

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4646497号
(P4646497)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 4/00	(2006.01)	C09D 4/00	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	Z
C09D 183/07	(2006.01)	C09D 183/07	
C09D 183/08	(2006.01)	C09D 183/08	

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-59264 (P2003-59264)	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成15年3月6日(2003.3.6)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開2004-269589 (P2004-269589A)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(43) 公開日	平成16年9月30日(2004.9.30)	(72) 発明者	中島 久隆
審査請求日	平成18年2月10日(2006.2.10)		千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内
前置審査		(72) 発明者	脇田 万里
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内
		(72) 発明者	小林 秀樹
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内
		審査官	小石 真弓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(A)成分～(E)成分からなり、(B)成分中のアミノ基のモル量が、(A)成分中のアクリレート官能基のモル量よりも少ない量であることを特徴とする、高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコン組成物。

(A) 少なくとも1種類の多官能性アクリレート、

(B) アミノ官能性有機基として、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、3-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、6-アミノヘキシル基からなる群から選択される少なくとも一つの基を有するアミノ変性オルガノポリシロキサン

(C) 脂肪族不飽和結合を有するオルガノアルコキシシラン、

(D) コロイダルシリカ、

(E) アルコールを含む有機溶剤

【請求項2】

(A)成分100重量部に対して、(B)成分1～30重量部、(C)成分1～30重量部、(D)成分1～100重量部、(E)成分10～1000重量部であることを特徴とする、請求項1に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコン組成物。

【請求項3】

(A) 少なくとも1種類の多官能性アクリレート、

(F) 少なくとも1種類の多官能性アクリレートとアミノ官能性有機基として、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、3-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、6-

アミノヘキシル基からなる群から選択される少なくとも一つの基を有するアミノ変性オルガノポリシロキサンのマイケル付加反応生成物、

(C) 脂肪族不飽和結合を有するオルガノアルコキシシラン、

(D) コロイダルシリカ、

(E) アルコールを含む有機溶剤

からなることを特徴とする、高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。

【請求項4】

(A) 成分100重量部に対して、(F) 成分1~100重量部、(C) 成分1~30重量部、(D) 成分1~100重量部、(E) 成分10~1000重量部であることを特徴とする、請求項3に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。 10

【請求項5】

さらに(C)成分の加水分解用の(G)水を含有することを特徴とする、請求項1または請求項3に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。

【請求項6】

さらに(G)水を(C)成分100重量部に対して1~50重量部含有することを特徴とする、請求項2または請求項4に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。

【請求項7】

(B)成分の重量が、(A)成分の重量の1/5以下であることを特徴とする、請求項1または請求項3に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。 20

【請求項8】

(A)成分が5官能性以上のアクリレートを含むことを特徴とする、請求項1または請求項3に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。

【請求項9】

さらに(H)少なくとも1種の光重合開始剤を含有することを特徴とする、請求項1、請求項3または請求項5に記載の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 30

本発明は、保存安定性に優れ、耐擦傷性、透明性、撥水性、密着性に優れた硬化皮膜を形成する高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、紫外線、電子線、線等の高エネルギー線照射によって硬化する高エネルギー線硬化性コーティング剤として、多官能性アクリレートモノマー、アミノ官能性アルコキシシラン、コロイダルシリカからなる組成物(特開平7-331179号公報、特開平7-252333号公報、特開平5-117545号公報参照)、ジアクリレートとアミノ変性ポリシロキサンのマイケル付加反応生成物などが知られている(特開昭60-190427号公報、特開平11-12361号公報参照)。 40

【0003】

しかしながら、アミノ官能性アルコキシシランとコロイダルシリカを含有する前者のコーティング剤はゲル化しやすく、貯蔵安定性が低いという問題点がある。一方、後者のジアクリレートとアミノ変性ポリシロキサンの付加反応物は、硬化皮膜の耐擦傷性が不十分であるという欠点がある。

【0004】

【特許文献1】

特開平7-331179号公報

【特許文献2】

特開平7-252333号公報

【特許文献3】

特開平5 - 117545号公報

【特許文献4】

特開昭60 - 190427号公報

【特許文献5】

特開平11 - 12361号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、保存安定性に優れ、硬化後は、耐擦傷性、透明性、撥水性、密着性に優れた硬化皮膜を形成し得る高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物を提供することにある。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(A)成分～(E)成分からなることを特徴とする、高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物に関する。

