



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101111580 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 25

(21) 申请号 200580047504. 8

C08J 7/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 11. 22

C09D 4/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 7/12 (2006. 01)

382026/2004 2004. 12. 28 JP

C09D 183/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

G02B 1/10 (2006. 01)

2007. 07. 31

G11B 7/24 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

G11B 7/254 (2006. 01)

PCT/JP2005/021463 2005. 11. 22

G11B 7/257 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C08L 101/00 (2006. 01)

W02006/070543 JA 2006. 07. 06

(56) 对比文件

(73) 专利权人 琳得科株式会社

CN 1498927 A, 2004. 05. 26, 全文.

地址 日本东京都

JP 8325474 A, 1996. 12. 10, 摘要.

(72) 发明人 本乡有记 富冈健太 所司悟

JP 2000273272 A, 2000. 10. 03, 摘要.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

JP 2002003751 A, 2002. 01. 09, 摘要.

利商标事务所 11038

CN 1490361 A, 2004. 04. 21, 全文.

代理人 陈昕

审查员 邓军谋

(51) Int. Cl.

C09D 171/02 (2006. 01)

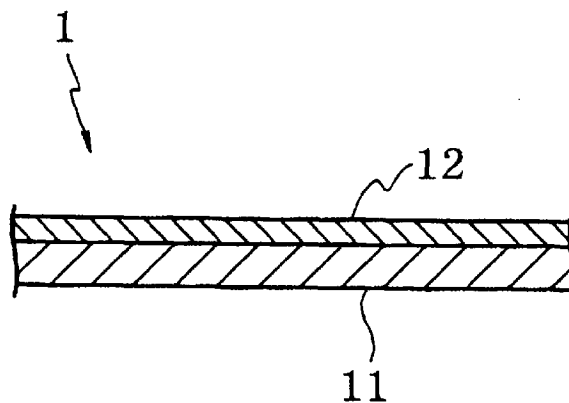
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

涂层用组合物、硬涂膜及光记录介质

(57) 摘要

本发明提供一种涂层用组合物,其含有:分子内具有1个以上聚合性不饱和基团的有机化合物以化学键合在无机氧化物粒子上形成的反应性粒子(A);分子内具有聚环氧乙烷链(分子中的含有率:50%以上且小于100%)和2个以上聚合性不饱和基团,且不具有芳环和碳数7以上的烷基链的有机化合物的单体或低聚物(B);分子内具有2个以上聚合性不饱和基团的除上述有机化合物的单体或低聚物(B)以外的有机化合物的单体或低聚物(C);及具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物(D),将所述涂层用组合物涂敷在基材薄膜(11)的一个面上,通过电离放射线照射使其固化,形成厚度为0.1~20μm的硬涂层(12)。该硬涂层(12)同时具有优良的指痕擦拭性和抗静电性。



1. 涂层用组合物,其特征在于,含有:

分子内具有 1 个以上聚合性不饱和基团的有机化合物以化学键合在无机氧化物粒子上形成的反应性粒子 (A);

分子内具有聚环氧乙烷链和 2 个以上聚合性不饱和基团,且不具有芳环和碳数 7 以上的烷基链的有机化合物的单体或低聚物 (B);

分子内具有 2 个以上聚合性不饱和基团的除上述有机化合物的单体或低聚物 (B) 以外的有机化合物的单体或低聚物 (C);和

具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物 (D),

上述反应性粒子 (A) 按固体成分换算的含量为 5 ~ 70 质量%,

上述有机化合物的单体或低聚物 (B) 按固体成分换算的含量为 20 ~ 80 质量%,

上述有机化合物的单体或低聚物 (C) 按固体成分换算的含量为 10 ~ 70 质量%,

上述硅氧烷类化合物 (D) 按固体成分换算的含量为 0.1 ~ 50 质量%,

由下式导出的上述有机化合物的单体或低聚物 (B) 中的聚环氧乙烷的含有率为 50% 以上且小于 100%,

聚环氧乙烷的含有率 = (C₂H₄O 部位的原子量的合计 / 有机化合物的单体或低聚物 (B) 的分子量) × 100。

2. 如权利要求 1 所述的涂层用组合物,其特征在于,

上述硅氧烷类化合物 (D) 是具有二烷基硅氧烷骨架、且分子内具有 1 个以上聚合性不饱和基团的硅氧烷类化合物 (D1),而且,

上述涂层用组合物不含硅氧烷类化合物 (D2),所述硅氧烷类化合物 (D2) 是具有二烷基硅氧烷骨架、但分子内不具有聚合性不饱和基团的硅氧烷类化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层用组合物,其特征在于,还含有氟类化合物 (E)。

4. 如权利要求 3 所述的涂层用组合物,其特征在于,具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物 (D) 按固体成分换算的含量和氟类化合物 (E) 按固体成分换算的含量的合计为 2 ~ 80 质量%。

5. 硬涂膜,其特征在于,具有:

基材薄膜;和

将权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的涂层用组合物涂敷在上述基材薄膜的至少一个面上,并使之固化而成的厚度为 0.1 ~ 20 μm 的硬涂层。

6. 如权利要求 5 所述的硬涂膜,其特征在于,其 400nm 的分光透射率为 85% 以上。

7. 光记录介质,其特征在于,具有权利要求 5 或 6 所述的硬涂膜。

涂层用组合物、硬涂膜及光记录介质

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂层用组合物、硬涂膜及光记录介质,特别是涉及一种指痕擦拭性和抗静电性均优良的涂层用组合物、硬涂膜及光记录介质。

背景技术

[0002] 在近年开发的蓝盘 (Blu-ray Disc) 中,为了实现 25GB 这样的高记录容量,使用短波长激光和高数值孔径的透镜使记录密度有所提高。

[0003] 蓝盘也和现有的光盘 (CD, DVD 等) 一样,为了保护信息记录层,而将由聚碳酸酯构成的保护膜粘贴到信息记录层上。可是如上所述,蓝盘的记录信息容量极大、密度极高,即使保护膜上只有一点划痕,在信息读出或写入时都有可能发生错误,所以,保护表面用的硬涂层是必不可少的。

