの挙げられる。

(1)ポリオキシアルキレン型

脂肪族アルコール(C4~30)、[アルキル(C1~30)]フェノール、脂肪族(C4~30)アミンおよび脂肪族(C4~30)アミドのAO(C2~4)1~30モル付加物

脂肪族アルコールとしては例えばn-、i-、sec-およびt-ブタノール、オクタノールおよびドデカノール、アルキルフェノールとしては例えばメチルフェノールおよびニルフェノール、脂肪族アミンとしては、例えばラウリルアミンおよびメチルステアリルアミンおよび脂肪族アミドとしては、例えばステアリン酸アミドが挙げられる。

(2)多価アルコール型

C4~30の脂肪酸(例えばラウリン酸およびステアリン酸)と多価(2価~6価またはそれ以上)アルコール(例えばGR、PE、ソルビットおよびソルビタン)のモノエステル化合物

(3)カルボン酸塩型

C4~30の脂肪酸(前記に同じ)のアルカリ金属(前記に同じ)塩

(4)硫酸エステル型

C4~30の脂肪族アルコール(前記に同じ)および脂肪族アルコールのAO(C2~4)1~30モル付加物の硫酸エステルアルカリ金属(前記に同じ)塩等

【0039】

(5)スルホン酸塩型

[アルキル(C1~30)]フェノール(前記に同じ)のスルホン酸アルカリ金属(前記に同じ)塩

(6)リン酸エステル型

C4~30の脂肪族アルコール(前記に同じ)および脂肪族アルコールのAO(C2~4)1~30モル付加物のモノまたはジリン酸エステルの塩(例えばアルカリ金属(前記に同じ)塩および4級アンモニウム塩)

(7)1~3級アミン塩型

C4~30の脂肪族アミン[1級(例えばラウリルアミン等)、2級(例えばジブチルアミン)および3級(例えばジメチルステアリルアミン)]塩酸塩、トリエタノールアミンとC4~30の脂肪酸(前記に同じ)のモノエステルの無機酸(例えば塩酸、硫酸、硝

10

20

30

40

50

酸およびリン酸)塩

(8) 4級アンモニウム塩型

C4~30の4級アンモニウム(例えばブチルトリメチルアンモニウム、ジエチルラウリルメチルアンモニウムおよびジメチルジステアリルアンモニウム)の無機酸(上記に同じ)等

が挙げられる。

【0040】

無機分散剤としては、ポリリン酸のアルカリ金属(前記に同じ)塩およびリン酸系分散剤(例えばリン酸、モノアルキルリン酸エステルおよびジアルキルリン酸エステル等)が

挙げられる。 (E1)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは0.1~5%である。

【0041】

消泡剤(E2)としては、低級アルコール(C1~6)消泡剤(例えばメタノールおよびブタノール)、高級アルコール(C8~18)消泡剤(例えばオクチルアルコールおよびヘキサデシルアルコール)、脂肪酸(C10~20)消泡剤(例えばオレイン酸およびステアリン酸)、脂肪酸エステル(C11~30)消泡剤(例えばグリセリンモノラウレート)、リン酸エステル消泡剤(例えばトリブチルホスフェート)、金属石けん消泡剤(例えばステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸アルミニウム)、ポリエーテル消泡剤[例えばPEG(Mn200~10,000)およびPPG(Mn200~10,000)]、シリコーン消泡剤等(例えばジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルおよびフルオロシリコーンオイル)および鉱物油(例えばシリカ粉末を鉱物油に分散させたもの)消泡剤が挙げられる。

(E2)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常3%以下、好ましくは0.01~2%である。

【0042】

レベリング剤(E3)としては、PEG型非イオン系界面活性剤(例えばノニルフェノールEO1~40モル付加物およびステアリン酸EO1~40モル付加物)、多価アルコール型非イオン系界面活性剤(例えばソルビタンパルミチン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸モノエステルおよびソルビタンステアリン酸トリエステル)、フッ素系界面活性剤(例えばパーフルオロアルキルEO1~50モル付加物、パーフルオロアルキルカルボン酸塩およびパーフルオロアルキルベタイン)、変性シリコーンオイル[ポリエーテル変性シリコーンオイルおよび(メタ)アクリレート変性シリコーンオイル等]が挙げられる。

