

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029203.8

[51] Int. Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C09D 183/07 (2006.01)

G11B 7/24 (2006.01)

[43] 公开日 2006年11月15日

[11] 公开号 CN 1863672A

[22] 申请日 2004.10.4

[21] 申请号 200480029203.8

[30] 优先权

[32] 2003.10.6 [33] JP [31] 347111/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/014982 2004.10.4

[87] 国际公布 WO2005/032814 英 2005.4.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.6

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 长冈克朗 松藤明博 福田谦一

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

权利要求书 3 页 说明书 73 页

[54] 发明名称

硬涂层制品、固化组合物以及信息记录介质

[57] 摘要

本发明的目的是提供适于形成具有高表面硬度、优异的耐擦伤性能，并且具有持久防污性能的防污硬涂层的固化组合物；并提供具有耐擦伤性能和防污性能、和记录的持久读取特性的光学信息记录介质。所述固化组合物包含光化能-固化树脂，其中，所述光化能-固化树脂具有硅含量为 23-32 重量%的硅氧烷树脂。并且所述光学信息记录材料具有通过涂布并固化所述固化组合物而形成的透光层，其中，所述硅氧烷树脂的涂布量为 0.4-45 毫克/平方米。

1. 一种包括基材和至少一硬涂层的制品，所述的至少一硬涂层包括所述制品的最外层，

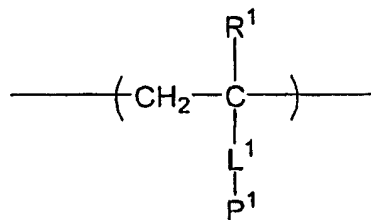
其中，所述最外层包含通过涂布和固化包含光化能-固化树脂的固化组合物而形成的固化薄膜，其中，所述光化能-固化树脂包含硅含量为 23-32 重量%的硅氧烷树脂；并且所述硅氧烷树脂的涂布量为 0.4-45mg/m²。

2. 如权利要求 1 所述的制品，其中，所述光化能-固化树脂另外还包含具有第一分子的第一固化树脂，所述第一分子具有三个或更多个烯键式不饱和基团。

3. 如权利要求 1 所述的制品，其中，所述光化能-固化树脂还包含：具有第一分子的第一固化树脂，所述第一分子具有三个或更多个烯键式不饱和基团；和具有第二分子的第二固化树脂，所述第二分子具有三个或更多个可开环聚合的基团，和

所述光能固化树脂的所述第二树脂含量为所述第一树脂和所述第二树脂总含量的 5-40 重量%。

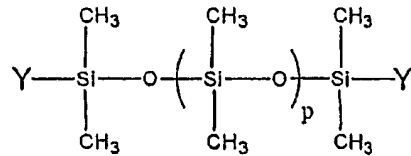
4. 如权利要求 3 所述的制品，其中，所述第二固化树脂是具有由结构式(1)表示的重复单元的可交联聚合物：



式中，R¹表示氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基；P¹表示具有可开环聚合基团的一价基团；L¹表示单键或二价连接基团。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的制品, 其中, 所述三个或更多个可开环聚合的基团包括阳离子可聚合基团。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的制品, 其中, 所述硅氧烷树脂是由结构式(a)表示的聚二甲基硅氧烷:



其中, Y 表示氢原子、甲基、羟基或甲氧基; p 表示 10-1,500 的整数; 且 10-25%的甲基被带有(甲基)丙烯酸酯基团的烷基取代。

7. 如权利要求 1-6 任一项所述的制品, 其中, 所述固化组合物包含相对于总计 100 重量份的所述光化能-固化树脂为 5-35 重量份的颗粒填料。

8. 如权利要求 1-7 任一项所述的制品, 其中, 所述硬涂层为单层。

9. 一种固化组合物, 其包含光化能-固化树脂, 所述光化能-固化树脂包含相对于其总重量为 0.001-0.2 重量%的硅树脂, 其中, 所述硅树脂的硅含量为 23-32 重量%。

10. 一种包括基材和至少一硬涂层的制品, 所述的至少一硬涂层包括所述制品的最外层,

其中, 所述最外层包括通过将权利要求 9 中所述的固化组合物涂布且固化在所述基材上而形成的固化薄膜。

11. 如权利要求 1-8 和 10 任一项所述的制品, 其中, 所述基材是厚度为 20-300 微米的薄膜。

12. 一种通过光学装置能够再现信息信号的信息记录介质, 其依次包括: 基体; 能够记录信息信号的记录层; 和能够透过光的透光层, 其中所述透光层是权利要求 1-8、10 和 11 任一项中所述的制品。

13. 如权利要求 12 所述的信息记录介质, 其中, 所述基材是厚

度为 20-300 微米的聚碳酸酯薄膜，且所述透光层的厚度为 50-300 微米。

硬涂层制品、固化组合物以及信息记录介质

技术领域

本发明涉及具有防污硬涂层的硬涂层制品以及用于获得所述防污硬涂层的固化组合物。另外，本发明还涉及能够通过光学装置和磁性装置记录和再现光学信息并且具有优异的防污和耐擦伤性能的信息记录介质。

背景技术

近年来，由于塑料制品的可加工性且重量轻，因此替代了玻璃制品，但塑料制品表面易于擦伤，因此，这些塑料制品备有硬涂层以提供耐擦伤性能，或者在许多情况下，在使用之前用具有硬涂层的薄膜进行层压。通常使用的玻璃制品在许多情况下也层压用于防止散射的塑料薄膜。为提高薄膜表面的硬度，将硬涂层形成在表面上，或者为了改善基材的表面硬度、耐磨性和防污性，并不仅仅是玻璃制品，具有在表面上形成的硬涂层的硬涂层制品已得到广泛使用。

通常使用的硬涂层一般通过直接在基材上形成约 3-10 微米的热固性树脂或光化能-可聚合树脂，例如紫外线-固化树脂的薄膜或者通过厚度 0.03-0.5 微米左右的底涂层而制备。然而，由于迄今为止所使用的硬涂层其硬度不够或者涂膜厚度薄，因此当基材通过负载明显变形时，硬涂层也将随基材的变形而变形，并且在硬涂层中产生裂缝，因此，它们并不充分令人满意。

为了增加硬涂层的硬度，在日本专利 1815116 中公开了：包含作为硬涂层的树脂形成组分的多官能丙烯酸酯单体，并且包含粉末无机填料例如氧化铝，二氧化硅或二氧化钛，以及聚合引发剂的涂层组合

物。在日本专利 1416240 中公开了包含无机填料例如用烷氧基硅烷进行表面处理的二氧化硅或氧化铝等等的光聚合组合物。另外,近年来,还研究了填充交联有机细粒。尽管这些技术有增加硬涂层表面硬度的作用,但也存在着一些缺点,如将增加混浊度并使抗脆性变差,因此,仅仅这些技术尚不能够充分满足所要求的性能。

JP-A-2000-52472(在本发明中术语“JP-A”表示“待审公开的日本专利申请”。)提出了一种通过使用包括两层结构的硬涂层并且将二氧化硅细粒添加至第一层上而使卷曲问题和耐擦伤性能同时令人满意的方法。此外,包括两层结构硬涂层的硬涂层薄膜还公开于 JP-A-2000-71392 中,其中,将包含游离基固化树脂和阳离子固化树脂混合物的固化树脂层用作下层,并将只包含游离基固化树脂的固化树脂层用作上层。然而,这些技术也不能够获得足够的硬度。

另一方面,已知的是,使硬涂层厚度增加至比 3-10 微米的通常厚度大对于增强硬度是有效的。然而,这也会产生一些问题,随着硬涂层的增厚混浊度将增加,由于抗脆性变差,易于产生破裂和剥离,同时由于固化收缩的问题,硬涂层薄膜的卷曲将变大。

因此,通过现有技术将难以获得具有良好特性的切实可行的硬涂层。

此外,在使用中,为了防护和防止玻璃的散射而提供在图像显示器和触板上的硬涂层易于被指纹,记号笔,化妆品和汗液弄脏,并且一旦粘到了污渍将难以除去,这将损害透明度和反射作用,并致使清晰度下降。作为该问题的对策,日本专利 3417803 公开了除通过提供包含树脂组合物的硬涂层而提供硬涂层性能以外,还给予防污性能的技术,所述组合物包含以每 100 重量份多官能丙烯酸酯为基准的 0.1-100 重量份的光化能-固化硅氧烷树脂。

然而,业已发现,在这些专利中公开的任何硬涂层薄膜均存在着如下缺点:通过重复擦拭,表面上的防污组分将剥离,使防污性能不

能长久保持；或者由于表面组分的不均匀在表面上产生缺陷。将硬涂层薄膜用作例如信息记录介质的表面保护薄膜，但在表面上有缺陷，甚至是微小缺陷的薄膜也不能够用作这样的表面保护薄膜，这是因为所述缺陷将严重影响信息的读出。

发明内容

本发明的目的是提供具有高表面硬度、优异的耐擦伤性能，并且具有持久防污性能的硬涂布制品。本发明的另一目的是提供能够获得防污硬涂层的固化组合物，所述防污硬涂层具有高表面硬度、优异的耐擦伤性能，并且具有持久防污性能。

本发明的另一目的是提供具有耐擦伤性能和防污性能、并且具有数据持久读取特性的光学信息记录介质。

本发明的上述目的通过下述方法得以解决。

(1)包括基材和至少一硬涂层的制品，所述至少一硬涂层包括所述制品的最外层。

其中，所述最外层包括通过涂布和固化包含光化能-固化树脂的固化组合物而形成的固化薄膜，其中，所述光化能-固化树脂包含硅含量为 23-32 重量%的硅氧烷树脂；并且硅氧烷树脂的涂布量为 $0.4-45\text{mg/m}^2$ 。

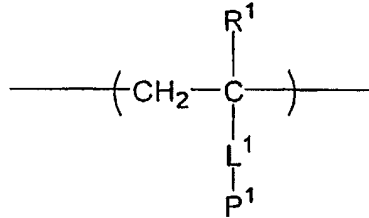
(2)如第(1)项中所述的制品，其中，所述光化能-固化树脂另外还包含具有第一分子的第一固化树脂，所述第一分子具有三个或更多个烯键式不饱和基团。

(3)如第(1)项中所述的制品，其中，所述光化能-固化树脂还包含：具有第一分子的第一固化树脂，所述第一分子具有三个或更多个烯键式不饱和基团；和具有第二分子的第二固化树脂，所述第二分子具有三个或更多个可开环聚合的基团，和

所述光化能固化树脂的第二树脂含量为所述第一树脂和所述第

二树脂的总含量的 5-40 重量%。

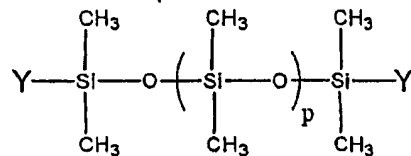
(4)如第(3)项中所述的制品，其中，所述第二固化树脂是可交联的聚合物，其具有由结构式(1)表示的重复单元：



式中， R^1 表示氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基； P^1 表示具有可开环聚合基团的一价基团； L^1 表示单键或二价连接基团。

(5)如第(3)或(4)项所述的制品，其中，所述三个或更多个可开环聚合的基团包括阳离子可聚合基团。

(6)如第(1)-(5)任一项中所述的制品，其中，所述硅氧烷树脂是由结构式(a)表示的聚二甲基硅氧烷：



其中，Y 表示氢原子、甲基、羟基或甲氧基；p 表示 10-1,500 的整数；且 10-25%的甲基被带有(甲基)丙烯酸酯基团的烷基取代。

(7)如第(1)-(6)任一项中所述的制品，其中，所述固化组合物包含相对于总计 100 重量份的光化能-固化树脂为 5-35 重量份的颗粒填料。

(8)如第(1)-(7)任一项中所述的制品，其中，所述硬涂层为单层。

(9)一种固化组合物，其包含光化能-固化树脂，所述光化能-固化树脂包含相对于其总重量为 0.001-0.2 重量%的硅树脂，其中，所述

硅树脂的硅含量为 23-32 重量%。

(10)一种包括基材和至少一硬涂层的制品，所述至少一硬涂层包括所述制品的最外层，

其中，所述最外层包括通过将第(9)项中所述的固化组合物涂布且固化在所述基材上而形成的固化薄膜。

(11)如 1-8 和 10 任一项所述的制品，其中，所述基材是厚度为 20-300 微米的薄膜。

(12)一种通过光学装置能够再现信息信号的信息记录介质，其依次包括：基体；能够记录信息信号的记录层；和能够透过光的透光层，其中所述透光层是第(1)-(8)，(10)和(11)任一项中所述的制品。

(13)如第(12)项中所述的信息记录介质，其中，所述基材是厚度为 20-300 微米的聚碳酸酯薄膜，且所述透光层的厚度为 50-300 微米。

根据本发明，通过用规定的硅氧烷树脂的涂布量在制品的最外层表面上涂布由含有特定硅氧烷树脂的固化组合物形成的硬涂层，可获得具有高表面硬度、优异耐擦伤性能、以及长期防污性能的硬涂层制品，并且这样的硬涂层制品在各种领域中具有广泛的用途。通过将透明薄膜用作基材，作为硬涂层制品，可获得防污性能和耐擦伤性能优异的透明基材(硬涂层薄膜)。根据本发明的硬涂层制品可用作 CRT、LCD、PDP 和 FED 的显示器和触板，建筑物和车辆的窗体，能够防止票据、桌子、装饰胶合板等被涂鸦和被粘贴的屏障材料，并且它们作为光学信息记录介质如 CD、DVD 和 Blu-射线盘的表面保护薄膜是特别优选的。

发明详述

下面将详细描述本发明的硬涂层制品和信息记录介质。在本发明的说明书中，“由(数值 1)至(数值 2)”表示“(数值 1)或更大和(数值 2)或更小”。

在本发明中制品(或硬涂层制品)具有基材和硬涂层。本发明中的硬涂层制品具有为硬涂层的最外层,所述硬涂层包括由固化组合物形成的固化薄膜。所述固化组合物包含硅含量为 23-32 重量%的光化能-固化硅氧烷树脂。本发明业已发现,通过使用具有特定硅含量的光化能-固化硅氧烷树脂与不同于含硅氧烷树脂的固化树脂的亲合力将增强,并且硬涂层的防污性能将持久。

考虑到防污性能,优选的是,硬涂层表面与水的接触角为 90° 或更大,或者 97° 或更大。为了使硬涂层表面与水的接触角处于上述范围,通常将氟原子和/或硅原子添加至固化组合物中,从而形成硬涂层。

在包含在硬涂层中的固化树脂中,作为用作防污剂的、具有光化能-可固化基团且包含氟原子和/或硅原子的固化树脂的具体例子,列举了包含氟原子或硅原子的单体、其中包含丙烯酸基团的含有氟原子或硅原子的单体的共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物。

作为含有硅原子的单体,列举了具有通过聚二甲基硅氧烷和(甲基)丙烯酸酯的反应而获得的硅氧烷基团的单体。作为具有(甲基)丙烯酸酯末端的硅氧烷化合物的具体例子,列举了 X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-2404、X-22-174D、X-22-8201 和 X-22-2426(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造)。

包含这些防污剂的硬涂层迄今为止是已知的,但当用水对这些传统的硬涂层进行重复摩擦或擦拭时,随后的防污性能将突然下降。根据本发明者对该原因的分析,结果发现,这是由于传统防污剂包含 34 重量%或更多的硅而提高了其初始防污性能,但这些防污剂位于表面上,因此,在用水摩擦和擦拭后表面上的硅或氟含量易于减少。

恰恰相反,在本发明中,通过利用具有特定硅含量的光化能-固化硅氧烷树脂,与除了含有硅树脂以外的硬涂层的构成材料的亲合力将得以增加,并且甚至在用水对硬涂层进行摩擦或擦拭时防污性能也

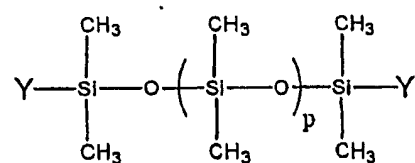
不会下降且防污性能能够持续很久。

关键是，在本发明中用作防污剂的光化能-固化硅氧烷树脂中的硅含量为 23-32 重量%，优选为 26-31 重量%，最优选为 29-31 重量%。当硅含量高于该范围时，硅将位于树脂的表面上且防污性能不会持久，或者会造成表面组分的不均匀性，以致使本发明的硬涂层制品不适合特别用作显示器用材料或光学信息记录介质的保护薄膜。当含量低于该范围时，表面的接触角将无法达到如希望范围那么大，结果是，在初始阶段不能够显示出防污性能。

含有硅光化能-固化硅氧烷树脂的具体例子是聚二甲基硅氧烷衍生物，并且在这种情况下，对于聚二甲基硅氧烷衍生物而言，包含利用光化能射线辐射能够聚合的光化能-可聚合基团是至关重要的。

作为光化能-可聚合基团，可列举的有：游离基可聚合的双键，例如丙烯酸基，和阳离子可聚合基团，例如环氧基。特别优选的光化能-可聚合基团是游离基可聚合的丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基，且游离基可聚合的丙烯酸酯基是最为优选的。

作为包含光化能-可聚合基团的聚二甲基硅氧烷，其为由结构式 (a) 表示的聚二甲基硅氧烷：



其中，Y 表示氢原子、甲基、羟基或甲氧基；p 表示 10-1,500 的整数；且 10-25% 的甲基被带有(甲基)丙烯酸酯基团的烷基取代。

甲基被含有(甲基)丙烯酸酯基团的烷基取代的比例优选为 13-22%，最优选为 16-19%。当(甲基)丙烯酸酯基团的比例低于所述范围时，与除硅氧烷树脂以外的硬涂层构成材料的结合将减弱，以致使通过摩擦和擦拭使防污性能下降。当丙烯酸酯基团的比例超过该范

围时，硅含量将无法达到如希望范围那么高，结果是，不能够显示出防污性能。

作为包含(甲基)丙烯酸酯基团的烷基，优选由 $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{X})=\text{CH}_2$ 表示的基团，式中， q 表示2-8、优选3或4的整数， X 表示氢原子或甲基基团。

