

(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2020-7421

(P2020-7421A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO9D 133/14	(2006.01)	CO9D 133/14	4 J 0 3 8
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2018-127857 (P2018-127857)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂九丁目7番3号
(22) 出願日	平成30年7月4日(2018.7.4)	(74) 代理人	110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	吉沢 久江 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内
		Fターム(参考)	4J038 CG141 CH251 CJ181 DG051 DG111 DG191 DG261 DL101 MA07 MA09 MA14 NA09

(54) 【発明の名称】 表面保護樹脂部材形成用の溶液、表面保護樹脂部材形成用の溶液セット、及び表面保護樹脂部材

(57) 【要約】

【課題】自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液を提供すること。

【解決手段】水酸基価40以上280以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤(a)が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数6以上の鎖によって連結されるポリオールと、を含む、表面保護樹脂部材形成用の溶液である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基価 40 以上 280 以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂と、
 複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、
 を含む、表面保護樹脂部材形成用の溶液。

【請求項 2】

水酸基価 40 以上 280 以下であり、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂と、
 複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、
 を含む、表面保護樹脂部材形成用の溶液。

【請求項 3】

前記アクリル樹脂が更に、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有する請求項 1 に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

【請求項 4】

前記アクリル樹脂が、フッ素原子を有する請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

【請求項 5】

前記アクリル樹脂の重量平均分子量が、10000 以上 80000 以下である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

【請求項 6】

前記アクリル樹脂に含まれるヒドロキシル基の含有量 $[OH_A]$ と、前記ポリオールに含まれるヒドロキシル基の含有量 $[OH_P]$ と、のモル比 $[OH_P / OH_A]$ が 0.1 以上 10 以下である請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の溶液からなる第 1 溶液と、
 多官能イソシアネートを含む第 2 溶液と、
 を含有する、表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

【請求項 8】

前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液中の固形分の全量に対する、下記 (i)、(ii)、又は (iii) の含有率が 0.2 質量% 以上 10 質量% 以下である、請求項 7 に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

(i) 前記アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造のみを有する場合、前記シランカップリング剤 (a) の含有率

(ii) 前記アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造のみを有する場合、前記シランカップリング剤 (b) の含有率

(iii) 前記アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造、及びビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有する場合、前記シランカップリング剤 (a) と前記シランカップリング剤 (b) との合計含有率

【請求項 9】

前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の少なくとも一方に帯電防止剤を含む請求項 7 又は請求項 8 に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の少なくとも一方に、前記アクリル樹脂及び前記ポリオールにおけるヒドロキシル基と前記多官能イソシアネートにおけるイソシアネート基との反応を促進させる反応促進剤を含む請求項 7 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

【請求項 1 1】

請求項 7 ~ 請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セットにおける、前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の混合液の硬化物である表面保護樹脂部材。

【請求項 1 2】

水酸基価 4 0 以上 2 8 0 以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂と、

複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、

多官能イソシアネートと、

の硬化物である表面保護樹脂部材。

【請求項 1 3】

水酸基価 4 0 以上 2 8 0 以下であり、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂と、

複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、

多官能イソシアネートと、

の硬化物である表面保護樹脂部材。

【請求項 1 4】

ヘキサデカンに対する接触角が 4 0 ° 以上 7 0 ° 以下である請求項 1 1 ~ 請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の表面保護樹脂部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、表面保護樹脂部材形成用の溶液、表面保護樹脂部材形成用の溶液セット、及び表面保護樹脂部材に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来から、様々な分野において、表面での傷付きを抑制する観点から表面保護膜等の表面保護樹脂部材を設けることが行われている。表面保護樹脂部材の用途としては、例えば、携帯電話やポータブルゲーム機等のポータブル機器における画面や画面以外のボディ、車のボディやドアの取っ手、ピアノの外装、画像形成装置用の各種部材 (例えば中間転写体)などを保護するための保護膜が挙げられる。

【0 0 0 3】

例えば、特許文献 1 には、「樹脂 (A) 成分 1 0 0 重量部に対して一般式 (1)



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 のアリール基および炭素数 7 ~ 1 0 のアラルキル基から選ばれた 1 価の炭化水素基、 R^2 は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 0 のアリール基および炭素数 7 ~ 1 0 のアラルキル基から選ばれた 1 価の炭化水素基、 a は 0 または 1 を示す) で表されるシリコン化合物および / またはその部分加水分解縮合物 (B) 成分 0 ~ 2 0 0 重量部と、架橋剤としてイソシアナート基を 2 個以上含有する化合物 (C) 成分 0 . 1 ~ 3 0 重量部、有機金属化合物 (D) 成分 0 ~ 3 0 重量部および単官能性のイソシアナート化合物 (E) 成分 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部配合してなる上塗り塗料用硬化性樹脂組成物」が開示されている。

【0 0 0 4】

また特許文献 2 には、「水酸基含有アクリル樹脂 (A) 成分、加水分解性基と結合したシリル基を含有するビニル系共重合体 (B) 成分、多官能性イソシアネート化合物 (C)

10

20

30

40

50

成分、弱溶剤 (D) 成分を配合してなる塗料用硬化性樹脂組成物」が開示されている。

【 0 0 0 5 】

また特許文献 3 には、「側鎖に光重合性基及び水酸基を有し且つ水酸基価が 3 0 ~ 3 5 0 m g K O H / g、重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 であるアクリル系ポリマー 1 0 0 重量部と、シランカップリング剤 0 . 3 ~ 3 5 重量部と、ポリエーテルポリオール 0 . 3 ~ 3 5 重量部と、ポリラクトンポリオール 3 ~ 7 0 重量部と、一分子中に二以上の光重合性基を有する光重合性多官能化合物 6 ~ 5 0 0 重量部とを含み又は反応させて得られた主剤と、ポリイソシアネートを含む硬化剤 3 ~ 1 0 0 重量部とを含むことを特徴とする二液硬化型被覆剤」が開示されている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 1 1 9 5 9 0 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 1 2 9 0 9 7 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 4 - 0 3 7 4 5 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤が側鎖に結合した構造を有しないアクリル樹脂、又はビニル基を有するシランカップリング剤がモノマーとして重合された構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液を提供することにある。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

< 1 >

水酸基価 4 0 以上 2 8 0 以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、を含む、表面保護樹脂部材形成用の溶液。

30

< 2 >

水酸基価 4 0 以上 2 8 0 以下であり、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、を含む、表面保護樹脂部材形成用の溶液。

< 3 >

前記アクリル樹脂が更に、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有する < 1 > に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

40

< 4 >

前記アクリル樹脂が、フッ素原子を有する < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つ記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

< 5 >

前記アクリル樹脂の重量平均分子量が、 1 0 0 0 0 以上 8 0 0 0 0 以下である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液。

< 6 >

前記アクリル樹脂に含まれるヒドロキシル基の含有量 [O H _A] と、前記ポリオールに含まれるヒドロキシル基の含有量 [O H _P] と、のモル比 [O H _P / O H _A] が 0 . 1 以上 1 0 以下である < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液

50

。

< 7 >

< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の溶液からなる第 1 溶液と、多官能イソシアネートを含む第 2 溶液と、を含有する、表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

< 8 >

前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液中の固形分の全量に対する、下記(i)、(ii)、又は(iii)の含有率が 0.2 質量%以上 10 質量%以下である、< 7 > に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

(i)前記アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造のみを有する場合、前記シランカップリング剤 (a) の含有率

(ii)前記アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造のみを有する場合、前記シランカップリング剤 (b) の含有率

(iii)前記アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造、及びビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有する場合、前記シランカップリング剤 (a) と前記シランカップリング剤 (b) との合計含有率

< 9 >

前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の少なくとも一方に帯電防止剤を含む< 7 > 又は< 8 > に記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

< 10 >

前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の少なくとも一方に、前記アクリル樹脂及び前記ポリオールにおけるヒドロキシル基と前記多官能イソシアネートにおけるイソシアネート基との反応を促進させる反応促進剤を含む< 7 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セット。