[0004] 另外,在蓝盘中,与划痕一样,指纹的痕迹或由静电吸附的尘埃也能降低信号特性,产生错误,因此,必须赋予硬涂层指痕擦拭性和抗静电性。

[0005] 赋予硬涂层指痕擦拭性有:在形成硬涂层用的组合物中添加二甲基硅氧烷化合物、氟类表面活性剂、防污剂等,使其具有疏水性·疏油性的方法。

[0006] 另一方面,赋予硬涂层抗静电性有:在形成硬涂层用的组合物中添加金属氧化物、或抗静电剂,使其具有亲水性的方法。但是,前者的方法导致所得硬涂层的透射率降低,因此不适用于光盘,而后者的方法存在随时间推移其性能下降的问题。

[0007] 另外,对指痕擦拭性和抗静电性的关系而言,如上所述是相反的关系,一个是赋予疏水性,一个是赋予亲水性,难以对同一硬涂层赋予这两种特性。

[0008] 在此,举一个例子,在专利文献 1 中公开了以下光盘:在保持较高的抗静电性和良好的表面外观的基础上,为了改善表面尘埃擦拭性和耐擦伤性能,而具有使含抗静电剂和润滑剂的紫外线固化型树脂组合物固化的硬涂层的光盘。

[0009] 专利文献 1:特开平 6-195749 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 作为在专利文献 1 记载的发明中的抗静电剂,可以使用其分子中同时具有亲水性部分和疏水性部分的化合物,具体来讲,可以使用环氧乙烷改性甲基丙烯酸磷酸酯(大八化学工业社制, MR-200, 聚环氧乙烷的含有率:21.0 ~ 27.3%)。然而,使用这种抗静电剂时的抗静电效果并不充分。

[0012] 另外,在专利文献 1 记载的发明中,由于抗静电剂和润滑剂的相溶性差,有时在树脂组合物中发生浑浊,所以限制添加润滑剂的添加量,因此,通过添加润滑剂而带来的指痕擦拭效果也未必充分。

[0013] 本发明正是鉴于这种实际情况而完成的,其目的是提供一种指痕擦拭性和抗静电性均优良的涂层用组合物、硬涂膜及光记录介质。

[0014] 解决课题的方法

[0015] 为达成上述目的,第一,本发明提供一种涂层用组合物(发明1),其特征在于,其含有:分子内具有1个以上聚合性不饱和基团的有机化合物以化学键合在无机氧化物粒子上形成的反应性粒子(A);分子内具有聚环氧乙烷链和2个以上聚合性不饱和基团、且不具有芳环和碳数7以上的烷基链的有机化合物的单体或低聚物(B);分子内具有2个以上聚合性不饱和基团的除上述有机化合物的单体或低聚物(B)以外的有机化合物的单体或低聚物(C);和具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物(D),上述有机化合物的单体或低聚物(B)的含量为20~80质量%,由下式导出的上述有机化合物的单体或低聚物(B)中的聚环氧乙烷的含有率为50%以上且小于100%。

[0016] 聚环氧乙烷的含有率=(C_2H_4O 部位的原子量的合计/有机化合物的单体或低聚物(B)的分子量) $\times 100$

[0017] 在将上述发明(发明1)的涂层用组合物固化得到的涂层中,涂层用组合物因含有可赋予亲水性的第1有机化合物(B)而抗静电性优良,因含有可赋予疏水性·疏油性的硅氧烷类化合物(D)而指痕擦拭性优良。予以说明,由于第1有机化合物(B)与硅氧烷类化合物(D)的相溶性优良,所以没有必要过低地抑制硅氧烷类化合物(D)的含量。这样,根据上述发明(发明1),可以使指痕擦拭性和抗静电性的各性能均衡。

[0018] 上述发明(发明1)的涂层用组合物中,上述硅氧烷类化合物(D)是具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物、且是分子内具有1个以上聚合性不饱和基团的硅氧烷类化合物(D1),上述涂层用组合物优选基本上不含硅氧烷类化合物(D2),所述硅氧烷类化合物(D2)是具有二烷基硅氧烷骨架、但分子内不具有聚合性不饱和基团的硅氧烷类化合物(D2)(发明2)。

[0019] 根据上述发明(发明2),由于可以排除涂层中游离的硅氧烷类化合物,所以可以防止由形成指痕的手指的油脂成分和硅氧烷类化合物的混合而产生的白色擦拭痕迹。

[0020] 上述发明(发明1,2)的涂层用组合物还可以含有氟类化合物(E)(发明3)。根据氟类化合物(E),可以使由上述硅氧烷类化合物(D)产生的效果得到进一步改善。

[0021] 在上述发明(发明1~3)中,具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物(D)的含量和氟类化合物(E)的含量的合计(按固体成分换算)优选为2~80质量%(发明4)。由于第1有机化合物(B)与硅氧烷类化合物(D)、氟类化合物(E)的相溶性优良,所以本涂层用组合物可以在上述范围内含有这些疏水性·疏油性成分,由此可以发挥非常优良的指痕擦拭性。

[0022] 第二,本发明提供一种硬涂膜(发明5),其特征在于,该硬涂膜具有:基材薄膜;和将上述涂层用组合物(发明1~4)涂敷在上述基材薄膜的至少一个面上,并使其固化而成的厚度为0.1~20 μm 的硬涂层。

[0023] 由于上述发明(发明5)的硬涂膜使用有上述涂层用组合物,因此,其指痕擦拭性和抗静电性均优良。

[0024] 上述发明(发明5)中,将本硬涂膜用作光学用薄膜时,优选该硬涂膜的400nm的分光透射率为85%以上(发明6)。

[0025] 第三,本发明提供一种光记录介质(发明7),其特征在于,其具有上述硬涂膜(发明5,6)。

[0026] 由于上述发明(发明8)的光记录介质使用有上述硬涂膜,因此其表面的指痕擦拭性和抗静电性均优良。因此,由指痕或静电吸附的尘埃所引起的错误减少。

[0027] 予以说明,本说明书中的“光记录介质”是指可以光学性地记录再现信息的介质,主要有再现专用型、追记型或重写型的光盘状介质(例如 CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM、LD、Blu-ray Disc、MO 等;所谓的光盘(包括光磁盘)),但并不限于此。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,可以得到指痕擦拭性和抗静电性的各性能均衡的涂层用组合物、硬涂膜及光记录介质。