(A)少なくとも1種類の多官能性アクリレート、

(B)アミノ変性オルガノポリシロキサン

**(B)成分中のアミノ基のモル量が、(A)成分中の
アクリレート官能基のモル量よりも少ない量、**

20

(C)脂肪族不飽和結合を有するオルガノアルコキシシラン、

(D)コロイダルシリカ、

(E)アルコールを含む有機溶剤

【0007】

また、本発明は、(A)少なくとも1種類の多官能性アクリレート、

(F)少なくとも1種類の多官能性アクリレートとアミノ変性オルガノポリシロキサンのマイケル付加反応生成物、

(C)脂肪族不飽和結合を有するオルガノアルコキシシラン、

(D)コロイダルシリカ、

(E)アルコールを含む有機溶剤

30

からなることを特徴とする、高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物に関する。

【0008】

また、本発明の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物は、さらに(C)成分の加水分解用の(G)水を含有することが好ましい。

また、本発明の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物を紫外線照射により硬化させる場合には、さらに(H)少なくとも1種の光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0009】

40

【発明の実施の形態】

(A)成分は本発明組成物に高エネルギー線硬化性を付与する成分であり、2官能性以上のアクリレートが使用できる。具体的には、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ポリ(ブタンジオール)ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート等の2官能性アクリレ

50

ートモノマー；トリメチロールプロパントリアクリレート，トリメチロールプロパントリ
 メタクリレート，ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート，トリメチロー
 ルプロパントリエトキシトリアクリレート等の3官能性アクリレートモノマー；ペンタエ
 リスリトールテトラアクリレート，ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート等の4
 官能性アクリレートモノマー；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート，ジペンタエ
 リスリトール（モノヒドロキシ）ペンタアクリレート等の5官能性以上のアクリレートモ
 ノマーが挙げられる。多官能性アクリレートのオリゴマーも使用でき、具体的には、ビス
 フェノールAエポキシジアクリレート，六官能性芳香族ウレタンアクリレート[商標：E
 b e c r y l 2 2 0]，脂肪族ウレタンジアクリレート[商標：E b e c r y l 2 3 0]，
 四官能性ポリエステルアクリレート[商標：E b e c r y l 8 0]が挙げられる。これらの
 多官能アクリレートは、1種を単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせで使用し
 てもよい。中でも、5官能性以上のアクリレートを含むことが好ましく、その含有量は（
 A）成分の30重量%以上であることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、80
 重量%以上がさらに好ましい。

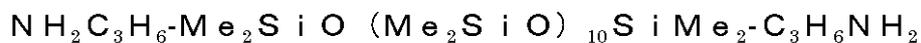
10

【0010】

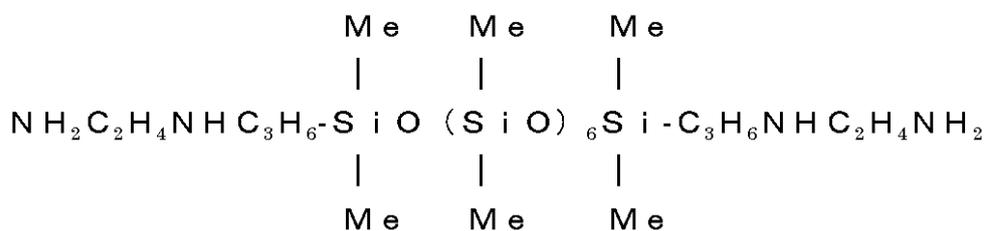
（B）成分は、本発明組成物の硬化皮膜に撥水性や潤滑性を付与する成分であり、分子鎖
 末端や側鎖の一部にアミノ官能性有機基を有するオルガノポリシロキサンフルイドが挙げ
 られる。アミノ官能性有機基としては、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、3
 -（2-アミノエチル）アミノプロピル基、6-アミノヘキシル基が例示される。アミノ
 官能性有機基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基
 等のアルキル基；フェニル基等のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等
 のアルコキシ基；水酸基が挙げられる。これらの中でもメチル基が好ましい。オルガノポ
 リシロキサンの分子構造は、直鎖状もしくは一部分岐を有する直鎖状であることが好まし
 い。またそのシロキサン重合度は、2～1000の範囲であることが好ましく、2～50
 0の範囲がより好ましく、2～300の範囲が特に好ましい。このような（B）成分とし
 ては、下記式のような1級アミノ基を有するオルガノポリシロキサンが好ましく例示され
 る。下記平均分子式中、Meはメチル基である。