作为光化能-固化硅氧烷树脂，例如可以列举UMS-182(由Chisso Corporation制造)。此外，通过任意地改变例如X-22或X-24(由Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造)，GS1015(由TOAGOSEI CO., Ltd.制造)和UMS-992、RMS-044或RMS-083(由Chisso Corporation制造)的聚合组分的比例和丙烯酸改性程度，可取得本发明的硅含量。

用于本发明的聚二甲基硅氧烷可根据公开于JP-A-7-70946、JP-A-7-76611、JP-A-9-3392和JP-A-2001-226487中的方法来合成。

光化能-固化硅氧烷树脂的分子量可选自1,000-100,000，优选2,000-10,000，更优选2,500-5,000。

光化能-固化硅氧烷树脂的涂布量0.4-45毫克/平方米，优选1-30毫克/平方米，更优选2-20毫克/平方米，特别优选3-8毫克/平方米。当涂布量小于该范围时，防污性能不能够充分体现，而当涂布量大于该范围时，会造成表面组分的不均匀性，以致使本发明的硬涂层制品不适合特别用作显示器用材料或光学信息记录介质的保护薄膜。根据待形成硬涂层的厚度，通过调节用于形成硬涂层的固化组合中光化能-固化硅氧烷树脂的用量而使硅氧烷树脂的涂布量达到上述范围。

在本发明固化组合中光化能-固化硅氧烷树脂的含量相对于用于固化组合中光化能-固化树脂的总量优选为0.001-0.2重量%，更优选为0.005-0.1重量%，最优选为0.01-0.05重量%。

在本发明中，光化能-固化硅氧烷树脂可与含氟化合物结合使用。作为含-氟化合物，可列举的有含全氟烷基的(甲基)丙烯酸酯，代表性的有丙烯酸六氟异丙酯，丙烯酸十七氟癸酯，全氟烷基氨磺酰乙基丙

烯酸酯和全氟烷基-酰胺乙基丙烯酸酯。作为所述化合物的具体例子，可列举的有具有可聚合基团的化合物，例如，甲基丙烯酸 2-全氟辛乙基酯和丙烯酸 2-全氟辛乙基酯(由 NIPPON MEKTRON LTD.制造)、M-3633、M-3833、R-3633 和 R-3833(由 Daikin Fine Chemical Institute 制造)、AFC-1000、AFC-2000 和 FA-16(由 Kyoisha Chemical Co., Ltd. 制造)和 Megafac 531A(由 Dainippon Ink and Chemicals Inc.制造)。

对于本发明中的硬涂层制品，保持防污性能的同时，增加其表面铅笔硬度是必需的。尽管硬涂层表面的铅笔硬度的最佳值根据不同的用途而改变，例如显示器材料、建筑材料、光学信息记录介质等等，但其铅笔硬度优选为 3H 或更高，更优选为 4H 或更高，特别优选的是 5H 或更高。

使用 JIS-S-6006 规定的铅笔，按照 JIS-K-5400 的铅笔硬度评价方法测定在 9.8 N 的载荷下没有观察到擦伤的铅笔硬度，可获得铅笔硬度值。

为了提高铅笔硬度，用于形成本发明硬涂层的固化组合物优选包含除硅氧烷树脂以外的光化能-固化树脂。作为这样的树脂，优选的是包含具有两个或更多个烯键式不饱和基团的分子的固化树脂；更优选的是包含具有三个或更多个烯键式不饱和基团的分子的固化树脂；对于固化组合物更为优选的是同时包含含有烯键式不饱和基团的固化树脂和含有可开环聚合的基团的固化树脂。

首先，下面将详细描述在同一分子中具有两个或更多个烯键式不饱和基团的固化树脂。

优选的烯键式不饱和基团类型是丙烯酰基，甲基丙烯酰基，苯乙烯基和乙烯基醚基，特别优选的基团是丙烯酰基。

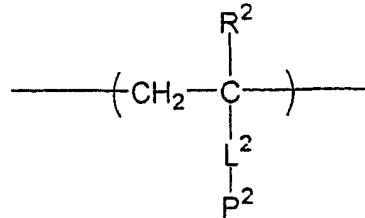
作为在同一分子中具有两个或更多个烯键式不饱和基团的固化树脂，优选使用在分子中具有 2-6 个丙烯酸酯基团的多官能丙烯酸酯单体，和在分子中具有若干个丙烯酸酯基团、分子量从几百至数千的

低聚物，其称为聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。

在同一分子中具有两个或更多个丙烯酸酯基团的这些固化树脂的具体例子包括：多元醇聚丙烯酸酯，例如，1,4-丁二醇二丙烯酸酯，乙二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，二季戊四醇五丙烯酸酯，和二季戊四醇六丙烯酸酯，以及由聚异氰酸酯和含有羟基的丙烯酸酯如丙烯酸羟乙基酯的反应而获得的聚氨酯丙烯酸酯。

在同一分子中具有三个或更多个烯键式不饱和基团的固化树脂可以与具有一个或两个烯键式不饱和基团的固化树脂(单体或低聚物)结合使用。

作为在同一分子中具有三个或更多个烯键式不饱和基团的固化树脂，还可以优选使用具有如下结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物。包含结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物详述如下。



在结构式(2)中， R^2 表示氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基，优选为氢原子或甲基。

P^2 表示一价烯键式不饱和基团或具有烯键式不饱和基团的一价基团。

L^2 表示单键或二价或更高价的连接基团，优选为单键， $-\text{O}-$ ，亚烷基，亚芳基， $^*-\text{COO}-$ ， $^*-\text{CONH}-$ ， $^*-\text{OCO}-$ 或 $^*-\text{NHCO}-$ ，式中*侧连接至主链。

P^2 优选表示丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基，或包含这些基团中任一个或多个的一价基团，最优选的是丙烯酰基或包含丙烯酰基

的一价基团。

包含由结构式(2)表示的重复单元 of 交联聚合物可以通过如下方法来合成：(i)通过相应单体的聚合直接引入烯键式不饱和基团的方法，或(ii)使具有任意官能团的单体聚合，然后通过聚合反应将烯键式不饱和基团引入到如此获得的聚合物上。在合成时方法(i)和(ii)可以组合。作为聚合反应，可列举的有游离基聚合，阳离子聚合和阴离子聚合。

当使用方法(i)时，利用通过聚合反应消耗的烯键式不饱和基团和留在交联聚合物中的烯键式不饱和基团之间聚合反应性的差别，所述合成是可行的。例如，当结构式(2)中的 P^2 是丙烯酰基，甲基丙烯酰基，或包含所述基团任一个的一价基团时，通过将阳离子聚合用作形成交联聚合物的聚合反应，根据方法(i)能够获得本发明的交联聚合物。另一方面，当 P^2 为苯乙烯基或包含苯乙烯基的一价基团时，通常借助方法(ii)来合成含有结构式(2)表示的重复单元 of 交联聚合物，这是因为，通过游离基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合中的任一方法易于进行凝胶化。

因此，利用聚合反应的方法(ii)能够获得交联聚合物，其与引入到含有由结构式(2)表示的重复单元 of 交联聚合物上的烯键式不饱和基团的种类无关，并且因此是十分有用的。

作为聚合反应，可以列举的有：(I)形成含有作为烯键式不饱和基团前体的官能团的聚合物，如从 2-氯乙基中除去盐酸，然后通过官能团转换向该聚合物中引入烯键式不饱和基团(消去反应，氧化反应或还原反应)；和(II)形成含有任意官能团的聚合物，然后通过键形成反应，使该聚合物和同时具有烯键式不饱和基团和能够与前述聚合物中的官能团形成共价键合的官能团的反应性单体进行反应。方法(I)和(II)可以结合进行。

在有机合成领域中通常使用的键形成反应中，任何反应均可以用

作所述键形成反应而没有任何特别的限制，只要所述反应是形成共价键合的反应。同时，存在着其中包含在交联聚合物中的烯键式不饱和基团在反应期间将进行热聚合并胶凝的情况，因此，优选的是，反应应当在可能低的温度(优选 60°C或更低，特别优选为室温或更低)下进行。此外，为了加速反应可以使用催化剂，考虑到抑制凝胶化可以使用阻聚剂。

由于进行优选的聚合物键形成反应的官能团组合的例子如下所示，但本发明并不局限于此。

在反应通过加热或在室温下进行的情况下，官能团组合的例子包括：

(a) 带有环氧基、异氰酸酯基、N-羟甲基、羧基、烷基卤、酸酐、酰基氯、活性酯基(例如硫酸酯)、甲酰基或乙缩醛基的羟基，

(b) 带有羟基、巯基、氨基、羧基或 N-羟甲基的异氰酸酯基，

(c) 带有环氧基、异氰酸酯基、氨基或 N-羟甲基的羧基，

(d) 带有异氰酸酯基、N-羟甲基、羧基、氨基或羟基的 N-羟甲基，

(e) 带有羟基、巯基、氨基、羧基或 N-羟甲基的环氧基，

(f) 带有亚磺酸基或氨基的乙烯基砜，

(g) 带有羟基、巯基或活性亚甲基的甲酰基，

(h) 带有甲酰基、乙烯基基团(烯丙基、丙烯酸基)、环氧基、异氰酸酯基、N-羟甲基、羧基、烷基卤、酸酐、酰基氯或活性酯基(例如硫酸酯)的巯基，

(i) 带有甲酰基、乙烯基基团(烯丙基、丙烯酸基)、环氧基、异氰酸酯基、N-羟甲基、羧基、烷基卤、酸酐、酰基氯或活性酯基(例如硫酸酯)的氨基。

上述反应性单体优选的具体例子如下所示，但本发明并不局限于这些化合物。

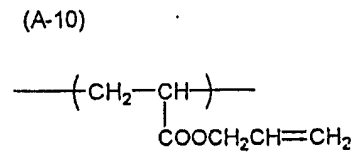
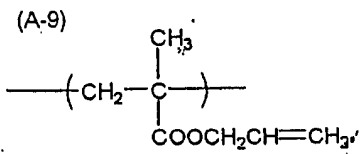
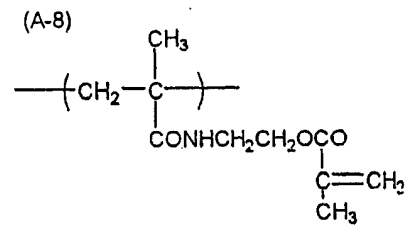
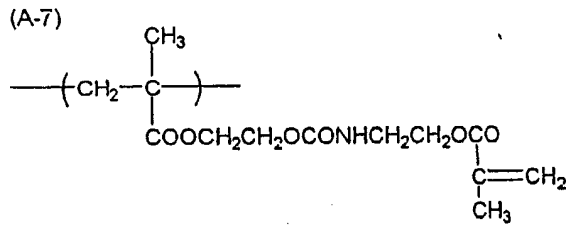
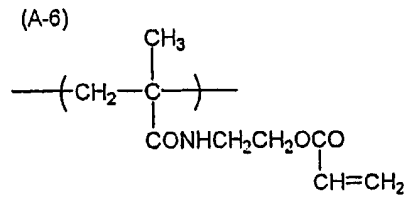
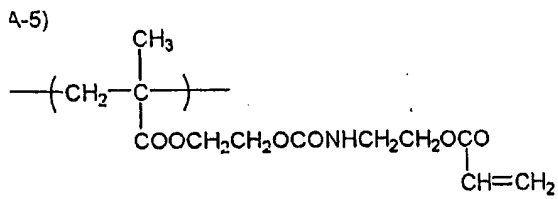
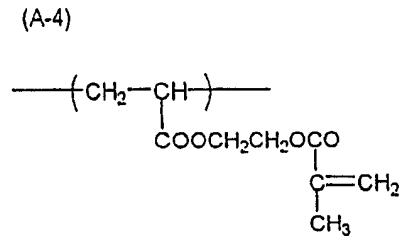
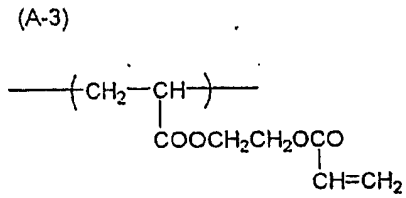
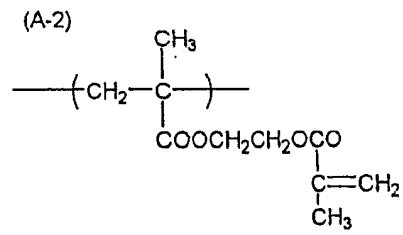
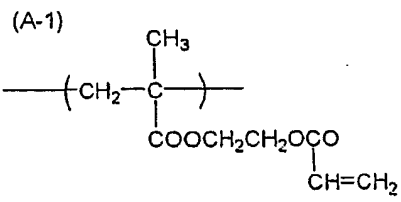
可以列举的有：含有羟基基团的乙烯基单体(例如，丙烯酸羟乙

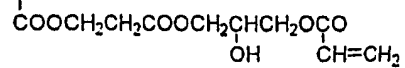
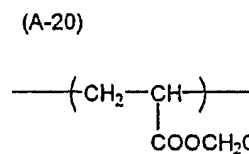
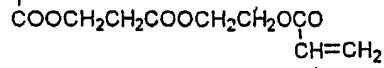
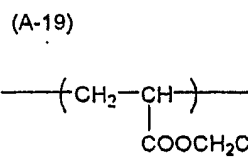
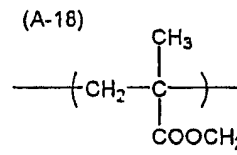
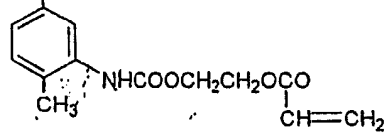
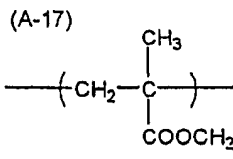
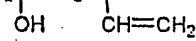
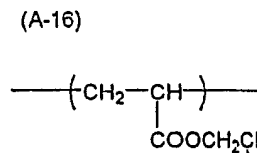
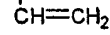
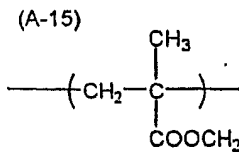
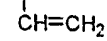
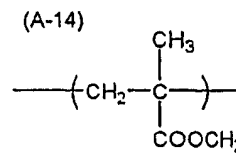
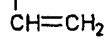
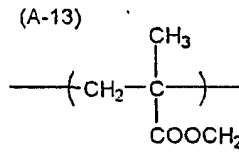
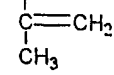
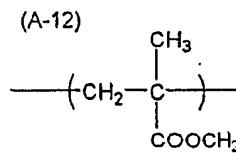
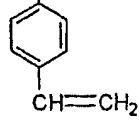
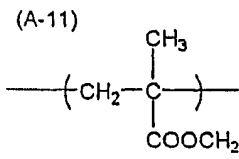
酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 烯丙醇, 丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟丙酯)、含有异氰酸酯基的乙烯基单体(例如, 异氰酸乙酯基丙烯酸酯和异氰酸乙酯基甲基丙烯酸酯)、含有 N-羟甲基的乙烯基单体(例如, N-羟甲基丙烯酸酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺)、含有环氧基的乙烯基单体(例如, 丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 烯丙基缩水甘油基醚, CYCLOMER-M100 和 A200(由 Daicel Chemical Industries Co., Ltd.制造))、含有羧基的乙烯基单体(例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸, 衣康酸、丙烯酸羧乙基酯和苯甲酸乙烯基酯)、含有烷基卤的乙烯基单体(例如, 氯甲基苯乙烯和甲基丙烯酸 2-羟基-3-氯丙酯)、含有酸酐的乙烯基单体(例如, 马来酸酐), 含有甲酰基的乙烯基单体(例如, 丙烯醛和甲基丙烯醛)、含有亚磺酸基的乙烯基单体(例如, 苯乙烯亚磺酸钾)、含有活性亚甲基的乙烯基单体(例如, 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯)、含有乙烯基的乙烯基单体(例如, 甲基丙烯酸烯丙酯和丙烯酸烯丙酯)、含有酰基氯的单体(例如, 氯丙烯酰胺和氯甲基丙烯酰胺)、和含有氨基的单体(例如, 烯丙胺)。

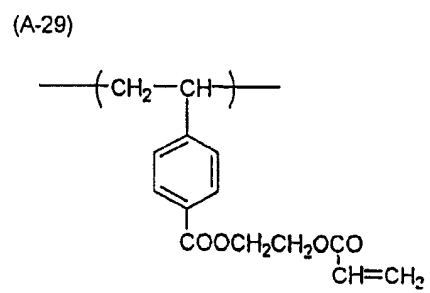
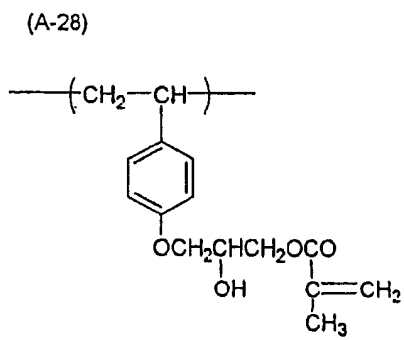
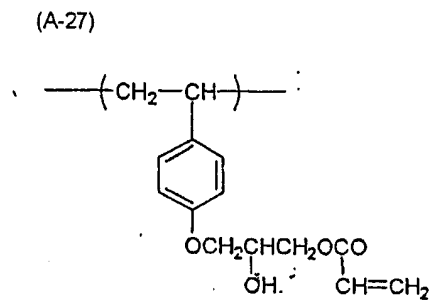
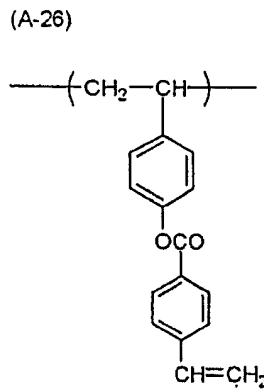
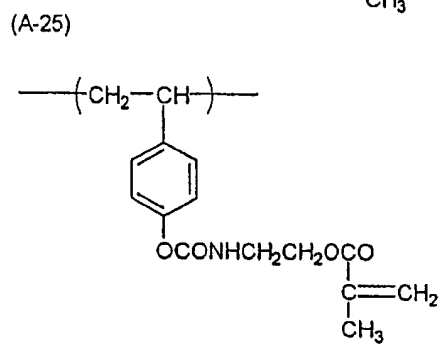
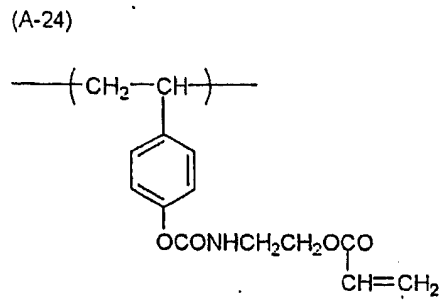
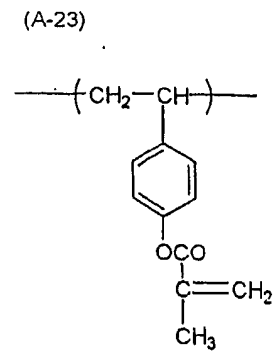
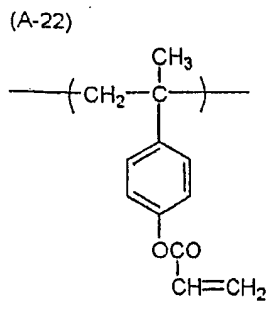
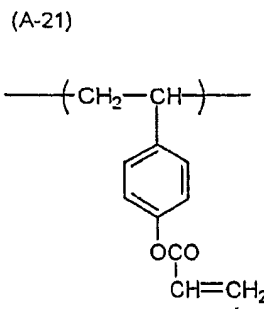
通过具有反应性官能团和烯键式不饱和基团的反应性单体的聚合, 能够获得包含上述方法(II)中所述的任意官能团的聚合物。另外, 还可通过在低反应性前体单体聚合之后官能团的转换而获得包含任意官能团的聚合物, 例如可通过对聚醋酸乙烯酯改性而获得的聚乙烯醇。