附图说明

[0030] 图1是本发明一实施方式的硬涂膜的剖面图。

[0031] 图2是本发明一实施方式的光盘的剖面图。

[0032] 符号说明

[0033] 1... 硬涂膜

[0034] 11... 基材膜

[0035] 12... 硬涂层

[0036] 2... 光盘

[0037] 21... 光盘基板

[0038] 22... 信息记录层

[0039] 23... 粘合剂层

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0041] [涂层用组合物]

[0042] 本实施方式的涂层用组合物含有:分子内具有1个以上聚合性不饱和基团的有机化合物以化学键合在无机氧化物粒子上形成的反应性粒子(A);分子内具有聚环氧乙烷链和2个以上聚合性不饱和基团、且不具有芳环和碳数7以上的烷基链的有机化合物的单体或低聚物(以下有时称为“第1有机化合物”(B));分子内具有2个以上聚合性不饱和基团的上述第1有机化合物(B)以外的有机化合物的单体或低聚物(C)(以下有时称为“第2有机化合物”);和具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物(D);以及根据需要的氟类化合物(E)。

[0043] A. 反应性粒子

[0044] 反应性粒子(A)是分子内具有1个以上聚合性不饱和基团的有机化合物以化学键合在无机氧化物粒子上形成的。在本实施方式的涂层用组合物中,通过含有反应性粒子(A),可以使本涂层用组合物固化得到的涂层的耐磨耗性得到改善,同时可以使涂层用组合物的固化收缩率减小,抑制所得硬涂膜的翘曲。

[0045] 作为反应性粒子(A),例如,可以使用特开2000-273272号公报中所述的反应性粒子(A),以下具体进行说明。

[0046] 作为反应性粒子 (A) 的无机氧化物粒子,可举出二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化锌、氧化锗、氧化铟、氧化锡、氧化铋、二氧化铈等粒子,可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。

[0047] 在使用本涂层用组合物形成光学用薄膜、光学制品等涂层(硬涂层)时,优选使用光的吸收少、光透射性高的二氧化硅粒子作为无机氧化物粒子。

[0048] 无机氧化物粒子的平均粒径优选为 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特别优选为 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。当无机氧化物粒子的平均粒径超过 $2 \mu\text{m}$ 时,有可能使本涂层用组合物固化而得到的涂层的透光性降低,或者该涂层的表面平滑性变差。

[0049] 无机氧化物粒子的形状可以是球状、中空状、多孔状、棒状、板状、纤维状、无定形等中的任一种,但特别优选球状。

[0050] 在反应性粒子 (A) 中,分子内具有 1 个以上聚合性不饱和基团的有机化合物 (a) 化学键合在上述无机氧化物粒子上。作为有机化合物 (a) 所具有的聚合性不饱和基团,例如可举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、丙烯基、丁二烯基、苯乙烯基、乙炔基、肉桂酰基、马来酸酯基、丙烯酰胺基等。

[0051] 有机化合物 (a) 中的聚合性不饱和基团的个数,只要分子内有 1 个以上,就没有特别限定,通常为 $1 \sim 4$ 个。

[0052] 对有机化合物 (a) 而言,除上述聚合性不饱和基团以外,还优选含有式 $[-X-C(=Y)-NH-]$ (式中, X 为 NH、O 或 S; Y 为 O 或 S) 表示的基团。另外,有机化合物 (a) 优选分子内具有硅烷醇基的化合物或通过水解生成硅烷醇基的化合物。

[0053] 可以通过使上述无机氧化物粒子和有机化合物 (a) 反应来制造反应性粒子 (A)。通常认为,在上述无机氧化物粒子的表面,存在可与有机化合物 (a) 反应的成分,在有水存在或无水存在下,通过将粉末状的无机氧化物粒子或无机氧化物粒子的溶剂分散溶胶和有机化合物 (a) 混合,加热、搅拌处理,使无机氧化物粒子的表面成分和有机化合物 (a) 反应,得到反应性粒子 (A)。

[0054] 涂层用组合物中的反应性粒子 (A) 的含量(按固体成分换算)优选为 $5 \sim 80$ 质量%,特别优选为 $10 \sim 70$ 质量%。当反应性粒子 (A) 的含量低于 5 质量%时,有时所得涂层的硬度不充分,当反应性粒子 (A) 的含量超过 80 质量%时,得不到充分的抗静电性,另外,有时涂层用组合物的固化性也变差。

[0055] B. 第 1 有机化合物

[0056] 第 1 有机化合物 (B) 是分子内具有聚环氧乙烷链和 2 个以上聚合性不饱和基团、且不具有芳环和碳数 7 以上的烷基链的有机化合物的单体或低聚物。

[0057] 在本实施方式的涂层用组合物中,因第 1 有机化合物 (B) 所具有的聚环氧乙烷链而使亲水性改善,因此可以使本涂层用组合物固化得到的涂层的抗静电性优良。另外,由于第 1 有机化合物 (B) 与硅氧烷类化合物 (D)、氟类化合物 (E) 的相溶性优良,故本涂层用组合物可以充分含有这些疏水性·疏油性成分。

[0058] 第 1 有机化合物 (B) 的分子内不具有芳环和碳数 7 以上的烷基链,其理由是,由于芳环和碳数 7 以上的烷基链显示亲油性,所以当含有这些骨架时,使本涂层用组合物固化得到的涂层的亲水性、及抗静电性降低。

[0059] 第 1 有机化合物 (B) 中的聚环氧乙烷(以下有时称为“EO”)的含有率为 50% 以上

且小于 100%，优选为 70～95%。当 EO 含有率低于 50% 时，由第 1 有机化合物所产生的亲水性、及抗静电性得不到充分的提高，而且，在制造硬涂膜时，有时该硬涂膜的卷曲量变大。特别是当 EO 含有率为 70～95%，可以得到硬度和抗静电性均更优良的涂层。

[0060] 予以说明，EO 含有率可由下式导出。

[0061] $EO \text{ 含有率} = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O 部位的原子量的合计} / \text{第 1 有机化合物的分子量}) \times 100$

[0062] 作为第 1 有机化合物 (B) 所具有的聚合性不饱和基团，例如可举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、环氧基等。其中，特别优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基。