20

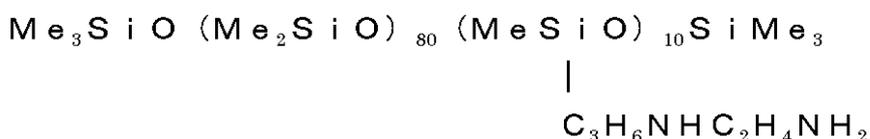
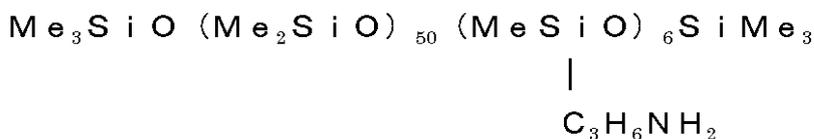
【化1】



30



40



50

(B)成分の配合量は、(B)成分中の合計アミノ基のモル量が、(A)成分中のアクリレート官能基のモル量よりも少なくなるような量である。さらに、良好な性能が得られることから、(B)成分の重量が(A)成分の重量の1/5以下であることが好ましい。

【0011】

(F)成分は、前記(A)成分中のアクリレート官能基と(B)成分中のアミノ基が反応して得られる反応生成物である。

【0012】

(C)成分は、(D)成分のコロイダルシリカを表面処理して(A)成分や(B)成分との親和性を向上させ、本発明組成物に良好な保存安定性を付与する成分である。また、硬化時には、(A)成分と架橋して硬化物の架橋度を向上させる。脂肪族不飽和結合を有する基としては、3-(メタクリルオキシ)プロピル基、3-(アクリルオキシ)プロピル基等のアクリル基含有有機基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が例示される。このような(C)成分としては、3-(メタクリルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(メタクリルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシランが例示される。

10

【0013】

(D)成分は、本発明組成物の硬化皮膜を高硬度化して耐擦傷性を向上させる成分である。このような(D)成分としては、水分散性のコロイダルシリカ、アルコール分散性のコロイダルシリカ、有機溶剤に分散したコロイダルシリカが挙げられる。コロイダルシリカの平均粒子径は、通常、数nm~数十nmの範囲である。

20

【0014】

(E)成分中のアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。また、アルコール以外の有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；ヘキサン、オクタン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素；クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等の有機塩素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等の脂肪酸エステルが挙げられる。(E)成分はアルコール単独でもよく、アルコールと他の溶剤の混合物であってもよい。また、アルコール、他の溶剤ともに2種以上を併用してもよい。アルコールの含有率は、全溶剤合計量の10~90重量%の範囲であることが好ましく、30~70重量%がより好ましい。

30

【0015】

各成分の配合量は特に限定されないが、(A)成分100重量部に対して、(B)成分および(C)成分は、それぞれ1~30重量部の範囲であることが好ましく、1~20重量部の範囲がより好ましい。(D)成分は(A)成分100重量部に対して1~100重量部の範囲であることが好ましく、1~80重量部の範囲がより好ましい。(E)成分は(A)成分100重量部に対して10~1000重量部の範囲であることが好ましく、10~500重量部の範囲がより好ましい。(F)成分は(A)成分100重量部に対して1~1000重量部の範囲であることが好ましく、1~50重量部の範囲がより好ましい。

40

【0016】

(G)成分は(C)成分の加水分解に使用される任意の成分である。その配合量は、(C)成分100重量部に対して1~50重量部の範囲が好ましく、5~30重量部の範囲がより好ましい。なお、(C)成分は、通常、(D)成分のコロイダルシリカ表面のシラノール基と反応し、さらに(G)成分によって加水分解される。このため(G)成分の配合量は、(C)成分を完全に加水分解し得る量より少なくてもよい。

50

【0017】

(H)成分は、本発明組成物を紫外線照射により硬化させる場合に含有されることが好ましい。例えば、2-メチル- { 4 - (メチルチオ)フェニル } - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパン [日本チバガイギー社製；商品名イルガキュア907]、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン [日本チバガイギー社製；商品名イルガキュア184]が挙げられる。この他にも、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾインあるいは各種のベンゾイン誘導体や公知の光重合開始剤が使用できる。このような光重合開始剤は1種類を単独で使用してもよく、2種類以上の混合物を使用してもよい。(H)成分の配合量は特に限定されないが、(A)成分100重量部に対して1~30重量部の範囲が好ましく、1~20重量部の範囲がより好ましい。

