

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

Back Number: June 2013 No. 60, pp.14-19 | August 2016

UV 開始剤を用いたゾル - ゲルプロセスによる 新規有機 - 無機複合型ナノコンポジットコーティング剤

By Scott Zavada and Vijay Mannari

UV 硬化型コーティング剤は、低温で硬化し、有害な溶剤が残存する可能性がなく高速硬化できるため、プラスチック基材に多く用いられている。フリーラジカル硬化型アクリル樹脂系は、プラスチック用市販 UV 硬化システムに最も一般的に使用されている。しかし、このシステムには、空気中の酸素による硬化阻害、基材へのぬれ性不足、硬化収縮および臭気など、特徴的な制約があり、アプリケーションが制限されることも多い。

シラン化合物を利用する新規化合物が、アクリル酸エステルを使用しない UV 硬化型システムとして検討され、その適合性が研究された。このシステムでは UV 開始剤を用いたゾルゲル・プロセスにより架橋反応が起こり、複合型有機 - 無機ナノコンポジットフィルムが形成される。組織的実験計画法 (DOE) 用いて、ポリカーボネート基材上で形成するナノコンポジットフィルムの特性について、さまざまなパラメータの効果に関する研究が行われた。

有機コーティング剤は、特に金属、合金、プラスチック、木材、石造建築などの保護および装飾用に広く使用されている。異なる種類の有機ポリマーおよび架橋剤を使用すると、無数の工業用途に必要な広範囲にわたる性能を持つコーティング剤を得ることができる。こうした有機コーティング剤により、優れた保護ができる一方で、多くの工業用途では、一般的な機械的特性および物理的特性に加えて、さらに高い性能（優れた耐腐食性または耐熱性など）が必要とされる。近年、有機 - 無機複合型コーティング剤は、有望な材料として注目されている。これは、無機ポリマーの特性（不活性、耐薬品性および耐熱性、耐加水分解性）と有機ポリマーの特性（柔軟性、耐久性、相溶性、密着性など）とを併せ持つためである。

有機-無機複合型ナノコンポジットコーティング剤を得るプロセスの中で、シラン官能基前駆体を使用するゾル-ゲルプロセスを用いた方法が最も普及しており、有望である。従来のゾル-ゲルプロセスの方法では、シラン（またはオルガノシラン）を水、アルコール、酸混合物に溶解し、シラン官能基材料をシラノール（ゾル）に加水分解する。その結果、得られたゾルを基材に塗布し（たとえば、浸漬または噴霧することによって）、固めることができる。フィルムは、シラノールからシロキサン（ゲル）への縮合反応により形成される¹。使用するシラン前駆体の型によって形成されるフィルムは、無機、または有機無機複合型となる。こうしたシステムにおいて、最も興味深い特徴のうちの1つに、アルミニウムなど、いくつかの基材との共有結合（ケイ素(Si)-酸素(O)-金属)を形成する可能性がある点が挙げられる。このため、この結合によってコーティング剤の密着性および多くの性能が大きく向上する。

ゾル-ゲルコーティング剤を得るこの方法は非常に一般的ではあるが、数多くの制約もある。シラン官能基前駆体は、水またはアルコールに溶解させる必要があり、このため、前駆体の化学反応は制限を受ける。ゾルは安定性が悪く、室温で「ゲル」化が発生する可能性がある。このため、これらの材料の塗装方法は、制限を受ける。概して、塗装溶液槽の固形分濃度は低いため、コーティングの乾燥膜厚も制限される。溶液槽の固体成分も、塗装方法に影響を及ぼし、固形分濃度が高くなるほど、方法は限られてくる。このため、厚膜塗布することが困難になってくる。

本研究では、上述した従来のシステムの制限を軽減できるUV照射誘導型ゾル-ゲル反応を用いて、有機-無機複合型コーティング剤を得ることができるか否かを検討した。光酸発生剤(PAG)を用い、紫外線によってシランのゾル-ゲル反応が起こると記述されている参考文献は数多くある²⁻¹⁰。紫外線の照射により、PAGは超酸を発生し、その状態で空気中の水分が加水分解にとって良好であることが明らかになった。この方法により、使用前の加水分解工程が不要になり、このため、応用範囲が大幅に拡大する。シラン前駆体を水/アルコールに溶解させる必要がなくなり、さまざまなシラン前駆体を使用できるようになる。また、これらのシステムは、さらに高い固形分濃度でコーティングでき、粘度もより容易に管理できる。