[0063] 第 1 有机化合物 (B) 中的聚合性不饱和基团的个数，只要分子内有 2 个以上，就没有特别限定，通常为 2～6 个。

[0064] 另外，第 1 有机化合物 (B) 优选非离子性的有机化合物，由此更加提高与硅氧烷类化合物 (D)、氟类化合物 (E) 的相溶性。

[0065] 作为第 1 有机化合物 (B)，优选 EO 含有率为 50% 以上的多官能（甲基）丙烯酸酯的单体或低聚物。作为这样的第 1 有机化合物，例如，可以使用 EO 含有率为 50% 以上的 EO 改性季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、EO 改性三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、EO 改性甘油三（甲基）丙烯酸酯、EO 改性新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯等。这些多官能（甲基）丙烯酸酯可以单独使用 1 种，也可以 2 种以上组合使用。

[0066] 予以说明，以第 1 有机化合物 (B) 为低聚物使用时，其重均分子量优选约为 10000 左右以下。当重均分子量超过约 10000 时，有时涂层的硬度不充分。

[0067] 涂层用组合物中的第 1 有机化合物 (B) 的含量（按固体成分换算）为 20～80 质量%，优选为 30～70 质量%。当第 1 有机化合物 (B) 的含量低于 20 质量% 时，使本涂层用组合物固化得到的涂层的抗静电性变得不充分，当第 1 有机化合物 (B) 的含量超过 80 质量% 时，所得涂层的硬度不充分。

[0068] C. 第 2 有机化合物

[0069] 第 2 有机化合物 (C) 是分子内具有 2 个以上聚合性不饱和基团的有机化合物的单体或低聚物，且是除上述第 1 有机化合物 (B) 以外的有机化合物。

[0070] 对本实施方式的涂层用组合物而言，通过含有第 2 有机化合物 (C)，可以对由本涂层用组合物固化得到的涂层赋予防划痕性能，提高该涂层的耐擦伤性。

[0071] 作为第 2 有机化合物 (C) 具有的聚合性不饱和基团，例如可举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、环氧基等，其中，特别优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基。即，第 2 有机化合物 (C) 优选为（甲基）丙烯酸酯的单体或低聚物。

[0072] 第 2 有机化合物 (C) 中的聚合性不饱和基团的个数，只要分子内有 2 个以上，就没有特别限定，通常为 2～6 个。

[0073] 第 2 有机化合物 (C) 没有特别限定，但为了不影响第 1 有机化合物 (B) 可赋予本涂层用组合物的亲水性，优选分子中不具有芳环和碳数 7 以上的烷基链。

[0074] 作为第 2 有机化合物 (C)，例如可以使用 1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇己二酸酯二（甲基）丙烯酸酯、羟基三甲基乙酸新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、二（甲基）丙烯酸酯二环戊酯、己内酯改性二（甲基）丙烯酸二环戊酯、烯丙基化二（甲基）丙烯酸环己酯、三聚异氰酸酯二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、

丙酸改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧乙基)三聚异氰酸酯、丙酸改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯。这些多官能丙烯酸酯可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。

[0075] 予以说明,以第 2 有机化合物(C)为低聚物使用时,其重均分子量优选设定为约 1000 左右以下。当其重均分子量超过约 1000 时,有时涂层的固化密度降低,且得不到充分的表面硬度。

[0076] 涂层用组合物中的第 2 有机化合物(C)的含量(按固体成分换算)优选为 10~70 质量%,特别优选为 15~50 质量%。当第 2 有机化合物(C)的含量低于 10 质量%时,有时由本涂层用组合物固化得到的涂层的防划痕性能不充分,当第 2 有机化合物(C)的含量超过 70 质量%时,其他成分的含量相对减少,有时得不到充分的抗静电性等的效果。

[0077] D. 硅氧烷类化合物

[0078] 硅氧烷类化合物(D)是具有二烷基硅氧烷骨架的化合物。由于这种硅氧烷类化合物(D)可以对由本涂层用组合物固化得到的涂层赋予疏水性·疏油性,因此在本实施方式的涂层用组合物中,通过含有硅氧烷类化合物(D),可以使所得涂层的指痕擦拭性优良。

[0079] 硅氧烷类化合物(D)是具有二烷基硅氧烷骨架的硅氧烷类化合物,优选分子内具有 1 个以上聚合性不饱和基团的硅氧烷类化合物(D1),且本实施方式的涂层用组合物优选基本上不含硅氧烷类化合物(D2),所述硅氧烷类化合物(D2)具有二烷基硅氧烷骨架、但分子内不具有聚合性不饱和基团。

[0080] 其理由是,硅氧烷类化合物(D2)在使涂层用组合物固化得到的涂层中以游离状态存在,当涂层表面附着有形成指痕的手指的油脂成分时,其油脂成分和硅氧烷类化合物(D2)的混合物变白,当擦拭指痕时,在涂层表面残留白的痕迹。但是,在要求涂层表面具有滑动性时,涂层用组合物也可以含有硅氧烷类化合物(D2)。

[0081] 在此,作为硅氧烷类化合物(D)的骨架中所含的烷基,优选甲基、乙基、丙基、丁基等碳数 1~4 的烷基。在硅氧烷类化合物(D)的骨架中,还可以含有苯基、甲苯基等芳基;可以在同一骨架中含有不同种类的烷基或芳基,但特别优选含有一个以上的甲基。当含有甲基时,可以发挥优良的疏油性。

[0082] 予以说明,在硅氧烷类化合物(D)中,还包括分子内具有氟原子的硅氧烷类化合物。

[0083] 作为硅氧烷类化合物(D1)所具有的聚合性不饱和基团,例如可举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基等。作为硅氧烷类化合物(D1)的具体例,二烷基硅氧烷可举出:具有(甲基)丙烯酰基端基的聚二甲基硅氧烷(毕克化学·日本公司制, BYK-UV3570; CHISSO 公司制,サイラプレーン FM-0711,サイラプレーン FM-7711)、具有乙烯基端基的聚二甲基硅氧烷(CHISSO 公司制,サイラプレーン FM-2231)、具有环氧基端基的聚二甲基硅氧烷(CHISSO 公司制,サイラプレーン FM-0511,サイラプレーン FM-5511)等。

[0084] 作为硅氧烷类化合物(D2),除聚烷基硅氧烷之外,可举出:用其他官能团取代聚烷基硅氧烷的两端、一端或侧链的烷基得到的改性聚烷基硅氧烷。聚烷基硅氧烷或改性聚烷基硅氧烷可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。