< 11 >

< 7 > ~ < 10 > のいずれか 1 つに記載の表面保護樹脂部材形成用の溶液セットにおける、前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の混合液の硬化物である表面保護樹脂部材。

< 12 >

水酸基価 40 以上 280 以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、多官能イソシアネートと、の硬化物である表面保護樹脂部材。

< 13 >

水酸基価 40 以上 280 以下であり、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、多官能イソシアネートと、の硬化物である表面保護樹脂部材。

< 14 >

ヘキサデカンに対する接触角が 40 ° 以上 70 ° 以下である< 11 > ~ < 13 > のいずれか 1 つに記載の表面保護樹脂部材。

【発明の効果】

【0009】

< 1 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液が提供される。

10

20

30

40

50

< 2 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液が提供される。

< 3 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造のみ、又はビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造のみを有するアクリル樹脂である場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液が提供される。

< 4 > に係る発明によれば、

アクリル樹脂がフッ素原子を有しない場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低く且つ撥油性に優れる表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液が提供される。

< 5 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有しないアクリル樹脂、又はビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、前記アクリル樹脂の重量平均分子量が、10000以上80000以下であり、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液が提供される。

< 6 > に係る発明によれば、

アクリル樹脂に含まれるヒドロキシル基の含有量 $[OH_A]$ と、前記ポリオールに含まれるヒドロキシル基の含有量 $[OH_P]$ と、のモル比 $[OH_P / OH_A]$ が0.1未満又は5超えである場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液が提供される。

【0010】

< 7 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有しないアクリル樹脂、又はビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、第1溶液及び第2溶液を混合して硬化した際に、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液セットが提供される。

< 8 > に係る発明によれば、

第1溶液及び第2溶液中の固形分の全量に対する、前記(i)、(ii)、又は(iii)の含有率が0.5質量%未満又は10質量%超えである場合に比べ、第1溶液及び第2溶液を混合して硬化した際に、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る、表面保護樹脂部材形成用の溶液セットが提供される。

< 9 > に係る発明によれば、

第1溶液及び第2溶液のいずれにも帯電防止剤を含まない場合に比べ、第1溶液及び第2溶液を混合して硬化した際に、帯電性が抑制された表面保護樹脂部材を形成し得る表面保護樹脂部材形成用の溶液セットが提供される。

< 10 > に係る発明によれば、

第1溶液及び第2溶液のいずれにも反応促進剤を含まない場合に比べ、第1溶液及び第2溶液を混合して硬化した際に、自己修復性に優れた表面保護樹脂部材を形成し得る表面保護樹脂部材形成用の溶液セットが提供される。

【0011】

10

20

30

40

50

< 1 1 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有しないアクリル樹脂、又はビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、第 1 溶液及び第 2 溶液を混合して硬化した際に、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材が提供される。

< 1 2 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材が提供される。

10

< 1 3 > に係る発明によれば、

表面保護樹脂部材形成用の溶液に含まれるアクリル樹脂が、ビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有しないアクリル樹脂である場合に比べ、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材が提供される。

< 1 4 > に係る発明によれば、

ヘキサデカンに対する接触角が 40 ° 未満又は 70 ° 超えである場合に比べ、撥油性に優れた表面保護樹脂部材が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

20

本発明の実施形態について以下好ましい 2 形態 ([第 1 実施形態] 、 [第 2 実施形態]) を挙げて説明する。また、上記の 2 形態を合わせて、「本実施形態」とも称する。

なお、本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

< 表面保護樹脂部材形成用の溶液 >

[第 1 実施形態]

第 1 実施形態の表面保護樹脂部材形成用の溶液は、水酸基価 40 以上 280 以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、を含む。

30

【 0 0 1 4 】

[第 2 実施形態]

第 2 実施形態の表面保護樹脂部材形成用の溶液は、水酸基価 40 以上 280 以下であり、ビニル基 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{-R}^{31})\text{-}$)、なお R^{31} は水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。) を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールと、を含む。

【 0 0 1 5 】

なお、本明細書において、水酸基価の単位は「mg KOH / g」であるが、この単位を省略して表記することがある。

40

【 0 0 1 6 】

なお、本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液は、多官能イソシアネートを含む溶液と混合し硬化して用いられ、つまりポリウレタン樹脂を含む表面保護樹脂部材を形成するための材料として用いられる。そして、本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液が上記の構成を備えることで、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し得る。

その理由は、以下のように推察される。

【 0 0 1 7 】

まず、本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液 (以下単に「A液」とも称す)

50

を、多官能イソシアネートを含む溶液（以下単に「B液」とも称す）と混合して硬化した際に、合成される樹脂について説明する。

ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤（a）が側鎖に結合した構造、又はビニル基（ $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{R}^{31})-$ 、なお R^{31} は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）を有するシランカップリング剤（b）がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂（以下、「特定アクリル樹脂（X）」又は単に「（X）」とも称す）、及び複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数6以上の鎖によって連結されるポリオール（以下、「長鎖ポリオール（Y）」又は単に「（Y）」とも称す）含むA液を、多官能イソシアネート（Z）を含むB液と混合して硬化した場合、（X）が有するOH基と（Y）が有するOH基とが多官能イソシアネート（Z）と反応してウレタン結合する。

そのため、複数の特定アクリル樹脂（X）が長鎖ポリオール（Y）と多官能イソシアネート（Z）を介してウレタン結合した構造となり、つまり特定アクリル樹脂（X）同士が架橋された構造が形成される。

このように特定アクリル樹脂（X）が長鎖ポリオール（Y）と多官能イソシアネート（Z）を介して架橋構造を形成していることで、形成された表面保護樹脂部材では自己修復性が発揮されるものと考えられる。

また、特定アクリル樹脂（X）に、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤（a）を反応させること、又はビニル基（ $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{R}^{31})-$ 、なお R^{31} は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）を有するシランカップリング剤（b）をモノマーとして重合させることで、シロキサン単位が導入される。このシロキサン単位は特定アクリル樹脂（X）の側鎖に導入されており、形成された表面保護樹脂部材において表面に出出し易く、これによって表面保護樹脂部材の摩擦係数が低減されると考えられる。

【0018】

本実施形態では、こうして自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材が形成される。

【0019】

続いて、本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液（A液）を構成する各成分について詳述する。

【0020】

（アクリル樹脂）

本実施形態のアクリル樹脂は、以下の2つの実施形態の特定アクリル樹脂が挙げられる。

[第1実施形態]

第1実施形態の特定アクリル樹脂として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤（a）が側鎖に結合した構造を有する特定アクリル樹脂が用いられる。

【0021】

[第2実施形態]

第2実施形態の特定アクリル樹脂として、ビニル基（ $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{R}^{31})-$ 、なお R^{31} は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）を有するシランカップリング剤（b）がモノマーとして重合された構造を有する特定アクリル樹脂が用いられる。

【0022】

なお、第1実施形態の特定アクリル樹脂が、更にビニル基（ $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{R}^{31})-$ 、なお R^{31} は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）を有するシランカップリング剤（b）がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂であることがより好ましい。

【0023】

10

20

30

40

50

本実施形態の特定アクリル樹脂の水酸基価は40 mg KOH / g 以上280 mg KOH / g 以下である。

ヒドロキシル基を有する特定アクリル樹脂としては、分子構造中にヒドロキシル基を有するものに加えて、カルボキシ基を有するものも含まれる。

【0024】

ヒドロキシル基は、例えば特定アクリル樹脂の原料となるモノマーとしてヒドロキシル基を有するモノマーを用いることで導入される。ヒドロキシル基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、及びN-メチロールアクリルアミン等の、(1)ヒドロキシ基を有するエチレン性モノマー等が挙げられる。

10

また、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、及びマレイン酸等の、(2)カルボキシ基を有するエチレン性モノマーを用いてもよい。

