

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4397023号
(P4397023)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 292/00	(2006.01)	C08F 292/00	
B32B 27/20	(2006.01)	B32B 27/20	Z
B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/30	A
C08F 2/44	(2006.01)	C08F 2/44	Z
C08J 7/04	(2006.01)	C08J 7/04	C E R D

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-385023 (P2003-385023)

(22) 出願日

平成15年11月14日 (2003.11.14)

(65) 公開番号

特開2005-146110 (P2005-146110A)

(43) 公開日

平成17年6月9日 (2005.6.9)

審査請求日

平成18年9月19日 (2006.9.19)

(73) 特許権者 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤本 寿一

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 塗師 誠司

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 菓山 康司

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

最終頁に続く

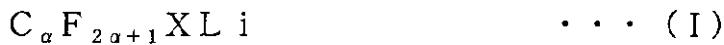
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、および物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コロイダルシリカ微粒子 (a 1) および有機シラン化合物の加水分解生成物 (a 2) を縮合反応して得られるシリカ (A) 10 ~ 90 質量%、エチレン性不飽和化合物 (B) 10 ~ 90 質量%、および下記一般式 (I) ~ (II) で示される化合物 (C) の少なくとも 1 種を成分 (A) と成分 (B) の合計 100 質量部に対して 0.1 ~ 3 質量部含む硬化性組成物であって、有機シラン化合物が 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランから選択されるシラン化合物であり、エチレン性不飽和化合物 (B) が 3 官能以上の (メタ) アクリル酸エステル、ジ (メタ) アクリル酸エステル、モノ (メタ) アクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリル化合物、アクリルアミドから選ばれる一種以上であって (a 2) 以外の化合物である硬化性組成物。

【化1】



(式中、 α は1~9の整数を、XはCO₂またはSO₃を示す。)



(式中、 β は1~9の整数を、YはCOまたはSO₂を示す。)

10

【請求項2】

成分(E)としてポリエーテル变成シリコーンを成分(A)と成分(B)の合計100質量部に対して0.01~1.0質量部含む、請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】

シリカ(A)の酸価が50mg/KOH以下である、請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】

基材上に、請求項1記載の組成物の硬化物層を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、基材表面上に耐擦傷性を付与とともに、帯電防止性および防汚性に優れる硬化物を形成しうる硬化性組成物に関する。

【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、MO、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。

30

しかしながら一方で、これらの合成樹脂製の成型品は、その表面の耐擦傷性が十分ではないことから、その表面に硬化性組成物により、ハードコート処理がなされていることが多い。

特に、透明樹脂層表面に傷があると読み取りおよび／または書き込み時に致命的なエラーを引き起こす光ディスクの場合には、レーザー光が通過する透明樹脂層表面に予め、ハードコート処理を行うことが多い。

【0003】

またそのような光ディスクは、長期間クリーニングをしない場合に、光ディスク表面に微細なホコリが吸着し、これが傷同様に、静電気により、読み取りおよび／または書き込みのエラーを引き起こす可能性があるため、光ディスク表面への帯電防止性の付与が強く望まれている。

40

そこで、これらの要求を満足するものとして、特定のリチウム塩を配合した組成物のハードコート材が挙げられる（例えば特許文献1を参照）。

また、耐擦傷性を格段に向上させるためにシリカ微粒子を配合した組成物が挙げられる（例えば特許文献2、特許文献3を参照）。

さらには、防汚性を向上させるために、ハードコート上に特定の表面処理を施した組成物も挙げられる（例えば特許文献4、特許文献5を参照）。

【0004】

【特許文献1】特開2001-288325号公報

【特許文献2】特開2002-234906号公報

50

【特許文献3】特開2002-230837号公報

【特許文献4】特開2002-190136号公報

【特許文献5】特開2002-367229号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、前記特許文献1記載の組成物は、得られる硬化物の表面硬度が低位であり、耐擦傷性に劣るという課題があった。

また、前記特許文献2および3に記載の組成物は、優れた表面硬度を有する硬化物が得られるものの、その帯電防止性および防汚性が十分ではないという課題があった。 10

さらに、前記特許文献4および5に記載の組成物は、表面硬度と防汚性に優れる硬化物が得られるものの、防汚性の表面処理に時間がかかり、しかも帯電防止性に劣るという課題があった。

本発明の目的は、基材上に耐擦傷性、帯電防止性および防汚性に優れる硬化物を形成しうる、硬化性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、コロイダルシリカ微粒子(a1)および有機シラン化合物の加水分解生成物(a2)を縮合反応して得られるシリカ(A)10~90質量%、エチレン性不飽和化合物(B)10~90質量%、および下記一般式(I)~(II)で示される化合物(C)の少なくとも1種を成分(A)と成分(B)の合計100質量部に対して0.1~3質量部含む硬化性組成物であって、有機シラン化合物が3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランから選択されるシラン化合物であり、エチレン性不飽和化合物(B)が3官能以上の(メタ)アクリル酸エステル、ジ(メタ)アクリル酸エステル、モノ(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリル化合物、アクリルアミドから選ばれる一種以上であって(a2)以外の化合物である硬化性組成物、 20

【化3】



(式中、 α は1~9の整数を、XはCO₂またはSO₃を示す。)



(式中、 β は1~9の整数を、YはCOまたはSO₂を示す。)

および、基材上にその硬化性組成物の硬化物層を有する物品にある。 40

【発明の効果】

【0007】

本発明の硬化性組成物は、基材表上面に、耐擦傷性、帯電防止性および防汚性に優れる硬化物を形成するのに好適なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の硬化性組成物について、詳細に説明する。

なお、本発明において「(メタ)アクリレート」とは「アクリレートまたはメタクリレート」を、「(メタ)アクリロイルオキシ基」とは「アクリロイルオキシ基またはメタア 50

クリロイルオキシ基」をそれぞれ意味する。

【0009】

本発明の組成物は、コロイダルシリカ微粒子（a1）および有機シラン化合物の加水分解生成物（a2）を縮合反応して得られるシリカ（A）（以下、成分（A）と略記）、エチレン性不飽和化合物（B）（以下、成分（B）と略記）、および一般式（I）～（II）で示される少なくとも1種の化合物（C）（以下、成分（C）と略記）を含有するものである。