[0085] 作为上述改性聚烷基硅氧烷的具体例,可以举出:聚二甲基硅氧烷(CHISSO 公司

制, PS040 ;东丽·道康林·有机硅公司制, SH28PA)、聚醚改性聚二甲基硅氧烷(毕克化学·日本公司制, BYK-300)、一端硅烷醇改性聚二甲基硅氧烷、两端硅烷醇改性聚二甲基硅氧烷(CHISSO 公司制, PS340.5/PS-341)、侧链氨基改性聚二甲基硅氧烷(信越有机硅公司制, KF-859/KF-865)、侧链甲醇改性聚硅氧烷(东丽有机硅公司制, SF8428)、侧链羧基改性聚二甲基硅氧烷(信越有机硅公司制, X-22-3710)、两端羧基改性聚二甲基硅氧烷(东丽有机硅公司制, BY16-750)等。

[0086] 硅氧烷类化合物(D)的重均分子量优选为300~200000,特别优选为500~20000。

[0087] 涂层用组合物中的硅氧烷类化合物(D)的含量(按固体成分换算)优选为0.1~80质量%,特别优选为2~80质量%,进一步优选为2~50质量%。当硅氧烷类化合物(D)的含量低于0.1质量%时,有时由本涂层用组合物固化得到的涂层的指痕擦拭性不充分。另外,特别是当硅氧烷类化合物(D)的含量为2质量%以上时,所得涂层的指纹擦拭性非常优良。另一方面,当硅氧烷类化合物(D)的含量超过80质量%时,得不到充分的抗静电性。

[0088] E. 氟类化合物

[0089] 由于氟类化合物(E)可以使本涂层用组合物固化得到的涂层的接触角明显增大,所以在本实施方式的涂层用组合物中,通过含有氟类化合物(E),可以使所得涂层的指痕擦拭性更加优良。

[0090] 氟类化合物(E)优选分子内具有1个以上聚合性不饱和基团的氟类化合物(E1),而且,本实施方式的涂层用组合物优选基本上不含分子内不具有聚合性不饱和基团的氟类化合物(E2)。作为聚合性不饱和基团,例如可举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基等。

[0091] 其理由是,氟类化合物(E2)在使涂层用组合物固化得到的涂层中以游离状态存在,当涂层表面附着有指纹的油脂成分时,其油脂成分和氟类化合物(E2)的混合物变白,当擦拭指痕时,在涂层表面残留白的痕迹。但是,在要求涂层表面具有滑动性时,涂层用组合物也可以含有氟类化合物(E2)。

[0092] 涂层用组合物中的氟类化合物(E)的含量,与硅氧烷类化合物(D)的含量合计(按固体成分换算)计,优选在上述范围内、即0.1~80质量%,特别优选为2~80质量%,进一步优选为2~50质量%。

[0093] F. 第三成分

[0094] 本涂层用组合物还可以含有上述(A)~(E)以外的成分。作为这样的第三成分,例如可举出:聚合引发剂、敏化剂、溶剂、反应性粒子(A)以外的粒子、各种添加剂等。

[0095] 作为聚合引发剂,优选使用电离放射线聚合引发剂,使用紫外线作为电离放射线时,优选使用如下光聚合引发剂,例如有:二苯甲酮、苯乙酮、苯偶因、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因异丙醚、苯偶因异丁醚、苯偶因苯甲酸、苯偶因苯甲酸甲酯、苯偶因二甲基缩酮、2,4-二乙基噻吨酮、1-羟基环己基苯基酮、苄基二苯基硫化物、一硫化四甲基秋兰姆、偶氮二异丁腈、苯偶酰、联苄、双乙酰、 β -氯蒽醌、(2,4,6-三甲基苄基二苯基)氧化膦、2-苯并噻唑-N,N-二乙基二硫代氨基甲酸酯、低聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-丙烯基)苯基]丙酮}等光聚合引发剂。

[0096] 涂层用组合物中的聚合引发剂的含量(按固体成分换算)优选为0.1~20质

量%，特别优选为 0.5 ~ 10 质量%。

[0097] 为了改良涂敷性、调整粘度、调整固体成分浓度等，可以使用溶剂，例如可以使用：甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、辛醇等醇类；丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯等酯类；乙二醇一甲醚（甲基溶纤素）、乙二醇一乙醚（乙基溶纤素）、二乙二醇一丁醚（丁基溶纤素）、丙二醇一甲醚等醚类；苯、甲苯、二甲苯等芳烃类；二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类等。

[0098] 作为反应性粒子 (A) 以外的粒子，例如，可以使用作为反应性粒子 (A) 的原料的无机氧化物粒子。

[0099] 作为各种添加剂，例如可举出：抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、硅烷偶联剂、抗老化剂、热聚合抑制剂、着色剂、流平剂、表面活性剂、保存稳定剂、增塑剂、润滑剂、无机类填充剂、有机类填充剂、填料、湿润性改良剂、涂面改良剂等。

[0100] 对以上说明的涂层用组合物而言，通过对所要求的基材进行涂敷、固化，可以在基材表面形成硬涂层。作为涂敷对象的基材，例如可举出塑料制品、金属制品、玻璃制品、石制品等。

[0101] 本涂层用组合物的涂敷可采用常规方法进行，例如可以利用如下方法：棒涂法、刀涂法、辊涂法、刮涂法、模头式涂布法、凹版涂布法。涂敷涂层用组合物时，优选在 50 ~ 120℃ 左右温度下使涂膜干燥。

[0102] 本涂层用组合物的固化，可以通过对本涂层用组合物的涂膜照射电离放射线来进行。电离放射线通常使用紫外线和电子束等。电离放射线的照射量根据电离放射线的种类的不同而不同，例如，在使用紫外线的时候，以光量计优选为 100 ~ 500mJ/cm² 左右，使用电子束时，优选为 10 ~ 1000krad 左右。

[0103] 固化后的硬涂层厚度优选为 0.1 ~ 20 μ m，特别优选为 1 ~ 10 μ m。另外，为了进一步改善硬涂层的效果，硬涂层厚度特别优选为 2 ~ 10 μ m。当硬涂层厚度低于 0.1 μ m 时，难以得到所要求的表面硬度，当硬涂层厚度超过 20 μ m 时，硬涂层有可能发生破裂。当硬涂层厚度超过 10 μ m，在塑料薄膜上设置硬涂层时，有可能使该塑料薄膜的翘曲变大。