また、特定アクリル樹脂の原料となるモノマーには、ヒドロキシル基を有しないモノマーを併用してもよい。ヒドロキシル基を有しないモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、及び(メタ)アクリル酸n-ドデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルなど、前記モノマー(1)及び(2)と共重合し得るエチレン性モノマーが挙げられる。

20

【0025】

特定アクリル樹脂の重量平均分子量は、相溶性の観点から、10000以上80000以下であることが好ましく、15000以上30000以下であることがさらに好ましい。

【0026】

特定アクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定する。GPCによる分子量測定は、測定装置として東ソー製GPC・HLC-8120GPCを用い、東ソー製カラム・TSKgel SuperHM-M(15cm)を使用し、THF溶媒で行う。重量平均分子量及び数平均分子量は、この測定結果から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して算出する。

30

【0027】

なお、本明細書において「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両者を包含する概念である。

【0028】

・フッ素原子

特定アクリル樹脂は、分子構造中にフッ素原子を有することが好ましい。特定アクリル樹脂中にフッ素原子が含まれることで、自己修復性を維持し、低い摩擦係数かつ撥油性に優れた表面保護樹脂部材を形成し易くなる。

フッ素原子は、例えば特定アクリル樹脂の原料となるモノマーとしてフッ素原子を有するモノマーを用いることで導入される。フッ素原子を有するモノマーとしては、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート、パーフルオロヘキシルエチレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロペンエポキサイド、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等が挙げられる。

40

【0029】

フッ素原子は、特定アクリル樹脂の側鎖に含まれることが、自己修復性を維持し、低い摩擦係数かつ撥油性に優れた表面保護部材を得る観点から好ましい。なお、フッ素原子を含む側鎖の炭素数としては、例えば2以上20以下のものが挙げられる。またフッ素原子

50

を含む側鎖における炭素鎖は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

フッ素原子を有するモノマー 1 分子に含まれるフッ素原子数は特に限定されないが、例えば 1 以上 25 以下が好ましく、3 以上 17 以下がより好ましい。

【0030】

特定アクリル樹脂全体に対する、フッ素原子の割合としては、0.1 質量% 以上 30 質量% 以下が好ましく、1 質量% 以上 20 質量% 以下が更に好ましい。

【0031】

(シランカップリング剤)

特定アクリル樹脂は、分子構造中にシランカップリング剤に由来する構造を有する。特定アクリル樹脂中にシランカップリング剤に由来する構造が含まれることで摩擦係数が低い表面保護樹脂部材を形成し易くなる。

10

【0032】

第 1 実施形態に係る特定アクリル樹脂中のシランカップリング剤に由来する構造は、特定アクリル樹脂の原料として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) を用いることで導入される。なお、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) を用いることで、シランカップリング剤 (a) 中のケイ素原子を有する部分が特定アクリル樹脂の側鎖に導入される。これにより、このケイ素原子を有する部分が表面保護樹脂部材において表面に表出し易くなり、表面保護樹脂部材の摩擦係数が低下する。

20

【0033】

ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基としては、例えばイソシアネート基 (-NCO)、エポキシ基、アミノ基等が挙げられる。

これらの中でも、イソシアネート基が好ましい。

【0034】

ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (以下、「ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤」とも称す) が有する該官能基の数は、1 つの分子構造中に 1 つのみであることが好ましい。該官能基が 1 つであることで、ケイ素原子を有する部分が導入された側鎖は、その末端側 (アクリル樹脂の主鎖と結合する側とは反対側) が固定されない。そのため、側鎖の動き易さがより向上して、ケイ素原子を有する部分が表面保護樹脂部材において表面により表出し易くなり、表面保護樹脂部材の摩擦係数を低下させる。

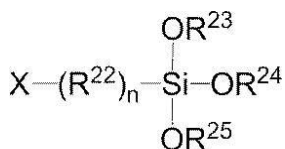
30

【0035】

ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤としては、例えば下記一般式 (S2) で表される構造を有する化合物が挙げられる。

【0036】

【化 1】



40

一般式 (S2)

(一般式 (S2) 中、X はヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を、 R^{22} は 2 価の有機基を、 R^{23} 、 R^{24} 、及び R^{25} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を、n は 0 又は 1 を表す。)

【0037】

R^{22} で表される有機基としては、C、H、O、及び N からなる原子群から選択される少なくとも 1 種の原子を含む基が挙げられる。例えば、ヘテロ原子を有していてもよい 2 価の炭化水素基 (例えばアルキレン基)、-O-、-C(=O)-、及び -C(=O)-

50

O - 等の基、又はこれらの基を2つ以上組み合わせる基が挙げられる。

R^{2 2}としては、ヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基（より好ましくはアルキレン基、さらに好ましくは炭素数1以上4以下のアルキレン基）が好ましい。これらの中でも、エチレン基、n - プロピレン基がより好ましい。

また、nは1であることが好ましい。

【0038】

R^{2 3}、R^{2 4}、及びR^{2 5}で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。該アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。

R^{2 3}、R^{2 4}、及びR^{2 5}としては、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基が好ましい。

10

【0039】

ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤としては、イソシアン酸トリメトキシシリルプロピル、イソシアン酸トリエトキシシリルプロピル、イソシアン酸トリメトキシシリルエチル、イソシアン酸トリエトキシシリルエチル、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

これらの中でも、イソシアン酸トリメトキシシリルプロピル、イソシアン酸トリエトキシシリルプロピルが好ましい。

20

【0040】

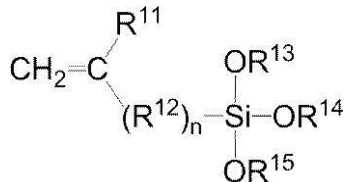
第2実施形態に係る特定アクリル樹脂中のシランカップリング剤に由来する構造は、例えば特定アクリル樹脂の原料となるモノマーとしてシランカップリング剤(b)を用いること、つまりビニル基(CH₂=C(-R^{1 1})-、なおR^{1 1}は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。)を有するシランカップリング剤(b)をモノマーとして用いることで導入される。なお、ビニル基を有するシランカップリング剤(b)をモノマーに用いることで、シランカップリング剤(b)中のケイ素原子を有する部分が特定アクリル樹脂の側鎖に導入される。これにより、このケイ素原子を有する部分が表面保護樹脂部材において表面に表出し易くなり、表面保護樹脂部材の摩擦係数が低下する。

ビニル基を有するシランカップリング剤(b)としては、例えば下記一般式(S1)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

30

【0041】

【化2】



一般式(S1)

40

【0042】

(一般式(S1)中、R^{1 1}は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を、R^{1 2}は2価の有機基を、R^{1 3}、R^{1 4}、及びR^{1 5}はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を、nは0又は1を、表す。)

【0043】

R^{1 1}で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソブチル基等が挙げられる。

R^{1 1}としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0044】

R^{1 2}で表される有機基としては、C、H、O、及びNからなる原子群から選択される

50

少なくとも1種の原子を含む基が挙げられる。例えば、ヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基（例えばアルキレン基）、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、及び $-C(=O)-O-$ 等の基、又はこれらの基を2つ以上組み合わせてなる基が挙げられる。

$R^{1,2}$ としては、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、及び $-C(=O)-O-$ のいずれか1つの基（より好ましくは $-C(=O)-O-$ ）と、ヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基（より好ましくはアルキレン基、さらに好ましくは炭素数1以上5以下のアルキレン基）と、を組み合わせる基が好ましい。これらの中でも、 $-COO-(CH_2)_3-$ 、 $-COO-(CH_2)_2-$ がより好ましい。

また、 n は1であることが好ましい。

【0045】

$R^{1,3}$ 、 $R^{1,4}$ 、及び $R^{1,5}$ で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよく、例えば $R^{1,1}$ で表されるアルキル基と同じ基が挙げられる。

$R^{1,3}$ 、 $R^{1,4}$ 、及び $R^{1,5}$ としては、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基が好ましい。

【0046】

ビニル基を有するシランカップリング剤としては、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルエチル、(メタ)アクリル酸トリエトキシシリルエチル、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

これらの中でも、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸トリエトキシシリルプロピルが好ましい。