作为这些化合物的聚合方法, 游离基聚合是最为简单且优选的方法。

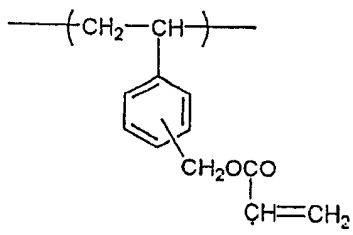
由结构式(2)表示的重复单元的优选的具体例子如下所示, 但本发明并不局限于这些化合物。



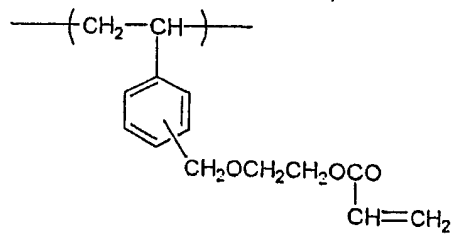




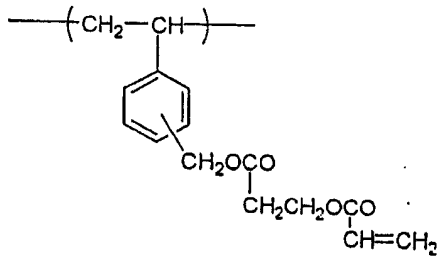
(A-30)



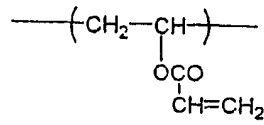
(A-31)



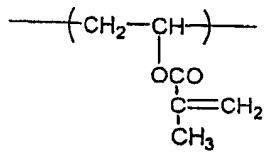
(A-32)



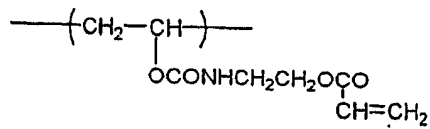
(A-33)



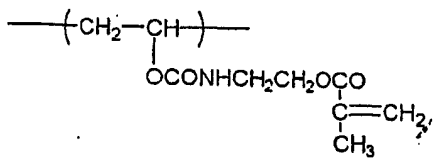
(A-34)



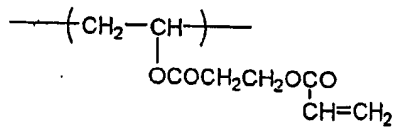
(A-35)

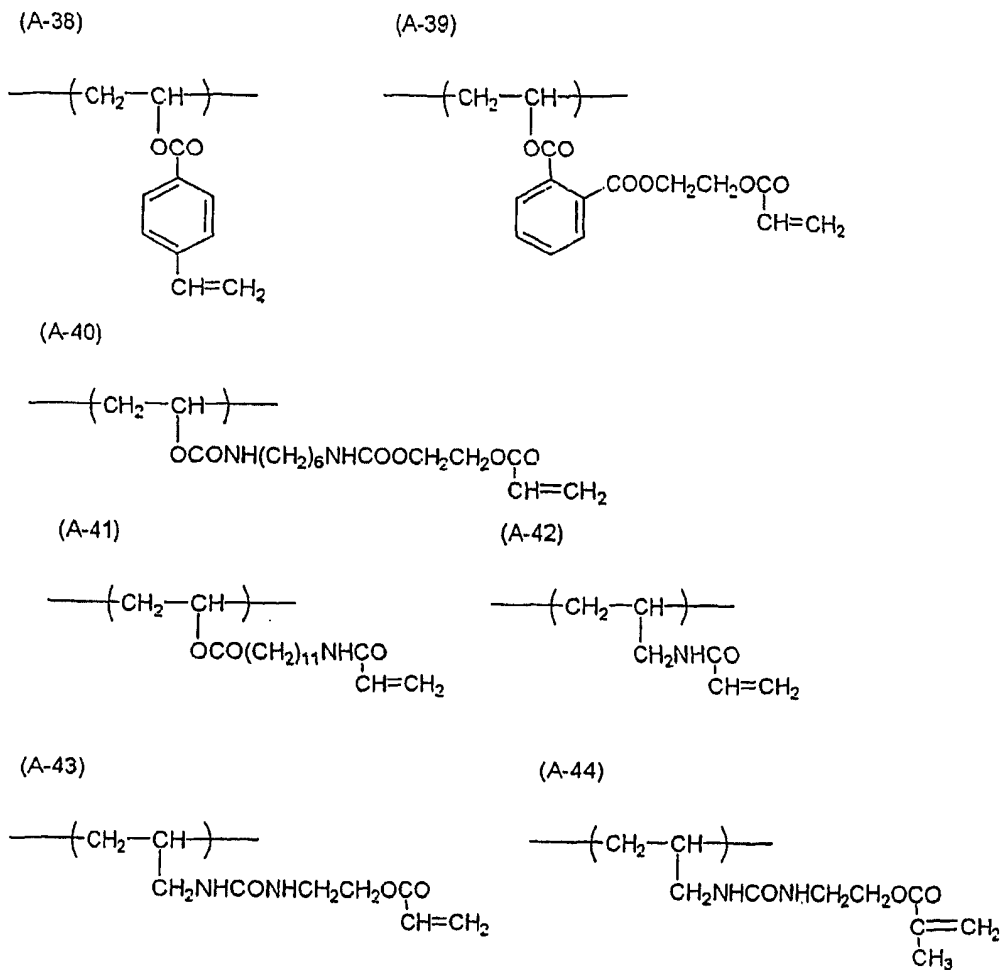


(A-36)



(A-37)



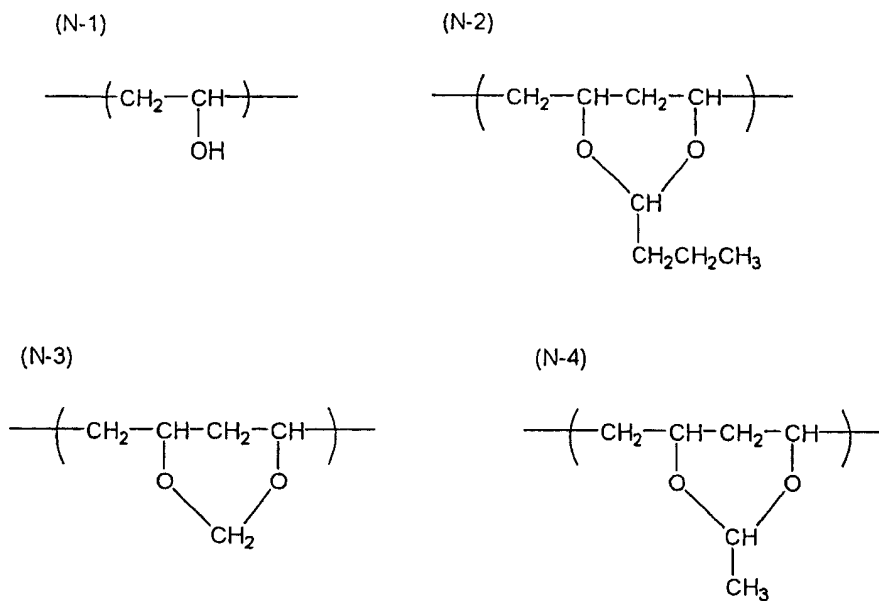


在本发明中，包含由结构式(2)表示的重复单元 of 交联聚合物可以是包含结构式(2)表示的多个重复单元的共聚物，或者可以是包含除结构式(2)以外的重复单元的共聚物(例如不含有烯键式不饱和基团的重复单元)。特别是，当希望控制交联聚合物的 T_g 和亲水性-疏水性，或控制交联聚合物中烯键式不饱和基团的数量时，利用含有除结构式(2)以外的重复单元的共聚物是优选的方法。作为引入除结构式(2)表示的重复单元以外的重复单元的方法，可以使用(a)通过相应单体的聚合直接引入重复单元的方法，或者(b)使官能团-可转换的前体单体进行聚合并通过聚合反应引入重复单元的方法。方法(a)和(b)可以在引入时结合使用。

当根据方法(a)通过使相应的乙烯基单体的聚合而引入除结构式(2)表示的重复单元以外的重复单元时,作为优选的单体,可列举的是与结构式(1)所述相同的单体,作为当通过相应的单体的聚合而引入除结构式(1)表示的重复单元以外的重复单元时优选使用的单体。这些乙烯基单体可以两种或更多种结合使用。作为除这些单体以外的乙烯基单体,可使用描述于 Research Disclosure, No.19551(1980年7月)中的乙烯基单体。在这些乙烯基单体中,特别优选使用由丙烯酸或甲基丙烯酸,以及芳族乙烯基化合物衍生得到的酯和酰胺。

当通过方法(ii)中的聚合反应引入由结构式(2)表示的重复单元并且该反应是不完全的时,共聚物将具有含有作为烯键式不饱和基团的前体的官能团的重复单元,或者具有包含反应性官能团的重复单元。这样的共聚物可用于本发明而没有任何限制。

衍生自上述乙烯基单体的不含烯键式不饱和基团的几乎所有重复单元也能够通过方法(b)来引入,即使官能团-可转换的前体单体聚合,然后通过聚合反应将重复单元引入到所获得的聚合物上。另一方面,含有由结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物可以包含除结构式(2)以外的重复单元,后者不能够用除聚合反应以外的任何其它方法引入。作为这样重复单元的典型例子,可列举的有:通过聚醋酸乙烯酯的改性而获得的聚乙烯醇,和通过聚乙烯醇的缩醛化反应而获得的聚乙烯醇缩丁醛。这些重复单元的具体例子如下所示,但本发明并不局限于此。



在本发明中，在包含由结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物中，由结构式(2)表示的重复单元的比例 1-100 重量%，优选 30-100 重量%，特别优选的是 50-100 重量%。

包含由结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物的数均分子量的优选范围(基于聚乙二醇通过凝胶渗透色谱法测量)是 1,000-1,000,000，更优选 3,000-200,000，最优选 5,000-100,000。

包含由结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物的优选例子如下表 1 所示，但本发明并不局限于此。表 1 中，结构式(2)表示的重复单元和上面列举的重复单元例如聚乙烯醇通过列举的结构式编号来表示，而由可共聚单体衍生得到的重复单元由单体名称来表示。共聚组分比例以重量%表示。

表 1

	重复单元的组成	共聚合组成比例(重量%)
P-1	A-1	100
P-2	A-1/甲基丙烯酸正丁酯	60/40
P-3	A-1/苯乙烯	80/20
P-4	A-1/N-叔丁基丙烯酰胺	80/20
P-5	A-1/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸羟乙酯	38/50/12
P-6	A-1/A-7/甲基丙烯酸羟乙酯	20/67/13
P-7	A-1/A-9	80/20
P-8	A-1/A-11	50/50
P-9	A-6	100
P-10	A-13	100
P-11	A-14/甲基丙烯酸羟甲酯	33/67
P-12	A-15/甲基丙烯酸	87/13
P-13	A-20/丙烯酸羧基乙酯	67/33
P-14	A-21	100
P-15	A-21/N-乙烯基甲酰胺	90/10
P-16	A-25/4-羟基苯乙烯	66/34
P-17	A-30/氯甲基苯乙烯/N-苯基马来酰亚胺	23/27/50
P-18	A-33/N-1/乙酸乙烯酯	88/11/1
P-19	A-37/N-1/乙酸乙烯酯	93/6/1
P-20	A-38/N-1/N-2/乙酸乙烯酯	22/8/69/1
P-21	A-40/N-1/乙酸乙烯酯	77/22/1

优选用于本发明、包含可开环聚合基团的固化树脂如下所述。

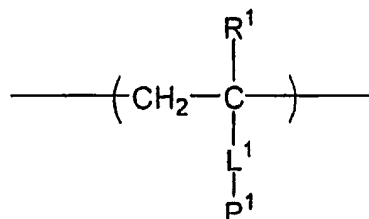
包含可开环聚合基团的固化树脂是具有环状结构的固化树脂，其开环聚合通过阳离子、阴离子和游离基的作用而进行，并且含杂环基的固化树脂是这些固化树脂中特别优选的固化树脂。作为这样的固化树脂，可以列举的有：环亚氨醚，例如环氧衍生物，氧杂环丁烷（oxetane）衍生物，四氢呋喃衍生物，环内酯衍生物，环状碳酸酯衍生物和噁唑啉衍生物，且特别的是环氧化物，氧杂环丁烷衍生物和噁唑啉衍生物。

在本发明中，可以将包含可开环聚合基团的两种或更多种固化树脂结合使用。作为包含可开环聚合基团的固化树脂，优选在同一分子中包含两个或更多个可开环聚合基团的固化树脂，更为优选的是在同

一分子中包含三个或更多个可开环聚合基团的固化树脂。在这种情况下，可以结合使用在同一分子中包含一个或两个可开环聚合基团的固化树脂和在同一分子中包含三个或更多个可开环聚合基团的固化树脂，或者可以结合使用只在同一分子中包含三个或更多个可开环聚合基团的两种或更多种固化树脂。

对于用于本发明的、包含可开环聚合基团的固化树脂没有特别的限制，只要它们具有上述环状结构。所述固化树脂的优选例子包括：例如，单官能缩水甘油醚类、单官能脂环族环氧化物类、双官能脂环族环氧化物类、二缩水甘油醚(例如，作为缩水甘油醚的乙二醇二缩水甘油醚和双酚 A 二缩水甘油醚)、三官能或更高官能的缩水甘油醚(例如，三羟甲基乙基三缩水甘油醚、三羟甲基丙基三缩水甘油醚、甘油基三缩水甘油醚和三(缩水甘油基氧基乙基)异氰脲酸酯)、四官能或更高官能的缩水甘油醚(例如，山梨糖醇四缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、甲酚酚醛树脂的聚缩水甘油基醚和苯酚酚醛树脂的聚缩水甘油基醚)、脂环族环氧化物(例如，Celloxide 2021P、Celloxide 2081、Epolead GT-301 和 Epolead GT-410(由 Daicel Chemical Industries 制造)、EHPE(由 Daicel Chemical Industries 制造)、和苯酚酚醛树脂的聚环己基环氧甲醚)，和氧杂环丁烷(OX-SQ 和 PNOX-1009(由 TOAGOSEI CO.,LTD.制造)。然而，本发明并不局限于此。

在本发明中，作为具有可开环聚合基团的固化树脂，特别优选的是包含交联聚合物，所述聚合物包含由下式(1)表示的重复单元。下面将详细描述交联聚合物。



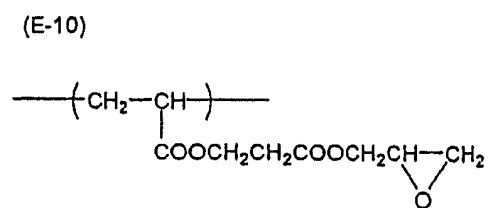
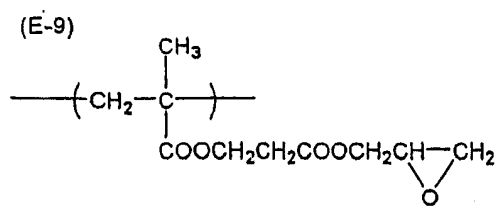
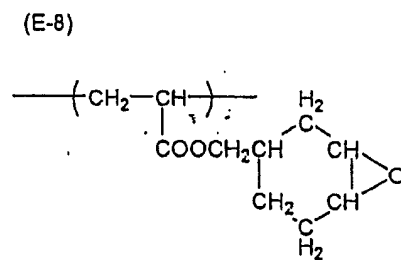
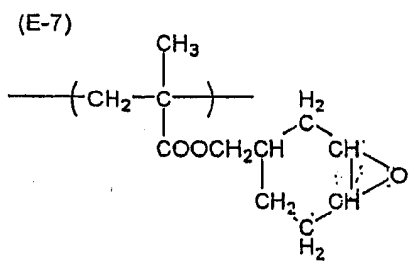
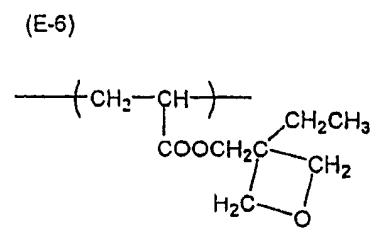
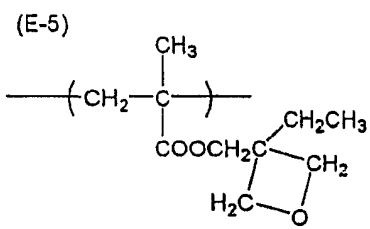
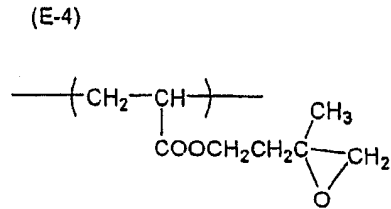
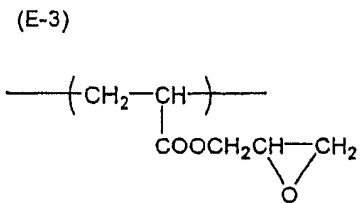
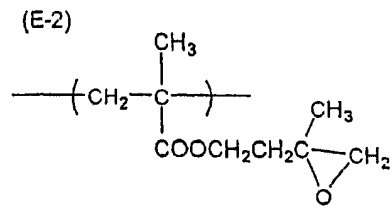
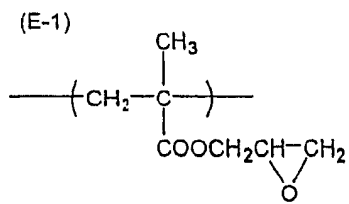
在结构式(1)中, R^1 表示氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基, 优选为氢原子或甲基。