(E3)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常3%以下、好ましくは0.01~2%である。

【0043】

シランカップリング剤(E4)としては、アミノ系シランカップリング剤(例えば - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシランおよび - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン)、ウレイド系シランカップリング剤(例えばウレイドプロピルトリエトキシシラン)、ビニル系シランカップリング剤[例えばビニルエトキシシラン、ビニルメトキシシランおよびビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン]、メタクリレート系シランカップリング剤(例えば - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン)、エポキシ系シランカップリング剤(例えば - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、イソシアネート系シランカップリング剤(例えば - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン)、ポリマー型シランカップリング剤(例えばポリエトキシジメチルシロキサンおよびポリエトキシジメチルシロキサン)、カチオン型シランカップリング剤[例えばN-(N-ベンジル - アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩]が挙げられる。

10

20

30

40

50

(E 4)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは0.5~7%である。

【0044】

チクソトロピー性付与剤(増粘剤)(E 5)としては、無機系(例えばベントナイト、有機処理ベントナイトおよび極微細表面処理炭酸カルシウム)および有機系(例えば水添ヒマシ油ワックス、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸アルミニウムおよび重合アマニ油)が挙げられる。

(E 5)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常20%以下、好ましくは0.5~10%である。

【0045】

スリップ剤(E 6)としては、高級脂肪酸エステル(例えばステアリン酸ブチル)、高級脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミドおよびオレイン酸アミド)、金属石けん(例えばステアリン酸カルシウムおよびオレイン酸アルミニウム)、高分子量炭化水素(例えばパラフィンワックス)、ポリオレフィンワックス(例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよびカルボキシル基含有ポリエチレンワックス)およびシリコーン(例えばジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルおよびフルオロシリコーンオイル)が挙げられる。

(E 6)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常5%以下、好ましくは0.01~2%である。

【0046】

酸化防止剤(E 7)としては、ヒンダードフェノール系[例えばトリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートおよび3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル]およびアミン系(例えばn-ブチルアミン、トリエチルアミンおよびジエチルアミノメチルメタクリレート)が挙げられる。

(E 7)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常3%以下、好ましくは0.005~2%である。

【0047】

紫外線吸収剤(E 8)としては、ベンゾトリアゾール系[例えば2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールおよび2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール]、トリアジン系[例えば2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール]、ベンゾフェノン系(例えば2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン)およびシュウ酸アニリド系(例えば2-エトキシ-2'-エチルオキサリク酸ビスアニリド)が挙げられる。

(E 8)の使用量は本発明の組成物の全重量に基づいて、通常3%以下、好ましくは0.005~2%である。

【0048】

(E)全体の使用量は、本発明の組成物の全重量に基づいて、通常30%以下、好ましくは0.005~15%である。

【0049】

また、本発明の組成物は本発明の効果を阻害しない範囲で必要により、活性エネルギー線カチオン硬化型樹脂(F)を含有させることができる。(F)としては、下記の(F 1)~(F 3)およびこれらの混合物が挙げられる。

【0050】

(F 1)単官能脂環式エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

C 5 ~ 15、例えばシクロヘキサノキソ、シクロペンタノキソ、 - ピネノキソ、 3, 4 - エポキシビニルシクロヘキサノキソ ;