【0047】

ビニル基を有するシランカップリング剤、及びヒドロキシル基反応性シランカップリング剤の少なくとも一方を用いて、ウレタン樹脂にシランカップリング剤に由来する構造を導入する場合、ウレタン樹脂全体に対するケイ素原子(Si)の割合としては、0.05質量%以上1質量%以下が好ましく、0.1質量%以上0.5質量%以下がより好ましい。

【0048】

・水酸基価

特定アクリル樹脂の水酸基価は40 mg KOH / g以上280 mg KOH / g以下である。前記水酸基価は、70 mg KOH / g以上210 mg KOH / g以下が好ましい。

水酸基価が40 mg KOH / g以上であることにより架橋密度が高いポリウレタン樹脂が重合され、一方280 mg KOH / g以下であることにより適度な柔軟性をもつポリウレタン樹脂が得られる。

特定アクリル樹脂の水酸基価は、特定アクリル樹脂を合成する全モノマー中における、ヒドロキシル基を有するモノマーの割合等によって調整される。

【0049】

なお、水酸基価とは、試料1 g中の水酸基(ヒドロキシル基)をアセチル化するために要する水酸化カリウムのmg数を表す。本実施形態における水酸基価の測定は、JIS K0070-1992に定められた方法(電位差滴定法)に準じて測定される。但しサンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等の溶媒が用いられる。

【0050】

特定アクリル樹脂の合成は、例えば、前述のモノマーを混合し通常のラジカル重合やイオン重合等を行った後、精製することによって行なわれる。

【0051】

(ポリオール)

ポリオールは、複数のヒドロキシル基を有し、且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数(ヒドロキシル基同士を結ぶ直鎖の部分における炭素数)が6以上の鎖によって連結

10

20

30

40

50

されるポリオール（以下、「長鎖ポリオール」とも称す）である。

全てのヒドロキシル基同士が炭素数（ヒドロキシル基同士を結ぶ直鎖の部分における炭素数）が6以上の鎖によって連結されることによって、柔軟な樹脂が得られる。

【0052】

長鎖ポリオールは、官能基数（すなわち、長鎖ポリオール1分子中に含まれるヒドロキシル基の数）が、例えば2以上5以下の範囲が挙げられ、2以上3以下であってもよい。

【0053】

長鎖ポリオールにおける炭素数が6以上の鎖とは、ヒドロキシル基同士を結ぶ直鎖の部分における炭素数が6以上である鎖を表す。炭素数が6以上の鎖としては、アルキレン基、又は1種以上のアルキレン基と - O - 、 - C(=O) - 、及び - C(=O) - O - から選択される1つ以上の基とを組み合わせる2個の基が挙げられる。炭素数が6以上の鎖によってヒドロキシル基同士が連結される長鎖ポリオールは、 $- [CO(CH_2)_{n_1}O]_{n_2} - H$ （ここで、 n_1 は1以上10以下（好ましくは3以上6以下、より好ましくは5）を表し、 n_2 は1以上50以下（好ましくは1以上10以下）を表す。）の構造を有することが好ましい。

10

【0054】

長鎖ポリオールとしては、例えば、2官能ポリカプロラクトンジオール、3官能ポリカプロラクトントリオール、4官能以上のポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。

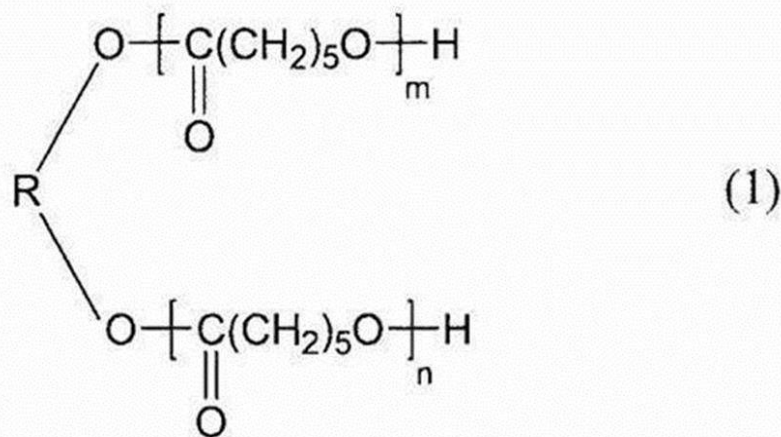
【0055】

2官能ポリカプロラクトンジオールとしては、例えば $- [CO(CH_2)_{n_1}O]_{n_1} - H$ （ここで、 n_1 は1以上10以下（好ましくは3以上6以下、より好ましくは5）を表し、 n_2 は1以上50以下（好ましくは1以上10以下）を表す。）で表される、末端にヒドロキシル基を有する基を2つ有する化合物が挙げられる。中でも、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

20

【0056】

【化3】



30

【0057】

（一般式（1）中、Rはアルキレン基、又はアルキレン基と、- O - 及び - C(=O) - から選択される1つ以上の基とを組み合わせる2個の基を表し、m及びnはそれぞれ独立に4以上35以下の整数を表す。）

40

【0058】

一般式（1）中、Rで表される2個の基に含まれるアルキレン基は、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。該アルキレン基としては、例えば炭素数1以上10以下のアルキレン基が好ましく、炭素数1以上5以下のアルキレン基がより好ましい。

Rで表される2個の基としては、炭素数1以上10以下（好ましくは炭素数2以上5以下）の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン基が好ましく、また炭素数1以上5以下（好ましくは炭素数1以上3以下）の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン基2つが - O - も

50

しくは $-C(=O)-$ (好ましくは $-O-$) で連結されてなる基が好ましい。これらの中でも、 $*-C_2H_4-*$ 、 $*-C_2H_4OC_2H_4-*$ 、又は $*-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-*$ で表される 2 価の基がより好ましい。なお、上記に列挙した 2 価の基は、それぞれ「*」部分で結合する。

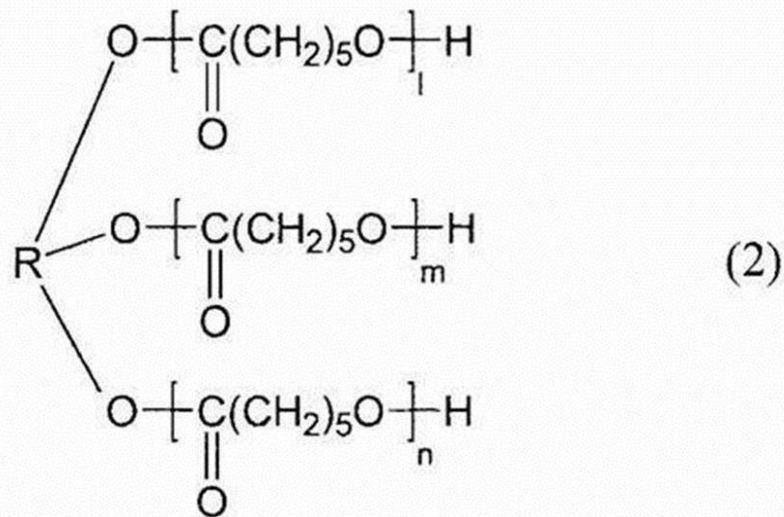
m 及び n は、それぞれ独立に 1 以上 10 以下の整数を表し、2 以上 5 以下であることが好ましい。

【0059】

3 官能ポリカプロラクトンジオールとしては、例えば $-[CO(CH_2)_{n_2-1}O]_{n_2-2}-H$ (ここで、 n_2-1 は 1 以上 10 以下 (好ましくは 3 以上 6 以下、より好ましくは 5) を表し、 n_2-2 は 1 以上 50 以下 (好ましくは 1 以上 28 以下) を表す。) で表される、末端にヒドロキシル基を有する基を 3 つ有する化合物が挙げられる。中でも、下記一般式 (2) で表される化合物が好ましい。