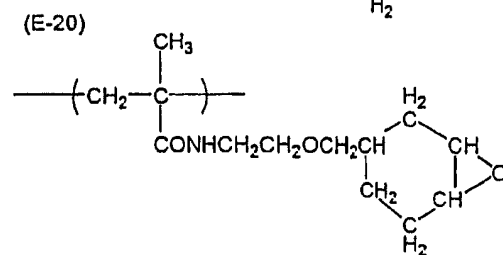
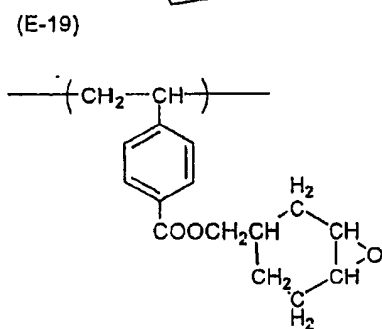
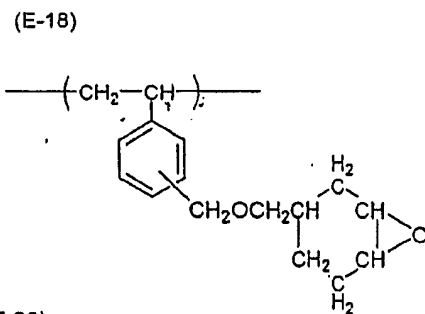
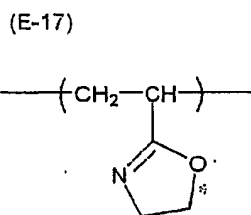
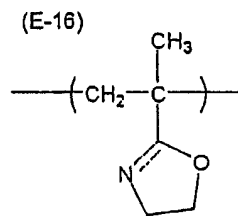
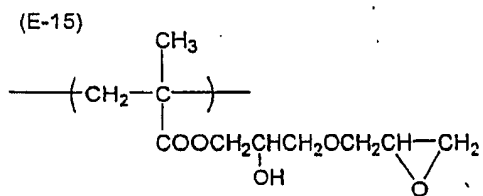
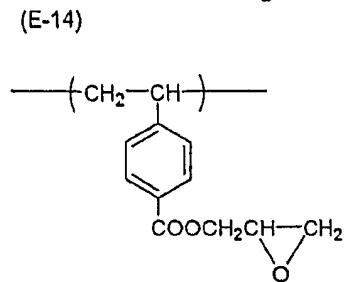
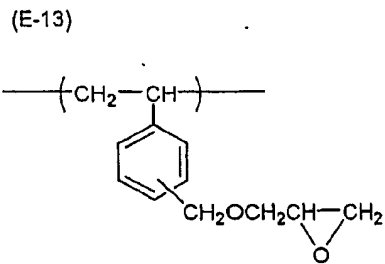
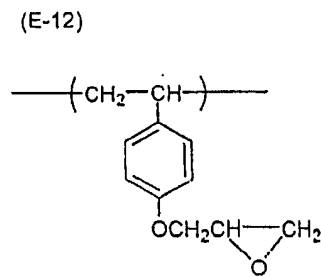
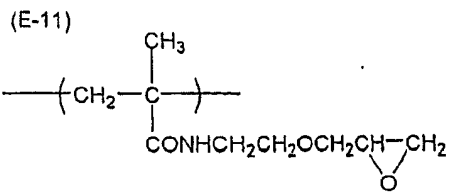
L^1 表示单键或二价或更高价的连接基团, 优选为单键, -O-, 亚烷基, 亚芳基, 或*-COO-, *-CONH-, *-OCO-或*-NHCO-, 式中*侧连接至主链。

P^1 表示单价可开环聚合基团或具有可开环聚合基团的单价基团, 优选的是具有亚氨醚环的单价基团, 例如, 环氧环、氧杂环丁烷、四氢呋喃环、内酯环、碳酸酯环或噁唑啉环。在这些基团中, 具有环氧环、氧杂丁烷环或噁唑啉环的单价基团是特别优选的。

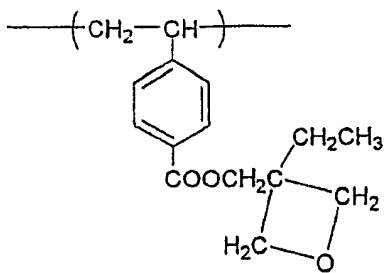
在本发明中, 通过相应单体的聚合合成包含由结构式(1)表示的重复单元的交联聚合物是简单且优选的。作为这种情况下的聚合, 最为简单且优选的是游离基聚合。

由结构式(1)表示的重复单元的优选的具体例子如下所示, 但本发明并不局限于这些化合物。

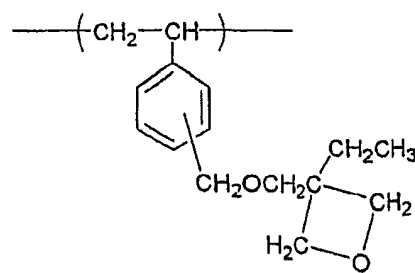




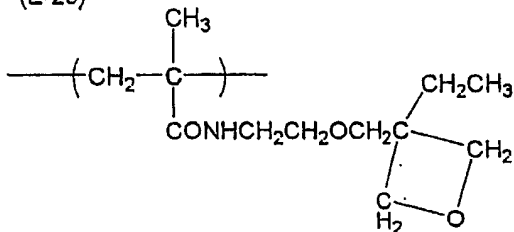
(E-21)



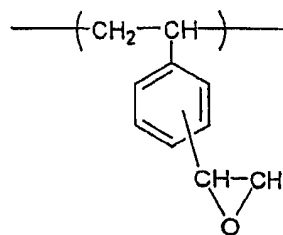
(E-22)



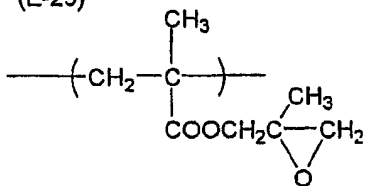
(E-23)



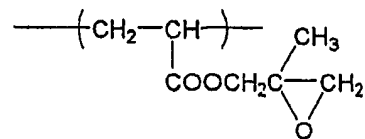
(E-24)



(E-25)



(E-26)



在本发明中, 包含由结构式(1)表示的重复单元的交联聚合物可以是含有结构式(1)表示的多种重复单元的共聚物, 或者可以是包含除结构式(1)以外的重复单元的共聚物(例如不含可开环聚合基团的重复单元)。特别是, 当希望控制交联聚合物的 T_g 和亲水性-疏水性, 或控制交联聚合物中可开环聚合基团的数量时, 利用含有除结构式(1)以外的重复单元的共聚物是优选的方法。作为除由结构式(1)表示的重复单元以外的重复单元的引入方法, 优选通过相应单体的聚合而引入重复单元的方法。

当通过使相应乙烯基单体聚合而引入除由结构式(1)表示的重复单元以外的重复单元时, 优选使用的单体的例子包括: 由丙烯酸或 α -烷基丙烯酸(例如甲基丙烯酸)衍生得到的酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯

酸乙酯、丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸正丙基酯、丙烯酸异丙基酯、丙烯酸 2-羟丙基酯、丙烯酸 2-甲基-2-硝基丙基酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔戊基酯、丙烯酸 2-甲氧乙基酯、丙烯酸 2-乙氧乙基酯、丙烯酸 2-甲氧基甲氧基乙基酯、丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯、丙烯酸 2,2-二甲基丁基酯、丙烯酸 3-甲氧基丁基酯、丙烯酸乙基卡必醇酯、丙烯酸苯氧乙基酯、丙烯酸正戊基酯、丙烯酸 3-戊基酯、丙烯酸八氟戊基酯、丙烯酸正己基酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸环戊基酯、丙烯酸十六基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸正辛基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 4-甲基-2-丙基戊基酯、丙烯酸十七氟癸基酯、丙烯酸正十八酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯、甲基丙烯酸四氟丙基酯、甲基丙烯酸六氟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙基酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸正辛基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-甲氧乙基酯、甲基丙烯酸 2-乙氧乙基酯、甲基丙烯酸苯甲基酯、甲基丙烯酸十七氟癸基酯、甲基丙烯酸正-十八酯、甲基丙烯酸 2-异冰片基酯、甲基丙烯酸 2-降冰片基酯、甲基丙烯酸 5-降冰片烯-2-基甲基酯、甲基丙烯酸 3-甲基-2-降冰片基甲基酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)、由丙烯酸或 α -烷基丙烯酸(例如甲基丙烯酸)衍生得到的酰胺(例如, N-异丙基丙烯酰胺、N-正丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰基-吗啉、N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基-甲基丙烯酰胺)、丙烯酸或 α -烷基丙烯酸(例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸)、乙烯基酯(例如, 乙烯基乙酸酯)、由马来酸或富马酸衍生得到的酯(例如, 二甲基马来酸酯、二丁基马来酸酯和二乙基富马酸酯)、马来酰亚胺(例如, N-苯基马来酰亚胺)、马来酸、富马酸和对-苯乙烯磺酸的钠盐、丙烯腈、甲基丙烯腈、二烯(例

如，丁二烯、环戊二烯和异戊二烯)、芳族乙烯基化合物(例如，苯乙烯、对-氯苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和苯乙烯磺酸钠)、N-乙烯基-吡咯烷酮、N-乙烯基噁唑烷酮、N-乙烯基丁二酰亚胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙烯基-乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、1-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡啶、乙烯基磺酸、乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、甲基烯丙基磺酸钠、偏二氯乙烯、乙烯基烷基醚(例如甲基乙烯基醚)、乙烯、丙烯、1-丁烯和异丁烯。

这些乙烯基单体可以两种或更多种结合使用。作为除这些单体以外的乙烯基单体，可使用描述于 Research Disclosure ,No.19551(1980年7月)中的乙烯基单体。

特别优选使用由丙烯酸或甲基丙烯酸衍生得到的酯和酰胺，以及芳族乙烯基化合物。

作为除了由结构式(1)表示的重复单元以外的重复单元，也可以引入具有除可开环聚合基团以外的活性基团的重复单元。特别是，当希望提高硬涂层的硬度，或希望改善在基材或硬涂层上使用其它功能层的情况下各层之间粘着力时，使用包含除可开环聚合基团以外的活性基团的共聚物是优选方法。作为具有除可开环聚合基团以外的活性基团的重复单元的引入方法，使相应的乙烯基单体(反应性单体)进行聚合的方法是简单且优选的。

优选的反应性单体的具体例子如下所示，但本发明并不局限于这些例子。

其例子有：含有羟基基团的乙烯基单体(例如，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯，烯丙醇，丙烯酸羟丙酯，和甲基丙烯酸羟丙酯)，含有异氰酸酯基的乙烯基单体(例如，异氰酸乙酯基丙烯酸酯和异氰酸乙酯基甲基丙烯酸乙酯)，含有N-羟甲基的乙烯基单体(例如，N-羟甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺)，含有羧基的乙烯基单体(例如，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，丙烯酸羧乙酯和苯甲

酸乙基酯), 含有烷基卤的乙烯基单体(例如, 氯甲基苯乙烯和 2-羟基-3-氯丙基甲基丙烯酸酯), 含有酸酐的乙烯基单体(例如马来酸酐), 含有甲酰基的乙烯基单体(例如, 丙烯醛和甲基丙烯醛), 含有亚磺基的乙烯基单体(例如苯乙烯亚磺酸钾), 含有活性亚甲基的乙烯基单体(例如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯), 含有酰基氯的单体(例如氯丙烯酰胺和氯甲基丙烯酰胺), 含有氨基的单体(例如烯丙基胺), 和含有烷氧基甲硅烷基的单体(例如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 和丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)。

在本发明中, 在包含由结构式(1)表示的重复单元 of 交联聚合物中, 由结构式(1)表示的重复单元的比例为 1-100 重量%, 优选 30-100 重量%, 特别优选的是 50-100 重量%。

包含由结构式(1)表示的重复单元 of 交联聚合物的数均分子量的优选范围(基于聚乙二醇通过凝胶渗透色谱法测量)为 1,000-1,000,000, 更优选 3,000-200,000, 最优选 5,000-100,000。

包含由结构式(1)表示的重复单元 of 交联聚合物的优选例子如下表 2 所示, 但本发明并不局限于此。表 2 中, 上面列举的结构式(1)表示的重复单元通过列举的结构式编号来表示, 而由可共聚单体衍生得到的重复单元由单体名称来表示。共聚组分比例以重量%表示。

表 2

	重复单元的组成	共聚合组成比例(重量%)
K-1	E-1	100
K-2	E-1/甲基丙烯酸正丁酯	60/40
K-3	E-1/苯乙烯	80/20
K-4	E-1/N-叔丁基丙烯酰胺	80/20
K-5	E-1/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸羟乙酯	40/50/10
K-6	E-1/甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	70/30
K-7	E-1/E-5	50/50
K-8	E-1/E-7	50/50
K-9	E-1/E-11	80/20
K-10	E-5/甲基丙烯酸甲酯	70/30
K-11	E-7	100
K-12	E-7/E-17	60/40
K-13	E-13	100
K-14	E-14/E-1	67/33
K-15	E-17	100
K-16	E-18/氯甲基苯乙烯	90/10
K-17	E-19/N-乙烯基甲酰胺	66/34
K-18	E-21/E-3	30/70
K-19	E-22/N-苯基马来酰亚胺	50/50
K-20	E-3/乙酸乙烯酯	90/10
K-21	E-2	100

作为能够用于本发明的具有可开环聚合基团的固化树脂,还可以列举的有包含由结构式(1)和结构式(2)表示的重复单元的聚合物。在这种情况下,由结构式(1)和(2)表示的优选的重复单元与上面所列举的相同。此外,还可以使用包含除由结构式(1)和(2)表示的共聚物以外的重复单元和除烯键式不饱和基团和可开环聚合基团以外的活性基团的共聚物。

在本发明中,在包含由结构式(1)和结构式(2)表示的重复单元 of 交联聚合物中,结构式(1)表示的重复单元的比例为 1-99 重量%,优选 20-80 重量%,特别优选 30-70 重量%,而由结构式(2)表示的重复单元的比例为 1-99 重量%,优选 20-80 重量%,特别优选的是 30-70 重量%。

包含由结构式(1)和结构式(2)表示的重复单元的交联聚合物的数均分子量的优选范围(基于聚苯乙烯通过凝胶渗透色谱法测量)为1,000-1,000,000,更优选3,000-200,000,最优选5,000-100,000。

包含由结构式(1)和(2)表示的重复单元的交联聚合物的优选例子如下表3所示,但本发明并不局限于此。表3中,结构式(1)和(2)表示的重复单元和上面列举的重复单元例如聚乙烯醇通过列举的结构式编号来表示,而由可共聚单体衍生得到的重复单元由单体名称来表示。共聚组分比例以重量%表示。

表3

	重复单元的组成	共聚合组成比例(重量%)
C-1	A-1/E-1	70/30
C-2	A-1/E-1/甲基丙烯酸正丁酯	60/30/10
C-3	A-1/E-1/苯乙烯	40/40/20
C-4	A-1/E-4/N-叔丁基丙烯酰胺	50/30/20
C-5	A-1/E-5/E-7	40/40/20
C-6	A-1/A-7/甲基丙烯酸羟乙酯/E-1	30/27/13/30
C-7	A-1/A-9/E-12	60/10/30
C-8	A-1/A-11/E-7	30/50/20
C-9	A-6/E-5	40/60
C-10	A-15/E-1	53/47
C-11	A-21/E-1	35/65
C-12	A-1/E-7/N-乙烯基甲酰胺	60/30/10
C-13	A-25/E-19	60/40
C-14	A-30/E-14/N-苯基马来酰亚胺	60/30/10
C-15	A-33/E-12/N-1/乙酸乙烯酯	68/20/11/1
C-16	A-3/A-9/E-12	40/30/30
C-17	A-18/E-5	60/40
C-18	A-29/E-21	50/50
C-19	A-31/E-22	65/35
C-20	A-3/A-6/E-14	20/45/35

在本发明中,当形成硬涂层的固化组合物包含:在同一分子中含有三个或更多个烯键式不饱和基团的固化树脂和在同一分子中含三个或更多个可开环聚合基团的固化树脂时,含有可开环聚合基团的固

化树脂的量相对于含有烯键式不饱和基团的固化树脂和含有可开环聚合的基团的固化树脂的总量计，优选 5-40 重量%，更优选 10-35 重量%，最优选 20-30 重量%。

当包含含有烯键式不饱和基团的固化树脂和含有可开环聚合基团的固化树脂的固化组合物进行固化时(在下文，除非另有说明，“固化组合物”为包含所述固化树脂的固化组合物)，优选的是，使所述固化树脂都进行交联反应。烯键式不饱和基团的优选的交联反应是游离基聚合反应，而可开环聚合基团的优选的交联反应是阳离子聚合反应。在这两种情况下，聚合反应可通过光化能射线的作用而进行。通常，将少量称之为聚合引发剂的游离产生剂和阳离子产生剂(或酸产生剂)添加至反应体系中并通过光化能射线进行分解从而形成游离基和阳离子，由此使聚合得以进行。游离基聚合和阳离子聚合可以单独地进行，但优选的是同时进行这两种聚合反应。