(F 2) 2 官能脂環式エポキシ樹脂

C 8 ~ 30、例えば 2 - (3, 4 - エポキシ) シクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - (3, 4 - エポキシ) シクロヘキサノキソ - m - ジオキサノキソ、 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサノキソカルボキシレート、 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキサノキソカルボキシレート、 ビニルシクロヘキサノキソジオキソ、ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジベート、ビス (3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル) アジベート、エキソ - エキソビス (2, 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、エンド - エキソビス (2, 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、2, 2 - ビス (4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) シクロヘキシル) プロパン、2, 6 - ビス (2, 3 - エポキシプロポキシシクロヘキシル - p - ジオキサノキソ)、2, 6 - ビス (2, 3 - エポキシプロポキシ) ノルボルネン、リモネンジオキソ、2, 2 - ビス (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) プロパン、ジシクロペンタジエンジオキソ、1, 2 - エポキシ - 6 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン、p - (2, 3 - エポキシ) シクロペンチルフェニル - 2, 3 - エポキシプロピルエーテル、1 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル - 5, 6 - エポキシヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン、o - (2, 3 - エポキシ) シクロペンチルフェニル - 2, 3 - エポキシプロピルエーテル)、1, 2 - ビス [5 - (1, 2 - エポキシ) - 4, 7 - ヘキサヒドロメタノインダノキソ] エタン、シクロペンテニルフェニルグリシジルエーテル等 ;

【 0 0 5 1 】

(F 3) 多官能 (3 価 ~ 20 価またはそれ以上) 脂環式エポキシ樹脂

C 40 以上かつ Mn 20, 000 以下、例えば 3, 4 - エポキシシクロヘキサノキソメタノールの - カプロラクトン (1 ~ 10 モル) 付加物と多価 (3 価 ~ 20 価またはそれ以上) アルコール (GR、TMP、PE、DPE、ヘキサペンタエリスリトール) のエステル化物等。

【 0 0 5 2 】

これらのうち硬化性および硬化物の硬度の観点から好ましいのは上記 (F 2) の 2 官能脂環式エポキシ樹脂である。

【 0 0 5 3 】

(F) の使用量は、(B) の重量に基づいて通常 50 % 以下、硬化性および強靱性、低収縮性の観点から好ましくは 0.5 ~ 40 %、さらに好ましくは 1 ~ 25 % である。

【 0 0 5 4 】

活性エネルギー線カチオン硬化型樹脂を含有させる場合、硬化性の観点から、光酸発生剤 (f) を併用するのが好ましい。(f) としては、例えば、アリルスルホニウム塩 [トリフェニルスルホニウムホスフェート、p - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、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、p - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等]、アリルヨードニウム塩 [ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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等]、スルホン酸エステル [o - ニトロベンジルトシレート、ジメトキシアントラセンスルホン酸 p - ニトロベンジルエステル、トシレートアセトフェノン等]、フェロセン [(2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) [(1 - メチルエチル) ベンゼン] - Fe (II) ヘキサフルオロホスフェート等] が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

(f) のうち、本発明の組成物の安定性、反応性の観点から好ましいのは、p - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、さらに好ましいのは、p - (フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートである。

【 0 0 5 6 】

(f) の使用量は、本発明の組成物の全重量に基づいて通常 1 0 % 以下、組成物の活性エネルギー線硬化性および塗膜の耐光性の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 5 % 、さらに好ましくは 0 . 3 ~ 3 % である。

【 0 0 5 7 】

また、本発明のコーティング用組成物は、後述する基材への塗布に当たり有機溶剤で希釈して使用することもできる。該有機溶剤としては、例えば、アルコール (C 1 ~ 1 0 、例えばメタノール、エタノール、 n - および i - プロパノール、 n - 、 s e c - および t - ブタノール、ベンジルアルコール、オクタノール) 、ケトン (C 3 ~ 8 、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノン) 、エステルまたはエーテルエステル (C 4 ~ 1 0 、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 ϵ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等、エーテル [C 4 ~ 1 0 、例えば E G モノメチルエーテル (メチルセロソロブ) 、 E G モノエチルエーテル (エチルセロソロブ) 、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルセロソロブ) 、プロピレングリコールモノメチルエーテル] 、芳香族炭化水素 (C 6 ~ 1 0 、例えばベンゼン、トルエン、キシレン) 、アミド (C 3 ~ 1 0 、例えば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) 、ハロゲン化炭化水素 (C 1 ~ 2 、例えばメチレンジクロライド、エチレンジクロライド) 、石油系溶剤 (石油エーテル、石油ナフサ等) が挙げられる。これらは 1 種単独使用でも、2 種以上併用してもよい。

