

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4868150号
(P4868150)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 4/02	(2006.01)	C09D 4/02	
C08F 290/00	(2006.01)	C08F 290/00	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	Z
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12	
C08G 77/24	(2006.01)	C08G 77/24	

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-345955 (P2006-345955)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成18年12月22日 (2006.12.22)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-156454 (P2008-156454A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成20年7月10日 (2008.7.10)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成20年12月24日 (2008.12.24)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	土田 和弘
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

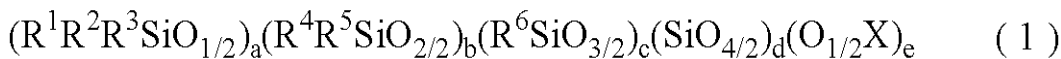
(54) 【発明の名称】 光及び熱硬化性コーティング剤組成物、その硬化皮膜を有する物品

(57) 【特許請求の範囲】

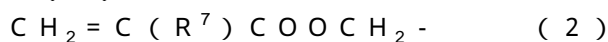
【請求項1】

[A] 下記シロキサン単位式(1)

【化1】



[式中、Xは水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、R¹~R⁶は置換基を有してもよい炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基又は炭素数6~10の一価芳香族炭化水素基であり、上記置換基はフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、(メタ)アクリロキシ基、エポキシ構造含有基、メルカプト基、イソシアネート基、アミノ官能性基、パーフルオロアルキル基、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)構造含有基からなる群から選択される1種又は2種以上の一価有機基である。但し、R¹~R⁶のいずれかに、下記式(2)



(式中、R⁷は水素原子又はメチル基である。)

で表される基を1個以上含み、総シロキサン単位に対して前記式(2)で表される有機基が置換しているシロキサン単位が20~99.9mol%であり、更にR¹~R⁶のいずれかに、置換基としてパーフルオロアルキル基又はポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)構造含有基を有する炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基を1個以上含み、総シロキサン単位に対して該炭化水素基が置換しているシロキサン単位が0.1~50mol%

である。aは平均0 $a < 0.4$ であり、bは平均0 $b < 0.5$ であり、cは平均0 $c < 1$ であり、dは平均0 $d < 0.4$ であり、eは平均0 $e < 0.2$ であり、 $a + b + c + d = 1$ である。]

で表されるオルガノポリシロキサン化合物：

[A]成分と[B]成分の合計100質量部に対して20～100質量部、

[B][A]成分以外の(メタ)アクリル基含有化合物：

[A]成分と[B]成分の合計100質量部に対して0～80質量部、

[C]($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{SO}_2$)₂NLi(但し、 $m = 0 \sim 7$ である)：

[A]成分と[B]成分の合計100質量部に対して0.5～15質量部、

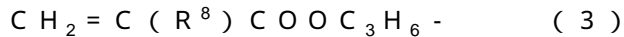
[D]ラジカル系光重合開始剤及び/又は熱縮合触媒：

[A]成分と[B]成分の合計100質量部に対して0.1～20質量部

を含有してなる無溶剤かつ室温にて液状であることを特徴とする光及び熱硬化性コーティング剤組成物。

【請求項2】

シロキサン単位式(1)の $R^1 \sim R^6$ において、式(2)で表される有機基含有シロキサン単位の含有率をAmol%、下記式(3)



(式中、 R^8 は水素原子又はメチル基である。)

で表される有機基含有シロキサン単位の含有率をBmol%とすると、

$$0.5 < A / (A + B) < 1$$

であることを特徴とする請求項1記載のコーティング剤組成物。

【請求項3】

オルガノポリシロキサン化合物の重量平均分子量が1,000～5,000である請求項1又は2記載のコーティング剤組成物。

【請求項4】

オルガノポリシロキサン化合物のシラノール基含有量が2質量%以下である請求項1～3のいずれか1項記載のコーティング剤組成物。

【請求項5】

オルガノポリシロキサン化合物中に含まれる揮発分が99質量%以上である請求項1～4のいずれか1項記載のコーティング剤組成物。

【請求項6】

オルガノポリシロキサン化合物が、総シロキサン単位に対し、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基が置換しているシロキサン単位が0.1～20mol%である請求項1～5のいずれか1項記載のコーティング剤組成物。

【請求項7】

オルガノポリシロキサン化合物が、総シロキサン単位に対し、ジメチルシロキサン単位が1～10mol%である請求項1～6のいずれか1項記載のコーティング剤組成物。

【請求項8】

[C]成分が、(CF_3SO_2)₂NLiである請求項1～7のいずれか1項記載のコーティング剤組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング剤組成物の硬化皮膜が形成されてなる物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料、コーティング等に用いられる無溶剤の光及び熱硬化性コーティング剤組成物、及びその硬化皮膜を有する物品に関するもので、更に詳しくは、高硬度で耐擦傷性に優れた保護被膜を与え、また耐汚染性に優れた保護被膜を与える無溶剤の光及び熱硬化性コーティング剤組成物、及びその硬化皮膜を有する物品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、トリアセチルセルロース樹脂等の合成樹脂は、軽量・透明性・易加工性等の利点を有する。そこで、そのような合成樹脂は、近年、CD、DVD等の光ディスク、液晶、ELパネル等の表示窓、各種機能性フィルム等、種々の分野で利用されている。

【0003】

それらの表面の耐擦傷性を向上させるために、透明で且つ耐擦傷性を有するハードコート
を媒体の記録及び/又は再生ビーム入射側表面に形成することが一般的に行われている
。ハードコートの形成は、分子中にビニル基、(メタ)アクリル基等の光反応性基を2個
以上有する化合物や、ビニル基、(メタ)アクリル基等の光反応性基を有するアルコキシ
シランを塩基性触媒存在下で加水分解縮合した籠型構造のシロキサン化合物(特開200
2-363414号、特開2004-143449号公報:特許文献1,2)や、光反応
性基を有するアルコキシシランとコロイダルシリカの反応物等を含有する組成物を媒体表
面に塗布し、これを紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化させることにより行わ
れる。しかしながら、このようなハードコートは光反応性基として主に(メタ)アクリロ
キシプロピル基を採用しており、十分な耐擦傷性が得られない。また、指紋汚れ等の汚染
物質に対する防汚効果やマジックインキの拭き取り性を期待することはできない。