当通过用光化能射线的辐射使上述固化组合物进行固化时，在许多情况下，优选的是，交联反应在低温下进行。

作为光化能射线，在本发明中使用辐射， γ -射线， α -射线，电子束和紫外线。其中，优选的方法是用紫外线对用紫外线固化的物质进行固化并添加产生游离基或阳离子的聚合引发剂。有时，在用紫外线辐射之后通过加热进一步固化，并且该方法也是优选使用的。此时优选的加热温度为 140°C 或更低。

作为通过紫外线产生阳离子的光-酸(light-acid)产生剂，可列举的有离子固化树脂，例如，三芳基铊盐和二芳基碘鎓盐；和非离子固化树脂，例如磺酸的硝基苄基酯；以及各种熟知的光-酸产生剂，例如可使用描述于 Imaging yo Yuki Zairyo (Organic Materials for Imaging)(由 Yuki Electronics Zairyo Kenkyu-kai 编译，由 Bunshin Publishing Co.(1997)出版)中的固化树脂。特别优选的光-酸产生剂是铊盐和碘鎓盐，并且优选将 PF_6^- ， SbF_6^- ， AsF_6^- 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 用作抗

衡离子。

作为利用紫外线辐射产生游离基的聚合引发剂的例子，可使用熟知的游离基产生剂，例如，苯乙酮、苯甲酮、Michler's酮、苯甲酸苯甲酰基酯、苯偶姻、 α -酰肼酯(acyloxime ester)、四甲基秋兰姆基一硫和噻吨酮。此外，通常用作如上所述作用的光-酸产生剂的铈盐和碘鎓盐通过用紫外线辐射还起游离基产生剂的作用，因此，它们也可以在本发明中单独使用。为增加灵敏度，除聚合引发剂以外还可以使用增感剂，作为增感剂例如有，正丁胺，三乙基胺，三正丁基磷和噻吨酮衍生物。

可以组合使用聚合引发剂，或者可以单独使用一种其本身能够产生游离基和阳离子的固化树脂。相对于包含在固化组合物中的含有烯键式不饱和基团的固化树脂和含有可开环聚合基团的固化树脂的总量，聚合引发剂的添加量优选 0.1-15 重量%，更优选 1-10 重量%。

在使用含有结构式(1)表示的重复单元的二交联聚合物和含有结构式(2)表示的重复单元的二交联聚合物(在下文中，它们统称为“本发明的聚合物”)时，本发明的聚合物通常是固体或高粘稠溶液，因此，难以单独地用它们进行涂布。当聚合物为水溶性或制成水分散体时，可进行含水涂布，但通常将其溶解于有机溶剂中用于涂布。可使用有机溶剂而没有特别的限制，只要它们能够溶解本发明的聚合物。

作为优选的有机溶剂，可列举的有：酮例如甲基乙基酮、醇例如异丙醇、以及酯例如乙酸乙酯。此外，当上述单官能或多官能的聚乙烯基单体和含有单官能、双官能、三官能或更高官能的可开环聚合基团的固化树脂是低分子量固化树脂时，通过将它们结合使用可以调节固化组合物的粘度，因此，能够在不使用溶剂的情况下进行涂布。

在本发明中，就固化组合物而言，优选的是包含细粒作为颗粒填

料。通过包含细粒，可以减小由于硬涂层的固化所致的收缩量，因此，改善了与基材的粘着力或能够减少卷曲。作为细粒，可使用任何无机细粒，有机细粒，以及有机-无机复合细粒。作为无机细粒，可列举的例如有：二氧化硅颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锆颗粒和氧化铝颗粒。这些无机细粒通常是坚硬的，因此，通过将它们填充入硬涂层中，不仅能够改善固化时的收缩，而且还能够改善表面硬度。

然而，由于细粒通常易于增加混浊度，因此，通过平衡所需的特性来调节填充方法。特别是，如果不增加混浊度的话，就需要将细粒的粒度控制在 200nm 或更小，优选在 100nm 或更小，最优选在 30nm 或更小。

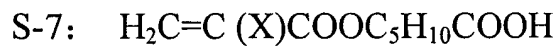
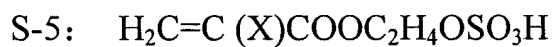
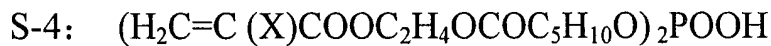
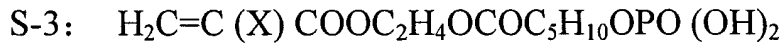
通常，无机细粒与有机组分如本发明的聚合物和官能乙烯基单体的亲合力较低，因此，如果仅仅是混合无机细粒的话，在固化之后，有时会形成结块或者硬涂层易于开裂。在本发明中，为了增加无机细粒和有机组分的亲合力，可以利用包含有机片段的表面改性剂对无机细粒的表面进行处理。在同一分子中，具有能够与无机细粒形成键或者能够吸附至无机细粒上的官能团并具有与有机组分有高亲合力的官能团的表面改性剂是优选的。

作为具有能够键合至无机细粒上或能够吸附至无机细粒上的官能团的表面改性剂，优选的有：金属醇盐表面改性剂，例如硅烷、铝、钛和锆；和具有阴离子基团例如磷酸基团、硫酸基团、磺酸基团或羧酸基团的表面改性剂。

作为与有机组分具有高亲合力的官能团，可以使用仅与有机组分亲水性和疏水性一致的官能团，但优选能够与有机组分化学键合的官能团，特别优选的是烯键式不饱和基团或可开环聚合基团。

在发明中，优选的无机细粒的表面改性剂是在同一分子中具有金属醇盐或阴离子基团和烯键式不饱和基团或可开环聚合基团的固化树脂。

作为这些表面改性剂的代表性例子，可以列举的有如下所示的含有不饱和双键的偶联剂、含有磷酸基团的有机固化树脂、含有硫酸基团的有机固化树脂、以及含有羧酸基团的有机固化树脂。



在上面结构式中，X 表示氢原子或 CH_3 。

优选的是，在溶液中对无机细粒进行表面改性。当无机细粒进行机械地细分散时，表面改性剂可以与无机细粒一起存在；表面改性剂可以在无机细粒细分散之后添加并搅拌，或者可以使无机细颗粒经受表面改性处理(如果有必要的话，进行加热并在加热干燥之后调节 pH 值)，然后进行细分散。

作为溶解表面改性剂的溶液，优选具有极高性的有机溶剂，特别是熟知的溶剂，例如醇、酮和酯。

对有机细粒没有特别的限制，并且优选使用包含带烯键式不饱和基团的单体的聚合物颗粒，例如包含聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯的聚合物颗粒，以及包含结构式(1)和(2)的聚合物颗粒。除上述有机细粒之外，还可列举的有树脂颗粒，如，聚硅氧烷，三聚氰胺树脂，苯胍胺树脂，聚四氟乙烯，聚碳酸酯，尼龙，聚乙烯醇，聚四氟乙烯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚氯乙烯，乙酰纤维素，硝化纤维素和明胶。优选的是，这些颗粒是交联的。

作为细粒的细分散器, 优选使用超声波, 分散器(disper), 均化器, 溶解器, polytron, 油漆搅拌器(paint shaker), 砂磨机, 捏和机, Eiger 磨机, Dyno 磨机, 和共-球(cobol)磨机。此外, 优选将用于表面改性剂的溶剂用作分散剂。

固化组合物中填料的量相对于总计 100 重量份光化能-固化树脂为优选 5-35 重量份, 更优选 15-35 重量份, 最优选 25-30 重量份。

在本发明中, 就具有优异耐擦伤性能的硬涂层而言, 优选的是, 所述硬涂层的硬度高至一定的程度。考虑到硬度, 优选硬涂层的表面弹性模量约为 4.0GPa 或更高, 更优选为 4.5GPa 或更高。当硬涂层的表面弹性模量低于 4.0GPa 时, 将不能够获得足够的铅笔硬度和耐擦伤性能。此外, 由通用硬度表示的上述表面弹性模量优选约为 250N/mm² 或更高, 更优选为 300N/mm² 或更高。

表面弹性模量可通过添加无机细粒来提高。耐脆性将随着无机细粒的增加而降低, 因此, 表面弹性模量的上限为 10GPa, 优选为 9.0GPa。因此, 表面弹性模量的优选范围为 4.0-10GPa, 特别优选 4.5-9.0GPa。

上述表面弹性模量是用微型表面硬度仪 (Fisher Scope H100VP-HCU, 由 Fisher Instruments 制造)测得的值。具体地说, 所述弹性模量是通过用钻石的四角锥压头(在对立面之间的顶角: 136°), 在压痕深度不超过 1 μm 的范围内在适当试验载荷下测定压痕深度, 并在除去载荷之后由载荷和位移的变化来确定的弹性模量。。

表面硬度还可利用上述微型表面厚度仪作为通用硬度获得。通用硬度是通过下述方法获得的值: 测量利用四角锥压头在试验荷载下压出的深度, 并将试验荷载除以由试验荷载形成的压痕的几何图形计算得到的压痕的表面积。

已知的是, 上述表面弹性模量和通用硬度之间存在着正相关。

作为硬涂层铅笔硬度和脆性的相容性的测量结果, 尽管硬度稍

低,但包含同一分子中含有三个或更多个烯键式不饱和基团的固化树脂的固化组合物在脆性方面得到了改善,其中所述固化组合物中混合有在同一分子中含有三个或更多个可开环聚合基团的固化树脂。涂布这样厚的固化组合物并固化形成硬涂层将是有效的。

根据铅笔硬度和脆性的相容性,在本发明中优选的是,硬涂层的厚度为3微米或更厚。如果硬涂层厚度太厚的话,尽管改善了铅笔硬度,但将难以使薄膜弯曲,并且当试图进一步对薄膜进行弯曲时易于发生开裂,因此,优选的是,硬涂层的厚度为40微米或更小,更优选为30微米或更小。因此,硬涂层的优选厚度范围为3-40微米,更优选4-30微米。

在本发明的硬涂层制品中,硬涂层可以包括单层或可以包括许多层。在这种情况下,“单层”意指:通过使相同的固化组合物固化而形成的硬涂层,并且因此,在干燥之后,如果组成一样的话,可以进行多次涂布和固化来形成硬涂层。另一方面,“多层”意指:通过对具有不同组分的多种固化组合物进行固化而形成的层。

在本发明中,当有多个硬涂层时,作为如上所述的防污剂,在离基材最远的最外层硬涂层中使用具有特定硅含量的光化能-固化硅氧烷树脂。

在本发明中,就易于制备而言,硬涂层优选为单层。

在本发明中的硬涂层包含:通过涂布利用光化能射线辐射能固化的固化组合物,并利用光化能射线的辐射进行固化而形成的固化薄膜。通过光化能射线辐射固化组合物固化时的收缩率优选为0-15%,更优选0-13%,更优选0-11%。

固化收缩率是通过如下获得的值:在用光化能射线例如UV线辐射前测量固化组合物的密度,并在辐射和固化之后测量其密度,然后根据如下公式A由所测得的值进行计算得到。利用MULTIVOLUME PYCNOMETER(由Micrometric Co.制造)在25°C测量密度。

公式 A:

$$\text{体积收缩率}=[1-(\text{固化前密度}/\text{固化后密度})]\times 100(\%)$$

在本发明中,作为硬涂层的固化方法,光化能射线的剂量、辐射时的波长和气氛是十分重要的。光化能射线的波长与引发剂的吸收波长相一致这是必需的,优选的剂量为 100-3000mJ/cm²,更优选 300-900mJ/cm²,最优选 500-800mJ/cm²。

另外还优选的是,在利用光化能射线进行辐射时的氧浓度为 3%或更低,更优选为 1%或更低,最优选为 0.3%或更低。

对于硬涂层制品的基材没有特别的限制,根据用途可以充分使用任何材料。例如,作为基材的形状,有片状、板状和其它三维的物体。根据基材的形状,当使用片状基材时,硬涂层制品将变成片材,当使用板状基材时,硬涂层制品将变成板材,而当使用其它三维的形状的基材时,硬涂层制品将变成三维物体。当通过装饰处理使硬涂层制品具有装饰效应时,该硬涂层制品通过利用装饰效应可用于装饰目的,该硬涂层制品将变成装饰材料。如果装饰材料的形状是片材的话,装饰材料用作装饰片材,如果其形状为板状的话,该装饰材料用作板材,而如果是三维物体的话,装饰材料用作三维装饰物体。

作为基材的材料,可以使用树脂、纸张、织物、无纺布、金属和木材。

具体地说,作为片状基材的材料,使用树脂、纸张、织物、无纺布、金属和木材。

作为树脂,以单层或层压材料的形式,使用例如,包含单片或两种或更多种不同种类片材混合物的热塑性聚酯树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯、ABS 树脂、氯乙烯树脂和聚酰胺。然而,考虑到环境问题如二噁烯,除氯乙烯树脂外,其它树脂均是优选的。基材的厚度(在层压材料的情况下为总厚度)为 20-300 微

米左右。

作为热塑性聚酯树脂，使用聚乙烯(高密度、中密度或低密度的聚乙烯)、聚丙烯(等规立构或间规立构的)、聚丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、和烯烃-系列热塑性弹性体。作为烯烃-系列热塑性弹性体，优选通过混合含有如上所述晶状聚烯烃树脂的硬链段和含有弹性体如乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、无规立构聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、或氢化苯乙烯-丁二烯橡胶的柔性链段而获得的那些热塑性弹性体。硬链段和柔性链段的混合比即柔性链段/硬链段优选为 5/95 至 40/60(按重量计算)。如有必要，使弹性体组分与熟知的交联剂例如硫或过氧化氢进行交联。

作为片状基材的纸，使用重为 20-200g/m² 左右的薄纸，无木的纸，棉绒纸和日本纸(Japanese paper)。作为织物和无纺布，使用包括玻璃，维尼纶和丙烯酸类的那些材料。

作为片状基材的金属，使用金属箔。

作为片状基材的木材，使用厚度纸为 50-500 微米左右的、包括树如松、日本雪松、日本扁柏、橡树、柳安、柚木或 merapee 的平切薄木。

作为板状基材，使用厚度比片状基材更厚的平面板、具有L-形横截面的弯曲板、和曲面板。作为除片状基材中描述的材料以外的材料，如木材，例如还可以使用薄木、胶合板、碎料板、纤维板和层压木材。作为陶瓷工业的非-陶器材料的材料，还可使用例如，挤压水泥(extrusion cement)、矿渣水泥、ALC(曝气轻质混凝土)、GRC(玻璃纤维增强混凝土)、纸浆水泥、木片水泥、石棉水泥、硅酸钙、灰泥、灰泥熔渣、和矿物质，例如，土器、瓷器、陶器、石制品、玻璃和陶瓷。此外，还可以将包括层压至板状基材上的上述片状基材的层压材

料用作板状基材。

作为三维物体的基材,可使用在片状基材和板状基材中描述的材料。包括层压至三维基材上的上述片状基材的层压材料也可用作三维基材。三维物体的其它形状是除板状的各种三维形状。

当硬涂层薄膜作为本发明的硬涂层制品用于粘结至显示器、玻璃和建筑材料上时,或者作为光学信息记录介质的保护膜时,可以将透明薄膜状、片状和板状的塑料用作基材。具体地说,优选使用薄膜和片状的聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯和聚萘二甲酸乙二酯、纤维素树脂例如三乙酰纤维素和二乙酰纤维素、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚烯丙酸酯(polyallylate)、以及环烯聚合物。薄膜的厚度优选 20-300 微米,更优选 80-200 微米。如果基材的厚度太薄的话,薄膜强度将变弱,而当厚度太厚的话,刚性将变得太大。片材的厚度应当在不足以削弱透明度的范围内,并且可使用从 300 微米至几毫米的厚度。

当本发明中的硬涂层制品用作硬涂层薄膜时,硬涂层的混浊度优选为 7%或更低,更优选为 5%或更低,最优选为 3%或更低。作为混浊度的评估方法,根据混浊度=(漫射光/所有透射光) \times 100(%),利用浊度计“NDH-1001DP”(由 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.制造)自动测得的值。

由下面公式 B 表示的硬涂层薄膜的卷曲值优选从-15 至+15,更优选从-12 至+12,更为优选从-10 至+10。在以网幅形式涂布的情况下,此时试样卷曲的测量方向是基材的传递方向。

公式 B: 卷曲=1/R

R 是曲率半径(m)

为了在制造、处理和硬涂层薄膜销售的期间不形成开裂和薄膜剥离,卷曲是一重要的特性。优选的是,卷曲值在上述范围内并且卷

曲较小。通过在形成硬涂层的固化组合物的固化前后使体积收缩率控制在 15%或更低,可以使卷曲在上述范围内较小,并且使表面硬度较高。

卷曲的测量是利用 JIS K7619-1988 的“The Measuring Method of Curl of Photographic Films”中的方法 A 的用于卷曲测量的板而进行的。测量条件为 25℃、RH60%,并进行 10 小时的湿度控制。

卷曲值为正值意指薄膜硬涂层的涂布侧在弯曲内侧,而负值意指涂布侧是弯曲的外侧。

当仅将相对湿度改变成 80%和基于上述测量方法 10%的卷曲时,本发明中硬涂层薄膜每一卷曲值差的绝对值优选 24-0,更优选 15-0,最优选 8-0。在该卷曲范围内,薄膜在不同湿度条件下进行粘结时能够获得良好的手感,从而能够防止开裂和剥离,并且是优选的。

当以硬涂层涂布侧在外面将硬涂层薄膜卷起时,该硬涂层薄膜的抗开裂性以形成开裂的曲率直径计优选为 50mm 或更小,更优选为 40mm 或更小,最优选为 30mm 或更小。考虑到在边缘部分的开裂,优选的是,没有任何开裂发生,或者开裂长度平均小于 1mm。在硬涂层薄膜的涂布、处理、切割和粘结期间,为了不形成开裂缺陷,耐开裂性是一重要的特性。