10

20

有機溶剤の使用量は、有機溶剤を加える前の本発明の組成物の全重量に基づいて、通常 4 0 0 % 以下、取り扱いの容易さおよび塗工安定性の観点から好ましくは 2 5 ~ 2 5 0 、さらに好ましくは 4 0 ~ 1 5 0 % である。

【 0 0 5 8 】

本発明の組成物は、基材に塗工し必要により乾燥させることで基材の少なくとも片面の少なくとも一部に塗工膜を形成し、後述の活性エネルギー光線を照射して該組成物を硬化させることで、硬化膜を有する被覆物を得ることができる。該塗工に際しては、種々の装置、例えば塗工機 [パーコーター、グラビアコーター、ロールコーター (サイズプレスロールコーター、ゲートロールコーター等) 、エアナイフコーター、スピンコーター、ブレードコーター等] が使用できる。塗工膜厚は、乾燥後の膜厚として、通常 0 . 5 ~ 2 5 0 μ m 、耐摩耗性、耐溶剤性、耐汚染性および乾燥性、硬化性の観点から好ましくは 1 ~ 1 0 0 μ m である。

30

【 0 0 5 9 】

基材としては、通常の塗料が適用できるものであれば、材質、形状、寸法等、特に限定されないが、材質としては例えば紙、木材、金属 (鉄、アルミニウム、銅等) 、ガラス、プラスチック (P E T 、 P C 、 P M M A 、スチレン、MMA - スチレン共重合体等) 、形状としては、例えばフィルム状、板状が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本発明の組成物は、金型等に注型してから、後述の活性エネルギー線で硬化させることで、板状、フィルム状および特定の形状を有する成形物を得ることができる。例えばレンズアレイ形状が得られるキャビティ (充填空間) を有する型 (金型、樹脂型等) にディスプレイ等を用いて、硬化後の厚みが 5 0 ~ 1 5 0 μ m となるように塗工 (または充填) し、上記金型に塗工 (または充填) した樹脂組成物の上から透明基板 (透明フィルムを含む) を空気が入らないように加圧積層し、さらに該透明基板上から後述の活性エネルギー光線を照射して該組成物を硬化させた後に、金型から離型しレンズシートを得る。

40

【 0 0 6 1 】

本発明の組成物は、透明基材 (プラスチック、ガラス等) とその他基材 (前述の透明基材、木材、金属等) の接着剤、粘着剤として使用することができる。例えば、ガラス板上に塗工した後、必要により溶剤を乾燥させ、その後、P E T フィルム等で挟み、P E T フィルム上から後述の活性エネルギー光線を照射して該組成物を硬化させることで、ガラス

50

とPETを接着することができる。

【0062】

本発明の組成物の基材への塗工後の乾燥方法としては、例えば熱風乾燥（ドライヤー等）が挙げられる。乾燥温度は、通常10～200、乾燥速度および塗膜の表面平滑性の観点から好ましくは30～150である。乾燥時間は通常10分以下、硬化膜の物性および生産性の観点から好ましくは1～5分である。

【0063】

本発明の樹脂組成物を硬化させる際に照射する活性エネルギー線には、紫外線、電子線、X線、赤外線および可視光線が含まれる。これらの活性エネルギー線のうち硬化性と樹脂劣化抑制の観点から好ましいのは紫外線と電子線である。

10

【0064】

本発明の組成物を紫外線照射で硬化させる場合は、種々の紫外線照射装置〔例えば型番「VPS/I600」、フュージョンUVシステムズ（株）製〕、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等を使用することができる。