10

【0018】

本発明組成物には、本発明の目的を損なわない範囲であれば、上記以外の成分を添加配合してもよい。たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン等のアルキルアルコキシシランが挙げられる。

【0019】

さらに本発明組成物には、必要に応じて、増粘剤；紫外線吸収剤；各種顔料、染料等の着色剤；アルミニウムペースト、タルク、ガラスフリット、金属粉の他、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、フェノチアジン(PTZ)等のアクリレート類の自己重合禁止剤などを添加配合することができる。

20

【0020】

本発明組成物の製造方法は特に限定されないが、通常、構成成分の単純な攪拌により均一な混合物が得られる。このとき、(A)成分と(B)成分を予め反応させてから、他の成分を配合することが好ましい。(A)成分中のアクリレート官能基のモル量よりも(B)成分中のアミノ基のモル量が少ないので、(A)成分と(B)成分の反応後は、(A)成分と(B)成分のマイケル付加反応生成物(F)と、未反応の(A)成分からなる混合物となる。本発明組成物の製法として具体的には、(A)成分と(B)成分を(E)成分中で、室温から溶剤の還流温度の範囲で1分間~20時間混合して反応させた後、(C)成分および(D)成分を加え、必要に応じてさらに(G)成分を添加して、室温から溶剤の還流温度の範囲で1分間~20時間混合する方法が挙げられる。また、(A)成分と(B)成分を(E)成分中で、室温から溶剤の還流温度の範囲で1分間~20時間混合して反応させた後、(C)成分と(D)成分の混合物に(G)成分を混合したもの、あるいは、(C)成分と(D)成分と(G)成分の混合物を添加して、室温から溶剤の還流温度の範囲で1分間~20時間混合する方法が挙げられる。

30

(H)成分は冷却後に添加混合してもよい。

【0021】

本発明組成物は各種基材に塗布して乾燥後、高エネルギー線を照射することにより極めて短時間で硬化する。高エネルギー線としては、紫外線、電子線、 γ 線が例示される。中でも紫外線を使用した場合には、極めて短時間で硬化薄膜層が形成される。紫外線照射量は、少なくとも $2\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、好ましくは $10 \sim 2000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。また、高エネルギー線として電子線や γ 線を使用する場合は、(H)成分を配合しなくてもよい。尚、本発明組成物は常温で乾燥するが、より早く乾燥させる場合には加熱すればよい。

40

【0022】

本発明組成物が適用される基材は特に限定されない。材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂；ポリオキシメチレン等のポリアミド系樹

50

脂；ポリスチレン，ポリ（メタ）アクリル酸エステル，ポリアクリロニトリル，ポリ酢酸ビニル，ポリカーボネート，セロファン，ポリイミド，ポリエーテルイミド，ポリフェニレンスルホン，ポリスルホン，ポリエーテルケトン，アイオノマー樹脂，フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂；メラミン樹脂，ポリウレタン樹脂，エポキシ樹脂，フェノール樹脂，不飽和ポリエステル樹脂，アルキッド樹脂，ユリア樹脂，シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。基材の形状は特に限定されず，フィルム状，シート状，ボトル状，固形状が挙げられる。中でも，熱可塑性プラスチックフィルムが好ましい。基材の厚さは特に限定されないが，フィルム状やシート状の場合には，通常，5～100 μmの範囲である。

【0023】

本発明組成物の塗工方法は特に限定されず、例えば、流し塗り，浸漬被覆，回転塗布，吹付け塗布，カーテン塗り，グラビア塗工，マイヤーバー塗工，ディップコーティング等の公知の方法によって、本発明組成物の薄膜層を各種基材表面に形成することができる。また、塗工前の基材表面に予めコロナ処理等の表面活性化処理や、ウレタン樹脂等を用いた公知のアンカー処理を行ってもよい。本発明組成物の塗布量は、耐擦傷性が要求される場合には、層の厚さが0.5～25 μmとなる量が好ましく、1～20 μmとなる量がより好ましい。塗工後は薄膜を乾燥させた後、硬化を行う。