【0010】

本発明に用いる成分（A）は、コロイダルシリカ微粒子（a1）（以下、成分（a1）と略記）および有機シラン化合物の加水分解生成物（a2）（以下、成分（a2）と略記）を縮合反応して得られるものであり、親水性であるコロイダルシリカ微粒子の表面にシリコーンを存在させて疎水化したものである。10

そのため成分（A）は、組成物中に含まれる成分（B）との相溶性に優れるものとなり、得られる硬化物に良好な透明性を付与する成分である。また成分（A）は、得られる硬化物に、耐擦傷性を付与する成分である。

【0011】

以下、成分（A）を得るために用いる成分（a1）および成分（a2）について説明する。

成分（a1）は、硬化物の耐擦傷性を著しく改善でき、特に、ケイ砂等の微粒子に対する耐擦傷性の改善効果に優れるものである。20

成分（a1）は、一次粒子の平均粒子径（以下、一次粒子径と略記）が1～200nmの範囲の無水ケイ酸の超微粒子を、分散媒に分散させた状態のものであり、特に限定されるものではない。

【0012】

その無水ケイ酸の超微粒子の一次粒子径は、1～200nmの範囲であることが好ましく、5～80nmの範囲が特に好ましい。

成分（a1）の一次粒子径が1nmより小さい場合には、成分（a2）との反応工程においてゲル化を起こしやすく、また、その一次粒子径が200nmを超える場合には、硬化物の透明性が低下する傾向にある。

【0013】

成分（a1）における分散媒としては、例えば水または有機溶媒が挙げられる。30

この有機溶媒の具体例としては、例えば水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、イソブタノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール等の多価アルコール系溶剤；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等の多価アルコール誘導体；メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン系溶剤；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等のモノマー等が挙げられる。

これらの中でも、炭素数3以下のアルコール系溶剤が、成分（a2）との反応工程が簡便であることから、特に好ましい。

このような成分（a1）は、公知の方法で製造して用いてもよいし、市販品を用いてもよい。40

【0014】

成分（a2）は、加水分解してシラノール化合物とし、成分（a1）と予め反応させることにより、エチレン性不飽和化合物（B）との相溶性を向上させる成分である。

成分（a2）を得るために用いる有機シラン化合物としては、特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。

【0015】

成分（a2）の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジ

エトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、ヘキシリ
トリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリス(3-メトキシエトキシ
シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロイル
オキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ
ン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、-(3,4-エポキシシ
クロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、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メチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロ
ピルメチルジエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラ
ン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ア
ミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラ
ン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラ
ン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、パーフルオロアルキルトリメトキシ
シラン等が挙げられる。

これらは、一種单独で、または二種以上を併用して用いることができる。

【 0 0 1 6 】

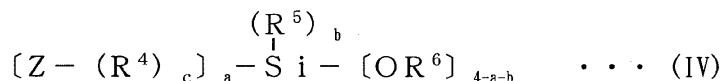
また、それらの化合物のエポキシ基やグリシジル基に(メタ)アクリル酸を付加したシラン化合物、アミノ基に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物をマイケル付加したシラン化合物、アミノ基やメルカプト基に(メタ)アクリロイルオキシ基およびイソシアネート基を有する化合物を付加したシラン化合物、イソシアネート基に(メタ)アクリロイルオキシ基および水酸基を有する化合物を付加したシラン化合物等も用いることができる。

【 0 0 1 7 】

それらの中でも、最も好ましい有機シラン化合物は、下記一般式(IV)で示される单量体である。

【 0 0 1 8 】

【化 4】



(式中、Zはメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、ビニル基またはCH₂=C(R⁷)-C₆H₅-基を、R⁴は炭素数1～8の直鎖型または分岐型アルキレン基を、R⁵およびR⁶は炭素数1～8の直鎖型または分岐型アルキル基を、R⁷は水素原子またはメチル基を、aは1～3の正の整数を、bは0～2の正の整数を示し、a+bは1～3の正の整数を示し、cは0または1を示す。)

【 0 0 1 9 】

このような構造の単量体は活性エネルギー線照射により重合活性を示すことから、成分(B)との化学結合形成が可能で、かつ光硬化性を有する成分(A)を得ることができる。また、そのような成分(A)を用いれば、得られる硬化物に強靭性を付与することができる。

【 0 0 2 0 】

一般式(IV)で示される单量体の具体例としては、例えば、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシ

プロピルメチルジメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、p - ビニルフェニルトリメトキシシラン、p - ビニルフェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

これらは、一種単独で、または二種以上を併用して用いることができる。

【0021】

それの中でも、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランから選択されるシラン化合物は、成分（B）との反応性が優れる点で特に好ましい。

10

【0022】

本発明において用いる成分（A）の製法は、特に限定されない。その中でも、簡便な製法であることから、成分（a1）と成分（a2）との存在下で、成分（a1）中の分散媒を常圧または減圧下でトルエン等の非極性溶媒とともに共沸留出させ、該分散媒を非極性溶媒に置換した後、加熱下で反応させる工程で行うことが好ましい。

なお、成分（a1）が、既に非極性溶媒に置換されている場合は、縮合反応で生成した水を、共沸により系外へ取り除くだけでよい。

【0023】

以下、成分（A）の製法について、具体例を挙げて詳細に説明する。

ここでいう成分（a1）と成分（a2）の存在下とは、有機シラン化合物の加水分解生成物が一般式（I）で示される单量体を加水分解して得たシラノール化合物である場合、下記2通りの方法により得られる状態を意味する。

20

(1) 成分（a1）と一般式（IV）で示される单量体を混合した後、加水分解触媒を加え、常温または加熱下で攪拌する等の常法により成分（a1）および成分（a2）を共存させる手法。