在本发明的硬涂层制品中,硬涂层可通过如下过程形成:通过各种薄膜成型方法涂布光化能-固化溶液、干燥、并利用光化能射线进行辐射(由此将固化),所述成型方法例如,浸涂、旋涂、喷涂、辊涂、凹版涂布、绕线棒涂布、缝口模头挤涂(单层,多层)、以及滑涂。

在涂布溶液中固体含量的浓度为 3-100 重量%,优选 20-90 重量%,更优选 40-80 重量%,涂布溶液的粘度为 1-60cp,优选 2-40cp,更优选 3-20cp。

进行干燥,以便在干燥后使涂布溶液中有机溶剂的浓度优选为 5 重量%或更低,更优选为 2 重量%或更低,更为优选为 1 重量%或更

低。干燥条件受基材热强度、转化速度和干燥过程的长短的影响，但干燥温度为 35-150℃，优选 50-140℃，更优选 70-130℃，干燥时间为 10-10,000 秒，优选 30-1,000 秒，更优选 60-500 秒。有机溶剂含量越低，固化时聚合速率就越高，这是优选的。光化能射线的剂量为 50-2,000mJ/cm²，优选 200-1,500mJ/cm²，更优选 400-1,000mJ/cm²。

此外，为了改善基材和硬涂层的粘着力，如果希望的话，基材的一个或两个表面可通过氧化而经受表面处理，或进行表面粗糙化处理。作为氧化处理，可以列举的有：电晕放电处理，辉光放电处理，铬酸处理(湿处理)，火焰处理，热空气处理，和利用臭氧-UV 的辐射处理。

此外，还可提供一个或多个底涂层。作为底涂层的材料，可以列举的有：例如氯乙烯、偏二氯乙烯、丁二烯、(甲基)丙烯酸酯、和乙烯基酯的共聚物或乳液、低分子量聚酯、和水溶性聚合物如明胶。此外，底涂层可包含如金属氧化物的抗静电剂，例如，氧化锡、氧化物-氧化铟的复合氧化物、氧化锡-氧化铟的复合氧化物和季铵盐。

当本发明的硬涂层制品是粘结至显示器，玻璃和建筑材料上的硬涂层薄膜，或用作光学信息记录介质的保护膜时，优选的是通过粘结层将硬涂层薄膜粘结至粘结对象上。在将粘结层提供至硬涂层薄膜上的过程中，可以将粘结层连续地提供至与先前已提供硬涂层的一侧相对的薄膜一侧上。粘结层的提供方法大致可分成如下两种，即，事先提供的粘结层的粘结方法(在下文称之为间接法)，和通过将粘结剂直接涂布至透明薄膜表面上并进行干燥而形成粘结层的方法(在下文称之为直接法)。

在间接法的情况下，“事先提供的粘结层的粘结方法”意指这样的方法：连续地将粘结剂涂布至与透光薄膜一样大小的可剥离薄膜的表面上，并进行干燥以在可剥离薄膜一侧的整个表面上提供粘结层，然后使粘结层粘结至透光薄膜上。结果是，带有可剥离薄膜的粘结层

被提供至与透光薄膜的有硬涂层的一侧相对的一侧的整个表面上。

直接法是通过如下方法将粘结层提供至与透光薄膜的有硬涂层的一侧相对的一侧的整个表面上的方法：将绕成卷的硬涂层薄膜的顶部(tip)输送至固定涂布区域，连续地从透光薄膜的顶部至端部涂布粘结剂，接着对涂布层进行干燥。

作为直接法和间接法中粘结剂的涂布手段，可以使用熟知的涂布手段。具体地说，有喷涂，辊涂，刮涂，刮刀辊涂和丝网印刷。

作为干燥方法，可使用通常熟知的方法，例如加热和空气鼓风。

作为粘结剂，可使用丙烯酸类、橡胶和聚硅氧烷粘合剂，但就其透明度和耐久性而言，优选丙烯酸类粘结剂。作为丙烯酸类粘结剂，优选使用包含作为主要成分的丙烯酸 2-乙基己基酯和丙烯酸正丁酯与短链丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物以增加粘结力，以及能变成与交联剂的交联点的丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺衍生物、马来酸、丙烯酸羟乙基酯和丙烯酸缩水甘油酯。玻璃化转变温度(Tg)和交联密度可通过任意地控制主要成分，短链组分和用于增加交联点的组分的混合比和种类来改变。

作为与粘结剂结合使用的交联剂，例如有：异氰酸酯交联剂，环氧树脂交联剂，三聚氰胺树脂交联剂，尿素树脂交联剂，和螯合物交联剂，其中更优选的是异氰酸酯交联剂。作为异氰酸酯交联剂，可使用异氰酸酯，例如，甲苯基二异氰酸酯，4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯，1,6-己二异氰酸酯，苯二亚甲基二异氰酸酯，亚萘基-1,5-二异氰酸酯，邻-甲苯胺二异氰酸酯，异氟尔酮二异氰酸酯，和三苯基甲烷三异氰酸酯，和这些异氰酸酯与多元醇的反应产物，以及异氰酸酯缩聚形成的聚异氰酸酯。作为这些异氰酸酯的市售产品，例如有：Coronate L, Coronate HL, Coronate 2030, Coronate 2031, Millionate MR 和 Millionate HTL (由 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.制造)；

Takecate D-102, Takecate D-110N, Takecate D-200, Takecate D-202 (由 Takeda Chemical Industries, Ltd.制造);和 Desmodur L, Desmodur IL, Desmodur N, 和 Desmodur HL(由 Sumitomo Bayer Co., Ltd.制造)。

除了将粘结层提供在硬涂层的一侧上以外,还可以将粘结层提供至其它面上,并且优选的是,将可剥离薄膜粘结至粘结层的表面上,以防在接下来的步骤中将薄膜卷成卷状时硬涂层与压敏粘合剂层之间紧密粘附。如上所述,可剥离薄膜可事先用间接法进行粘结。另一方面,在直接法中,在将粘结层提供至透光薄膜的表面上之后,优选提供将可剥离薄膜粘结至粘结层表面上的新方法。

作为粘结至粘结层表面上的可剥离薄膜,例如有:聚乙烯薄膜,聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜,聚萘二甲酸乙二酯薄膜,聚碳酸酯薄膜,三醋酸纤维素薄膜。

本发明的硬涂层制品可用作光学信息记录介质的表面保护膜。具体地说,光学信息记录介质包括:至少基体,能够记录提供在基体上的信息信号的记录层,和能够透射提供至记录层上光线的透光层;并且优选的是,将本发明的硬涂层制品(优选为硬涂层薄膜)作为透光层粘结至记录层上。

本发明中的信息记录介质主要包括:基体,能够记录提供至基体上的信息信号的记录层,和能够透射提供至记录层上的光线的透光层。各组分可以互相替换,或者在不影响本发明的内容的情况下进行组合,并且必需的是每个组分必须至少存在一次,但每个组分可以包括多层,或者可以包括多层且其中一层可以具有不同的组分和特性。具体地说,可以将两个记录层和透光层分别提供至基体的一个表面上,如基体/记录层/透光层/记录层/透光层或者记录层和透光层提供至基体的两侧上,如透光层/记录层/基体/记录层/透光层。除上述组成以外,还可以提供熟知的抗静电层,润滑层,保护层和反射层。标签可以印在基体记录层的反面。

本发明中的信息记录介质可以包在盒中。信息记录介质的尺寸没有限制。在盘状信息记录介质的情况下，可以取 30-300mm 不同大小的尺寸，例如所述尺寸可以是 32、51、65、80、88、120、130、200 和 300mm。

在本发明的信息记录介质中，基体是具有机械地承载随后所述记录层和透光层的作用的基础。

基体的材料可以合成树脂，陶瓷和金属中的任一种。作为合成树脂，可优选使用各种热塑性树脂和热固性树脂，例如，聚碳酸酯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚苯乙烯，聚碳酸酯和聚苯乙烯的共聚物，聚氯乙烯，脂环族的聚烯烃，和聚甲基戊烯，各种光化能-固化树脂(包括 UV-可固化树脂和可见光-可固化树脂)。这些树脂可以与金属粉末和陶瓷粉末混合。作为代表性的陶瓷，可使用钠钙玻璃，苏打铝硅酸盐玻璃，硼硅玻璃，和石英玻璃。作为金属，可使用铝，铜和铁。

在这些材料中，考虑到防潮性，尺寸稳定性和廉价，聚碳酸酯和非晶聚烯烃是优选的，且聚碳酸酯是最优选的。

基体的厚度优选 0.3-3 毫米，更优选 0.6-2 毫米，最优选为 1.1 ± 0.3 毫米。

磁道的(tracking)凹槽和指示信息如地址信号的预-凹槽通常形成在基体的表面上。优选的是在注射成型或挤压成型树脂材料如聚碳酸酯时直接在基体上形成预-凹槽。

预-凹槽可以通过形成预-凹槽层来形成。作为凹槽层的材料，可使用选自多元醇的丙烯酸类单酯，二酯，三酯以及四酯中的至少一种的单体(或低聚物)和光致聚合引发剂的混合物。通过将包含丙烯酸酯和聚合引发剂的混合溶液涂布至精确形成的压模上，将基体置于涂布的层上，并通过基体或压模借助用紫外线的辐射使涂布的层固化，从而使基体和涂层固定而形成预-凹槽层。然后从压模上取下基体，由此获得了预-凹槽层。预-凹槽层的厚度通常为 0.01-100 微米，优选

0.05-50 微米。

在本发明中，基体的预-凹槽的磁道间距优选 200-400nm，更优选 250-350nm。

预-凹槽的深度优选 10-150nm，更优选 20-100nm，更为优选 30-80nm。半值宽度优选 50-250nm，更优选 100-200nm。

当将随后所述的光反射层提供至信息记录介质上时，优选在提供光反射层侧的基体的表面上提供底涂层，以便改善平面状态和粘着力。

作为底涂层的材料，可以列举的有：聚合物，例如，聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、聚乙烯醇、N-羟甲基丙烯酰胺、苯乙烯/乙烯基甲苯共聚物、氯磺化聚乙烯、硝化纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、乙烯基乙酸酯/氯乙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、和聚碳酸酯；以及表面改性剂，例如硅烷偶联剂。

底涂层可通过如下方法形成：将上述材料溶解或分散于适当的溶剂中制备涂布液，然后通过旋涂、浸涂或挤压涂布将涂布液涂布至基体的表面上。底涂层的厚度通常为 0.005-20 微米，优选 0.01-10 微米。

光反射层可任意地提供在基体和记录层之间，目的在于在信息再现时改善反射率。光反射层可通过沉积，溅射或离子电镀相对于激光束具有高反射率的反射材料而提供。光反射层的厚度通常为 10-300nm，优选 50-200nm。此外，光反射层的反射率优选为 70%或更高。

作为具有高反射率的光反射材料，可列举的有金属，例如：Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn 和 Bi、半-金属(semi-metals) 或不锈钢。这些反射材料可以单独地使用，或者两种或更多种结合使

用,或者以合金的形式使用。在这些材料中,优选的是Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al和不锈钢。Au、Ag、Al以及它们的合金是特别优选的,并且Au、Ag以及它们的合金是最为优选的。

在本发明的信息记录介质中,记录层是具有能够进行信息记录和重复写入的功能的层,所述功能通过利用光学或磁记录装置在记录层记录信息信号而实现;另外,借助光学再现装置(激光束等等)能够再现来自记录层的信息信号。当记录介质是只再现的信息记录介质时,将具有高反射率的材料用作记录层;而当信息记录介质是记录/再现型信息记录介质时,根据记录/再现原理,记录层的材料选自染料记录用材料、相变记录用材料、和光-电-磁记录用材料。记录层的厚度优选2-300nm,特别优选5-200nm。

作为记录层用光反射材料,使用Au和Ag。

作为染料记录用材料,可使用花青染料、酞菁染料、萘酞菁染料、偶氮染料、萘醌染料、俘精酸酞染料、多次甲基染料和吡啶染料。

作为相变记录用材料,可使用钽、铋、碲、硒、锗、铟、钒、镓、铂、金、银、铜、锡、和砷的合金(包括氧化物、氮化物、碳化物、硫化物和氟化物),特别优选使用GeSbTe、AgInSbTe和CuAlTeSb。另外,也可以将钽合金和碲合金的层压层用作记录层。

作为光-电-磁记录用材料,可以使用铽、钴、铁、钆、铬、钷、镉、铋、钼、钷、钆、铟、铱、铱、钷、钷、和锡的合金(包括氧化物、氮化物、碳化物、硫化物和氟化物),并且特别优选使用包含由TbFeCo、GdFeCo和DyFeCo表示的过渡金属和稀土金属的合金。记录层可以由钴和铂交替层合形成。

为了改善再现输出、重写次数和贮存稳定性,可以将辅助薄膜,例如锆、钽、铋、钙、铝、铬和锆的合金(包括氧化物、氮化物和碳化物)和高反射薄膜(铝、金、银)层压至记录层上。

当在记录层中使用染料记录用记录材料时,对于记录层优选的是

包含在再现时使用的激光束的波长范围内具有最大吸收的染料；更为优选的是包含在 500nm 或更低波长范围内具有最大吸收的染料，以便能够在该波长范围内进行记录和再现。所用的染料例如是：花青染料、oxonol 染料、金属配合物染料、偶氮染料和酞菁染料。具体地说，例如有公开于 JP-A-7-74690、JP-A-8-127174、JP-A-11-53758、JP-A-11-334204、JP-A-11-334205、JP-A-11-334206、JP-A-11-334207、JP-A-2000-43423、JP-A-2000-108513 和 JP-A-2000-158818 中的染料，另外，还可列举的染料如三唑、三嗪、花青、部花青、氨基丁二烯、酞菁、肉桂酸、紫精(viologen)、偶氮、oxonol、苯并噁唑和苯并三唑，优选的是花青、氨基丁二烯、苯并三唑和酞菁染料。

当使用染料记录用记录材料时，可通过如下方式形成记录层：将上述染料和如果需要的话粘结剂溶解于适当的溶剂中制备涂布液，然后将该涂布液涂布至上述基体的预-凹槽的表面上或光射层的表面上以形成薄膜，然后进行干燥。此外，根据用途，涂布液可包含各种添加剂，如抗氧化剂、UV 吸收剂、增塑剂和润滑剂。

为溶解并处理染料和粘结剂，可适当地使用超声波处理，均化器处理，分散器(disper)处理，砂磨机处理，和搅拌器处理。

作为涂布液溶剂的例子，例如有：酯，例如，醋酸丁酯和乙酸溶纤剂；酮，例如，甲乙酮、环己酮和甲基异丁基酮；氯化烃，例如，二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和氯仿；酰胺，例如，二甲基-甲酰胺；炔，例如，环己烷；醚，例如，四氢呋喃、乙醚和二噁烷；醇，例如，乙醇、正丙醇、异丙醇、正-丁醇和二丙酮醇；氟溶剂，例如，2,2,3,3-四氟-丙醇；和乙二醇醚，例如，乙二醇一甲醚、乙二醇单乙醚和丙二醇单甲醚。考虑到所用染料和粘结剂的溶解度，这些溶剂可以单独使用，或者两种或更多种结合使用。

作为粘结剂，可以列举的有：天然有机高分子物质，例如，明胶、

纤维素衍生物、葡聚糖、松香和橡胶;合成有机聚合物,如烃类树脂,例如,聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚异丁烯,乙烯基树脂,例如,聚氯乙烯、聚偏氯乙烯,和聚氯乙烯/聚醋酸乙烯酯共聚物,丙烯酸树脂,例如,聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯,和热固性树脂的初期缩合产物,例如,聚乙烯醇、氯化聚乙烯、环氧树脂、丁缩醛树脂、橡胶衍生物,和苯酚/甲醛树脂。当粘结剂与染料相结合使用作为记录层的材料时,粘结剂的用量优选为染料量的 0.01-50 倍(按重量计算),更优选为 0.1-5 倍。通过将粘结剂添加至记录层中,记录层的贮存稳定性能够进一步得到改善。

在如此制备的涂布液中染料的浓度通常为 0.01-10 重量%,优选 0.1-5 重量%。

为进行涂布,可使用喷涂,旋涂,浸涂,辊涂,刮涂,刮刀辊涂和丝网印刷。

涂布温度 23-50°C 已足够,优选 24-50°C,更优选 25-37°C。

记录层可以是单层或多层。记录层的厚度通常为 20-500nm,优选 50-300nm。

为改善记录层的耐光度,可使用各种褪色抑制剂。

作为褪色抑制剂,通常使用单线态氧猝灭剂。可使用描述于熟知出版物例如专利说明书中的单线态氧猝灭剂。作为具体例子,可以列举的有:例如描述于 JP-A-58-175693、JP-A-59-81194、JP-A-60-18387、JP-A-60-19586、JP-A-60-19587、JP-A-60-35054、JP-A-60-36190、JP-A-60-36191、JP-A-60-44554、JP-A-60-44555、JP-A-60-44389、JP-A-60-44390、JP-A-60-54892、JP-A-60-47069、JP-A-63-209995、JP-A-4-25492、JP-B-1-38680 (在此所用的术语“JP-B”指的是“已审日本专利公报”)、JP-B-6-26028、德国专利 350,399,和 Nippon Kagaku-Kai Shi(第 1141 页,1992 年 10 月)。

褪色抑制剂如单线态氧猝灭剂的用量通常为图像记录层总固体

含量的 0.1-50 重量%，优选为 0.5-45 重量%，更优选 3-40 重量%，特别优选的是从 5-25 重量%。

为增加与透光层的粘着力和染料的贮存稳定性，可以在记录层的表面上提供中间层(阻挡层)。阻挡层是包括如下材料的层，如含有 Zn、Si、Ti、Te、Sm、Mo 和 Ge 中的任一种或更多原子的氧化物、氮化物、碳化物和硫化物。阻挡层可以是混合物，如 ZnS-SiO₂。阻挡层可根据溅射和沉积离子电镀来形成，并且其厚度优选 1-100nm。