本研究では、ポリカーボネートジオールとイソシアネート官能基シランから分子量の異なる2つのウレタン-シラン・オリゴマーモデルを合成した。PAGの存在下に

おいてUV照射を行い、基材のポリカーボネート上に有機-無機複合型コーティング層を得るためにこれらのシラン前駆体を用いた。初期の特許のとおり、コーティング特性が大幅に改善されることが明らかであったため、添加剤として、チタンイソプロポキシド(TIP)を用いた配合も行った⁶。

本研究では、物理的特性の3つの変数(UV照射後のオリゴマー分子量(MW)、TIPの添加の有無および湿度)に及ぼす影響を検討する。23のマトリックスを用いた実験計画法(DOE)を用いて実験を開始した。3つの変数はそれぞれ、合計8つの試験用に低い値と高い値を設定する。DOE法は、3つの変数のうちどれが特定の試験の結果に大きな影響を及ぼすか、また変数の相互作用を特定するために使用した。

材料と方法

アセトンおよびジアセトンアルコール(DAA)は、Sigma-Aldrich社の試薬グレードを使用した。97%活性のTIPは、Sigma-Aldrich社製を使用した。ジブチルスズジラウラート(DBTDL)は、95%活性であり、Sigma-Aldrich社製を使用した。イソプロピル-9H-チオキサテン-9-one(ITX)は、2-置換体および4-置換体の97%混合物であり、Sigma-Aldrich社製を使用した。3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン(IPTMS)は、Momentive Performance Materials社のサンプルを使用した。IPTMSのイソシアネート(NCO)当量は、205 g/eqであった。デスモフェンC 1100(PC-ジオール-500)ヒドロキシル当量486 g/eq、デスモフェンC 1200(PC-ジオール-1000)ヒドロキシル当量は944 g/eqであり、ポリカーボネートジオールは、Bayer Material Science社の商業用サンプルを使用した。PAGは、BASF社のIrgacure 250(ヨードニウム、(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]-ヘキサフルオロリン酸塩プロピレンカーボネート中75%が活性)を使用した。いずれの材料も受領した状態で使用した。

基材としてGE社の未処理のポリカーボネート(PC)、厚さ7 mil、T2F OQを使用した。以下の方法を用いた場合、コーティングしてないPCは、ヘイズ値が0.0であり、テーバー磨耗後のヘイズ値は30.23である。PCでは、傷つき防止のため、両側に保護フィルムがラミネートされている。片方は、コーティングの前に剥がした。もう一方は、コーティング後、ヘイズ試験の前に剥がした。フルオロポリマー離型(FPR)フィルムは、Precision Coatings社(ミシガン州、ウォールドレーク)製のR-1655Bを用いた。

これは、表面を離型するためにフルオロポリマーでコーティングした白い PET フィルムである。

実験

合成

2つのウレタン・シラン・オリゴマー（シラン前駆体）は、DBTDL（0.02%の総質量）を用いて、500 mL 三つ口フラスコにおいて窒素雰囲気下にて触媒として PC- ジオールを IPTMS と反応させ、連続して攪拌することによって、極度の乾燥反応条件下で合成した。強力乾燥アセトンを溶剤として使用した。反応は NCO 対 OH の仕込比率を 1.01 : 1.0 として 67 ~ 70°C で行い、反応生成物のフーリエ変換赤外分光 (FTIR) スペクトルで -NCO 吸収ピークが観測されなくなるように、すべての IPTMS が消費されるまで反応させた。PC- ジオール -500 より合成したものは U1 と命名し、PC- ジオール -1000 で合成したものは U2 と命名した。得られた化合物をアセトンを使用して %NVM を 76% に調節し、乾燥した遮光瓶内で保管した。