(2) 予め一般式（IV）で示される单量体を加水分解して得た成分（a2）と成分（a1）を混合し、共存させる手法。

前記(1)および前記(2)の方法により得られたものに、一般式（IV）で示される单量体1モルに対して、アルコール溶媒等有機溶媒の存在下または非存在下において、前記(1)の方法の場合には成分（a1）も存在下、0.5~6モルの水、あるいは0.001~0.1規定の塩酸または酢酸水溶液等の加水分解触媒を加え、加熱下で攪拌しつつ、加水分解で生じるアルコールを系外に除去することにより、加水分解生成物は製造できる。

30

【0024】

次いで行われる縮合反応は、以下の如く行えばよい。

具体的には、前記(1)の方法では得られた成分（a2）の存在下、前記(2)の方法ではここで（a2）成分を加えて、まず、成分（a1）中の分散媒と縮合反応で生じる水を常圧または減圧下で60~100、好ましくは70~90の温度で共沸留出させ、固体分濃度を50~90質量%とする。

次に系内にトルエン等の非極性溶媒を加え、この非極性溶媒、水、およびコロイダルシリカ微粒子の分散媒をさらに共沸留出させながら60~150、好ましくは80~130の温度で固体分濃度を30~90質量%、好ましくは50~80質量%に保持しながら、0.5~1.0時間攪拌し縮合反応を行う。

40

この際、反応を促進させる目的で、水、酸、塩基、塩等の触媒を用いてもよい。

このようにすれば、成分（A）を得ることができる。

【0025】

なおここでいう非極性溶媒とは、誘電率、双極子能率あるいは水素結合パラメータを基準として選ばれるものであり、広義には、中程度の極性を有する溶媒も含むものである。

例えば、20の誘電率が2~10の範囲の非極性溶媒が本発明においては好ましい溶媒である。

50

【0026】

非極性溶媒の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素類；1，4-ジオキサン、ジブチルエーテル等のエーテル類；酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル類等を挙げることができる。

これらの非極性溶媒の中でも、炭化水素類、芳香族炭化水素類は、成分(a1)と成分(a2)との反応の面から好ましく、特に好ましい非極性溶媒としては、トルエン、キシレンを挙げることができる。成分(a1)と成分(a2)の縮合反応後は適用する基材に応じて、これら、非極性溶媒を適宜、用途に応じた溶媒に置換してもよい。

10

【0027】

前述した成分(A)の製造工程において、反応中の成分(a1)の含有量(以下、固形分濃度と略記)は30～90質量%の範囲が好ましい。

この固形分濃度が30質量%より低い、すなわち溶媒が70質量%を超える場合には、成分(a1)と成分(a2)との反応が不十分となり、これを用いた被覆組成物を用いて得られる硬化物は、十分な透明性が得られない傾向にある。

一方、この固形分濃度が90質量%を超えると、縮合反応が急激に起こり、反応系がゲル化状態となる傾向にある等により、組成物の塗工作業性や得られる硬化物の物性が不良となる傾向にある。

成分(A)を得るために行う縮合反応中の温度は、60～150の範囲が好ましい。これは、反応温度が60より低い場合には、反応が十分に進行しないため反応時間が長くなる傾向にあり、一方反応温度が150を超える場合には、シラノールの縮合以外の反応が起こったり、またはゲルが生成する等の傾向にある。

20

【0028】

この成分(A)の製造において、反応工程での成分(a1)の固形分と成分(a2)の固形分との使用割合は、質量比で(a1)/(a2)=40～90/10～60、好ましくは50～80/20～50(但し、成分(a1)と成分(a2)の合計量を100質量部とする)である。

成分(a1)の使用割合が90質量部を超えると、反応系が白濁したり、ゲルが生成したりする等の不都合が生じる傾向にあり、またこれを用いた硬化被膜はクラックが発生しやすい傾向にある。

30

一方、成分(a1)が40質量部より少ないと、反応が不十分となり、また、これを用いた硬化被膜の耐擦傷性が低下する傾向にある。

【0029】

このように、非極性溶媒中で成分(a1)と成分(a2)とを反応させることにより、成分(B)と相溶性良好な成分(A)を合成することができる。

本発明の組成物の硬化物に、耐水性、耐湿性、耐候性、および耐熱性等の耐久性(以下、耐久性と略記)を十分に付与するためには、成分(A)の酸価を十分に低下させることが好ましい。

成分(a1)は、シリカ表面の酸性度が高いが、該表面を成分(a2)を用いて被覆することにより、酸性度を低下させることができる。

40

前述した耐久性を付与するためには、得られる成分(A)の酸価を50mgKOH/g以下の範囲とすることが好ましく、より好ましくは30mgKOH/g以下の範囲であり、特に好ましくは20mgKOH/g以下の範囲である。該酸価が50mgKOH/gを超えると、得られる硬化物に十分な耐水性、耐湿性、耐候性、耐熱性等の耐久性が十分に発現しない傾向にある。

【0030】

本発明において、成分(A)の含有量は特に限定されない。

なお、ここでいう成分(A)の含有量とは、成分(A)中に含まれる固形分量のことを意味する。

50

その中でも、成分(A)と成分(B)の合計量100質量%中に、その下限値が10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上が特に好ましい。また、その上限値は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

成分(A)の含有量の下限値が10質量%より少ない場合には、得られる硬化物の硬度が十分ではなく、得られる硬化物に耐擦傷性や耐久性が十分に発現しない傾向にある。また、その上限値が90質量%を超える場合には、得られる硬化物にクラックが発生しやすい傾向にある。

【0031】

本発明に用いる成分(B)は、成分(A)と効率よく反応し、組成物の硬化性を向上させる成分であり、また、得られる硬化物の基材に対する密着性も付与する成分である。10

この成分(B)としては、例えば3官能以上の(メタ)アクリル酸エステル、ジ(メタ)アクリル酸エステル、モノ(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエーテル、アリル化合物、アクリルアミド、等が挙げられる。

【0032】

成分(B)の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステル、トリスエトキシレーテッドトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステル、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリル酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリル酸エステル、エトキシレーテッドペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリル酸エステル、エトキシレーテッドペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリル酸エステル、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリル酸エステル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリル酸エステル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリル酸エステル等の3官能以上の(メタ)アクリル酸エステル；20