【0024】

以上のような本発明組成物は保存安定性に優れ、硬化後は、耐擦傷性、透明性、撥水性、密着性、耐候性、耐紫外線性に優れる高硬度の薄膜層を形成するので各種基材のコーティング剤やフィルム形成剤として有用である。さらに、(A)成分と(B)成分を予め反応させることにより、硬化皮膜からのオイルのしみ出しがより一層抑えられ、経時安定性に優れるという利点を有する。本発明組成物の硬化薄膜層を有するものは様々な用途に使用することができ、特に、自動車や建築用窓ガラスの保護フィルム；ディスプレイ，タッチパネル，磁気カードなどの保護フィルム，自動車ヘッドランプ等の透明樹脂ガラスに好適である。

【0025】

【実施例】

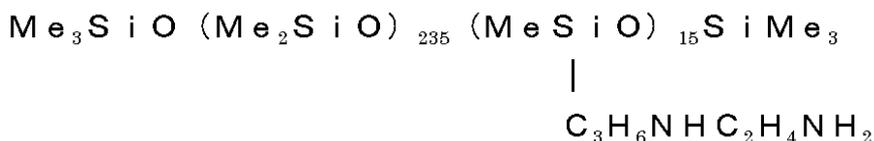
以下、本発明を実施例により具体的に説明する。実施例中、部とあるのは重量部を意味し、Meはメチル基を意味する。粘度は25における測定値である。硬化薄膜層の水に対する接触角は、接触角測定機[協和界面科学社製；CA-Z]を用いて測定した。

【0026】

【実施例1】

フラスコに、52.3gのトルエン、21gのイソプロピルアルコール（以下、IPA）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（60wt%）とジペンタエリスリトール（モノヒドロキシ）ペンタアクリレート（40wt%）の混合物23.9g（アクリレート官能基量：0.24モル）を投入してこれらを攪拌した。次いで、平均分子式：

【化2】



で表されるアミノ変性ジメチルポリシロキサンフルイド1.49g（アミノ基量：0.001モル）を加えて50に加熱し、1時間攪拌して反応混合物を得た。次いで、これに3.74gの3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、44.9gのコロイダルシリカのIPA分散液（濃度30wt%、コロイダルシリカの平均粒子径13nm）、0.46gの水の順に加えて、1時間攪拌を行った。冷却後、2.25gの光重合開始剤[日

10

20

30

40

50

本チバガイギー社製；商品名イルガキュア184]、4.5 mgのフェノチアジンを加えて、アクリロキシ官能シリコーン組成物Aを調製した。組成物Aの溶液粘度は $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、6ヶ月経過後もほとんど変化がなく、保存安定性は良好であった。

このようにして得られた組成物Aを、 $188 \mu\text{m}$ 厚のPETフィルムにバーコーターを用いて塗布して、 120° で2分間乾燥した。さらに、 $350 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して硬化させて、 $2 \mu\text{m}$ 厚の組成物Aの硬化薄膜層を有するPETフィルムを得た。

この硬化薄膜層の水に対する接触角は 98° であり、鉛筆硬度は3Hであり、オイルのしみ出しも認められなかった。

また、得られたPETフィルムを室温で1ヶ月放置した後、硬化薄膜層表面にセロハンテープを粘着させて剥離試験(剥離速度 $100 \text{ mm}/\text{分}$ 、角度 180°)をおこなったところ、硬化薄膜層は剥離することなくPETフィルムに密着していた。

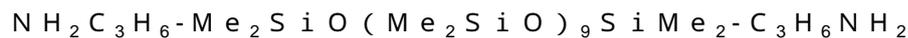
さらに、硬化薄膜層の表面をスチールウールで擦ったところ、傷はほとんどつかなかった。

このPETフィルムの光透過率(550 nm)を、島津製作所製分光光度計(UV-Visible Recording Spectrophotometer)UV-265FWを用いて測定したところ、未処理のPETフィルムよりも光透過率が向上しており、未処理フィルムを 100% とすると、本発明組成物の硬化薄膜層を有するフィルムは 104% であった。また、この硬化薄膜層を有するフィルムを、テーバー磨耗試験機を用いて磨耗輪荷重 500 g で 100 回試験した後に光透過率を再度測定したところ、 104% であり、磨耗後も透明性が低下していないことが判明した。

【0027】

【実施例2】

フラスコに、 52.3 g のトルエン、 21 g のIPA、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート($60 \text{ wt}\%$)とジペンタエリスリトール(モノヒドロキシ)ペンタアクリレート($40 \text{ wt}\%$)の混合物 23.9 g (アクリレート官能基量： 0.24 モル)を投入してこれらを攪拌した。次いで、平均分子式：