コーティング剤塗布および硬化

コーティング剤は、#22 マイヤーロッドを使い手動で基材に塗布した。コーティング剤は、UV 照射前に加熱し (120°C で 5 分)、その後 UV 照射し、最終的に UV 照射後加熱を行った (120°C で 15 分)。UV 硬化には、D バルブを装着した Fusion UV システムを使用した。UV 硬化はすべて 25 フィート / 分で搬送し、照射した。UVPS 社のコンパクト型光量計を使用して計測した積算光量は、994.76 mJ/cm² であった。使用した 2 つのオープンは、以下のとおりである。UV 照射前加熱には、Scientific Products 社の恒温槽 DK-43 を使用し、UV 照射後 (湿度を制御する必要があった場合) には、VersaTenn III コントローラの付属した Tenney 社の環境試験チェンバーモデル BTRC を使用した。

試験と評価

合成したウレタン・シラン・オリゴマーは、Bruker Tensor 27 FTIR により分析した。NaCl プレートを使用して、NCO 量を ASTM D2572-97 に従って滴定により決定した。

ウレタン・シラン・オリゴマーから作られるコーティング剤の物理的機械的特性は、いくつかの異なる方法により明らかになった。密着性は、クロスハッチテープテストにより調べた。耐溶性は、MEK ラビング法によって測定した。ケーニツヒ試験では、光沢 707KP 振子型ハードネスロッカーを使用した。すべてのサンプルは、3 回

以上読取りを行い、平均値を出した。結果は、秒数の単位で記録した。ポリカーボネートのコーティング膜厚は、ハイデンハイン膜厚計で計測した。熱重量分析 (TGA) は、TA instruments 社の TGA Q 500 を使用した。温度上昇速度は 20°C/分であり、最高温度は、560°C であった。試験終了時に残留物の重量が残存していたため、劣化の開始温度 (原物質の 95% が残る温度) を記録した。

硬化フィルムのガラス転移温度は、TA instruments 社の Q 2000 示差走査熱量計 (DSC) によって測定した。密閉 T-ゼロ・パンを使用した。温度変化プログラムは、20°C/分で室温から 175°C、マイナス 5°C/分で 175°C から マイナス 80°C、20°C/分で マイナス 80°C から 175°C に設定した。ヘイズ値は、Hunter Lab 社の Colorquest II 色彩計により測定し、「T-tran」ヘイズモードを用いた。各サンプルについて 3 回読取りを行い、平均値を記録した。テーバー摩擦は、テーバー摩擦試験機モデル #5130 で測定した。試験対象となるサンプルはいずれも 500 グラム荷重を用いて、100 サイクル実施した。摩擦前後でのヘイズ値の違いを記録した。コーティングフィルム上での 4 つの溶剤の接触角 (トルエン、ベンジルアルコール、ホルムアミドおよび水) を First Ten Angstroms 社の FTA200 動的接触角分析器で測定した。表面エネルギーは、Zisman plot により測定した 11。コーティングされたサンプルは、Bruker Hyperion ATR システムを使用し、全反射減衰法 IR (ATR-IR) によって分析した。

コーティング剤組成物、応用および硬化

フィルム特性上のフォーミュレーションパラメータおよび硬化条件の影響を研究するために、DOE 法を適用した。Statgraphics ソフトウェア (Statistical Graphics 社の Statgraphics Plus 5.1) は、実験のデザインおよびどの変数がテストを行っているそれぞれの物理的特性に大きな影響を及ぼしたかを決定するために使用した。表 1 に示すとおり、4 つのコーティング組成物は U1 型および U2 型シラン前駆体を用いて調製した。DAA は、良好なフィルム成膜性および相溶性が得られることが明らかになったため、溶剤として使用した。表 1 に使用したコーティングフォーミュレーション F1 から F4 を記載し、以下の方法で実施した。PAG および ITX は、ジアセトンアルコールに溶解し、ウレタン・シラン・オリゴマー (U1 または U2) を添加し、その後、アセトンおよび TIP (適用可能な場合) を添加し、最後に約 3 分間、手動で攪拌した。