10

【0004】

光反応性基として(メタ)アクリロキシメチル基を含有するシロキサン化合物をシリカ
系の膜として応用する例はこれまでに報告されている。しかしながら、この場合において
は、ハードコート剤としての応用ではなく、加熱、UV/E B照射、プラズマ処理により
硬化後、有機基を分解・消去し、空孔を形成することを目的とした平坦性・低誘電率の層
間絶縁膜として利用している(特開2005-179587号公報:特許文献3)。

20

【0005】

それらの表面には、その使用に際して各種汚染物質による汚染や指紋の付着が起こる。
これら汚染や指紋の付着は好ましいことではなく、光情報媒体の表面に、防汚性の改善、
指紋付着性の減少、又は指紋除去性の向上のために適切な表面処理が施されることもある
。例えば、光情報媒体表面に種々の撥水・撥油処理を施すことが検討されている。

30

【0006】

防汚性の改善については、重合性官能基を有するアルコキシシランとパーフルオロアル
キル基を有するアルコキシシランを塩基性触媒存在下で加水分解縮合した籠型構造のシロ
キサン化合物が提案されている(特許第3603133号公報:特許文献4)。この化合
物を含有する組成物を硬化させた被膜は、オレイン酸の接触角等が高くなり、防汚性の向
上は期待されるが、マジックインキの拭き取り性は不十分であるうえに、耐磨耗性等が著
しく低下してしまう。

【0007】

また、帯電防止性の向上を目的に、各種帯電防止剤の添加が検討されている。ポリエー
テル変成シリコーンと過塩素酸リチウムの反応物(特開平5-320625号公報:特許
文献5)や、多官能アクリルと過塩素酸リチウムの反応物(特許第3673590号公報
:特許文献6)、多官能アクリレートと(CF₃SO₂)₂NLiの混合物(特開平9-2
78831号、特開2001-288325号公報:特許文献7,8)が提案されている
が、耐擦傷性は不十分である。

40

【0008】

そこで、耐擦傷性を改善する目的で、シラン加水分解物と(CF₃SO₂)₂NLiの混
合物(特開2005-146110号、特開2006-70120号公報:特許文献9,
10)が提案されているが、耐マジックインキ性等の防汚性は不十分であった。

【0009】

【特許文献1】特開2002-363414号公報

50

【特許文献2】特開2004-143449号公報
 【特許文献3】特開2005-179587号公報
 【特許文献4】特許第3603133号公報
 【特許文献5】特開平5-320625号公報
 【特許文献6】特許第3673590号公報
 【特許文献7】特開平9-278831号公報
 【特許文献8】特開2001-288325号公報
 【特許文献9】特開2005-146110号公報
 【特許文献10】特開2006-70120号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、支持基体に対して、耐擦傷性、耐クラック性に優れた保護被膜を形成することができ、更に指紋汚れ等の汚染物質に対する防汚効果や帯電防止性、マジックインキの拭き取り性を付与させることができる無溶剤の光及び熱硬化性コーティング剤組成物、その硬化皮膜を有する物品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】

【0011】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、[A]下記シロキサン単位式(1)で表されるオルガノポリシロキサン化合物、[C](CF₃(CF₂)_mSO₂)₂NLi(m=0~7)、[D]ラジカル系光重合開始剤及び/又は熱縮合触媒、及び必要により[B][A]成分以外の(メタ)アクリル基含有化合物を含有してなる無溶剤の光及び熱硬化性コーティング剤組成物を硬化させてなる被膜が、支持基体に対して耐擦傷性、耐クラック性に優れた保護被膜を形成することができ、更に指紋汚れ等の汚染物質に対する防汚効果やマジックインキの拭き取り性、帯電防止性を付与させることができることを見出し、本発明をなすに至った。

20

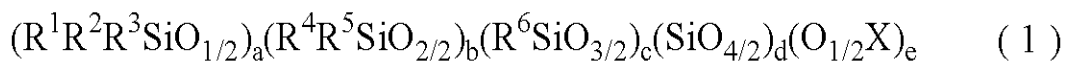
【0012】

従って、本発明は、下記に示す光及び熱硬化性コーティング剤組成物、その硬化皮膜を有する物品を提供する。

(1)[A]下記シロキサン単位式(1)

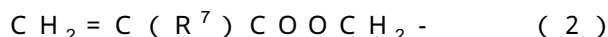
30

【化1】



[式中、Xは水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、R¹~R⁶は置換基を有してもよい炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基又は炭素数6~10の一価芳香族炭化水素基であり、上記置換基はフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、(メタ)アクリロキシ基、エポキシ構造含有基、メルカプト基、イソシアネート基、アミノ官能性基、パーフルオロアルキル基、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基からなる群から選択される1種又は2種以上の一価有機基である。但し、R¹~R⁶のいずれかに、下記式(2)

40



(式中、R⁷は水素原子又はメチル基である。)

で表される基を1個以上含み、総シロキサン単位に対して前記式(2)で表される有機基が置換しているシロキサン単位が20~99.9mol%であり、更にR¹~R⁶のいずれかに、置換基としてパーフルオロアルキル基又はポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基を有する炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基を1個以上含み、総シロキサン単位に対して該炭化水素基が置換しているシロキサン単位が0.1~50mol%である。aは平均0 a<0.4であり、bは平均0 b<0.5であり、cは平均0<c<1であり、dは平均0 d<0.4であり、eは平均0 e<0.2であり、a+b+c+d=1である。]

50

で表されるオルガノポリシロキサン化合物：

[A] 成分と [B] 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 2 0 ~ 1 0 0 質量部、