で示されるアミノ変性ジメチルポリシロキサンフルイド 1.5 g (アミノ基量： 0.002 モル)を加えて 50° に加熱し、1時間攪拌して反応混合物を得た。次いで、これに 3.7 g の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 45 g のコロイダルシリカのIPA分散液(濃度 $30 \text{ wt}\%$ 、コロイダルシリカの平均粒子径 13 nm)、 0.46 g の水の順に加えて、1時間攪拌を行った。冷却後、 2.25 g の光重合開始剤[日本チバガイギー社製；商品名イルガキュア184]、 4.5 mg のフェノチアジンを加えて、アクリロキシ官能シリコーン組成物Bを調製した。

このようにして得られた組成物Bを、 $188 \mu\text{m}$ 厚のPETフィルムにバーコーターを用いて塗布して、 120° で2分間乾燥した。さらに、 $350 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して硬化させて、 $2 \mu\text{m}$ 厚の組成物Bの硬化薄膜層を有するPETフィルムを得た。

この硬化薄膜層の水に対する接触角は 100° であり、鉛筆硬度は3Hであった。

また、得られたPETフィルムを室温で1ヶ月放置した後、実施例1と同様にして剥離試験をおこなったところ、硬化薄膜層は剥離することなくPETフィルムに密着していた。さらに、硬化薄膜層の表面をスチールウールで擦ったところ、傷はほとんどつかなかった。

このPETフィルムの 550 nm における光透過率を実施例1と同様にして測定したところ、 105% であり、未処理フィルムよりも光透過率が向上していた。

また、硬化薄膜層表面の静摩擦係数を、ポータブル摩擦計[新東科学製；トライボア・ミューズtype:941]を用いて測定したところ、 $0.17(\mu\text{s})$ であり、未処理フィルムの値 $0.19(\mu\text{s})$ よりも良好であった。

【0028】

【実施例3】

フラスコに、 21 g のトルエン、 52 g のIPA、ジペンタエリスリトールヘキサアクリ

10

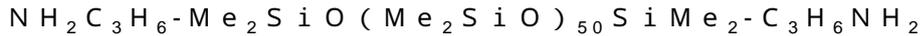
20

30

40

50

レート (60 wt%) とジペンタエリスリトール (モノヒドロキシ) ペンタアクリレート (40 wt%) の混合物 24 g (アクリレート官能基量: 0.24 モル) を投入してこれらを攪拌した。次いで、平均分子式:



で示されるアミノ変性ジメチルポリシロキサンフルイド 3 g (アミノ基量: 0.001 モル) を加えて 50 に加熱し、1 時間攪拌して反応混合物を得た。次いで、これに 3.7 g の 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4.5 g のコロイダルシリカの IPA 分散液 (濃度 30 wt%、コロイダルシリカの平均粒子径 13 nm)、0.46 g の水の順に加えて、1 時間攪拌を行った。冷却後、2.25 g の光重合開始剤 [日本チバガイギー社製; 商品名イルガキュア 184]、4.5 mg のフェノチアジンを加えて、アクリロキシ官能シリコン組成物 C を調製した。

このようにして得られた組成物 C を、188 μm 厚の PET フィルムにバーコーターを用いて塗布して、120 で 2 分間乾燥した。さらに、350 mJ/cm² の紫外線を照射して硬化させて、2 μm 厚の組成物 C の硬化薄膜層を有する PET フィルムを得た。

この硬化薄膜層の水に対する接触角は 99° であり、鉛筆硬度は 3H であった。

また、得られた PET フィルムを室温で 1 ヶ月放置した後、実施例 1 と同様にして剥離試験をおこなったところ、硬化薄膜層は剥離することなく PET フィルムに密着していた。さらに、硬化薄膜層の表面をスチールウールで擦ったところ、傷はほとんどつかなかった。