【0033】

ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1,4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカンジメタノール、ジ(メタ)アクリル酸ポリエトキシレーテッドビスフェノールA、ジ(メタ)アクリル酸ポリプロポキシレーテッドビスフェノールA等のジ(メタ)アクリル酸エステル；30

(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、2-(メタ)アクリロイルオキシメチル-2-メチルビシクロヘプタン、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロドデカニル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの-カプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のモノ(メタ)アクリル酸エステル；40

【0034】

ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの-ブチロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ネオペンチルグリコールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、ブチレングリコールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキサンジメタノールのカプロラクトン付加物($n+m=2 \sim 5$)のジ(メタ)アクリル酸エステル、50

ジシクロペンタンジオールのカプロラクトン付加物 ($n + m = 2 \sim 5$) のジ(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノールAのカプロラクトン付加物 ($n + m = 2 \sim 5$) のジ(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノールFのカプロラクトン付加物 ($n + m = 2 \sim 5$) のジ(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル酸エステル；

酢酸ビニル、酪酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アジピン酸ジビニル等のビニルエステルモノマー類；エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル；ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のアリル化合物；

アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド；

【0035】

フタル酸、アジピン酸等の多塩基酸、エチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールおよび(メタ)アクリル酸またはその誘導体との反応で得られるポリエステルポリ(メタ)アクリレートや、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンの縮合反応で得られるビスフェノール型エポキシ樹脂に、(メタ)アクリル酸またはその誘導体を反応させたエポキシ(メタ)アクリレート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させたウレタントリ(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートとペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンヘキサ(メタ)アクリレート、ジシクロメタンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート、ジシクロメタンジイソシアネートとポリ($n = 6 \sim 15$)テトラメチレングリコールとのウレタン化反応物に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート等のウレタンポリ(メタ)アクリレート；等のアクリル系オリゴマー等が挙げられる。

これらは、一種単独で、または二種以上を併用して用いることができる。

【0036】

それらの中でも、ジペントエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリト-ルテトラ(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；トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の3量体に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させたウレタントリ(メタ)アクリレート；イソホロンジイソシアネート等の有機ジイソシアネートとペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンヘキサ(メタ)アクリレート；等は、組成物の硬化性および得られる硬化物の耐擦傷性に優れることから特に好ましい。

【0037】

本発明において、成分(B)の含有量は特に限定されない。その中でも、成分(A)と成分(B)の合計量100質量%中に、その下限値が10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上が特に好ましい。また、その上限値は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることが特に好ましい。

成分(B)の含有量の下限値が10質量%より少ない場合には、得られる硬化物の耐久性、および基材との密着性が十分に発現しない傾向にある。またその上限値が90質量%

10

20

30

40

50

を超える場合には、得られる硬化物の耐擦傷性が低下する傾向にある。

【0038】

本発明の組成物において、成分(C)は、得られる硬化物に帯電防止性と防汚性を付与する成分である。

成分(C)は、下記一般式(I)～(III)で示される化合物であれば、特に限定されない。

【0039】

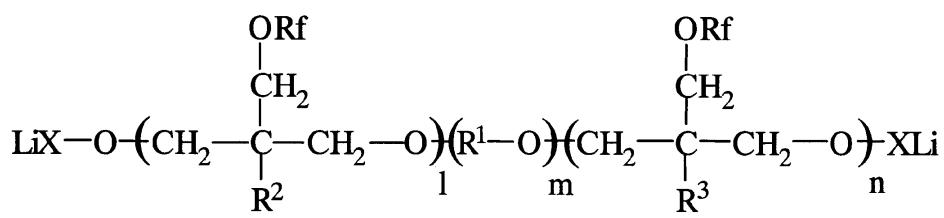
【化5】



(式中、 α は1～9の整数を、XはCO₂またはSO₃を示す。)



(式中、 β は1～9の整数を、YはCOまたはSO₂を示す。)



(式中、XはCO₂またはSO₃を、R^fはフルオロアルキル基を、R¹はアルキレン基を、R²およびR³はアルキル基を、1およびnは正の整数を、mは0または1を示す。)

【0040】

一般式(I)の具体例としては、パーフルオロエタン酸リチウム、パーフルオロプロパン酸リチウム、パーフルオロブタン酸リチウム、パーフルオロペンタン酸リチウム、パーフルオロヘキサン酸リチウム、パーフルオロヘプタン酸リチウム、パーフルオロオクタン酸リチウム、パーフルオロノナン酸リチウム、パーフルオロデカン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロエタンスルホン酸リチウム、パーフルオロプロパンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロペニタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘプタンスルホン酸リチウム、パーフルオロオクタンスルホン酸リチウム、パーフルオロノナンスルホン酸リチウムが挙げられる。

【0041】

また、一般式(II)の具体例としては、ビストリフルオロメタンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロエタンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロエタンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロプロパンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロブタンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロペンタンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロヘキサンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロヘプタンスルホニルイミドリチウム、ビスパーフルオロオクタンスルホニルイミドリチウム、ビストリフルオロメタンカルボイミドリチウム、ビスパーフルオロエタン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロプロパン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロブタン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロペンタン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロヘキサン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロヘプタン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロオクタン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロノナン酸イミドリチウム、ビスパーフルオロデカン酸イミドリチウムが挙げられる。

【0042】

10

20

30

40

50

一般式(Ⅲ)の化合物は、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコールを開始剤として、トリフルオロエチルオキセタン、ペンタフルオロプロピルオキセタン等のフルオロアルキルオキセタンモノマーを開環重合し、スルホン化あるいはカルボキシル化した後、炭酸リチウムと反応させて得ることができるが、合成法はこれに限定されるものではなく、R¹としては、好ましくは炭素数2～10のアルキレン基、R^fとしては、CH₂C₂F₃、CH₂C₂F₅、CH₂C₄F₉等のフルオロアルキル基、1およびnが正の整数、好ましくは1～10の範囲であり、mは0または1を示す化合物等が具体例として挙げられる。