[B] [A] 成分以外の (メタ) アクリル基含有化合物：

[A] 成分と [B] 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 ~ 8 0 質量部、

[C] $(CF_3(CF_2)_mSO_2)_2NLi$ (但し、 $m = 0 \sim 7$ である。)：

[A] 成分と [B] 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 1 5 質量部、

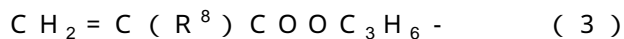
[D] ラジカル系光重合開始剤及び / 又は熱縮合触媒：

[A] 成分と [B] 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 2 0 質量部

を含有してなる無溶剤かつ室温にて液状であることを特徴とする光及び熱硬化性コーティング剤組成物。

10

〔 2 〕シロキサン単位式 (1) の $R^1 \sim R^6$ において、式 (2) で表される有機基含有シロキサン単位の含有率を $A \text{ mol } \%$ 、下記式 (3)



(式中、 R^8 は水素原子又はメチル基である。)

で表される有機基含有シロキサン単位の含有率を $B \text{ mol } \%$ とすると、

$$0.5 < A / (A + B) < 1$$

であることを特徴とする〔 1 〕記載のコーティング剤組成物。

〔 3 〕オルガノポリシロキサン化合物の重量平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 である

〔 1 〕又は〔 2 〕記載のコーティング剤組成物。

〔 4 〕オルガノポリシロキサン化合物のシラノール基含有量が 0 ~ 2 質量%である〔 1 〕

20

~〔 3 〕のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

〔 5 〕オルガノポリシロキサン化合物中に含まれる不揮発分が 9 9 質量%以上である〔 1 〕

~〔 4 〕のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

〔 6 〕オルガノポリシロキサン化合物が、総シロキサン単位に対し、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)構造含有基が置換しているシロキサン単位が 0 . 1 ~ 2 0 mol % である〔 1 〕~〔 5 〕のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

〔 7 〕オルガノポリシロキサン化合物が、総シロキサン単位に対し、ジメチルシロキサン単位が 1 ~ 1 0 mol % である〔 1 〕~〔 6 〕のいずれかに記載のコーティング剤組成物

。

〔 8 〕 [C] 成分が、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ である〔 1 〕~〔 7 〕のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

30

〔 9 〕〔 1 〕~〔 8 〕のいずれかに記載のコーティング剤組成物の硬化皮膜が形成されてなる物品。

なお、本発明において、無溶剤とは、本発明の硬化条件で硬化することのない非反応性で、本発明のシリコン樹脂を溶解する溶剤を含まないことを意味する。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の光及び熱硬化性コーティング剤組成物は、アクリロキシメチル基を含有するシロキサン単位が主成分である光反応性基含有オルガノポリシロキサン化合物を用いることで、硬化樹脂の架橋点間距離が短くなると共に架橋密度も増大し、それによって得られる硬化皮膜の耐摩耗性、耐熱性が向上する。また、 $(CF_3(CF_2)_mSO_2)_2NLi$ を混合することによって、それらの特性を損なうことなく、帯電防止性が得られる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の光及び熱硬化性コーティング剤組成物は、

[A] 後述する光反応性基含有オルガノポリシロキサン化合物、

[C] $(CF_3(CF_2)_mSO_2)_2NLi$ (但し、 $m = 0 \sim 7$ である)、

[D] ラジカル系光重合開始剤及び / 又は熱縮合触媒、

及び必要に応じて

[B] [A] 成分以外の (メタ) アクリル基含有化合物

50

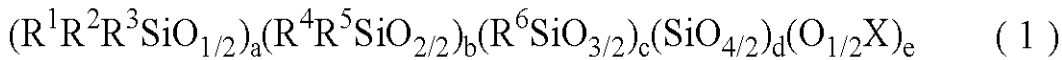
を含有してなり、無溶剤かつ室温にて液状であることを特徴とするものである。

【0015】

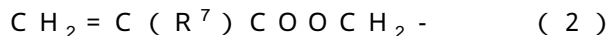
[A] オルガノポリシロキサン化合物

本発明における光反応性基含有オルガノポリシロキサン化合物は、無溶剤の光及び熱硬化性コーティング剤組成物の主成分として用いられるものであり、下記シロキサン単位式(1)で表される。

【化2】



[式中、Xは水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、 $R^1 \sim R^6$ は置換基を有してもよい炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基又は炭素数6~10の一価芳香族炭化水素基であり、上記置換基はフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、(メタ)アクリロキシ基、エポキシ構造含有基、メルカプト基、イソシアネート基、アミノ官能性基、パーフルオロアルキル基、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基からなる群から選択される1種又は2種以上の一価有機基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のいずれかに、下記式(2)

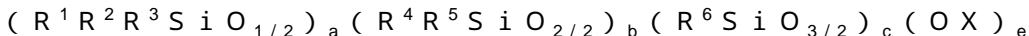
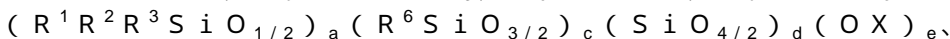
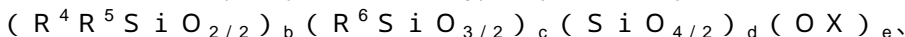
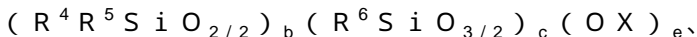
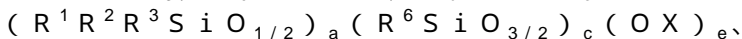
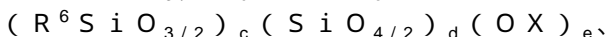
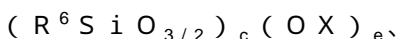


(式中、 R^7 は水素原子又はメチル基である。)

で表される基を1個以上含み、総シロキサン単位に対して前記式(2)で表される有機基が置換しているシロキサン単位が20~99.9mol%であり、更に $R^1 \sim R^6$ のいずれかに、置換基としてパーフルオロアルキル基又はポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基を有する炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基を1個以上含み、総シロキサン単位に対して該炭化水素基が置換しているシロキサン単位が0.1~50mol%である。aは平均0.1~0.4であり、bは平均0.1~0.5であり、cは平均0.1~0.4であり、dは平均0.1~0.4であり、eは平均0.1~0.2であり、 $a + b + c + d = 1$ である。]