在本发明的信息记录介质中，透光层具有将会聚的再现光线引入到记录层的物理功能，同时，在化学和机械上保护记录层且具有硬的涂层制品。在本发明中，透光层优选包括比基体厚度薄的薄膜。

在本发明中使用的“透光”意指相对于用来记录和再现的光学装置的光的波长(例如 600-800nm 的射线，或 350-450nm 的射线)实际上是透明的(透明度为 70%或更高，优选为 80%或更高)。

对于本发明中的透光层，优选的是具有湿膨胀系数为 8-60ppm/%RH 的透光薄膜。当湿膨胀系数在上述范围以外时，记录和再现能力根据环境的改变将下降，并且还会出现记录和再现稳定性下降的情况。更优选的是，湿膨胀系数为 8-50ppm/%RH，更为优选的是从 8-40ppm/%RH。

在本发明中，湿膨胀系数指的是环境从 25°C 和 20%RH 改变至 25°C 和 80%RH 薄膜尺寸变化的比率。即，取 25°C 和 20%RH 时的薄膜尺寸为 L_{20} ，取 25°C 和 80%RH 时的薄膜尺寸为 L_{80} ， $[(L_{80}-L_{20})/L_{20}]/(80-20) \times 10^6$ 就是薄膜的湿膨胀系数(单位: ppm/%RH)。例如，通过将薄膜切成宽 5 厘米长 28 厘米的长方形，并在 25°C 和 20%RH 下和 25°C 和 80%RH 下测量薄膜的长度，即可获得湿膨胀系数。

用于本发明的透光薄膜优选不通过拉伸来制备。当通过拉伸来制备时，会出现拉伸方向产生光学各向异性的情况，对于光学信息记录

介质的透光薄膜这不是优选的。

优选的是，在本发明中，光学信息记录介质的透光薄膜的硬涂层制品具有上述透光薄膜作为基材，并且提供与透光薄膜一样的硬涂层。

当本发明的硬涂层涂布至薄膜上时，优选使用包括聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、纤维素衍生物(特别是酰化纤维素)或环状聚烯烃、或聚甲基甲基丙烯酸的薄膜。

特别是，当将硬涂层用作光学信息记录介质的透光层时，聚碳酸酯或环状聚烯烃是优选的，最优选的是聚碳酸酯。

在本发明中，信息记录介质的透光层的厚度优选比基体的厚度薄。考虑到当信息记录介质倾斜时偏差将增加，因此，优选的厚度为50-300微米，更优选60-200微米，更为优选70-120微米。在单一平面中厚度的波动最大为±3微米，优选为±2微米或更小，更为优选的是±1微米或更小。

按照如下进行光学信息记录介质的信息记录和再现。以规定的线速度(0.5-10m/sec)或以规定的速度旋转光学信息记录介质，通过物镜从透光层侧发射记录用射线，例如蓝紫激光束(例如405nm的波长)。记录层吸收发射的光线并且温度局部升高，由此在记录层上形成纹，例如以改变光学特性，借此记录信息。以规定的线速度旋转光学信息记录介质，由透光层侧辐射蓝紫-激光束作为光学手段，并检测反射光而再现如此记录的信息。

作为记录和再现装置、振荡波长为500nm或更低的激光源，可列举的例如有振荡波长390-415nm的蓝紫半导体激光器，和中心振荡波长为425nm的蓝紫SHG激光器。

为增加记录密度，用于拾取装置的NA或物镜优选为0.7或更高，更优选为0.85或更高。

具体实施方式

实施例

下面将参考实施例对本发明进行详细描述，然而，本发明并不局限于此。

实施例 1

在木质基材上进行涂布：

1-1.硬涂层涂布液的制备

(1)h-1 溶液的制备

将甲基丙烯酸缩水甘油酯溶解于甲基乙基酮(MEK)中，并在 80℃使该溶液经过 2 小时的反应，同时滴加热聚合引发剂 V-65(由 Wako Pure Chemical Industries 制造)。将获得的反应溶液滴加入己烷中，并在减压下使沉淀物干燥，借此获得聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(化合物 E-1，按照苯乙烯其分子量为 12000)。将化合物 E-1 溶解于甲基乙基酮中，以便使浓度变成 50 重量%。搅拌下，向 100 重量份上述溶液中混入由如下获得的溶液：将 150 重量份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA, Viscote#295, 由 Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)(相对于化合物 E-1 和 TMPTA 的总量包含 25 重量%的环氧化合物 E-1)、6 重量份光-游离基聚合引发剂(Irgacure 184, 由 Ciba Geigy A. G. 制造)(相对于游离基聚合单体为 4 重量%)、6 重量份光-阳离子聚合引发剂(Rhodsil 2074, 由 Rhodia Co.制造)(相对于阳离子聚合单体为 12 重量%)、和 10 重量份 Megafac 531A(由 Dainippon Ink and Chemicals Inc.制造)(相对于阳离子聚合单体为 20 重量%)溶解于 30 重量份甲基异丁基酮中；由此制得了硬涂布液 h-1。

(2)其它溶液的制备

通过将作为 Si 化合物(防污剂)的 0.02 重量%的丙烯酰氧丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(UMS-182, 由 Chisso Corporation 制造)添加至溶液 h-1 中而制备硬涂布液 h-2。

将丙烯酰氧丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物 UMS-182(由 Chisso Corporation 制造)添加至溶液 h-14 中, 并将 x-22-164B(由 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)添加至溶液 h-20 中。

此外, 通过改变 Si 化合物的种类和添加量而制备下表 4 中所示的硬涂布液 h-2 至 h-36。

表4

硬涂层 溶液	注释	丙烯酸 单体	环氧单体		细颗粒填料		防污剂 (二甲基硅氧烷衍生物)							层厚度 (μm)
			结构	用量 (%)	种类	用量 (%)	结构	Si含量 (%)	丙烯酸 取代率 (%)	分子量	添加量 (%)	Si化合物 涂布量 (mg/m^2)	Si原子 涂布量 (mg/m^2)	
h-1	对比	TMPTA	化合物 E-1	25	-	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0	35
h-2	本发明	TMPTA	化合物 E-1	25	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-3	本发明	TMPTA	化合物 E-1	32	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-4	本发明	TMPTA	化合物 E-1	45	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-5	本发明	TMPTA	化合物 E-4	18	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-6	本发明	TMPTA	化合物 E-1	8	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-7	本发明	TMPTA	化合物 E-1	0	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-8	本发明	TMPTA	化合物 E-1	8	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	3.4	1.0
h-9	本发明	TMPTA	化合物 E-1	8	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	1.6	0.5
h-10	本发明	TMPTA	化合物 E-1	8	-	SiO ₂	15	A	30.5	18	3,500	0.0200	1.6	0.5
h-11	本发明	TMPTA	化合物 E-1	8	-	SiO ₂	30	A	30.5	18	3,500	0.0200	1.6	0.5
h-12	本发明	BDDA	化合物 E-1	25	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-13	对比	TMPTA	化合物 E-1	25	-	-	-	B	37.2	2	10,000	0.0200	7.0	2.6
h-14	对比	TMPTA	化合物 E-1	25	-	-	-	A	17.1	1	3,500	0.0200	7.0	1.2
h-15	本发明	TMPTA	化合物 E-7	25	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-16	本发明	TMPTA	化合物 E-21	25	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1
h-17	本发明	TMPTA	对比化合物E	25	-	-	-	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1

表4 (续)

硬涂层 溶液	注释	丙烯酸 单体	环氧单体		细颗粒填料		防污剂 (二甲基硅氧烷衍生物)							层厚度 (μm)
			结构	用量 (%)	种类	用量 (%)	结构	Si含量 (%)	丙烯酸 取代率 (%)	分子量	添加量 (%)	Si化合物 涂布量 (mg/m^2)	Si原子 涂布量 (mg/m^2)	
h-18	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-19	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	B	36.1	3	5,500	0.0200	7.0	2.5	35
h-20	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	B	33.9	9	1,900	0.0200	7.0	2.4	35
h-21	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	B	37.2	2	10,000	0.0200	7.0	2.6	35
h-22	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	17.1	1	3,500	0.0200	7.0	1.2	35
h-23	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0080	2.8	0.9	35
h-24	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0030	1.1	0.3	35
h-25	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0009	0.3	0.1	35
h-26	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	-	-	-	-	-	0.0	0.0	35
h-27	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0600	21.0	6.4	35
h-28	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.1200	42.0	12.8	35
h-29	对比	DPHA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.2400	84.0	25.6	35
h-30	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	10	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-31	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	3	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-32	本发明	DPHA	-	-	SiO_2	40	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-33	本发明	TMPTA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-34	本发明	BDDA	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-35	本发明	化合物 A-1	-	-	SiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35
h-36	本发明	DPHA	-	-	TiO_2	30	A	30.5	18	3,500	0.0200	7.0	2.1	35

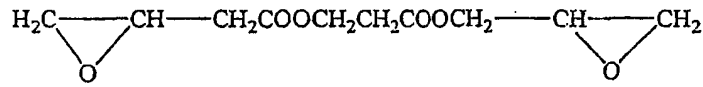
表4 (续)

硬涂层溶液	注释	层厚度 (μm)	防污性	擦拭后的防污性
h-1	对比	35	D	D
h-2	本发明	35	A	A
h-3	本发明	35	A	A
h-4	本发明	35	A	A
h-5	本发明	35	A	A
h-6	本发明	35	A	A
h-7	本发明	35	A	A
h-8	本发明	17	A	A
h-9	本发明	8	A	A
h-10	本发明	8	A	A
h-11	本发明	8	A	A
h-12	本发明	35	A	A
h-13	对比	35	B	D
h-14	对比	35	D	D
h-15	本发明	35	A	A
h-16	本发明	35	A	A
h-17	本发明	35	A	A
h-18	本发明	35	A	A
h-19	对比	35	B	D
h-20	对比	35	B	D
h-21	对比	35	B	D
h-22	对比	35	D	D
h-23	本发明	35	B	B
h-24	本发明	35	B	C
h-25	对比	35	D	D
h-26	对比	35	D	D
h-27	本发明	35	A	A
h-28	本发明	35	A	A
h-29	对比	35	A	A
h-30	本发明	35	A	A
h-31	本发明	35	A	A
h-32	本发明	35	A	A
h-33	本发明	35	A	A
h-34	本发明	35	A	A
h-35	本发明	35	A	A
h-36	本发明	35	A	A

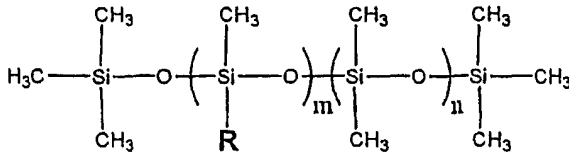
表4中, DPHA 意指二季戊四醇六丙烯酸酯, 而 BDDA 意指丙烯酸丁二醇酯。h-35 中“化合物 A-1”是表1中的 P-1, 其重均分子量为 20,000。

环氧单体的对比化合物 E、防污剂的结构 A 和结构 B 如下所示。在防污剂的下列结构 A 和 B 中, R 表示 $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-CO-CH=CH}_2$ 基团。

对比化合物 E



结构 A



结构 B

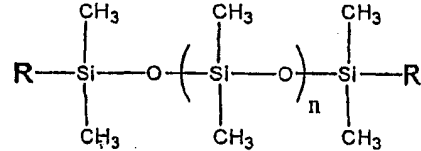


表 4 中, 丙烯酸类取代比例意指: 在结构 A 或 B 的防污剂中甲基被具有甲基丙烯酸基团的烷基基团 R 取代的比率, 具体地说, 由 $[\{(R \text{ 总数})/(\text{甲基总数} + R \text{ 总数})\} \times 100]$ 表示。

1-2. 在木质基材上进行涂布:

作为木质基材, 使用包括用装饰薄木片层压的胶合板的基材, 并且硬涂处理的表面用砂纸磨光至平滑。用喷枪以 5 微米的厚度将含水清漆涂布至磨光面上, 并在空气中进行干燥(底漆处理)。然后, 将表 4 中列出的每个试样的硬涂布液涂布至涂有含水清漆的部分上, 其涂布量为如表 4 所示防污剂的涂布量(硅氧烷化合物(硅化合物)和 Si 原子的涂布量)。

然后在 80℃ 使涂布液干燥 5 分钟, 并在氮气氛(氧浓度: 0.3%) 下用 UV 线(700mJ/cm²)进行辐射, 由此, 获得了其表面覆盖有 35 微米厚硬涂层的硬涂布处理的产物。通过减少每种硬涂层涂布液的涂布量对 h-8 至 h-11 的每一个的薄膜厚度进行调节。

1-3. 评价

通过如下测试方法对所制得的每个硬涂层处理的产物进行评估。

所获得的结果列于表 4 中。

(1)防污性能

用快干油性油墨(“Mckee”, 注册商标, 由 ZEBRA CO., LTD.制造)在每个硬涂层处理的产物的表面上书写的标记, 通过用“Toraysee”(注册商标, 由 Toray Industries Inc.制造)擦拭若干次, 并对硬涂层处理的产物的这种状态进行评估。

- A: 书写标记完成被擦掉。
- B: 标记几乎被擦掉, 但留下一点痕迹。
- C: 一部分标记不能够被擦掉并留下。
- D: 几乎所有的标记在擦拭后留下。

(2)擦拭后的防污性能

用同样的方法对在同一位置书写和擦拭 20 次之后的状态进行评估。

实施例 2

如下对实施例 1 中制得的硬涂层制品进行评估。所获得的结果列于下表 5 中。

(1)铅笔硬度测试

使每个硬涂层处理的产物经受 25°C 和 60%RH 的湿度 2 小时, 然后根据 JIS-K-5400 中的铅笔硬度评估方法, 利用 9.8N 的负载, 借助 JIS-S-6006 规定的用于测试的 3H 铅笔进行铅笔硬度测试。

- A: 观察不到擦伤。
- B: 观察到少许擦伤。
- C: 观察到擦伤。

(2)耐擦伤性能

通过施加 $1.96\text{N}/\text{cm}^2$ 的负载，利用#0000 钢丝棉对每个试样的表面进行摩擦，直至可观察到擦伤为止。

- A: 通过摩擦 300 次还不能够观察到擦伤。
- B: 观察到少许擦伤。
- C: 直至摩擦 100 次才观察到擦伤。
- D: 摩擦小于 100 次就观察到擦伤。

表 5

硬涂层溶液	注释	层厚度 (μm)	铅笔硬度	耐擦伤性
h-1	对比	35	A	B
h-2	本发明	35	A	B
h-3	本发明	35	B	C
h-4	本发明	35	B	C
h-5	本发明	35	A	B
h-6	本发明	35	A	B
h-7	本发明	35	B	C
h-8	本发明	17	B	C
h-9	本发明	8	C	D
h-10	本发明	8	B	C
h-11	本发明	8	A	B
h-12	本发明	35	C	D
h-13	对比	35	A	B
h-14	对比	35	A	B
h-15	本发明	35	A	B
h-16	本发明	35	B	C
h-17	本发明	35	C	D
h-18	本发明	35	A	A
h-19	对比	35	A	A
h-20	对比	35	A	A
h-21	对比	35	A	A
h-22	对比	35	A	A
h-23	本发明	35	A	A
h-24	本发明	35	A	A
h-25	对比	35	A	A
h-26	对比	35	A	A
h-27	本发明	35	A	A
h-28	本发明	35	A	A
h-29	对比	35	A	A
h-30	本发明	35	B	B
h-31	本发明	35	B	C
h-32	本发明	35	B	C
h-33	本发明	35	A	B
h-34	本发明	35	C	D
h-35	本发明	35	A	B
h-36	本发明	35	B	B

实施例 3

硬涂层薄膜的制造:

3-1.在薄膜上涂布

使厚度为 250 微米的 PET(双轴向拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的两个表面经受电晕处理。将包含折射率为 1.55、玻璃化转变温度为 37°C 的苯乙烯-丁二烯的共聚物的胶乳(LX407C5, 由 Nippon Zeon Co., Ltd.制造)与氧化锡和氧化锑的复合氧化物(FS-10D, 由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.制造)以 5/5 的重量比混合, 并将该混合物涂布至待提供干厚度为 200nm 的上述薄膜的硬涂层的表面上, 于是, 形成了具有防污层的底涂层, 然后, 通过用如表 6 中所示防污剂的涂布量(硅氧烷化合物(硅化合物)和硅原子的涂布量), 通过挤压涂布将实施例 1 中制备的硬涂布液涂布至其上。然后对涂布液进行干燥并在氮气氛(氧浓度: 0.1%)下用 UV 线进行辐射(700mJ/cm²), 由此获得了表 6 所示厚度的硬涂层薄膜。

3-2.评估

用与实施例相同的方法对硬涂层薄膜的铅笔硬度、耐擦伤性能和防污性能进行评估。如下所示对脆性和表面状态进行评估。所获得的结果列于下表 6 中。

(1)脆性

在硬涂层涂布侧朝外使硬涂层薄膜卷起时, 获得了产生开裂的曲率直径。

A: 20mm 或更小时不发生开裂。

C: 50mm 或更小时发生开裂。

B: 其它情况。

(2)表面状态

肉眼观察 15cm×15cm 区域的表面状态。

A: 证实无缺陷。

C: 观察到三个或更多个缺陷。

B: 其它情况。

表6

硬涂层 溶液	注释	Si化合物涂布量 (mg/m ²)	Si原子涂布量 (mg/m ²)	层厚度 (μm)	铅笔硬度	耐擦伤性	防污性	擦拭后的 防污性能	脆性	表面情况
h-1	对比	0.0	0.0	20	A	B	D	D	A	A
h-2	本发明	4.0	1.2	20	A	B	A	A	A	A
h-3	本发明	4.0	1.2	20	B	C	A	A	A	A
h-4	本发明	4.0	1.2	20	B	C	A	A	A	A
h-5	本发明	4.0	1.2	20	A	B	A	A	B	A
h-6	本发明	4.0	1.2	20	A	B	A	A	B	A
h-7	本发明	4.0	1.2	20	B	C	A	A	C	A
h-8	本发明	2.0	0.6	10	B	C	A	A	B	A
h-9	本发明	1.0	0.3	5	C	D	A	A	A	A
h-10	本发明	1.0	0.3	5	B	C	A	A	A	A
h-11	本发明	1.0	0.3	5	A	B	A	A	A	A
h-12	本发明	4.0	1.2	20	C	D	A	A	A	A
h-13	对比	4.0	1.5	20	A	B	B	D	A	C
h-14	对比	4.0	0.7	20	A	B	D	D	A	A
h-15	本发明	4.0	1.2	20	A	B	A	A	A	A
h-16	本发明	4.0	1.2	20	B	C	A	A	A	A
h-17	本发明	4.0	1.2	20	C	D	A	A	B	A