【0043】

本発明において、成分(C)の含有量は特に限定されない。その中でも、成分(A)と成分(B)の合計量100質量部に対して、その下限値が0.01質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上が特に好ましい。また、その上限値は、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることが特に好ましい。

成分(C)の含有量の下限値が0.01質量部より少ないと場合には、得られる硬化物の帯電防止性と防汚性が十分に発現しない傾向にある。また、その上限値が5質量部を超える場合には、耐擦傷性が十分に発現しない傾向にある。

【0044】

以上が本発明の組成物を構成する必須成分であるが、本発明の組成物の特性を損なわない範囲であれば、前述した成分(A)～(C)の他に、必要に応じて、重合開始剤、レベリング材、界面活性剤、有機溶剤、酸化防止剤、黄変防止剤、ブルーイング剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種の添加剤を、本発明の組成物中に含有させてもよい。

【0045】

本発明の組成物は、硬化時間を短縮し、効率よく硬化物を得るという観点から重合開始剤(D)を含有させることが好ましい。

ここでいう重合開始剤としては、特に限定されず、光重合開始剤および/または熱重合開始剤でもよい。

例えば、工業的に生産効率のよい硬化物を得るには、光硬化法に好適な光重合開始剤を含有させることが好ましい。

【0046】

光重合開始剤の具体例としては、特に限定されず公知の光重合開始剤を用いることができる。

その中でも、例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、4-フェニルベンゾフェノン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパノン、メチルベンゾイルホルメート等が、特に好ましい。

【0047】

さらに、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸アミル、4-ジメチルアミノアセトフェノン等の公知の光増感剤を添加してもよい。

【0048】

また、本発明の組成物には、優れたレベリング性を付与する目的で、ポリエーテル変成シリコーン(E)(以下、成分(E)と略記)を含有させることが、また防汚性を付与する目的で、一般式(I)～(III)で示される化合物以外のフッ素系界面活性剤(F)(以下、成分(F)と略記)を含有させることがそれぞれ好ましい。これら成分(E)と成分(F)は、それぞれ単独で用いてもよいし、併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0049】

この成分(E)は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドで変成されたシリコーンであればよく、特に限定されない。この成分(E)は、塗膜に優れたレベリング性を付与することができる。

【0050】

成分(E)の好ましい具体例としては、例えば、市販品である、日本ユニカ(株)製 L - 77、L - 720、L - 722、L - 7001、L - 7002、L - 7602、L - 7604、L - 7605、L - 7607N、Y - 7006、FZ - 2104、FZ - 2110、FZ - 2161、FZ - 2162、FZ - 2163、FZ - 2164、FZ - 2165、FZ - 2166およびFZ - 2171、ダウコーニングアジア(株)製ペインタッド29、32、54、57、8142、8417、8388A、8353、8336等が挙げられる。

【0051】

本発明において、成分(E)の含有量は特に限定されない。その中でも、成分(A)と成分(B)の合計量100質量部に対して、その下限値が0.01質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上が特に好ましい。また、その上限値は、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることが特に好ましい。

成分(E)の含有量の下限値が0.01質量部より少ない場合には、得られる塗膜のレベリング性を十分に付与できない傾向にある。またその上限値が10質量部を超える場合には、得られる硬化物の耐擦傷性が十分に発現しない傾向にある。

【0052】

成分(F)は、フッ素化アルキル基を疎水基として有する界面活性剤であり、得られる硬化物に優れた防汚性を付与する成分であり、しかもレベリング性の向上も可能な成分である。

その中でも帶電防止性と防汚性のバランスが優れることから、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和化合物と、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和化合物との共重合体であることが好ましい。さらにその中でも、帶電防止性と防汚性が良好であることから、パーカルオロアルキル基含有のアクリレート/アルキルアクリレート/ポリエチレンオキサイドまたはポリプロピレンオキサイドとの共重合体の(ジ)アクリレートまたはポリエチレングリコール(ジ)アクリレートから合成される共重合体がより好ましい。また、該共重合体の分子量は1000~10000であることが好ましい。

【0053】

本発明において、成分(F)の含有量は特に限定されない。その中でも、成分(A)と成分(B)の合計量100質量部に対して、その下限値が0.01質量部以上であることが好ましく、0.05質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上が特に好ましい。また、その上限値は、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることが特に好ましい。

成分(F)の含有量の下限値が0.01質量部より少ない場合には、得られる硬化物に防汚性を十分に付与できない傾向にある。またその上限値が10質量部を超える場合には、得られる硬化物の耐擦傷性が十分に発現しない傾向にある。

【0054】

なお、本発明の組成物は、塗工作業性のための粘度調整の他、分散安定性、さらには得られる硬化物の基材に対する密着性、表面平滑性、等の観点から、有機溶剤を用いることが好ましい。

本発明において、使用可能な有機溶剤は特に限定されず、例えば、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系、エステル系、多価アルコール誘導体、ハロゲン化炭化水素系等、公知のものを用いることができる。

【0055】

この有機溶剤の具体例としては、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、

10

20

30

40

50

イソブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶剤、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点芳香族溶剤（スワゾール1000等）等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、エチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル、酢酸メトキシプロピル、酢酸エトキシエチル等のエステル系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メトキシプロパノール、メトキシプロピルアセテート、メトキシブタノール、エチルジグリコール等の多価アルコール誘導体溶剤；等が挙げられる。

これらは、一種単独で、または二種以上を併用して用いることができる。

【0056】

本発明の組成物に配合可能な有機溶剤の配合量は、塗工作業性が良好な粘度に調整しやすい点から、成分（A）と成分（B）の合計量100質量部に対して30～2000質量部の範囲が好ましく、50～1000質量部の範囲がより好ましい。

それらの中でも、組成物の均一溶解性、分散安定性、さらには基材に対する密着性および硬化物の表面平滑性、均一性等の面から、メトキシプロパノールおよび／またはメトキシプロピルアセテートが特に好ましい。