【0016】

このオルガノポリシロキサン化合物は、シロキサン単位式(1)において、a, b, dは0であり得るので、シロキサン単位式として、



がある。なお、eは0又は0.2未満の正数であるので、 $e = 0$ の場合は上記式から(OX)_eを削除したものとなり、 $e > 0$ の場合は上記式の通りである。

このシリコーン樹脂は、これらのシロキサン単位からなる分岐状、網状、3次元状などのオルガノポリシロキサン樹脂であり、(メタ)アクリロキシ基及びシラノール基を有するので、光及び熱重合開始剤共存下で紫外線などの高エネルギー線照射あるいは熱により迅速に硬化する。

【0017】

a, b, c, dは、各シロキサン単位の合計モル数を1とした場合の各シロキサン単位の平均モル数を意味しており、各シロキサン単位が一分子中に平均何モル%含まれているかを示している。従って、 $a + b + c + d = 1$ である。また、eはD~Qシロキサン単位中、ケイ素上に加水分解性基が結合したシロキサン単位が平均何モル%含まれているかを示している。従って、 $0 < e < (b + c + d)$ である。

【0018】

オルガノポリシロキサン樹脂中にM単位($R^1R^2R^3SiO_{1/2}$)が導入されると一般に

10

20

30

40

50

分子量が低下するため、その範囲 (a) は平均 $0 < a < 0.4$ 、好ましくは平均 $0 < a < 0.2$ である。D 単位 ($R^4 R^5 Si O_{2/2}$) が導入されると樹脂の分岐度が減少し、硬化物のモジュラスが低下し、耐クラック性や防汚性が向上するため、その範囲 (b) は平均 $0 < b < 0.5$ であり、好ましくは平均 $0 < b < 0.2$ である。T 単位 ($R^6 Si O_{3/2}$) が導入されると、一般に分岐度が向上して硬化物のモジュラスが大きくなり、耐摩耗性が向上するため、c は平均 $0 < c < 1$ であり、好ましくは平均 $0.8 < c < 1$ である。Q 単位 ($Si O_{4/2}$) が導入されると、一般に樹脂の分岐度が顕著に向上し、硬化物のモジュラスが顕著に大きくなり、耐クラック性が低下するため、d は平均 $0 < d < 0.4$ であり、好ましくは $d = 0$ である。加水分解性基を含むシロキサン単位が導入されると、熱縮合による硬度向上が増大するが、その一方で樹脂中に反応活性基が残存することとなり、保存安定性が低下するため、e は平均 $0 < e < 0.2$ であり、好ましくは平均 $0 < e < 0.1$ である。

10

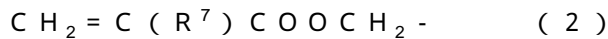
【0019】

上記シロキサン単位式 (1) 中、ケイ素原子に結合した置換基である $R^1 \sim R^6$ のうち、炭素数 1 ~ 6 の置換基を有してもよい一価脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、炭素数 6 ~ 10 の一価芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、フェニルエチル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。置換基には、フェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、(メタ)アクリロキシ基、エポキシ構造含有基、メルカプト基、イソシアネート基、アミノ官能性基、パーフルオロアルキル基、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)構造含有基が挙げられる。

20

【0020】

これらの中でも、下記式 (2)



(式中、 R^7 は水素原子又はメチル基である。)

で表される有機基は、 $R^1 \sim R^6$ のうちに少なくとも一つは含まれる (即ち、シリコーン樹脂のケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一つは上記式 (2) の基である。)。また、 R^7 については紫外線等の高エネルギー線照射時の硬化性を考慮すると水素原子であることが好ましい。総シロキサン単位に対して、式 (2) で表される有機基が置換しているシロキサン単位は 20 ~ 99.9 mol % であることが好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.9 mol % である。

30

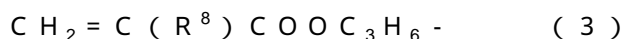
【0021】

ケイ素原子に結合した加水分解性基について、X は水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、好ましくは水素原子、メチル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0022】

上記シロキサン単位式 (1) 中、ケイ素原子に結合した置換基である $R^1 \sim R^6$ のうち、光反応性基としては式 (2) で表される有機基の他、紫外線等の高エネルギー線照射時の硬化性を考慮すると、式 (3)

40



(式中、 R^8 は水素原子又はメチル基である。)

で表される有機基が挙げられる。なお、 R^8 については紫外線等の高エネルギー線照射時の硬化性を考慮すると水素原子であることが好ましい。

【0023】

ここで、式 (2) の有機基含有のシロキサン単位の含有率を A mol %、式 (3) の有機基含有のシロキサン単位の含有率を B mol % とすると、 $0.5 < A / (A + B) < 1$ であることが好ましく、より好ましくは $0.75 < A / (A + B) < 1$ である。上記の範囲外の含有率であると、本発明の効果である架橋密度の増加が十分ではなく、十分な耐摩耗性が得られない場合が生じる。

50

なお、上記式(3)で表される有機基が置換しているシロキサン単位は、総シロキサン単位に対して0~35mol%が好ましく、より好ましくは0~23mol%である。

【0024】

上記シロキサン単位式(1)中、防汚効果を向上させる目的には、総シロキサン単位に対し、フッ素含有有機基が置換しているシロキサン単位が0.1~50mol%であることが好ましく、より好ましくは1~5mol%である。0.1mol%未満であると防汚性が得られなくなる場合があり、50mol%より多いと十分な耐摩耗性が得られない。フッ素含有有機基として具体的には、炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を含有する有機基、又はポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造を含有する有機基が挙げられる。