【0060】

【化 4】



【0061】

(一般式 (2) 中、R はアルキレン基から水素原子を 1 つ除いた 3 価の基、又はアルキレン基から水素原子を 1 つ除いた 3 価の基と、アルキレン基、 $-O-$ 、及び $-C(=O)-$ から選択される 1 つ以上の基とを組み合わせる 3 価の基を表す。1、m、及び n はそれぞれ独立に 1 以上 28 以下の整数を表し、 $1+m+n$ は 3 以上 30 以下である。)

【0062】

一般式 (2) 中、R がアルキレン基から水素原子を 1 つ除いた 3 価の基を表す場合、その基は直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。このアルキレン基から水素原子を 1 つ除いた 3 価の基としては、例えば炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 以上 6 以下のアルキレン基がより好ましい。

また上記 R は、上記に示すアルキレン基から水素原子を 1 つ除いた 3 価の基と、アルキレン基 (例えば炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基)、 $-O-$ 、及び $-C(=O)-$ から選択される 1 つ以上の基と、を組み合わせる 3 価の基であってもよい。

R で表される 3 価の基としては、炭素数 1 以上 10 以下 (好ましくは炭素数 3 以上 6 以下) の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン基から水素原子を 1 つ除いた 3 価の基が好ましい。これらの中でも、 $*-CH_2-CH(-*)-CH_2-*$ 、 $CH_3-C(-*)(-*)-(CH_2)_2-*$ 、 $CH_3CH_2C(-*)(-*)(CH_2)_3-*$ で表される 3 価の基が挙げられる。なお、上記に列挙した 3 価の基は、それぞれ「*」部分で結合する。

1、m、及び n は、それぞれ独立に 1 以上 28 以下の整数を表し、1 以上 5 以下であることが好ましい。 $1+m+n$ は 3 以上 30 以下であり、3 以上 15 以下であることが好ましい。

【0063】

長鎖ポリオールとして、フッ素原子を含む長鎖ポリオールを用いてもよい。

フッ素原子を含む長鎖ポリオールとしては、炭素数6以上12以下のジオール（例えば2つのヒドロキシル基が炭素数6以上12以下のアルキレン基で結合されたジオール）においてC原子に結合するH原子の一部又は全てがF原子に置き換えられた長鎖ジオール、炭素数6以上12以下のポリオレフィングリコール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等のオレフィングリコールが複数重合してなる、炭素数6以上12以下のポリオレフィングリコール）においてC原子に結合するH原子の一部又は全てがF原子に置き換えられた長鎖グリコール等が挙げられる。具体的には、1H, 1H, 9H, 9H - Perfluoro-1, 9-nonanediol、Fluorinated tetraethylene glycol、1H, 1H, 8H, 8H - Perfluoro-1, 8-octanediol等が挙げられる。

10

【0064】

なお、長鎖ポリオールは1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0065】

特定アクリル樹脂に対する長鎖ポリオールの添加量としては、例えば、特定アクリル樹脂に含有される全ヒドロキシル基の含有量（総モル量） $[OH_A]$ と、長鎖ポリオールに含有されるヒドロキシル基の含有量（総モル量） $[OH_B]$ とのモル比率 $[OH_B]/[OH_A]$ が、0.1以上10以下の範囲が挙げられ、0.1以上4以下であってもよい。

20

【0066】

なお、長鎖ポリオールとしては、水酸基価が30mg KOH/g以上300mg KOH/g以下のものを用いることが好ましく、50mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることがより好ましい。水酸基価が30mg KOH/g以上であることにより、架橋密度が高いウレタン樹脂が重合され、一方300mg KOH/g以下であることにより、適度な柔軟性をもつウレタン樹脂が得られるものと推察される。

【0067】

尚、上記水酸基価とは、試料1g中の水酸基（ヒドロキシル基）をアセチル化するために要する水酸化カリウムのmg数を表す。本実施形態における上記水酸基価の測定は、JIS K0070-1992に定められた方法（電位差滴定法）に準じて測定される。但しサンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサン、THF等の溶媒が用いられる。

30

【0068】

（ケイ素原子とフッ素原子との比率）

本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液（A液）は、特定アクリル樹脂が分子構造中にシランカップリング剤に由来する構造（例えばヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤が側鎖に結合した構造、及びビニル基を有するシランカップリング剤がモノマーとして重合された構造の少なくとも一方の構造）を有しており、さらに特定アクリル樹脂がフッ素原子を有していてもよい。

この場合、特定アクリル樹脂中に含まれるフッ素原子の量 $[F_1]$ と、特定アクリル樹脂中に含まれるケイ素原子の量 $[Si_2]$ との総量に対して $[F_1]$ 、 $[Si_2]$ のそれぞれの比率（質量比）は、以下の範囲であることが好ましい。

40

質量比 $[F_1/(F_1 + Si_2)]$ は、0.5以上0.95以下が好ましく、0.7以上0.95以下がより好ましい。

質量比 $[F_1/(F_1 + Si_2)]$ が上記範囲であることで、撥油性を維持しつつ、摩擦係数を下げられる点で好ましい。

質量比 $[Si_2/(F_1 + Si_2)]$ は0.05以上0.4以下が好ましく、0.1以上0.2以下がより好ましい。

【0069】

質量比 $[Si_2/(F_1 + Si_2)]$ が上記範囲であることで、撥油性を維持しつつ摩擦係数を下げられる点で好ましい。

【0070】

50

< 表面保護樹脂部材形成用の溶液セット >

本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液セットは、前述の本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液（A液）からなる第1溶液と、多官能イソシアネートを含む第2溶液（B液）と、を含有する。

【0071】

（多官能イソシアネート）

多官能イソシアネートは、例えば特定アクリル樹脂が有するヒドロキシル基、長鎖ポリオールが有するヒドロキシル基等と反応する。そして、特定アクリル樹脂同士、特定アクリル樹脂と長鎖ポリオール、長鎖ポリオール同士を架橋する架橋剤として機能する。

多官能イソシアネートとしては、特に制限されるものではないが、例えばメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の、2官能のジイソシアネートが挙げられる。また、ヘキサメチレンポリイソシアネートの多量体でピュレット構造、イソシアヌレート構造、アダクト構造、弾性型構造などをもつ多官能イソシアネート等も好ましく用いられる。

なお、多官能イソシアネートとして市販品を用いてもよく、例えば旭化成(株)製のポリイソシアネート（デュラネート）等が挙げられる。

多官能イソシアネートは1種のみを用いても、2種以上を混ぜて用いてもよい。

【0072】

（他の添加剤）

本実施形態では、前記第1溶液（A液）及び前記第2溶液（B液）に他の添加剤が含まれていてもよい。例えば、他の添加剤としては帯電防止剤、特定アクリル樹脂及び長鎖ポリオールにおけるヒドロキシル基（-OH）と多官能イソシアネートにおけるイソシアネート基（-NCO）との反応を促進させる反応促進剤等が挙げられる。

【0073】

・帯電防止剤

帯電防止剤の具体例としては、カチオン系の界面活性化合物（例えばテトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルアミンの塩酸塩、イミダゾリウム塩等）、アニオン系の界面活性化合物（例えばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフォスフェート等）、非イオン系の界面活性化合物（例えばグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N,N-ビス-2-ヒドロキシエチルアルキルアミン、ヒドロキシアルキルモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル等）、両性の界面活性化合物（例えばアルキルベタイン、アルキルイミダゾリウムベタイン等）等が挙げられる。

【0074】

また、帯電防止剤として、4級アンモニウムを含有する物が挙げられる。

具体的には、トリ-n-ブチルメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンイミド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、オクチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパラトルエン sulfonate、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、オクタン酸アミドプロピルベタイン、ポリオキシエチレンステアリルアミンの塩酸塩等が挙げられる。これらの中でも、トリ-n-ブチルメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンイミドが好ましい。

【0075】

また、高分子量の帯電防止剤を用いてもよい。

高分子量の帯電防止剤としては、例えば、4級アンモニウム塩基含有アクリレートを重ね合わせた高分子化合物、ポリスチレンスルホン酸型高分子化合物、ポリカルボン酸型高分子