なお、本発明の組成物の硬化物を得る際には、得られる硬化物の表面平滑性の観点から、形成した塗膜から予め有機溶剤を揮発除去させた後に、光重合および／または熱重合にて塗膜を硬化させることが好ましい。特に、有機溶剤としてメトキシプロパノールおよび／またはメトキシプロピルアセテートを用いる場合には、前述した通り、塗膜から予めそれら有機溶剤を揮発除去した後に重合反応を行うことが好ましい。

【0057】

この有機溶剤の揮発除去する方法としては、自然乾燥の他、例えば、20～120℃雰囲気下で1～60分間の条件下で、赤外線乾燥または熱風炉による乾燥等で熱処理を行う等、公知の方法で行えばよい。

【0058】

本発明の物品は、基材上に前述した本発明の組成物の硬化物を有する物品である。

ここでいう基材とは特に限定されず、例えば従来から耐擦傷性、帯電防止性および防汚性等の表面改質要望のある各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の合成樹脂；易接着処理を施した無機ガラス；等が挙げられる。

この合成樹脂の具体例としては、例えば、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂等が挙げられる。

それらの中でも、特にポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂は、透明性に優れ、かつ耐擦傷性の改良が強く要望されている。そこで、これらの樹脂からなる基材を用いれば、本発明の効果が十分に発現されるので好ましい。

【0059】

本発明の物品の形状は、特に限定されない。その中でも、例えば光ディスク成型品、シート状成型品、フィルム状成型品、レンズ状成型品、および各種形状のキャスト法、押し出し法、加圧成型法あるいは射出成型法により得られる物品等は、耐擦傷性、帯電防止性および防汚性等の物性が所望されることから、好適な物品として挙げられる。

【実施例】

【0060】

以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

また、実施例中の評価は、下記評価方法に基づき行う。

[評価方法]

【0061】

・粘度

得られた組成物について、25における粘度（単位：mPa・s）をE型粘度計（東機産業（株）製、商品名：TVE-20）を用いて測定する。

【0062】

・表面状態

得られた硬化物の表面状態について、光学顕微鏡（×400倍）を用いて観察する。

その評価結果を、下記基準に基づき評価して表1に示す。

：表面状態が平滑で透明

×：異常ブリード物の発生および／または白化

【0063】

10

・透明性

得られた物品から、カッターナイフを用いて剥離して得た硬化物について、分光光度計（日立製作所（株）製、商品名：U-3400）を用い、リファレンスを空気として、波長400nmにおける光線透過率を測定する。

このようにして得られた光線透過率の値（単位：%）を表1中の上段に、および下記評価基準に基づく評価結果を表1中の下段にそれぞれ示す。

：80%を超える（良好）

×：80%以下（不良）

【0064】

20

・耐擦傷性

得られた硬化物表面について、ASTM D-1044に準拠し、摩耗輪CS-10F、荷重500g、回転数500サイクルの条件で耐擦傷性テストを行った後、それを中性洗剤を用いて洗浄し、ヘーズメータで曇価を測定する。

このようにして得られたテスト前に評価した曇価からの増加値を表1中の上段に、および下記評価基準に基づく評価結果を表1中の下段にそれぞれ示す。

なお、下記評価基準は、得られた物品を光ディスクとして用いる場合における実用に耐えうるレベルである。

：増加値が10以下の場合

×：増加値が10を超える場合

【0065】

30

・密着性

得られた硬化物表面に、カミソリで縦、横それぞれ11本の1.5mm間隔でポリカーボネート基材に達する傷を入れて100個のます目をつくり、セロテープ（巾25mm、ニチバン社製、登録商標：セロテープ）をます目に対して圧着させて上方に急激に剥がし、基材に残存するます目数を数える。

このようにして得られた基材に残存するます目数（単位：個）を表1中の上段に、および下記評価基準に基づく評価結果を表1中の下段にそれぞれ示す。

：100個（良好）

×：0～99個（不良）

【0066】

40

・帯電防止性

得られた硬化物について、温度23、相対湿度50%の環境下で、24時間保持したあと、（株）アドバンテスト製の高抵抗測定器（商品名：R8340）およびレジスティビティチェンバーR12704を用いて、電圧100V印加条件にて、表面抵抗値を測定する。

このようにして得られた表面抵抗値（単位：/）を表1中の上段に、および下記評価基準に基づく評価結果を表1中の下段にそれぞれ示す。

：5.0E+13以下（良好）

×：5.0E+13を超える（不良）

【0067】

50

・防汚性

得られた硬化物表面に、マジックインキ（寺西化学社製、登録商標：マジックインキ、商品名：ゴクホソM700-T1、黒）を用いて、長さ2cmの直線を描き、20条件下で1分間放置した。その後、ベンコットン（旭化成（株）製）を用いて前記直線に沿って硬化物表面を拭い、前記直線の消去状態を目視にて確認する。

次に、先に直線を描いた同一箇所に、再度直線を描く以外は、前述と同様にして消去テストを繰り返す。

このようにして得られた消去可能な回数を表1中の上段に、および下記評価基準に基づく評価結果を表1中の下段にそれぞれ示す。

：2回以上消去可能な場合（良好）

10

×：消去不可、または1回のみ消去可能（不良）

【0068】

・耐久テスト

試料を、温度60、相対湿度90%RHの環境下に240時間保持したのち、再度前記した各種評価（但し、粘度は除く）行う。なお、ここでの評価は前述と同様に行い、その評価結果は表1に示す。

【0069】

《合成例1》[シリカ(A-1：成分A)の製造]

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えた3リットルの4ツロフラスコに、イソプロパノールシリカゾル（商品名：OSCAL1432、触媒化成工業（株）；分散媒：イソ-プロパノール、固体分濃度：30質量%、一次粒子径：10mμ）（以下、OSCALと略記）2000質量部と、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製、商品名：SZ6030）（以下、SZ6030と略記）382質量部を計量し、攪拌しながら昇温させ、揮発成分の還流が始まると同時に純水150部を徐々に滴下させ、滴下終了後、還流下で2時間攪拌しながら加水分解を行った。