10

【0025】

炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を含有する有機基、及びポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造を含有する有機基のより具体的な構造としては、 $CF_3C_2H_4-$ 、 $C_4F_9C_2H_4-$ 、 $C_8F_{17}C_2H_4-$ 、 $C_8F_{17}C_3H_6-$ 、 $C_3F_7OC(CF_3)FCF_2OC(CF_3)FCH_2OC_3H_6-$ 、 $C_3F_7OC(CF_3)FCF_2OC(CF_3)FC(=O)NHC_3H_6-$ 、 $F(C(CF_3)FCF_2O)_6C(CF_3)FC(=O)NHC_3H_6-$ 、 $C_3F_7O(C_3F_6O)_rC_2F_4CH_2CH_2$ ($r=2\sim100$) 等が挙げられる。

【0026】

これらの中でも、特にポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造を含有する有機基が置換しているシロキサン単位を含むことが、十分な防汚効果を得られることに加え、 $(CF_3(CF_2)_mSO_2)_2NLi$ (但し、 $m=0\sim7$ である)の効果を高めるためか、帯電防止性が向上するため好ましい。この場合、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基が置換しているシロキサン単位が、総シロキサン単位に対し0.1~20mol%、特に1~5mol%であることが好ましい。

20

【0027】

上記シロキサン単位式(1)中、耐マジックインキ性を向上させる目的には、総シロキサン単位に対し、ジメチルシロキサン単位の含有率が1~10mol%であることが好ましく、より好ましくは0.1~3mol%である。上記の含有率より少ないと十分な耐マジックインキ性は得られず、また、多いと十分な耐摩耗性が得られない場合がある。

【0028】

なお、シリコーン樹脂が、このように式(2)で表される有機基が置換しているシロキサン単位S-1に加えて、式(3)の有機基が置換しているシロキサン単位S-2、ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキサイド)構造含有基が置換しているシロキサン単位S-3、ジメチルシロキサン単位S-4のいずれかを含む場合、式(2)で表される有機基が置換しているシロキサン単位S-1は35~99.8mol%、特に70~98.9mol%である。

30

【0029】

光反応性基含有オルガノポリシロキサン化合物として、具体的には、 $(Me_2SiO_{2/2})$ 、 $(AlSiO_{3/2})$ 、 $(HFPO_3SiO_{3/2})$ 及び $(O_{1/2}H)$ 単位からなるオルガノポリシロキサン化合物、 $(Me_2SiO_{2/2})$ 、 $(AlSiO_{3/2})$ 、 $(C_8F_{17}C_2H_4SiO_{3/2})$ 及び $(O_{1/2}H)$ 単位からなるオルガノポリシロキサン化合物、 $(AlSiO_{3/2})$ 、 $(C_8F_{17}C_2H_4SiO_{3/2})$ 及び $(O_{1/2}H)$ 単位からなるオルガノポリシロキサン化合物、 $(AlSiO_{3/2})$ 、 $(HFPO_3SiO_{3/2})$ 及び $(O_{1/2}H)$ 単位からなるオルガノポリシロキサン化合物 [ここで、Meはメチル基、A1はアクリロキシメチル基、A2は3-アクリロキシプロピル基、HFPO3は $C_3F_7OC(CF_3)FCF_2OC(CF_3)FCH_2OC_3H_6-$ で表される有機基] が例示されるが、これらに限定されるものではない。

40

【0030】

本発明の上記シロキサン単位式(1)で表されるオルガノポリシロキサン化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量

50

は、1,000~5,000であることが好ましく、より好ましくは1,200~3,000である。1,000より小さいと、縮合が不足しており、保存安定性が悪く、未反応のシロキサン単位が残ってしまい、被膜表面にハジキ等が発生する場合がある。5,000より大きいと、粘度が高くなり、ハンドリングが困難になるおそれがある。

【0031】

また、得られたオルガノポリシロキサン化合物のシラノール基含有量は2質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。2質量%を超える場合、保存安定性等において問題が発生するおそれがある。

【0032】

更に、得られたオルガノポリシロキサン化合物は、有機溶剤等の不揮発分が99質量%以上であることが好ましい。

10

また、上記オルガノポリシロキサン化合物は、室温(25)で液状の場合には、回転粘度計により測定される粘度が1,500~3,000 mPa・sであることが好ましい。

【0033】

[B] [A]成分以外の(メタ)アクリル基含有化合物

本発明のコーティング剤組成物は、[A]成分のオルガノポリシロキサン化合物以外に、必要に応じて、反応性がある希釈剤として多官能(メタ)アクリレートを含むことができる。多官能(メタ)アクリレートを含まず、無溶媒の場合、該オルガノポリシロキサン化合物が固体(結晶)化したり、高粘度化したりするため、安定した製造が困難になる他、基板への塗工が非常に困難になるおそれがある。

20

【0034】

多官能(メタ)アクリレートとしては、硬化性成分の主成分であり、硬化後に得られる被膜のマトリックスを形成するものである。多官能(メタ)アクリレートは、分子内に2つ以上の(メタ)アクリル基を有する化合物であり、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、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、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、3-(メタ)アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、エステルアクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらの化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0035】

[B]成分の配合量は、[A]成分と[B]成分の合計100質量部中0~80質量部であり、好ましくは0~50質量部である。[B]成分が多すぎると十分な耐摩耗性が得られない。

【0036】

[C] $(CF_3(CF_2)_mSO_2)_2NLi$

本発明においては、 $(CF_3(CF_2)_mSO_2)_2NLi$ (但し、 $m=0\sim7$ である)が、相溶性及び溶解性が良好な帯電防止剤として使用される。硬化物の表面抵抗率が初期及び高温高湿時ともに 10^{16} / 以下となり、十分な埃付着防止効果が得られる。 m が7を超える場合、相溶性、溶解性が悪くなる。好ましいものとしては、 $m=0$ の $(CF_3SO_2)_2NLi$ である。

40

【0037】

[C]成分の配合量は、[A]成分と[B]成分の合計100質量部に対して0.5~15質量部であり、好ましくは1~10質量部である。0.5質量部未満であると、帯電防止効果が得られなくなり、15質量部を超えると、高温高湿時にブリードしやすくなり、また防汚性等が悪化してしまう。