紫外線の照射量（mJ/cm²）は、通常10～10,000、組成物の硬化性および硬化物（硬化膜）の可撓性の観点から好ましくは100～5,000である。

【0065】

電子線で硬化させる場合は、種々の電子線照射装置〔例えばエレクトロンビーム〔岩崎電気（株）製〕〕を使用することができる。電子線の照射量（Mrad）は、通常0.5～20、組成物の硬化性並びに硬化物（硬化膜）の可撓性、硬化物および基材の損傷を避けるとの観点から好ましくは1～15、さらに好ましくは2～7である。

20

【0066】

本発明の組成物は、通常、活性エネルギー線により硬化させるが、必要により前記の熱重合開始剤（C2）を含有させた場合は熱で硬化させることもできる。

【0067】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。以下において、特に指定しない限り、「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0068】

合成例1

モノ（アクリロイルオキシエチル）フタレート〔商品名「アロニックス M-5400」、東亜合成（株）製〕と1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩（合成方法は特開2001-316372記載の方法に従った）を等モルで混合することによって1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノ（アクリロイルオキシエチル）フタレート塩（A-1）を得た。

30

【0069】

合成例2

モノ（メタクリロイルオキシエチル）リン酸エステル〔商品名「ライトエステルP-1M」、共栄社化学（株）製〕と1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩を等モルで混合することによって1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノ（メタクリロイルオキシエチル）リン酸エステル塩（A-2）を得た。

40

【0070】

合成例3

ジメチルカーボネート（0.2モル）のメタノール溶液（74%）にトリエチルアミン（0.1モル）を滴下して、120で15時間攪拌することで、トリエチルメチルアンモニウムモノメチル炭酸塩を得た。該炭酸塩とアクリル酸を等モルで混合することによってトリエチルメチルアンモニウムアクリル酸塩（A-3）を得た。

【0071】

合成例4

2,2,2-トリアクリロイルオキシメチルエチルコハク酸〔商品名「NKエステル

50

C B X - 0」、新中村化学工業（株）製]と1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩を等モルで混合することによって1-エチル-3-メチルイミダゾリウム2, 2, 2-トリアクリロイルオキシメチルエチルコハク酸塩(A-4)を得た。

【0072】

合成例5

PEトリアクリレート[商品名「ライトアクリレートPE-3A」、共栄社化学(株)製、平均官能基数3.1製]30部と無水コハク酸10部にトルエン50部を混合し、70で12時間反応させ、その後、トルエンをエバポレーターで蒸発させ、PEトリアクリレートのコハク酸付加物を得た。これに、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩を等モルで混合することによって1-エチル-3-メチルイミダゾリウムPEトリアクリレートのコハク酸付加物(A-5)を得た。

10

【0073】

合成例6

メタクリロイルオキシネオペンチルグリコールスルホン酸と1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウムモノメチル炭酸塩を等モルで混合することによって1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウムメタクリロイルオキシネオペンチルグリコールスルホン酸塩(A-6)を得た。

【0074】

実施例1~12、比較例1~3

表1の配合組成に従ってディスパーザーで混合攪拌し、実施例1~12、比較例1~3のコーティング用組成物を得た。下記の被覆物作成法に従い、該組成物をフィルム基材に塗布して、被覆物を作成した。表中の配合成分は下記の通りである。

20

なお、実施例、比較例ではいずれも成分を一括配合し均一混合して組成物を作成した。

【0075】

【表 1】

配合組成	実施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
A	A-1	15														
	A-2		10			5				10						
	A-3			20												
	A-4				50											
	A-5											80				
	A-6												15			
A'	EMI-BF ₄				5	5	1						15			
	BB													20		
	TFSILI														5	
B	PE-3A		30			30			30	30						
	DA-600	65	60	70	20	60	70	65	40	15	20	65	65	70	70	
	UA-306H	20				15	20	20	10	10		5	20		15	
	DCPA			10		10			14	10		15		10	10	
D	7Hジフル							5	1	25						
	I184	5	14	5	2	5	5	5	5	5			5	5	5	
C	TPO			2.5	2									2.5		
	BYK-333	1	0.5	0.5	0.2	0.5		1					1		0.5	
評価項目	へイズ	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5	1.3	1.5	
	耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	X	X	
	鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	4H	3H	3H	2H	H	2H	
	表面抵抗値	作成時	6X	3X	3X	5X	2X	6X	7X	8X	3X	2X	2X	3X	3X	3X
		水洗後	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ⁹	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹¹
		6X	4X	4X	5X	2X	6X	7X	7X	8X	3X	2X	6X	6X	4X	4X
	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ⁹	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹⁴	10 ¹⁴	