20

加水分解の終了後、常圧状態でアルコール、水等の揮発成分を留出させ、固体分濃度が60質量%となった時点でトルエン600質量部を追加し、アルコール、水等をトルエンと一緒に共沸留出させた。

次に、トルエン1500質量部を追加し、完全に溶媒置換を行い、トルエン分散系とした。このときの固体分濃度は、約40質量%であった。

30

さらに、トルエンを留出させながら110で4時間反応を行ない、固体分濃度を約60質量%とした。この後さらにメトキシプロパノール1000質量部を追加し、トルエンを蒸発留出させ溶媒置換を行い、分散媒がメトキシプロパノール分散系であるシリカ(A-1)の分散体を得た。

この(A-1)分散体は、黄色状で透明、粘稠な液体であり、固体分濃度は加熱残分で50質量%であり、この酸価を測定したところ、7mgKOH/gであった。これを得られたシリカ単独の酸価に換算すると、14mgKOH/gであった。

なお、固体分濃度は、(加熱後の重量(g)/加熱前重量(g)) × 100(質量%)で示し、加熱条件は105で3時間である。

40

【0070】

《合成例2》[フッ素系界面活性剤(F-1：成分F)の製造]

攪拌機、温度計およびコンデンサーを備えたフラスコに、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート20質量部、2-エチルヘキシリアクリレート30質量部、分子量400のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体の片側末端がアクリレートである化合物40質量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート4質量部、メチルメタクリレート6質量部、イソプロピルアルコール350質量部を仕込み、窒素ガス雰囲気中、フラスコ内温85で還流させながら、アゾビスイソブチロニトリル2質量部およびラウリルメルカプタン12質量部を添加し、7時間還流し重合させた。

重合終了後、イソプロピルアルコールを留去し、無溶剤タイプのフッ素系界面活性剤(

50

F - 1)を得た。

【0071】

[実施例1]

(1) 硬化性組成物の調製

成分(A)として、合成例1で得られた(A-1)分散体80質量部(内、 SiO_2 (固形分)が40質量部、1-メトキシ-2-プロパノールが40質量部)、成分(B)として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製、商品名:カヤラッドD P H A)30質量部、ウレタンアクリレート(三菱レイヨン(株)製、商品名:ダイヤビームU K - 6 0 7 4)30質量部、成分(C)として、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム0.2質量部、成分(D)として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン8質量部、成分(E)として、ポリエーテル変成シリコーン(ダウコーニングアジア(株)製、商品名:ペインタッド29)1質量部、有機溶剤として、1-メトキシ-2-プロパノール35質量部、および安定剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.05質量部をそれぞれ混合攪拌して硬化性組成物を得た。得られた組成物は、淡黄色透明で、25におけるE型粘度が25 mPa・sであった。
10

【0072】

(2) 物品の製造

得られた硬化性組成物を、ポリカーボネートフィルム(フィルム厚: 97 μm)上(片面)にバーコータを用いて塗布し、次いで得られた塗膜を80 の熱風乾燥オーブン中で5分間かけて乾燥させ、その塗膜から希釈溶剤を揮発除去した。その後、高圧水銀灯(出力160w/cm、ランプ高さ15cm)を用いて、塗膜面に積算光量500mJ/cm(オーク(株)製、積算光量計UV-351にて測定)の紫外線を照射し、フィルム上に厚さ3μmの硬化物を有する物品を得た。
20

【0073】

(3) 評価

得られた物品、および硬化物について、前述した各種評価方法に準じて評価を行い、その評価結果を表1に示した。

【0074】

[実施例2~6、参考例1~3、比較例1~4]

表1に示す化合物および組成とする以外は、実施例1と同様にして組成物および物品を得た。この評価も実施例1と同様にして行い、その評価結果を表1に示した。
30

【0075】

【表1】

		実施例						参考例			比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	3	4	
組成	成分A	A-1	40	40	40	50	50	60	60	60	100	40	40	40	
	成分B	DPHA	30	30	30	30	30	30	30	30	50	30	30	30	
		M313				20	20	20							
		UK6074	30	30	30					50		30	30		
		4HBA						10	10	10					
	成分C	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$	0.2								0.2	0.2			
		$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$		0.5											
		$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{Li}$			0.5										
		$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$				0.2									
		$(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$					0.5								
		$(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NLi}$					0.5								
		C-1						0.3							
		C-2							0.3						
		C-3								0.3					
	成分D	HCPK	8	8	8						8	8	8	8	
		HMP				8	8	8							
		MMMP							6	6	6				
	成分E	P29	1	0.5		1	0.5		1	0.5		1	1	1	
		FZ2104													
	成分F	F-1		0.5	1		0.5	1		0.5	1				
	有機溶剤	PM	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
	添加剤	MEHQ	0.05	0.03		0.05	0.03		0.05	0.03		0.05	0.05	0.05	
		BHT		0.03	0.05		0.03	0.05		0.03	0.05				
		BTC												0.2	
評価	組成物	E型粘度	25	25	25	20	20	20	23	24	23	30	17	25	
価値	硬化物	初期	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
結晶化	表面状態	耐久テスト後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	
価値	透明性	初期	88	88	88	88	88	88	87	87	87	88	88	88	
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
価値		耐久テスト後	88	88	88	88	88	88	86	86	86	88	85	88	
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
価値	耐擦傷性	初期	5	5	5	5	5	5	4	4	4	20	20	5	
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	
価値		耐久テスト後	5	5	5	5	5	5	4	4	4	30	25	5	
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	
価値	密着性	初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100	100
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	
価値		耐久テスト後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	0	100	100
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	○	
価値	帯電防止性	初期	$3\text{E}+11$	$1\text{E}+12$	$2\text{E}+12$	$5\text{E}+11$	$1\text{E}+12$	$3\text{E}+12$	$5\text{E}+12$	$6\text{E}+12$	$8\text{E}+12$	$1\text{E}+12$	$2\text{E}+12$	$1\text{E}+15$	$1\text{E}+13$
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	
価値		耐久テスト後	$1\text{E}+12$	$3\text{E}+12$	$5\text{E}+12$	$1\text{E}+12$	$1\text{E}+12$	$5\text{E}+12$	$5\text{E}+12$	$7\text{E}+12$	$1\text{E}+13$	$1\text{E}+13$	$1\text{E}+15$	$1\text{E}+15$	$1\text{E}+14$
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	
価値	防汚性	初期	6	7	6	6	7	6	6	7	6	6	2	2	2
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
価値		耐久テスト後	3	3	3	3	3	3	4	4	4	1	1	1	1
価値			○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	