【0038】

50

[D] ラジカル系光重合開始剤及び／又は熱縮合触媒

本発明に使用される硬化触媒としては、ラジカル系光重合開始剤及び／又は熱縮合触媒を用いることができる。

ラジカル系光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから選択することができる。例えば、ダロキュアー 1173、イルガキュア 651、イルガキュア 184、イルガキュア 907（いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製）等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

熱縮合触媒としては、公知のものの中から適宜選択して使用することが可能である。本発明で使用する熱縮合触媒の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、n-ヘキシルアミン、トリブチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等の塩基性化合物類、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、アルミニウムトリイソプロトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、亜鉛オクチレート、亜鉛アセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、スズアセチルアセトナート、ジブチルスズオクチレート、ジブチルスズラウレート等の含金属化合物類、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸のような酸性化合物類等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

硬化触媒の配合量は、[A]成分と[B]成分の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 20 質量部である。好ましい配合量は 0.5 ~ 10 質量部であり、0.1 質量部より少ないと硬化性が悪化し、20 質量部より多いと表面の硬度が低下する。

【 0 0 4 1 】

本発明のコーティング剤組成物は、更に必要に応じて、金属酸化物微粒子、シランカップリング剤、非重合性の希釈溶剤、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤などを本発明の目的を損なわない範囲で含んでいても差し支えない。

【 0 0 4 2 】

金属酸化物微粒子としては、例えば、Si、Ti、Al、Zn、Zr、In、Sn、Sb等の酸化物微粒子、あるいはこれらの複合酸化物粒子等が挙げられる。また表面をシリカ、アルミナ等で被覆したものを使用してもよい。金属酸化物微粒子として具体的には、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の微粒子が挙げられ、シリカ微粒子が好ましい。このような金属酸化物微粒子を添加することにより、耐摩耗性等の特性をより高めることができる。

【 0 0 4 3 】

また、シリカ微粒子は、低屈折率等の効果が期待される中空、多孔質のものを使用してもよい。

前記シリカ微粒子の中でも、活性エネルギー線反応性を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものが好ましく用いられる。このような反応性シリカ微粒子は、ハードコートを硬化させる際の活性エネルギー線照射によって、架橋反応を起こし、ポリマーマトリックス中に固定される。なお、金属酸化物微粒子の配合量は、[A]成分と[B]成分の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 50 質量部であることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明のコーティング剤組成物は、上記成分を常法に準じて混合することにより調製することができる。また、得られたコーティング剤組成物は、無溶剤で、室温にて液状のものであり、好ましくは回転粘度計により測定した 25 における粘度が 10 ~ 2,000 mPa・s のものである。

【 0 0 4 5 】

本発明のコーティング剤組成物は、表面に防汚層の付与が必要とされる物品、特に再生専用光ディスク、光記録ディスク、光磁気記録ディスク等の光情報媒体の表面、より詳しく

10

20

30

40

50

くは、記録あるいは再生ビーム入射側表面や、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子等の表面に塗布し、硬化被膜とすることにより、これらの表面の耐擦傷性、耐クラック性、指紋汚れ等の汚染物質に対する防汚効果やマジックインキの拭き取り性を付与することが可能であり、この硬化被膜を有する物品は、防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れるものとなり得る。

【0046】

上記コーティング剤組成物の被膜を形成する方法としては、スピンコート法等により被膜を作製することができる。

形成された被膜の膜厚は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。膜厚が薄すぎると耐摩耗性が低下する場合があります、また厚すぎると耐クラック性が低下する場合があります。

10

【0047】

コーティング剤組成物を光硬化させるための光源としては、通常、 $200 \sim 450 \text{nm}$ の範囲の波長の光を含む光源、例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯等を使用することができる。照射量は特に制限されないが、 $10 \sim 5,000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、特に $20 \sim 1,000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。硬化時間は、通常 $0.5 \text{秒} \sim 2 \text{分}$ 、好ましくは $1 \text{秒} \sim 1 \text{分}$ である。

【0048】

コーティング剤組成物の加熱硬化には、 $30 \sim 250$ の温度範囲で $1 \sim 120$ 分間処理することが好ましく、特に硬化時間の短縮並びに基材の劣化防止を両立させる観点から、 $60 \sim 150$ の温度で加熱処理することが好ましい。

20

【実施例】

【0049】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、下記の例において、揮発分はJIS C 2133に、屈折率はJIS K 0062に、OH量はJIS K 0070に準じてそれぞれ測定した値であり、重量平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、HLC-8220東ソ社製）を用いてTHF（テトラヒドロフラン）を展開溶媒として測定した値である。

30

【0050】

耐マジックインキ性は、硬化被膜に市販の油性マジックインキで線を描き、ウエスで拭き取ったときの拭き取り性を目視で観察した。

防汚性は、水接触角とオレイン酸接触角を接触角計（CA-X150型、協和界面科学製）を用いて測定した（接触角が大きいものほど防汚性に優れる）。

耐擦傷性、耐摩耗性は、ASTMD 1044に準拠し、テーパー磨耗試験機（磨耗輪CS-10F使用）を用いて硬化被膜の磨耗試験を行い、磨耗試験前後の硬化被膜の濁度を濁度計（NHD2000、日本電色工業製）を用いて測定し、〔磨耗試験後の濁度 - 磨耗試験前の濁度〕の値をHazeとした（Hazeは15以下の場合に耐擦傷性、耐摩耗性は良好である）。

40

表面抵抗率は、高抵抗抵抗率計（ハイレスタUP MCP-HT450型、ダイアインストルメント社製）、半減期は、帯電電荷減衰度測定器（スタチックオネストメーター、シッド静電気社製）を用い、いずれも25、50%RHの雰囲気下で測定した。

【0051】

[合成例1]

アクリロキシメチル基及びフッ素含有オルガノポリシロキサン化合物の合成

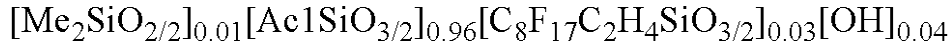
出発原料として、アクリロキシメチルトリメトキシシランを199.6質量部（ 0.96mol ）、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を17.0質量部（ 0.03mol ）、パーメチルドデカシロキサン（以下MD-10と表記）を0.9質量部（ 0.0008mol ）、イソプロピルアルコールを612.7質量部反応器中に配合し、均一になったとこ