この PET フィルムの 550 nm における光透過率を実施例 1 と同様にして測定したところ、103% であり、未処理フィルムよりも光透過率が向上していた。

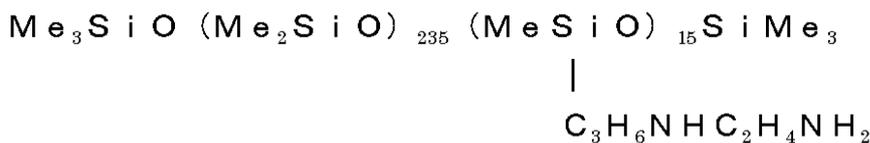
また、硬化薄膜層表面の静摩擦係数を実施例 2 と同様にして測定したところ、0.11 (μs) であり、未処理フィルムの値 0.19 (μs) よりも良好であった。

【0029】

【実施例 4】

フラスコに、52.3 g のトルエン、21 g の IPA、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (60 wt%) とジペンタエリスリトール (モノヒドロキシ) ペンタアクリレート (40 wt%) の混合物 23.9 g (アクリレート官能基量: 0.24 モル) を投入してこれらを攪拌した。次いで、平均分子式:

【化 3】



で表されるアミノ変性ジメチルポリシロキサンフルイド 1.49 g (アミノ基量: 0.001 モル) を加えて 50 に加熱し、1 時間攪拌して反応混合物を得た。次いで、これに 3.74 g の 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、44.9 g のコロイダルシリカの IPA 分散液 (濃度 30 wt%、コロイダルシリカの平均粒子径 13 nm) の順に加えて、1 時間攪拌を行った。冷却後、2.25 g の光重合開始剤 [日本チバガイギー社製; 商品名イルガキュア 184]、4.5 mg のフェノチアジンを加えて、アクリロキシ官能シリコン組成物 D を調製した。

このようにして得られた組成物 D を、188 μm 厚の PET フィルムにバーコーターを用いて塗布して、120 で 2 分間乾燥した。さらに、350 mJ/cm² の紫外線を照射して硬化させて、2 μm 厚の組成物 D の硬化薄膜層を有する PET フィルムを得た。

この硬化薄膜層の水に対する接触角は 97° であり、鉛筆硬度は 3H であり、オイルのしみ出しも認められなかった。

また、硬化薄膜層の表面をスチールウールで擦ったところ、傷はほとんどつかなかった。

【0030】

【比較例1】

実施例1において、3.74gの3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用しなかった以外は実施例1と同様にして、アクリロキシ官能シリコーン組成物を得た。得られた組成物は白濁しており、1ヶ月後には白色の沈降物が発生し、保存安定性が不十分であった。

【0031】

【比較例2】

フラスコに、52.3gのトルエン、21gのIPA、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(60wt%)とジペンタエリスリトール(モノヒドロキシ)ペンタアクリレート(40wt%)の混合物23.9gを投入してこれらを攪拌した。次いで、これに3.74gの3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、44.9gのコロイダルシリカのIPA分散液(濃度30wt%、コロイダルシリカの平均粒子径13nm)、0.46gの水の順に加えて、1時間攪拌を行った。冷却後、2.25gの光重合開始剤[日本チバガイギー社製;商品名イルガキュア184]、4.5mgのフェノチアジンを加えて、アクリロキシ官能シリコーン組成物を調製した。

この組成物を実施例1と同様にしてPETフィルムに塗工した。得られた硬化薄膜層の水に対する接触角は80°であり、撥水性が不十分であることが判明した。

【0032】

【比較例3】

実施例1において、アミノ変性ジメチルポリシロキサンフルイドの代わりに、ポリオキシエチレン基を側鎖に有する粘度270mm²/sのポリジメチルシロキサンフルイド(ポリオキシエチレン鎖の含有量47重量%)0.2gを使用した以外は実施例1と同様にして、アクリロキシ官能シリコーン組成物を得た。

この組成物を実施例1と同様にしてPETフィルムに塗工した。得られた硬化薄膜層の水に対する接触角は90°であり、撥水性が不十分であることが判明した。また、硬化薄膜層にオイルのしみ出しが認められた。

【0033】

【発明の効果】

本発明の高エネルギー線硬化性アクリロキシ官能シリコーン組成物は、上記(A)成分～(E)成分、または、(A)成分、(F)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分からなり、さらに必要に応じて(G)成分や(H)成分を含有するので保存安定性に優れ、硬化後は、耐擦傷性、透明性、撥水性、密着性に優れた高硬度の硬化薄膜を形成するという特徴を有する。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-184256(JP,A)
特開平03-056514(JP,A)
特開昭60-190427(JP,A)
特開2002-194084(JP,A)
特公昭60-036192(JP,B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00-201/10