[0104] 另外，为了发挥优良的指痕擦拭性，硬涂层表面的正十二烷的接触角优选为 20° 以上，特别优选为 25° 以上。

[0105] 对上述硬涂层而言，通过反应性粒子 (A) 和第 2 有机化合物 (C) 的作用，其硬度提高，发挥优良的防划痕性能·耐擦伤性能。另外，通过第 1 有机化合物 (B) 的作用，发挥优良的抗静电性，而且，通过硅氧烷类化合物 (D) 的作用，发挥优良的指痕擦拭性。而且，即使涂敷对象是塑料薄膜，主要通过反应性粒子 (A) 的固化收缩减少作用，也可以抑制塑料薄膜的翘曲。

[0106] [硬涂膜]

[0107] 在本实施方式中，举一个实例说明用于保护光盘的信息记录层的硬涂膜，但本发明的硬涂膜并不限于这种用途。

[0108] 本实施方式的硬涂膜 1 如图 1 所示，由基材薄膜 11 和在基材薄膜 11 的一个面上形成的硬涂层 12 构成。

[0109] 基材薄膜 11 对用于信息读出或写入的光的波长区域具有充分的透光性，同时，为了容易制造光盘，刚性和柔软性适度，而且，为了保存光盘，优选对温度稳定的基材薄膜。作

为这种基材薄膜 11, 优选由聚碳酸酯、环烯烃类聚合物或聚甲基丙烯酸甲酯构成的透光性薄膜。特别优选由与后述的硬涂层 12 密合性高的聚碳酸酯构成的薄膜。予以说明, 在使用由环烯烃类聚合物构成的薄膜时, 为了提高与硬涂层 12 的密合性, 优选对形成硬涂层 12 的面实施电晕放电处理。

[0110] 基材薄膜 11 的厚度根据光盘的种类和光盘的其他构成部位的厚度来确定, 通常为 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 左右, 优选为 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 左右, 进一步优选为 $25 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右。

[0111] 通过涂敷上述涂层用组合物、优选反应性粒子 (A) 的无机氧化粒子是二氧化硅粒子的涂层用组合物, 并使其固化, 可以形成硬涂层 12。涂层用组合物的涂敷方法和固化方法如前所述。

[0112] 硬涂膜 1 的表面电阻值根据使用硬涂膜 1 的用途所要求的抗静电性的不同而不同, 优选在温度 23°C 、湿度 50% 时为 $1 \times 10^{15} \Omega / \square$ 以下, 特别优选为 $1 \times 10^{14} \Omega / \square$ 以下。

[0113] 硬涂膜 1 的 400nm 的分光透射率优选为 85% 以上, 特别优选为 88% 以上。硬涂膜 1 因具有上述透射率而适用于光盘。

[0114] 由于本实施方式的硬涂膜 1 具备使上述涂层用组合物固化而成的硬涂层 12, 所以具有优良的防划痕性能・耐擦伤性, 同时指痕擦拭性和抗静电性均优良, 进而可以抑制翘曲。

[0115] 予以说明, 本实施方式的硬涂膜 1 由基材薄膜 11 和硬涂层 12 构成, 但在基材薄膜 11 的与硬涂层 12 的相反一面也可以形成粘合剂层, 进而也可以在粘合剂层上层合剥离片。

[0116] [光盘]

[0117] 本实施方式的光盘 2 如图 2 所示, 由具有凹凸图案 (坑或槽 / 平台) 的光盘基板 21、在光盘基板 21 的凹凸面上形成的信息记录层 22、在信息记录层 22 上层合的粘合剂层 23、及在粘合剂层 23 上层合的由基材薄膜 11 和硬涂层 12 构成的硬涂膜 1 (上述实施方式的硬涂膜 1) 构成。

[0118] 在这种光盘 2 的制造中, 由于硬涂膜 1 通过粘合剂层 23 粘接在光盘 2 的信息记录层 22 上, 抑制了硬涂膜 1 的翘曲, 所以可以容易地进行硬涂膜 1 的粘接操作, 而且提高了硬涂膜 1 对信息记录层 22 的密合性。近而, 在所得光盘 2 中, 还可以抑制由硬涂膜 1 引起的翘曲。作为硬涂膜 1 和信息记录层 22 的粘接方法, 可以采用如下方法: 在硬涂膜 1 的背面 (不存在硬涂层 12 的一侧的面, 下同) 或信息记录层 22 上, 涂敷电离放射线固化性粘合剂等粘合剂 (包括压敏粘合剂的概念, 下同), 使硬涂膜 1 和信息记录层 22 粘合的方法; 或将具有剥离片的由丙烯酸类、氨基甲酸酯类或有机硅类的粘合剂构成的粘合剂层 (粘接力) 粘贴在硬涂膜 1 的背面或信息记录层 22 上, 通过剥离剥离片而露出的粘合剂层来粘接硬涂膜 1 和信息记录层 22 的方法; 或在上述硬涂膜 1 的背面, 预先层合粘合剂层和剥离片, 通过剥离剥离片而露出的粘合剂层来粘接硬涂膜 1 和信息记录层 22 的方法。

[0119] 本实施方式的光盘 2, 由于硬涂膜 1 的硬涂层 12 而具有充分的表面硬度, 所以不易产生划痕, 而且由于指痕擦拭性和抗静电性均优良, 所以容易维持其表面清洁, 进而还能抑制翘曲。因此, 对于本实施方式的光盘 2 来说, 可以使由划痕、指痕、因静电而附着的尘埃、或翘曲引起的错误率降低。