【0076】

なお、表1中の組成物欄に記載する略号は、以下の通りである。

A - 1 : 合成例1で得られた分散体

D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

M 3 1 3 : 東亞合成(株)製のアロニックスM - 3 1 3(商品名)(トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートとビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレートとの混合物)

U K 6 0 7 4 : 三菱レイヨン(株)製のダイヤビームU K - 6 0 7 4(イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートとを反応させたウレタンヘキサアクリレート)

4 H B A : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート

C - 1 : 一般式(I)において、 $l = 3$ 、 $m = 0$ 、 $n = 3$ 、 $R^f = \text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ の化合物

C - 2 : 一般式(I)において、 $l = 6$ 、 $m = 0$ 、 $n = 6$ 、 $R^f = \text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $R^2 =$

10

20

30

40

50

$C H_3$ 、 $R^3 = C H_3$ の化合物

$C - 3$: 一般式 (III) において、 $l = 3$ 、 $m = 1$ 、 $n = 4$ 、 $R f = C H_2 C F_3$ 、 $R^1 = C H_2 C (C H_3)_2 C H_2$ 、 $R^2 = C H_3$ 、 $R^3 = C H_3$ の化合物

H C P K : 1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン

H M P : 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパノン

M M M P : 2 - メチル - 1 (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパノン

P 2 9 : ペインタッド 2 9 (ダウコーニングアジア(株)製)

F Z 2 1 0 4 : シルウェット F Z - 2 1 0 4 (日本ユニカー(株)製)

F - 1 : 合成例 2 で得たフッ素系界面活性剤

P M : メトキシプロパノール

10

M E H Q : ハイドロキノンモノメチルエーテル

B H T : 2 , 6 - ジターシャリブチル - 4 - メチルフェノール

B T C : チオシアノ酸バリウム

【0077】

[実施例 10]

帝人化成(株)製パンライト A D 9 0 0 0 T G (ポリカーボネート樹脂)を射出成型して得た光ディスク形状を有する透明円盤状鏡面基板(直径 12 cm、板厚 1.2 mm、反り角 0 度)の片面に、実施例 1 の硬化性組成物をスピンドルコートする以外は、実施例 1 と同様にして、膜厚 2.5 μm の硬化被膜を有する透明光ディスクを得た。

得られた透明光ディスクについて、ジャパンイーエム(株)製 D L D - 3 0 0 0 光ディスク光学機械特性測定装置を用いて、温度 20 °C、相対湿度 50 % R H 環境下にて、反り角を測定した結果、反り角は 0.1 ° であった。

20

次いで、その透明光ディスクを温度 80 °C、相対湿度 85 % の環境下に 100 時間放置し、更に、20 °C、相対湿度 50 % R H の環境下に 100 時間放置した後、初期反り角と同様にして、再度環境試験後の反り角を測定した結果、透明光ディスクの反り角は 0.15 ° であり、機械精度が良好であった。

なおここでいう反り角とは、光ディスク最外周における硬化被膜側への半径方向の最大反り角を意味する。

【0078】

[実施例 11]

30

帝人化成(株)製パンライト A D 9 0 0 0 T G (ポリカーボネート樹脂)を射出成型して得た光ディスク形状を有する透明円盤状鏡面基板(直径 12 cm、板厚 1.1 mm、反り角 0 度)の片面に、スパッタリング法により、銀合金を膜厚 20 nm となるように設けた。

その銀合金薄膜上に、以下記載の組成のカバー層形成用組成物をスピンドルコート法により塗膜を形成した後、フュージョン D バルブを用いて、その塗膜面に積算光量 1000 mJ/cm (オーク(株)製、積算光量計 U V - 351 にて測定) の紫外線を照射し、塗膜を硬化させて、硬化膜厚 9.8 μm の透明カバー層を形成した。

<カバー層形成用組成物>

ダイセル化学工業(株)製プラクセル 205 を 1 モル、ビス(4 - イソシアナトシクロヘキシリ)メタンを 2 モル、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを 2.02 モルの比率で合成したウレタンアクリレート 70 質量部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 30 質量部、1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン 3 質量部を混合溶解してカバー層形成用組成物とした。

40

次に、得られたカバー層上に実施例 1 で調製した硬化性組成物を、膜厚が 2 μm となるようにスピンドルコート法により塗膜を形成した後、実施例 1 と同様にして、0.1 mm の透明硬化物層(硬化膜厚 2 μm の硬化被膜と硬化膜厚 9.8 μm の透明カバー層)を有する光ディスクを得た。

【0079】

得られた光ディスクについて、ジャパンイーエム(株)製 D L D - 3 0 0 0 光ディスク

50

光学機械特性測定装置を用いて、温度 20 ℃、相対湿度 50 % R H 環境下にて、反り角を測定した結果、その光ディスクの反り角は 0.15 ° であった。

次いで、その光ディスクを、温度 80 ℃、相対湿度 85 % R H の環境下に 100 時間放置し、更に、20 ℃、相対湿度 50 % R H の環境下に 100 時間放置した後、前述した通り環境試験後の反り角を測定すると、0.20 ° であり、機械精度が良好であった。また、微分干渉顕微鏡にて 800 倍の倍率で銀合金薄膜を観察したところ、ピンホール、白化等の腐食は発生していなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 J 7/04 C E Z

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平01-161027(JP,A)

特開2000-063549(JP,A)

特開2001-288325(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 9 2 / 0 0

B 3 2 B 2 7 / 2 0

B 3 2 B 2 7 / 3 0

C 0 8 F 2 / 4 4

C 0 8 J 7 / 0 4