10

20

30

40

50

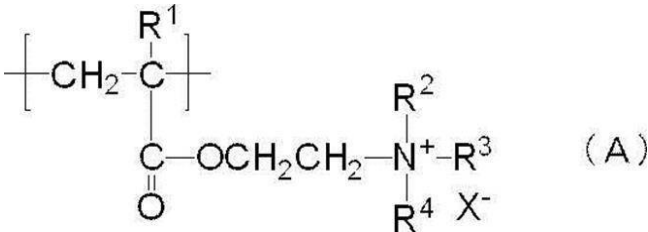
化合物、ポリエーテルエステル型高分子化合物、エチレンオキシド - エピクロルヒドリン型高分子化合物、ポリエーテルエステルアミド型高分子化合物等が挙げられる。

【0076】

4級アンモニウム塩基含有アクリレート重合した高分子化合物としては、例えば下記の構成単位(A)を少なくとも有する高分子化合物などが挙げられる。

【0077】

【化5】



10

【0078】

(構成単位(A)中、R¹は水素原子又はメチル基を、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立にアルキル基を、X⁻はアニオンを、表す。)

【0079】

なお、高分子量の帯電防止剤の重合は公知の方法により行い得る。

高分子量の帯電防止剤は、同じモノマーからなる高分子化合物のみを用いても、異なるモノマーからなる2種以上の高分子化合物を併用してもよい。

20

【0080】

なお、本実施形態では形成される表面保護樹脂部材の表面抵抗が、 1×10^9 / 以上 1×10^{14} / 以下の範囲となるよう調整することが好ましく、また体積抵抗は 1×10^8 cm 以上 1×10^{13} cm 以下の範囲となるよう調整することが好ましい。

表面抵抗及び体積抵抗は、(株)ダイインスツルメント製ハイレスタUPMCP-450型URプローブを用いて、22、55%RHの環境下で、JIS-K6911に従い測定される。

なお、表面保護樹脂部材の表面抵抗及び体積抵抗は、帯電防止剤を含有させる場合であれば、その種類や含有量等の調整によって制御される。

【0081】

帯電防止剤は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

30

【0082】

・反応促進剤

特定アクリル樹脂及び長鎖ポリオールにおけるヒドロキシル基(-OH)と多官能イソシアネートにおけるイソシアネート基(-NCO)との反応を促進させる反応促進剤としては、例えばスズやビスマスの金属触媒がある。具体的には、日東化成株式会社のネオスタンU-28、U-50、U-600、ステアリン酸スズ(II)がある。また、楠本化成株式会社のXC-C277、XK-640等が挙げられる。

【0083】

(シランカップリング剤の含有率)

40

本実施形態のシランカップリング剤の含有率は、前記第1溶液及び前記第2溶液中の固形分の全量に対する、下記(i)、(ii)、又は(iii)の含有率が0.2質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

(i) 特定アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤(a)が側鎖に結合した構造のみを有する場合、シランカップリング剤(a)の含有率

(ii) 特定アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ビニル基を有するシランカップリング剤(b)がモノマーとして重合された構造のみを有する場合、シランカップリング剤(b)の含有率

(iii) 特定アクリル樹脂が、シランカップリング剤に由来する構造として、ヒドロキシル

50

基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造、及びビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造を有する場合、シランカップリング剤 (a) とシランカップリング剤 (b) との合計含有率

シランカップリング剤の含有率が 0 . 2 質量 % 以上であることにより、表面保護樹脂部材の摩擦係数が低減されやすくなる。一方、含有率が 1 0 質量 % 以下であることにより、表面保護部材の自己修復性を維持しやすくなる。

【 0 0 8 4 】

< 表面保護樹脂部材 >

本実施形態に係る表面保護樹脂部材は、前述の本実施形態に係る表面保護樹脂部材形成用の溶液セットにおける、前記第 1 溶液 (A 液) 及び前記第 2 溶液 (B 液) を混合し硬化することで、形成することができる。

【 0 0 8 5 】

また、第 1 溶液 (A 液) と第 2 溶液 (B 液) とを用いる場合に限らず、水酸基価 4 0 m g K O H / g 以上 2 8 0 m g K O H / g 以下であり、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造、及びビニル基 (C H 2 = C (- R 3 1) - 、なお R 3 1 は水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。) を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造の少なくとも一方の構造を有するアクリル樹脂 (特定アクリル樹脂) と、複数のヒドロキシル基を有し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオール (長鎖ポリオール) と、多官能のイソシアネート (多官能イソシアネート) と、を反応させて硬化することで、形成することができる。

【 0 0 8 6 】

ここで、具体例を挙げて、本実施形態に係る表面保護樹脂部材の形成方法 (樹脂の重合方法) について説明する。

例えば、特定アクリル樹脂と長鎖ポリオールとを含有する A 液と、多官能イソシアネートを含有する B 液と、をそれぞれ準備する。この A 液及び B 液を混合し、減圧下で脱泡したのち基材 (例えばポリイミドのフィルム) 上にキャストして樹脂層を形成する。次いで、加熱 (例えば 8 5 ° で 6 0 分、次いで 1 6 0 ° で 0 . 5 時間) して硬化させることで、形成することができる。

ただし、本実施形態では表面保護樹脂部材の形成方法は上記の方法には限られない。例えば、ブロック化された多官能イソシアネートを用いる場合は、ブロックが外れる温度以上に加熱して硬化することが好ましい。また、減圧脱泡のかわりに超音波を用いたり、混合液を放置して脱泡する等の方法によって重合してもよい。

【 0 0 8 7 】

前記表面保護樹脂部材の厚さとしては、特に限定されるものではないが、例えば 1 μ m 以上 1 0 0 μ m 以下とすることができ、 1 0 μ m 以上 3 0 μ m 以下としてもよい。

【 0 0 8 8 】

・ 接触角

本実施形態に係る表面保護樹脂部材の水に対する接触角は、撥水性に優れた表面保護樹脂部材を得る観点から、 9 0 ° 以上 1 3 5 ° 以下であることが好ましく、 1 0 0 ° 以上 1 3 5 ° 以下であることがより好ましい。

本実施形態に係る表面保護樹脂部材のヘキサデカンに対する接触角は、撥油性に優れた表面保護樹脂部材を得る観点から、 4 0 ° 以上 7 0 ° 以下であることが好ましく、 5 0 ° 以上 6 5 ° 以下であることがより好ましい。

接触角は、特定アクリル樹脂および前記長鎖ポリオールに含有されるシロキサン単位の量やフッ素原子の量等を制御することにより調整される。

【 0 0 8 9 】

なお、上記接触角の測定は、接触角計 (協和界面科学社製、型番 : C A - X 型) を用いて測定した。

10

20

30

40

50

【0090】

・マルテンス硬度

本実施形態に係る表面保護樹脂部材は、23 でのマルテンス硬度が 0.5 N/mm^2 以上 220 N/mm^2 以下であることが好ましく、 1 N/mm^2 以上 70 N/mm^2 以下であることがより好ましい。マルテンス硬度 (23) が 0.5 N/mm^2 以上であることにより、樹脂部材として求められる形状を保持し易くなる。一方、 220 N/mm^2 以下であることにより、傷の修復のし易さ (つまり自己修復性) が向上し易くなる。

【0091】

・戻り率

本実施形態に係る表面保護樹脂部材は、23 での戻り率が70%以上100%以下であることが好ましく、80%以上100%以下であることがより好ましく、90%以上100%以下であることがさらに好ましい。戻り率は、樹脂材料の自己修復性 (応力によってできた歪を応力の除荷時に復元する性質、即ち傷の修復の度合い) を示す指標である。つまり、戻り率 (23) が70%以上であることで傷の修復のし易さ (つまり自己修復性) が向上する。