[0120] 予以说明, 本实施方式的光盘 2 是单面单层式, 但也可以是单面双层式, 其形态没

有特别限定。

[0121] 实施例

[0122] 以下,通过实施例等更具体地说明本发明,但本发明的范围并不局限于这些实施例等。

[0123] 实施例 1

[0124] 将作为反应性粒子 (A) (使用二氧化硅微粒作为无机氧化物粒子) 和第 2 有机化合物 (C) 的混合物的硬涂剂 (JSR 公司制, Desolite Z7524, 含有聚合引发剂, 固体成分浓度: 75 质量%) 53.3 质量份、作为第 1 有机化合物 (B) 的 EO 改性四丙烯酸季戊四醇酯 (新中村化学工业社制, NK 酯 ATM-35E, 分子量: 1892, 固体成分浓度: 100 质量%, 4 官能, EO 含有率: 81.4%) 60 质量份、及作为硅氧烷类化合物 (D1) 的具有 (甲基) 丙烯酰基端基的聚二甲基硅氧烷 (毕克化学·日本公司制, BYK-UV3570, 固体成分浓度: 70 质量%) 6.0 质量份混合, 再添加作为稀释溶剂的丙二醇一甲醚至固体成分浓度为 35 质量%, 将这种溶液作为涂层用组合物 (D1 的含量 (按固体成分换算): 4.0 质量%)。予以说明, 所使用的硬涂剂 (Desolite Z7524) 中的固体成分的质量比为反应性粒子 (A): 有机化合物 (C) = 39:61 (通过凝胶渗透色谱法测定的值, 测定装置: 东曹公司制 HLC-8020, 色谱柱: Gardner 柱 HXL-H, TSK 凝胶 G2500HXL, TSK 凝胶 G2000HXL, TSK 凝胶 G1000HXL)。

[0125] 在作为基材薄膜的聚碳酸酯薄膜 (帝人化成社制, ピュアエース C110-78, 厚度: 78 μm) 的一个面上, 用棒涂机 #8 涂敷所得涂层用组合物, 以使其干燥膜厚为 2 μm , 在 70°C 温度下干燥 1 分钟后, 在氮气气氛下照射紫外线 (照射条件: 照度 310mW/cm², 光量 300mJ/cm²), 得到硬涂膜。

[0126] 实施例 2

[0127] 使用聚乙二醇二丙烯酸酯 (新中村化学工业社制, NK 酯 A-400, 分子量: 508, 固体成分浓度: 100 质量%, 2 官能, EO 含有率: 78.0%) 60 质量份替代 EO 改性四丙烯酸季戊四醇酯作为第 1 有机化合物 (B), 除此之外, 与实施例 1 同样操作, 配制涂层用组合物 (D1 的含量 (按固体成分换算): 4.0 质量%), 使用所得涂层用组合物, 与实施例 1 同样操作制作硬涂膜。

[0128] 实施例 3

[0129] 使用作为硅氧烷类化合物 (D2) 的聚醚改性聚二甲基硅氧烷 (毕克化学·日本公司制, BYK-300, 固体成分浓度: 52 质量%) 8.0 质量份替代硅氧烷类化合物 (D1), 除此之外, 与实施例 1 同样操作, 配制涂层用组合物 (D2 的含量 (按固体成分换算): 4.0 质量%), 使用所得涂层用组合物, 与实施例 1 同样操作制作硬涂膜。

[0130] 实施例 4

[0131] 将硅氧烷类化合物 (D1) 的含量设定为 4.0 质量份, 再加入作为氟类化合物 (E2) 的含全氟丙烯酸基低聚物 (大日本油墨化学工业社制, Defensa MCF-350SF, 固体成分浓度: 100 质量%) 3.0 质量份, 除此之外, 与实施例 1 同样操作, 配制涂层用组合物 (D1+E2 的含量 (按固体成分换算): 5.5 质量%), 使用所得涂层用组合物, 与实施例 1 同样操作制作硬涂膜。

[0132] 比较例 1

[0133] 使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学工业社制, NK 酯 A-TMPT-6EO, 固体成

分浓度 :100 质量%,3 官能,EO 含有率 :47.1%)60 质量份替代 EO 改性四丙烯酸季戊四醇酯作为第 1 有机化合物 (B),除此之外,与实施例 1 同样操作,配制涂层用组合物 (D1 的含量 (按固体成分换算) :4.0 质量%),使用所得涂层用组合物,与实施例 1 同样操作制作硬涂膜。

[0134] 比较例 2

[0135] 使用具有芳环的 EO 改性双酚 A 二丙烯酸酯 (新中村化学工业社制, NK 酯 A-BPE-20, 固体成分浓度 :100 质量%,2 官能,EO 含有率 :72.4%)60 质量份替代 EO 改性四丙烯酸季戊四醇酯作为第 1 有机化合物 (B),除此之外,与实施例 1 同样操作,配制涂层用组合物 (D1 的含量 (按固体成分换算) :4.0 质量%),使用所得涂层用组合物,与实施例 1 同样操作制作硬涂膜。

[0136] 比较例 3

[0137] 将作为第 1 有机化合物 (B) 的 EO 改性甲基丙烯酸磷酸酯 (大八化学工业制, MR-200, EO 含有率 :21.0 ~ 27.3%)40 质量份、作为第 2 有机化合物 (C) 的甲基丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯 (共荣社油脂化学工业社制, DE)20 质量份和四丙烯酸季戊四醇酯 (共荣社油脂化学工业社制, PE-4A)35 质量份、作为硅氧烷类化合物 (D2) 的聚醚改性聚甲基烷基硅氧烷 (毕克化学·日本公司制, BYK325)0.1 质量份、光聚合引发剂 (默克公司制, Dalocure1173)5 质量份混合,将此混合物作为涂层用组合物。使用所得涂层用组合物,与实施例 1 同样操作制作硬涂膜。

[0138] [试验例]

[0139] 1. 指痕擦拭性试验

[0140] 在实施例或比较例制作的硬涂膜的表面,沾上指痕,用纸巾反复 5 次擦拭该指痕。然后,按以下判断标准目测评价擦拭后的硬涂膜的表面状态。结果示于表 1。

[0141] ◎ :无擦拭痕迹

[0142] ○ :有轻微擦拭痕迹

[0143] × :有擦拭痕迹

[0144] 2. 抗静电性试验 (表面电阻值的测定)

[0145] 将实施例或比较例制作的硬涂膜切成 100mm×100mm 大小,将所得样品在 23℃ 温度、50% 湿度下放置 1 小时。然后,使用数字静电计 (Advantest 公司制, R8252),根据 JIS K6911,测定表面电阻值 (Ω / \square)。结果示于表 1。

[0146] 3. 400nm 分光透射率的测定

[0147] 用分光光度计 (岛津制作所社制, UV-3101PC) 测定实施例或比较例制作的硬涂膜的 400nm 分光透射率。结果示于表 1。

[0148] 4. 总透光率和光雾度值的测定

[0149] 用能见透明度计 (日本电色工业社制, NDH2000),根据 JIS K7105,测定实施例或比较例制作的硬涂膜的总透光率和光雾度值。结果示于表 1。