50

るで20質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイドメタノール溶液13.9質量部、アルコキシ基に対して2倍molの水97.0質量部(水6.04mol)を添加し、25で12時間攪拌した。トルエンを投入して水洗し、中性化した後、アルコール、トルエン等を留去した。

得られた反応物は25で液体、揮発分0.3%、屈折率1.4732、OH量0.5質量%、重量平均分子量1,800であった。この反応物は、赤外吸収光分析、核磁気共鳴分析の結果から加水分解縮合が理想どおり進行し、下記シロキサン単位式

【化3】



10

[Ac1: アクリロキシメチル、Me: メチル]

を有する光反応性基含有オルガノポリシロキサン化合物であることを確認した。

【0052】

[実施例1]

合成例1にて得られた化合物80質量部、二官能アクリレートである1,6-ヘキサンジオールジアクリレート20質量部、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 7.5質量部及びダロキユアー1173(ラジカル開始剤、チバスベシャリティケミカルズ社製、商品名)5質量部を混合し、得られた溶媒を含まず、25で液体の組成物をポリカーボネートに厚さ5 μm となるように塗布し、80W高圧水銀灯で光を2秒間照射し(積算照射量200mJ/cm²)、硬化させた。

20

得られた被膜のテーバー磨耗性試験(500g荷重、100回転)では、Hazeは6と良好な耐磨耗性を示した。更に耐マジックインキ性は合格であり、水接触角は95°、オレイン酸接触角は64°と優れた防汚性を示した。また、表面抵抗率は 5×10^{13} / と低く、半減期も1minと短かった。

【0053】

[合成例2]

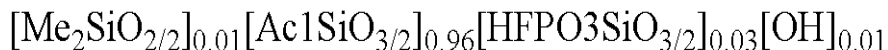
アクリロキシメチル基及びフッ素含有オルガノポリシロキサン化合物の合成

出発原料として、アクリロキシメチルトリメトキシシランを199.6質量部(0.96mol)、 $\text{HFPO}_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ [$\text{HFPO}_3 : \text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6$ -、Me: メチル]を19.3質量部(0.03mol)、MD-10を0.9質量部(0.0008mol)、イソプロピルアルコールを612.7質量部反応器中に配合し、均一になったところで、20質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイドメタノール溶液13.9質量部、アルコキシ基に対して2倍molの水97.0質量部(水6.04mol)を添加し、25で12時間攪拌した。トルエンを投入して水洗し、中性化した後、アルコール、トルエン等を留去した。

30

得られた反応物は25で液体、揮発分0.2%、屈折率1.4715、OH量0.3質量%、重量平均分子量1,700であった。この反応物は、赤外吸収光分析、核磁気共鳴分析の結果から加水分解縮合が理想どおり進行し、下記シロキサン単位式

【化4】



40

[Ac1: アクリロキシメチル、 $\text{HFPO}_3 : \text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6$ -、Me: メチル]

を有する光反応性基含有オルガノポリシロキサン樹脂であることを確認した。

【0054】

[実施例2]

合成例2にて得られた化合物80質量部、二官能アクリレートである1,6-ヘキサンジオールジアクリレート20質量部、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 7.5質量部及びダロキユアー1173(ラジカル開始剤、チバスベシャリティケミカルズ社製、商品名)5質量部を混合し、得られた溶媒を含まず、25で液体の組成物をポリカーボネートに厚さ5

50

μm となるように塗布し、80W高圧水銀灯で光を2秒間照射し(積算照射量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$)、硬化させた。

得られた被膜のテーバー磨耗性試験(500g荷重、100回転)では、Hazeは7と良好な耐磨耗性を示した。更に耐マジックインキ性は合格であり、水接触角は 96° 、オレイン酸接触角は 61° と優れた防汚性を示した。また、表面抵抗率は 5×10^{12} / と低く、半減期も1minと短かった。

【0055】

[合成例3]

アクリロキシメチル基及びフッ素含有オルガノポリシロキサン化合物の合成

出発原料として、アクリロキシメチルトリメトキシシランを199.8質量部(0.97mol)、 $\text{HFPO}_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ [$\text{HFPO}_3:\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6-$ 、Me:メチル]を19.3質量部(0.03mol)、イソプロピルアルコールを608.5質量部反応器中に配合し、均一になったところで、20質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイドメタノール溶液13.8質量部、アルコキシ基に対して2倍molの水97.0質量部(水6.04mol)を添加し、25で12時間撹拌した。トルエンを投入して水洗し、中性化した後、アルコール、トルエン等を留去した。

得られた反応物は25で液体、揮発分0.3%、屈折率1.4722、OH量1.1質量%、重量平均分子量1,600であった。この反応物は、赤外吸収光分析、核磁気共鳴分析の結果から加水分解縮合が理想どおり進行し、下記シロキサン単位式

【化5】



[Ac1:アクリロキシメチル、 $\text{HFPO}_3:\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6-$ 、Me:メチル]

を有する光反応性基含有オルガノポリシロキサン樹脂であることを確認した。

【0056】

[実施例3]

合成例3にて得られた化合物80質量部、二官能アクリレートである1,6-ヘキサンジオールジアクリレート20質量部、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 7.5質量部及びダロキキュアー1173(ラジカル開始剤、チバスベシャリティケミカルズ社製、商品名)5質量部を混合し、得られた溶媒を含まず、25で液体の組成物をポリカーボネートに厚さ $5\mu\text{m}$ となるように塗布し、80W高圧水銀灯で光を2秒間照射し(積算照射量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$)、硬化させた。

得られた被膜のテーバー磨耗性試験(500g荷重、100回転)では、Hazeは9と良好な耐磨耗性を示し、耐マジックインキ性は合格であった。また、水接触角は 94° 、オレイン酸接触角は 54° であり、良好な防汚性を示した。また、表面抵抗率は 5×10^{13} / と低く、半減期も2minと短かった。

【0057】

[比較例1]