10

【0092】

表面保護樹脂部材におけるマルテンス硬度及び戻り率は、例えば、特定アクリル樹脂の水酸基価、長鎖ポリオールにおけるヒドロキシル基同士を連結する鎖の炭素数、特定アクリル樹脂に対する長鎖ポリオールの比率、多官能イソシアネートにおける官能基 (イソシアネート基) の数、特定アクリル樹脂に対する多官能イソシアネートの比率等を制御することで調整される。

20

【0093】

マルテンス硬度及び戻り率の測定は、測定装置としてフィッシャースコープHM2000 (株式会社フィッシャー・インストルメンツ製) を用い、表面保護樹脂部材 (サンプル) をスライドガラスに接着剤で固定して、上記測定装置にセットする。表面保護樹脂部材に特定の測定温度 (例えば23) で 0.5 mN まで15秒間かけて荷重をかけていき 0.5 mN で5秒間保持する。その際の最大変位を (h1) とする。その後、15秒かけて 0.005 mN まで除荷していき、 0.005 mN で1分間保持したときの変位を (h2) とし、戻り率 $\{(h1 - h2) / h1\}$ を計算する。また、この際の荷重変位曲線から、マルテンス硬度が求められる。

30

【0094】

〔用途〕

本実施形態に係る表面保護樹脂部材は、例えば異物との接触により表面に擦り傷が発生する可能性のある物などに対する表面保護部材として、用いることができる。

具体的には、ポータブル機器 (例えば携帯電話、ポータブルゲーム機等) における画面や画面以外のボディ、タッチパネルの画面、建材 (例えば床材、タイル、壁材、壁紙等)、自動車用部材 (例えば車の内装、車のボディ、ドアの取っ手等)、収納容器 (例えばスーツケース等)、化粧品の容器、メガネ (例えばフレーム、レンズ等)、スポーツ用品 (例えばゴルフクラブ、ラケット等)、筆記用具 (例えば万年筆等)、楽器 (例えばピアノの外装等)、衣類収納道具 (例えばハンガー等)、複写機等の画像形成装置用の部材 (例えば転写ベルトなどの転写部材等)、皮製品 (例えばバッグ、ランドセル等)、装飾フィルム、フィルムミラーなどが挙げられる。

40

【実施例】

【0095】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下において「部」は特に断りのない限り質量基準である。

【0096】

<アクリル樹脂プレポリマー a 1 の合成>

n - ブチルメタクリレート (nBMA) と、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEM

50

A)と、フッ素原子含有アクリルモノマー (FAMAC6、ユニマテック株式会社製)の各モノマーを、2.5:3:0.5のモル比で混合した。さらに、対モノマー比2質量%の重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル (AIBN))及び対モノマー比40質量%のメチルエチルケトン (MEK)を添加してモノマー溶液を調製した。

このモノマー溶液を滴下ポートに入れ、窒素還流下で80に昇温した対モノマー比50質量%のMEK中に、攪拌下3時間かけて滴下し重合した。さらに対モノマー比10質量%のMEKと対モノマー比0.5質量%のAIBNとからなる液を1時間かけて滴下し、反応を完結させた。尚、反応中は80に保持して攪拌し続けた。こうしてアクリル樹脂プレポリマー前駆体液 (固形分50質量%)を合成した。

このアクリル樹脂プレポリマー前駆体液4.0部に対して、ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤 (KBE-9007、信越化学工業社製、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン)を0.57部混合して、室温で1時間攪拌することで、ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂を含むアクリル樹脂プレポリマーa1を合成した。

得られたアクリル樹脂プレポリマーa1の水酸基価を、JIS K0070-1992に定められた方法 (電位差滴定法)に準じて測定したところ、水酸基価165mg KOH/gであった。

また、得られたプレポリマーa1の一部について、溶媒を除去することによって単離し、得られた固形分をテトラヒドロフランにて0.1質量%に希釈し、GPC (Gel Permeation Chromatography)にて重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が17100であった。

【0097】

<アクリル樹脂プレポリマーa2の合成>

上記アクリル樹脂プレポリマー前駆体液4.0部に対して、ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤 (KBE-9007、信越化学工業社製、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン)を0.13部混合した以外は、アクリル樹脂プレポリマーa1と同様に合成して、ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂を含むアクリル樹脂プレポリマーa2を得た。

得られたアクリル樹脂プレポリマーa2の水酸基価を、JIS K0070-1992に定められた方法 (電位差滴定法)に準じて測定したところ、水酸基価169mg KOH/gであった。

また、得られたプレポリマーa2の一部について、溶媒を除去することによって単離し、得られた固形分をテトラヒドロフランにて0.1質量%に希釈し、GPC (Gel Permeation Chromatography)にて重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が17600であった。

【0098】

<アクリル樹脂プレポリマーa3の合成>

n-ブチルメタクリレート (nBMA)と、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)と、フッ素原子含有アクリルモノマー (FAMAC6、ユニマテック株式会社製)と、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル (シランカップリング剤、KBM503、信越化学工業社製)との各モノマーを、2.5:3:0.5:0.3のモル比で混合した。さらに、対モノマー比2質量%の重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル (AIBN))及び対モノマー比40質量%のメチルエチルケトン (MEK)を添加してモノマー溶液を調製した。

このモノマー溶液を滴下ポートに入れ、窒素還流下で80に昇温した対モノマー比50質量%のMEK中に、攪拌下3時間かけて滴下し重合した。さらに対モノマー比0.5質量%のMEKと対モノマー比10質量%のAIBNとからなる液を1時間かけて滴下し、反応を完結させた。尚、反応中は80に保持して攪拌し続けた。こうしてアクリル樹脂プレポリマーa3を合成した。

得られたアクリル樹脂プレポリマーa3の水酸基価を、JIS K0070-1992

10

20

30

40

50

に定められた方法（電位差滴定法）に準じて測定したところ、水酸基価 165 mg KOH / g であった。

また、得られたプレポリマー a 3 の一部について、溶媒を除去することによって単離し、得られた固形分をテトラヒドロフランにて 0.1 質量% に希釈し、GPC (Gel Permeation Chromatography) にて重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 18200 であった。

【0099】

< アクリル樹脂プレポリマー a 4 の合成 >

n - ブチルメタクリレート (nBMA) と、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) の各モノマーを、3 : 3 のモル比で混合した以外は、上記アクリル樹脂プレポリマー a 1 と同様に前駆体液を調製した。

この前駆体液 4.0 部に対して、ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤 (KBE-9007、信越化学工業社製、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン) を 0.13 部混合した以外は、アクリル樹脂プレポリマー a 1 と同様に合成して、ヒドロキシル基反応性シランカップリング剤が側鎖に結合した構造を有するアクリル樹脂を含むアクリル樹脂プレポリマー a 4 を得た。

得られたアクリル樹脂プレポリマー a 4 の水酸基価を、JIS K0070 - 1992 に定められた方法（電位差滴定法）に準じて測定したところ、水酸基価 202 mg KOH / g であった

また、得られたプレポリマー a 2 の一部について、溶媒を除去することによって単離し、得られた固形分をテトラヒドロフランにて 0.1 質量% に希釈し、GPC (Gel Permeation Chromatography) にて重量平均分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 15300 であった。

【0100】

〔実施例 1〕

< A 1 液の調製 >

下記の成分を混合して、A 1 液を調製した。

- ・アクリル樹脂プレポリマー a 1 液 : 4.57 部
- ・長鎖ポリオール (ポリカプロラクトントリオール、ブラクセル 308、(株)ダイセル社製、分子量 850、水酸基価 190 ~ 200 mg KOH / g) : 3.6 部

【0101】

なお、アクリル樹脂プレポリマー a 1 中に含まれるヒドロキシル基の含有量 $[OH_A]$ と、前記長鎖ポリオールに含まれるヒドロキシル基の含有量 $[OH_P]$ と、のモル比 $[OH_P / OH_A]$ を下記表 1 に示す。

また、アクリル樹脂プレポリマー a 1 中に含まれるフッ素原子の量 $[F_1]$ と、アクリル樹脂プレポリマー a 1 中に含まれるケイ素原子の量 $[Si_2]$ との各質量比 ($[F_1 / (F_1 + Si_2)]$ 、 $[Si_2 / (F_1 + Si_2)]$) を、下記表 1 に示す。