[0150] 5. TABER 磨耗量的测定

[0151] 以 250g 负荷 (磨耗轮 :CS-10F),根据 JIS K7204,测定实施例或比较例制作的硬涂膜的硬涂层的 TABER 磨耗量。结果示于表 1。

[0152] 6. 接触角的测定

[0153] 将正十二烷滴在实施例或比较例制作的硬涂膜的表面,用表面接触角计(协和界面科学社制,CA-D型)测定硬涂层表面的接触角。结果示于表1。

[0154] 7. 拒油性笔性试验

[0155] 在实施例或比较例制作的硬涂膜的表面,用油性笔(Zebra公司制,マツキ一极细・黑)画线,按以下判断标准目测评价该线的状态。结果示于表1。

[0156] ○:排斥

[0157] ×:几乎不排斥

[0158] 8. 卷曲量的测定

[0159] 将实施例或比较例制作的硬涂膜剪切成100mm×100mm的正方形,将其作为样品。将该样品以硬涂层一侧朝上地放置在水平台架上,测定样品的各角(4点)从台架翘起的量,将各角的翘起量的总和作为卷曲量。结果示于表1。

[0160] 表1

[0161]

	指痕擦 拭性	表面电阻值 (Ω/\square)	400nm透 射率 (%)	总透光 率 (%)	光雾 度值 (%)	TABER磨 耗量	接触角 ($^{\circ}$)	拒油 性笔 性	卷曲量 (mm)
实施例1	◎	3.19×10^{13}	89.0	92.1	0.2	9.9	29	○	0
实施例2	◎	4.34×10^{13}	88.9	92.0	0.2	10.5	28	○	0
实施例3	○	7.11×10^{13}	88.1	91.1	0.2	9.2	29	○	0
实施例4	○	5.51×10^{13}	88.2	91.5	0.2	11.3	48	○	0
比较例1	◎	6.29×10^{15}	88.3	91.9	0.2	9.8	29	○	11
比较例2	◎	2.42×10^{16}	88.2	91.9	0.2	10.1	28	○	0
比较例3	○	3.01×10^{15}	87.9	91.8	0.2	16.9	24	×	20

[0162] 由表1可知,由实施例制作的硬涂膜的指痕擦拭性优良,同时,其表面电阻值小,因此其抗静电性也优良。

[0163] 产业实用性

[0164] 本发明的涂层用组合物适用于所要求的基材、特别是在基材薄膜上形成有硬涂层的基材。本发明的硬涂膜适用作光学制品、特别是光盘的保护膜。

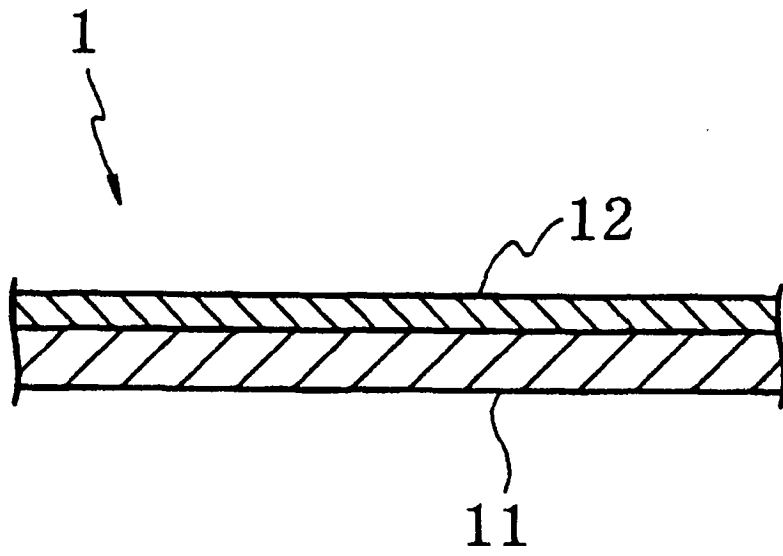


图 1

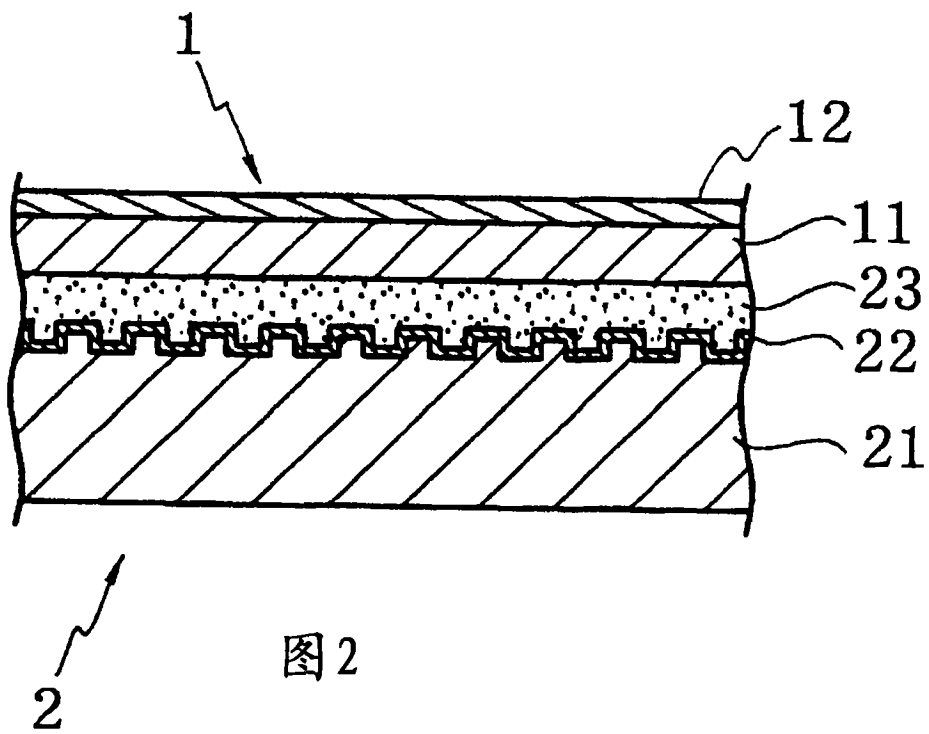


图 2