10

20

30

40

- 社化学(株)製、平均官能基数3.1]
- DA-600: DPEポリアクリレート[商品名「ネオマーDA-600」、三洋化成工業(株)製、平均官能基数5.5]
- UA-306H: PETリアクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートのウレタンアクリレート[商品名「UA 306H」、共栄社化学(株)製]
- DCPA: トリクロロデカンジメタノールジアクリレート[商品名「ライトアクリレートDCP-A」、共栄社化学(株)製]
- アエロジル: シリカ微粒子[商品名「アエロジル200」、日本アエロジル(株)製、体積平均粒径0.012 μ m]
- EMI・BF₄: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム4フッ化ホウ素酸塩[試薬、和光純薬工業(株)製] 10
- BB: ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド[商品名「カチオンBB」、日本油脂(株)製]
- TFSILi: ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム[試薬、和光純薬工業(株)製]
- BYK-333: ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン[商品名「Disperbyk-333」、ビックケミージャパン(株)製]
- I184: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン[商品名「イルガキュア184」、チバスペシャルティケミカルズ(株)製]
- TPO: 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド[商品名「ルシリンTPO」、BASfジャパン(株)製] 20

【0076】

<被覆物作成法>

表1の組成物をメチルエチルケトンで希釈し、不揮発分30%に調整する。厚さ100 μ mのPETフィルム[商品名「コスモシャインA4300」、東洋紡績(株)製]基材の片面にパーコーターを用い、乾燥硬化後の膜厚が5 μ mになるように塗布し、60で3分間乾燥させた後、紫外線照射装置[型番「VPS/I600」、フュージョンUVシステムズ(株)製]により、紫外線を300mJ/cm²照射し、基材フィルム表面に硬化膜を有する被覆物を作成した。該被覆物について下記の方法で性能評価を行った。評価結果を表1に示す。 30

【0077】

<性能評価方法>

(1) 透明性(ヘイズ)

JIS-K7105に準拠し、全光線透過率測定装置[商品名「haze-gard dual」BYK gardner(株)製]を用いてヘイズを測定する。単位は%。

(2) 耐擦傷性

スチールウール#0000を用い、250g/cm²荷重にて、被覆物の塗膜表面を30往復擦傷後、外観を目視により下記の基準で評価する。

全く擦り傷が付かない。 40

擦り傷が数本程度認められる。

× 多数の擦り傷が認められ、表面が白化する。

(3) 鉛筆硬度

JIS-K-5400に準じ、鉛筆硬度を測定する。

(4) 帯電防止性[ASTM D257(1984年制定)に準拠]

(4-1) 表面抵抗値

被覆物から切り出した試験片(100×100mm)を23、湿度50%RHの条件で24時間静置後、デジタル超絶縁計[DSM-8103、東亜電波工業(株)製、以下同じ。]により同条件の雰囲気下で測定する。単位は。

(4-2) 水洗後の表面抵抗値 50

(4-1)と同様の試験片を、25 のイオン交換水1,000ml中に浸漬し、24時間静置する。ついで試験片を取り出し25 のイオン交換水100ml×3回の流水で塗膜表面を洗い流した後、循環乾燥機内80 で3時間乾燥する。該水洗-乾燥の操作を3回繰り返した後、試験片を23、湿度50%RHの条件で24時間静置後、超絶縁計により同条件の雰囲気下で測定する。単位は。