【0102】

< 樹脂層 A 1 の形成 >

下記 A 1 液に下記 B 1 液を加え 10 分間減圧下で脱泡した。それを 90 μ m 厚のイミドフィルム上にキャストして、85 $^{\circ}$ C で 1 時間、さらに 130 $^{\circ}$ C で 30 分硬化して 40 μ m の膜厚の樹脂層 A 1 を得た。

- ・前記 A 1 液 : 8.17 部
- ・B 1 液 (イソシアネート、デュラネート TPA 100、旭化成ケミカルズ社製、化合物名 : ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体) : 3.8 部

【0103】

〔実施例 2〕

< A 2 液の調製 >

下記の成分を混合して、A 2 液を調製した。

- ・アクリル樹脂プレポリマー a 2 液 : 4.13 部

・長鎖ポリオール（ポリカプロラクトントリオール、ブラクセル 312、(株)ダイセル社製、分子量 1250、水酸基価 130～140 mg KOH/g）：4.0部

【0104】

<樹脂層 A2 の形成>

下記 A2 液に下記 B2 液を加え 10 分間減圧下で脱泡した。それを 90 μm 厚のイミドフィルム上にキャストして、85 で 1 時間、さらに 130 で 30 分硬化して 40 μm の膜厚の樹脂層 A2 を得た。

・前記 A2 液：8.13部

・B2 液（イソシアネート、デュラネート TPA100、旭化成ケミカルズ社製、化合物名：ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体）：3.2部

10

【0105】

〔実施例 3〕

< A3 液の調製 >

下記の成分を混合して、A3 液を調製した。

・アクリル樹脂プレポリマー a3 液（固形分 50 質量%）：4.0部

・長鎖ポリオール（ポリカプロラクトントリオール、ブラクセル 308、(株)ダイセル社製、分子量 850、水酸基価 190～200 mg KOH/g）：3.5部

【0106】

<樹脂層 A3 の形成>

下記 A3 液に下記 B3 液を加え 10 分間減圧下で脱泡した。それを 90 μm 厚のイミドフィルム上にキャストして、85 で 1 時間、さらに 130 で 30 分硬化して 40 μm の膜厚の樹脂層 A1 を得た。

20

・前記 A3 液：7.5部

・B3 液（イソシアネート、デュラネート TPA100、旭化成ケミカルズ社製、化合物名：ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体）：3.6部

【0107】

〔実施例 4〕

< A4 液の調製 >

下記の成分を混合して、A4 液を調製した。

・アクリル樹脂プレポリマー a4 液（固形分 50 質量%）：4.0部

30

・長鎖ポリオール（ポリカプロラクトントリオール、ブラクセル 308、(株)ダイセル社製、分子量 850、水酸基価 190～200 mg KOH/g）：5.2部

【0108】

<樹脂層 A3 の形成>

下記 A4 液に下記 B4 液を加え 10 分間減圧下で脱泡した。それを 90 μm 厚のイミドフィルム上にキャストして、85 で 1 時間、さらに 130 で 30 分硬化して 40 μm の膜厚の樹脂層 A1 を得た。

・前記 A3 液：9.2部

・B4 液（イソシアネート、デュラネート TPA100、旭化成ケミカルズ社製、化合物名：ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体）：5.2部

40

【0109】

〔比較例 1〕

< A11 液の調製 >

下記の成分を混合して、A11 液を調製した。

・アクリル樹脂プレポリマー前駆体液（固形分 50 質量%）：4.0部

・長鎖ポリオール（ポリカプロラクトントリオール、ブラクセル 308、(株)ダイセル社製、分子量 850、水酸基価 190～200 mg KOH/g）：3.6部

【0110】

<樹脂層 A11 の形成>

下記 A11 液に下記 B11 液を加え 10 分間減圧下で脱泡した。それを 90 μm 厚のア

50

ルミニウム板上にキャストして、85 で1時間、さらに130 で30分硬化して40 μmの膜厚の樹脂層A11を得た。

・前記A11液：7.6部

・B11液（イソシアネート、デュラネートTPA100、旭化成ケミカルズ社製、化合物名：ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアヌレート体）：3.8部

【0111】

[樹脂層の評価]

- 23 での戻り率及びマルテンス硬度 -

上記実施例及び比較例で得られた各樹脂層について、下記の方法により戻り率及びマルテンス硬度を測定した。結果を表1に示す。

測定装置としてフィッシャースコープHM2000（株式会社フィッシャー・インストルメント製）を用い、得られた樹脂層をスライドガラスに接着剤で固定して、上記測定装置にセットした。樹脂層に室温（23）で0.5mNまで15秒間かけて荷重をかけていき0.5mNで5秒間保持した。その際の最大変位を（h1）とする。その後、15秒かけて0.005mNまで除荷していき、0.005mNで1分間保持したときの変位を（h2）として、戻り率「 $[(h1 - h2) / h1] \times 100 (\%)$ 」を計算した。また、この際の荷重変位曲線から、マルテンス硬度を求めた。

【0112】

- 水及びヘキサデカンに対する接触角 -

上記実施例及び比較例で得られた各樹脂層について、下記の方法により水（撥水性）及びヘキサデカン（撥油性）に対する接触角を測定した。結果を表1に示す。

接触角の測定は、接触角計（協和界面科学社製、型番：CA-X型）を用いて、基材の表面に注射器で1 μlの水滴又はヘキサデカンを落とし、測定を行った。

【0113】

- サファイヤ針に対する動摩擦係数 -

上記実施例及び比較例で得られた各樹脂層について、下記の方法により動摩擦係数を測定した。結果を表1に示す。

荷重変動型摩擦摩耗試験システム HEIDONトライボギアHHS2000（新東科学社製）の加減重往復摩擦測定モードを用い、引掻針（サファイア製、先端半径 $r = 0.1 \text{ mm}$ ）を用いて、垂直荷重10 - 30gをかけながら樹脂層の表面を10mm / 1secの速度で30mm往復した際に、前記引掻針にかかる走査方向の動摩擦抵抗を測定し、これにより動摩擦係数を算出した。

【0114】

【表1】

	A液中の シランカップリング剤	モル比 [OH _p /OH _A]	F-Si比率%		マルテンス硬度 [N/mm ²]	戻り率 [%]	水に対する 接触角 [°]	ヘキサデカン に対する接触角 [°]	摩擦係数
			F ₁ /(F ₁ +Si ₂)	Si ₂ /(F ₁ +Si ₂)					
実施例1	配合	2	82	18	2.8	93	105	52.3	2.1
実施例2	配合	154	95	5	2.9	92	105	53.6	2.2
実施例3	アクリル樹脂の モノマーとして重合	2	86	14	2.4	98	106	52	1.9
実施例4	配合	25	0	100	2.3	98	90	13.9	2.8
比較例1	無し	2	100	0	2.9	93	105	54.1	3

【0115】

表1に示す通り、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤（a）が側鎖に結合した構造、又はビニル基を有するシランカップリング剤（b）がモノマーとして重合された構造を有するアクリル樹脂、及び複数のヒドロキシル基を有

し且つその全てのヒドロキシル基同士が炭素数 6 以上の鎖によって連結されるポリオールを含む (A 液) を用いて樹脂部材を形成した実施例では、ヒドロキシル基に対して反応性を示す官能基を有するシランカップリング剤 (a) が側鎖に結合した構造、又はビニル基を有するシランカップリング剤 (b) がモノマーとして重合された構造のいずれも有しないアクリル樹脂を使用した (A 液) を用いて樹脂部材を形成した比較例に比べて、自己修復性を有し、摩擦係数が低い表面保護樹脂部材が得られることが分かる。

また、特定アクリル樹脂にフッ素原子を有するものを用いて樹脂部材を形成した実施例では、自己修復性と撥油性を有し、且つ摩擦係数が低減された表面保護樹脂部材が得られることが分かる。