表6 (续)

硬涂层 溶液	注释	Si化合物涂布量 (mg/m ²)	Si原子涂布量 (mg/m ²)	层厚度 (μ m)	铅笔硬度	耐擦伤性	防污性	擦拭后的 防污性能	脆性	表面情况
h-18	本发明	4.0	1.2	20	A	A	A	A	A	A
h-19	对比	4.0	1.4	20	A	A	B	D	A	C
h-20	对比	4.0	1.4	20	A	A	B	D	A	A
h-21	对比	4.0	1.5	20	A	A	B	D	A	C
h-22	对比	4.0	0.7	20	A	A	D	D	A	A
h-23	本发明	1.6	0.5	20	A	A	B	B	A	A
h-24	本发明	0.6	0.2	20	A	A	B	C	A	A
h-25	对比	0.2	0.1	20	A	A	D	D	A	A
h-26	对比	0.0	0.0	20	A	A	D	D	A	A
h-27	本发明	12.0	3.7	20	A	A	A	A	A	A
h-28	本发明	24.0	7.3	20	A	A	A	A	A	B
h-29	对比	48.0	14.6	20	A	A	A	A	A	C
h-30	本发明	4.0	1.2	20	B	B	A	A	A	A
h-31	本发明	4.0	1.2	20	B	C	A	A	A	A
h-32	本发明	4.0	1.2	20	B	C	A	A	A	A
h-33	本发明	4.0	1.2	20	A	B	A	A	A	A
h-34	本发明	4.0	1.2	20	C	D	A	A	A	A
h-35	本发明	4.0	1.2	20	A	B	A	A	A	A
h-36	本发明	4.0	1.2	20	B	B	A	A	A	A

由实施例 1-3 的结果(表 4-6)可以看出如下事实。

A.添加防污剂的作用(添加硅氧烷树脂的作用)

h-2 和 h-18 在擦掉后具有优异的防污性能,其分别相应于 h-1 和 h-26,其添加有本发明的防污剂。

B.防污剂中硅含量的影响

通过将高硅含量的防污剂添加至 h-2 和 h-18 中所获得的 h-13 和 h-19、h-20 和 h-21 在最初阶段显示出了防污性能,但在擦拭之后防污性能将下降。此外,在薄膜表面上将产生微小凹面和凸起,因此是不优选的。

另一方面,其中添加低硅含量防污剂的 h-14 和 h-22 从开始时没有防污性能。

C.防污剂添加量的影响

当增加对 h-18 的防污剂添加量时,与 h-27、h-28 和 h-29 一样,在薄膜的表面上将产生微小的凹面和凸起,因此是不优选的。

D.环氧单体添加量的影响(含有可开环聚合基团的固化树脂的影响)

当对 h-2 的环氧单体的添加量减少时,与 h-5、h-6 和 h-7 一样,耐脆性将变差。而当添加量增加时,与 h-3 和 h-4 一样,太多的添加量将使硬度和耐擦伤性能变差。

E.膜厚度的影响

通过如 h-8 和 h-9 一样减小层厚,能够改善如 h-6 的耐脆性变差的问题,但硬度和耐擦伤性能将下降。因此,可以看出的是,环氧单体对耐脆性和硬度的相容性是有用的。

F.丙烯酸类单体种类的影响(含有烯键式不饱和基团的固化树脂的影响)

当丙烯酸单体的种类如 h-12 至 h-2, 或 h-33 和 h-34 至 h-18 那样改变时, 硬度将受到影响。其中使用在同一分子中具有三个或更多个官能团的化合物(TMPTA, DPHA 和 A-1)的情况, 与其中在同一分子中使用仅有两个官能团的化合物 BDDA 的情况相比, 前者在硬度和耐擦伤性能方面更为优异。

实施例 4

将硬涂层薄膜粘贴在液晶显示器上:

4-1. 粘结层的形成

以 100/1(按重量计算)的比例混合丙烯酸系共聚物(溶剂: 乙酸乙酯/甲苯: 1/1)和异氰酸酯交联剂(溶剂: 乙酸乙酯/甲苯: 1/1), 从而制备粘结涂布液 A。通过利用粘结涂布液 A 使用间接法将粘结层提供至可剥离薄膜的表面上。

通过传送绕成卷的聚乙烯可剥离薄膜, 将粘结涂布液 A 涂布至可剥离薄膜的表面上, 涂层的干燥厚度为 20 微米。然后, 在 100°C 的干燥区内对薄膜进行干燥, 于是获得了带有粘结层的可剥离薄膜。

4-2. 粘贴在液晶显示器上

将上述获得的粘结剂送至实施例 2 中制备的没有硬涂层薄膜的硬涂层的表面上, 并将薄膜粘至液晶显示器上。

4-3. 评估

用与实施例 1 相同的方法对所制得的液晶显示器表面的耐擦伤性能和防污性能进行评估。获得了与实施例 1 同样的趋向。所获得的

结果列于下表7中。

表7

硬涂层 溶液	注释	层厚度 (μm)	铅笔硬度	耐擦伤性	防污性	擦拭后的防污性
h-1	对比	20	A	B	D	D
h-2	本发明	20	A	B	A	A
h-3	本发明	20	B	C	A	A
h-4	本发明	20	B	C	A	A
h-5	本发明	20	A	B	A	A
h-6	本发明	20	A	B	A	A
h-7	本发明	20	B	C	A	A
h-8	本发明	10	B	C	A	A
h-9	本发明	5	C	D	A	A
h-10	本发明	5	B	C	A	A
h-11	本发明	5	A	B	A	A
h-12	本发明	20	C	D	A	A
h-13	对比	20	A	B	B	D
h-14	对比	20	A	B	D	D
h-15	本发明	20	A	B	A	A
h-16	本发明	20	B	C	A	A
h-17	本发明	20	C	D	A	A
h-18	本发明	20	A	A	A	A
h-19	对比	20	A	A	B	D
h-20	对比	20	A	A	B	D
h-21	对比	20	A	A	B	D
h-22	对比	20	A	A	D	D
h-23	本发明	20	A	A	B	B
h-24	本发明	20	A	A	B	C
h-25	对比	20	A	A	D	D
h-26	对比	20	A	A	D	D
h-27	本发明	20	A	A	A	A
h-28	本发明	20	A	A	A	A
h-29	对比	20	A	A	A	A
h-30	本发明	20	B	B	A	A
h-31	本发明	20	B	C	A	A
h-32	本发明	20	B	C	A	A
h-33	本发明	20	A	B	A	A
h-34	本发明	20	C	D	A	A
h-35	本发明	20	A	B	A	A
h-36	本发明	20	C	B	A	A

实施例5

光学信息记录介质的制造:

5-1.基体和记录层的制备

将 Ag 溅射至具有螺旋槽(深度 100nm, 宽度 120nm, 磁道间距 320nm)、1.1 毫米厚度和 120 毫米直径的挤压成形聚碳酸酯树脂基材凹槽的表面上(商品名 Panlite AD5503, 由 Teijin 制造), 由此形成了厚度为 100nm 的光反射层。

通过将 20 克 Orazoleble GN(记录材料 1, 酞菁染料, 由 Ciba Chemical Specialty Chemicals Inc.制造)添加至 1 升的 2,2,3,3-四氟丙醇中, 并通过超声波处理使该混合物溶解 2 小时而制备记录层涂布液。通过在 23℃和 50%RH 的条件下, 使转速从 300 改变成 4000rpm, 借助旋涂将所获得的涂布液涂布至光反射层上。使涂布的记录层在 23℃和 50%RH 搁置 1-4 小时, 如此形成的记录层的厚度为 100nm。以 5nm 的厚度将 ZnS-SiO₂ 溅射至记录层上, 由此形成中间层(阻挡层)。

5-2.硬涂层薄膜基的形成

(1)酰化纤维素薄膜的制造(TAC)

利用甲苯二异氰酸酯(TDI)对平均分子量为 2,125、包含己二酸、具有重复单元-[O-(CH₂)₂-OOC-(CH₂)₄-CO]-的末端二羟基聚酯和乙二醇进行处理, 并合成可溶于二氯甲烷中、平均分子量为 7,300 的聚酯-聚氨酯树脂。该化合物标为 PU-1。通过将醋酸纤维素添加至 PU-1 中而获得具有如下组分的浓液。

三醋酸纤维素	100 重量份
PU-1	15 重量份
二氯甲烷	270 重量份
丁醇	7 重量份
甲醇	70 重量份
三嗪	9 重量份

将该组合物置于密闭容器中，并在保持 80℃ 的温度下，通过在加压下的搅拌而充分溶解。然后对浓液进行过滤，冷却至 25℃，并且流延至装有夹套、直径为 30 厘米的转筒上，同时使温度保持在 25℃。出于传热、耐腐蚀性和平面性能的需要，将厚度约 50 微米的镍层镀至转筒的 SB 材料上，再将约 40 微米的硬铬镀至该表面上两次，并再使该表面经受 0.01-0.05S 的超镜面抛光处理。此时，筒的表面温度通过夹套冷却水的循环而保持在 0℃。流延速率固定在 3 米/分钟，以 3.15 米/分钟的速度在从流延位置向流延方向旋转 270 度的位置通过剥离辊将薄膜剥离，并在流延方向流延 5%。使剥离基的两侧固定，通过热风于 70℃ 下进行干燥，于是获得了厚度为 80 微米的薄膜。根据在湿度改变时对薄膜长度的测量，得到湿膨胀系数为 40ppm/%RH。

(2)环状聚烯烃薄膜(OLE)的制造

对环状的烯烃树脂(玻璃化转变温度为 98℃，加热损失 5% 的温度为 360℃)进行加热以在 180℃ 在捏和机中进行熔融，由此获得了熔融树脂，所述环状的烯烃树脂是通过二环戊二烯/四环十二烯的开环共聚物的氢化而获得的。将 8-英寸反向 L4-辊压延机的每个辊设置在 190℃，并将上述熔融树脂顺序导入辊之间的辊隙中，在最后位置从辊中剥离，冷却，于是获得了厚度为 80 微米的环状聚烯烃薄膜。薄膜的湿膨胀系数为 9ppm/%RH。

5-3.硬涂层薄膜的制造(硬涂层的涂布)

将包含折射率为 1.55 玻璃化转变温度为 37℃ 的苯乙烯-丁二烯的共聚物的乳液(LX407C5，由 Nippon Zeon Co., Ltd.制造)与氧化锡和氧化铈的复合氧化物(FS-10D，由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.制造)以 5/5 的重量比混合，并将该混合物涂布至待提供厚度为 80 微米的由上面

制备的酰化纤维素薄膜的硬涂层的表面上，使厚度为 80 微米的环状聚烯烃薄膜的两个面均经受电晕处理，聚碳酸酯薄膜(PC)(Teijin Pure Ace, 厚度: 75 微米, 在一侧带有可剥离薄膜, 湿膨胀系数: 12ppm/%RH)的干厚度为 200 微米, 于是, 形成了具有防污层的底涂层, 然后, 通过挤压涂布将实施例 1 中制备的硬涂布液以 5 微米的硬涂层干厚度涂布至其上。然后对涂布液进行干燥, 并用紫外线($700\text{mJ}/\text{cm}^2$)在氮气氛下进行辐射, 由此获得了硬涂层薄膜, 并绕成卷。

5-4.硬涂层薄膜和基盘的粘结

通过中间层将上面 5-3 制备的硬涂层薄膜粘结至上面 5-1 制备的记录层上, 用如下方式制备光学信息记录介质。

(1)粘结层的形成

以 100/1(按重量计算)的比例混合丙烯酸系共聚物(溶剂: 乙酸乙酯/甲苯: 1/1)和异氰酸酯交联剂(溶剂: 乙酸乙酯/甲苯: 1/1), 从而制备粘结涂布液 A。通过间接法利用粘结涂布液 A, 将粘结层提供至可剥离薄膜的表面上。

通过传送绕成卷的聚乙烯可剥离薄膜, 将粘结涂布液 A 涂布至可剥离薄膜的表面上, 涂层的干燥厚度为 20 微米。然后, 在 100°C 下在干燥区内对薄膜进行干燥, 于是获得了带有粘结层的可剥离薄膜。

(2)用于光学信息记录介质的透明片材的制备

将上述获得的带有粘结层的可剥离薄膜粘结至与硬涂层薄膜的硬涂层相对的表面上, 从而使粘结层与该表面接触。然后, 将备有硬涂层和粘结层的硬涂层薄膜再绕成卷, 并在所述状态下在 23°C 和 50%RH 下搁置 72 小时。

将具有硬涂层、粘结层和基材薄膜的总厚度为 100-105 微米的硬涂层薄膜进行输送并以与基材相同的形状进行冲压，借此，获得了用于光学信息记录介质的透明片材，其在透光薄膜一侧有粘结层在另一侧有硬涂层。

(3)光学信息记录介质的制备(将硬涂层薄膜粘结至基材、记录层上)

从用于光学信息记录介质的盘状透明片材上剥离于粘结剂侧上的可剥离薄膜，并通过利用辊的压合装置将中间层和粘结层粘结，从而制备光学信息记录介质。

5-5.记录特性的测量

利用所制备的试样以及记录和再现装置 DDU1000(由 Pulse Tech Co.制造)记录并再现 17LL 调制信号，所述装置具有发出 $\lambda = 405\text{nm}$ 的蓝紫激光器和数值孔径 NA0.85 的物镜组成的拾取装置，并且利用时间间隔分析仪测量在信号再现时的抖动。

此外，进行如下处理，并获得在各处理前后的抖动的增量：(i) 在 80°C 和 $80\%\text{RH}$ 的条件下将试样保存 7 天之后，(ii)通过施加 $1.96\text{N}/\text{cm}^2$ 的负载，在用#0000 钢丝棉对透光层表面摩擦之后，以及(iii)借助用“Toraysee”(注册商标，由 Toray Industries Inc.制造)摩擦若干次，在对用快干油墨(“Mckee”，注册商标，由 ZEBRA CO., LTD. 制造)书写的透光层表面上的标记进行擦拭之后。(“A”说明抖动的增量小于 1%，“B”说明抖动的增量为 1%或更大且小于 3%，“C”说明抖动的增量为 3%或更大且小于 5%，而“D”说明抖动的增量为 5%或更大。)

所制造的光学信息记录介质和各种测量结果列于下表 8 中。

表8

试验 编号	硬涂层 溶液	注释	薄膜 基材	读取性能			
				新的 (处理前)	保存后增加	擦伤后增加	写入后增加
1	h-1	对比	PC	B	B	B	D
2	h-2	本发明	PC	B	B	B	A
3	h-3	本发明	PC	B	B	C	A
4	h-4	本发明	PC	B	B	C	A
5	h-5	本发明	PC	B	B	B	A
6	h-6	本发明	PC	B	B	B	A
7	h-7	本发明	PC	B	B	C	A
8	h-12	本发明	PC	B	C	D	A
9	h-13	对比	PC	D	-	-	-
10	h-14	对比	PC	B	B	B	D
11	h-15	本发明	PC	B	B	B	A
12	h-16	本发明	PC	B	B	C	A
13	h-17	本发明	PC	B	B	D	A
14	h-18	本发明	PC	B	B	A	A
15	h-19	对比	PC	C	B	A	D
16	h-20	对比	PC	B	B	A	D
17	h-21	对比	PC	D	-	-	-
18	h-22	对比	PC	B	B	A	D
19	h-23	本发明	PC	B	B	A	B
20	h-24	本发明	PC	B	B	A	C
21	h-25	对比	PC	B	B	A	D
22	h-26	对比	PC	B	B	A	D
23	h-27	本发明	PC	B	B	A	A
24	h-28	本发明	PC	B	B	A	A
25	h-29	对比	PC	D	-	-	-
26	h-30	本发明	PC	B	B	B	A
27	h-31	本发明	PC	B	B	C	A
28	h-32	本发明	PC	B	B	C	A
29	h-33	本发明	PC	B	B	B	A
30	h-34	本发明	PC	B	B	D	A
31	h-35	本发明	PC	B	B	B	A
32	h-36	本发明	PC	B	B	B	A
33	h-2	本发明	TAC	B	D	B	A
34	h-2	本发明	OLE	B	C	B	A
35	h-18	本发明	TAC	B	D	A	A
36	h-18	本发明	OLE	B	C	A	A

根据表8的结果,在刮擦和用油墨进行书写之后读取特性的下降程度与实施例1-4中所述的几乎一致。

另一方面,在保存之后读取特性的减少程度在使用除聚碳酸酯(PC)以外的薄膜基的情况下相当大,因此聚碳酸酯是最优选的。此外,在防污剂量或防污剂中硅含量较大的试验编号9、17和25从最初阶

段读取特性就较差。

作为记录层材料的另一例子,利用 DC 和 RF 溅射替代 Orazoleble GN , 并作为相变记录材料,形成包含 AgPdCu/ZnSSiO/AgInSeTe/ZnSSiO 的薄膜形成层压层(记录材料 2),来制备该材料。

通过将试验编号 18、22 和 26 的各记录材料改变成上述记录材料 2 而制备光学信息记录介质(试验编号 37-39),并进行相同的评估。对于试验编号 18、22 和 26,获得了类似的结果。

本申请是以日本专利申请 JP2003-347111(2003 年 10 月 6 日申请)为基础的,在此将其内容引入作为参考。

工业实用性

根据本发明的硬涂层制品可用作 CRT、LCD、PDP 和 FED 的显示器和触板,建筑物和车辆的窗体,能够防止票据、桌子、装饰胶合板等等被涂鸦和粘贴的屏障材料,并且它们作为光学信息记录介质如 CD、DVD 和 Blu-射线盘的表面保护薄膜是特别优选的。