【0078】

実施例13～15、比較例4～5

表2の配合組成に従ってディスパーザーで混合攪拌し、実施例13～15、比較例4～5の成形用組成物を得た。下記の成形物作成法に従い、該組成物を成形した。表中の配合成分は下記の通りである。なお、実施例、比較例ではいずれも成分を一括配合し均一混合して組成物を作成した。

10

ML-200：ラウリルリン酸〔商品名「フォスファノールML-200」、東邦化学工業(株)製〕

【0079】

<成形物作成法>

表面を離型剤処理したガラス板(11cm×11cm)の端に厚さ1mmのスペーサーを配し、10cm×10cmの正方形に仕切る。その正方形内に表2の組成物を注型した後、同様のガラス板を載せる。紫外線照射装置により、紫外線を1,000mJ/cm²照射した後、ガラス板から離型し、成形物を得た。該成形物について下記の方法で性能評価を行った。結果を表2に示す。

20

【0080】

【表2】

		実施例			比較例		
		13	14	15	4	5	
配合組成	A	A-1	15	10	7		
	A'	EMI·BF ₄			3	10	
		TFSiLi					10
	B	PE-3A			30	30	30
		DA-600	55	60	30	30	30
		UA-306H	10	20			
		DCPA	20		30	30	30
	D	アロゾール		10			
	C	I184		0.5	2	2	2
		TPO	0.7	0.5			
E	ML-200	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
評価項目	透過率		89	89	89	86	84
	圧縮弾性率		3000	3650	4050	2100	2400
	表面抵抗値	作成時	5×10 ¹⁰	7×10 ⁹	6×10 ⁹	5×10 ¹¹	3×10 ¹¹
		水洗後	5×10 ¹⁰	7×10 ⁹	7×10 ⁹	2×10 ¹⁴	6×10 ¹⁴
体積抵抗値		3×10 ¹⁰	4×10 ⁸	2×10 ⁹	7×10 ¹³	4×10 ¹⁴	

30

40

【0081】

<性能評価方法>

(1) 透明性(透過率)

JIS-K7361-1に準拠し、全光線透過率測定装置を用いて全光線透過率を測定する。単位は%。

(2) 圧縮弾性率

ビッカース硬度計〔フィシャー硬度計：フィシャー(株)製〕にて、100mN荷重で

50

、圧縮弾性率を測定する。単位はMPa。

(3) 帯電防止性 [ASTM D257 (1984年制定) に準拠]

(3-1) 表面抵抗値、水洗後の表面抵抗値

実施例1～10と同様の方法で表面抵抗値、水洗後の表面抵抗値を測定する。

(3-2) 体積抵抗値

成形物を23℃、湿度50%RHの条件で24時間静置後、デジタル超絶縁計により体積抵抗値を測定する。単位はΩ・cm。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の活性エネルギー線硬化型帯電防止性樹脂組成物を基材に塗布し硬化させてなる硬化膜は、帯電防止性の持続性、耐擦傷性、透明性等に優れるため、特にプラスチック光学部品、フラットパネルディスプレイ、タッチパネル等、表面硬度とほこりの付着防止が必要とされる分野に幅広く好適に使用することができ、極めて有用である。

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 D</i>	<i>7/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/06</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>5/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>5/24</i>

(56) 参考文献 特開昭 5 5 - 0 8 6 8 4 4 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 9 0 5 1 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 9 6 3 7 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 7 3 3 0 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 2 1 2 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 2 6 4 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 7 6 9 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 9 1 5 3 2 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

<i>C 0 8 F</i>	<i>2 2 0 / 0 0</i>	-	<i>2 2 0 / 7 0</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>3 3 / 0 0</i>	-	<i>3 3 / 2 6</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>1 / 0 0</i>	-	<i>1 0 / 0 0</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>1 0 1 / 0 0</i>	-	<i>2 0 1 / 1 0</i>
<i>C 0 9 J</i>	<i>1 / 0 0</i>	-	<i>5 / 1 0</i>
<i>C 0 9 J</i>	<i>9 / 0 0</i>	-	<i>2 0 1 / 1 0</i>