合成例2にて得られた化合物80質量部、二官能アクリレートである1,6-ヘキサンジオールジアクリレート20質量部及びダロキキュアー1173(ラジカル開始剤、チバスベシャリティケミカルズ社製、商品名)5質量部を混合し、得られた溶媒を含まず、25で液体の組成物をポリカーボネートに厚さ $5\mu\text{m}$ となるように塗布し、80W高圧水銀灯で光を2秒間照射し(積算照射量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$)、硬化させた。

得られた被膜のテーバー磨耗性試験(500g荷重、100回転)では、Hazeは7と良好な耐磨耗性を示した。更に耐マジックインキ性は合格であり、水接触角は 96° 、オレイン酸接触角は 61° と優れた防汚性を示した。しかし、表面抵抗率は 1×10^{15} / 以上と高く、半減期も60min以上であった。

【0058】

10

20

30

40

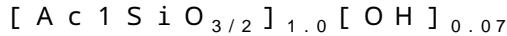
50

[比較合成例 1]

アクリロキシメチル基含有オルガノポリシロキサン化合物の合成

出発原料として、アクリロキシメチルトリメトキシシランを 206.0 質量部 (1.0 0 mol)、イソプロピルアルコールを 539.7 質量部反応器中に配合し、均一になったところで、20 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイドメタノール溶液 12.6 質量部、アルコキシ基に対して 2 倍 mol の水 108.8 質量部 (水 6.04 mol) を添加し、25 で 12 時間攪拌した。トルエンを投入して水洗し、中性化した後、アルコール、トルエン等を留去した。

得られた反応物は、揮発分 0.7%、屈折率 1.4882、OH 量 1.0 質量%、重量平均分子量 1,500 であった。この反応物は 25 において固体であり、赤外吸収光分析、核磁気共鳴分析の結果から加水分解縮合が理想どおり進行し、下記シロキサン単位式



[Ac 1 : アクリロキシメチル]

を有する光反応性基含有オルガノポリシロキサン樹脂であることを確認した。

【 0059 】

[比較例 2]

比較合成例 1 にて得られた化合物 50 質量部、二官能アクリレートである 1,6-ヘキサジオールジアクリレート 50 質量部、(CF₃SO₂)₂NLi 7.5 質量部及びダロキユアー 1173 (ラジカル開始剤、チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名) 5 質量部を混合し、得られた溶媒を含まず、25 で液体の組成物をポリカーボネートに厚さ 5 μm となるように塗布し、80 W 高圧水銀灯で光を 2 秒間照射し (積算照射量 200 mJ/cm²)、硬化させた。

得られた被膜のテーバー磨耗性試験 (500 g 荷重、100 回転) では、Haze は 5 と優れた耐磨耗性を示し、表面抵抗率は $1 \times 10^{14} / \Omega$ と低く、半減期も 1 min と短かった。しかし、水接触角は 77°、オレイン酸接触角は測定不能、耐マジックインキ性は不合格と防汚性は得られなかった。

【 0060 】

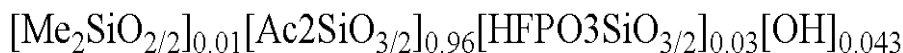
[比較合成例 2]

3-アクリロキシプロピル基及びフッ素含有オルガノポリシロキサン化合物の合成

出発原料として、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 224.6 質量部 (0.96 mol)、HFPO₃Si(OMe)₃[HFPO₃:C₃F₇OC(CF₃)FCF₂OC(CF₃)FCH₂OC₃H₆-] を 19.3 質量部 (0.03 mol)、MD-10 を 0.9 質量部 (0.0008 mol)、イソプロピルアルコールを 612.7 質量部反応器中に配合し、均一になったところで、20 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイドメタノール溶液 13.9 質量部、アルコキシ基に対して 2 倍 mol の水 97.0 質量部 (水 6.04 mol) を添加し、25 で 12 時間攪拌した。トルエンを投入して水洗し、中性化した後、アルコール、トルエン等を留去した。

得られた反応物は 25 で液体、揮発分 0.5%、屈折率 1.4829、OH 量 0.6 質量%、重量平均分子量 3,000 であった。この反応物は、赤外吸収光分析、核磁気共鳴分析の結果から加水分解縮合が理想どおり進行し、下記シロキサン単位式

【 化 6 】



[Ac 2 : アクリロキシプロピル、HFPO₃:C₃F₇OC(CF₃)FCF₂OC(CF₃)FCH₂OC₃H₆-、Me:メチル]

を有する光反応性基含有オルガノポリシロキサン樹脂であることを確認した。

【 0061 】

[比較例 3]

比較合成例 2 で得られた化合物 80 質量部、二官能アクリレートである 1,6-ヘキサジオールジアクリレート 20 質量部、(CF₃SO₂)₂NLi 7.5 質量部及びダロ

10

20

30

40

50

キュアー 1173 (ラジカル開始剤、チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名) 5 質量部と混合し、得られた溶媒を含まず、25 で液体の組成物をポリカーボネートに厚さ 5 μm となるように塗布し、80 W 高圧水銀灯で光を 2 秒間照射し (積算照射量 200 mJ/cm^2)、硬化させた。

得られた被膜の耐マジックインキ性は合格であり、水接触角は 101° 、オレイン酸接触角は 64° と十分な防汚性を示した。また、表面抵抗率は 1×10^{14} / と低く、半減期も 2 min と短かった。しかしながら、テーバー磨耗性試験 (500 g 荷重、100 回転) では、Haze は 18 と耐磨耗性は不十分であった。

フロントページの続き

(72)発明者 山谷 正明

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特開2005-023257(JP,A)
特開2002-053806(JP,A)
特開2005-162781(JP,A)
特開2002-069426(JP,A)
特開2005-281370(JP,A)
特開2001-288325(JP,A)
特開平09-278831(JP,A)
特開2004-216641(JP,A)
特開平08-104753(JP,A)
特開2003-238577(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 4/02
C08F 290/00
C09D 5/00
C09D 7/12
C08G 77/24
CA/REGISTRY(STN)