DOE 法に従って、(L-8) 実験 (2 つの水準に 3 つの変数) を設定した。2 つの水準で変化する 3 つの変数は、

表 1：UV 硬化コーティング用コーティング組成

Component	Weight %			
	F1	F2	F3	F4
Urethane-Silane (U1 or U2)	63.4	62.6	59.9	59.1
Titanium isopropoxide (TIP)	0.0	0.0	2.4	2.4
Diacetone alcohol	34.7	34.7	34.7	34.7
Acetone	0.1	0.9	1.1	1.9
Irgacure-250	1.5	1.5	1.5	1.5
ITX	0.3	0.3	0.3	0.3
Total	100.0	100.0	100.0	100.0
Urethane-Silane used	U1	U2	U1	U2

表 2：コーティングサンプル - 23DOE マトリックス (2つのレベルに3つの変数)

Sample	Oligomer MW	TIP	Humidity	Formula
	A			
S1	low MW (U1)	0%	low	F1
S2	high MW (U2)	0%	low	F2
S3	low MW (U1)	5%	low	F3
S4	high MW (U2)	5%	low	F4
S5	low MW (U1)	0%	high	F1
S6	high MW (U2)	0%	high	F2
S7	low MW (U1)	5%	high	F3
S8	high MW (U2)	5%	high	F4

以下のとおりである。(A) ウレタン・シラン・オリゴマーの MW (-OH 当量重量 486 g/eq および 944 g/eq)、(B) 添加した TIP 量 (固体に基づいて 0 または 5 重量%)、(C) UV 照射後加熱時の相対湿度 (5%RH および 44%RH)。これらの変数のうちの 2 つがコーティングフォーミュレーションに関連があるため、合計 4 つの製法 (F1 ~ F4 に指定) がある。DOE マトリックスは、表 2 にまとめる。このマトリックスの結果発生する 8 つのコーティングサンプルは、S1 ~ S8 とする。

このシリーズでの 8 つのそれぞれの実験のために、コーティング剤を PC と FPR の両方に塗布した。すべて

のコーティングを #22 アプリケーションロッドで基材に塗布し、溶剤を除去するために、120°C で 5 分間加熱 (UV 前加熱) した。その後、コーティング剤を 5 回 UV 硬化装置に通過させた。最後に、コーティング剤を 120°C で 15 分間加熱 (UV 後加熱) した。オープンの湿度は変数 C に応じて設定した。

その後、コーティングされたサンプルを、外観、密着性、ケーニッヒ振子硬度、膜厚、耐溶剤性、曇り度、テーパー摩擦、鉛筆硬度、表面エネルギー、DSC、TGA および ATR-IR について、24 時間後に評価した。DSC および TGA のサンプルは、FPR 上にコーティングされたコーティ

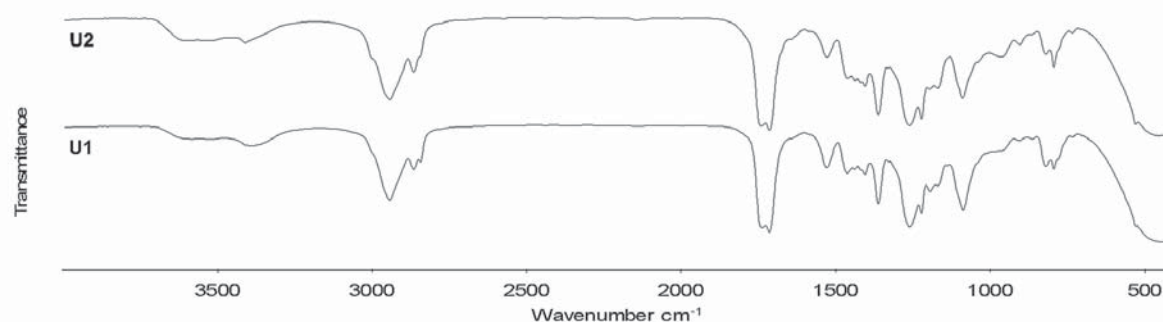


図 1：U1 および U2 オリゴマーの IR スペクトル

ング剤を取り出し調製した。

結果と考察

シラン・オリゴマーの合成 (前駆体)

シラン前駆体 U1 および U2 は、DBTL 触媒を用いた PC ジオールと ICPTMS との一段階反応によって合成した。反応の完了は、製品の FT-IR スペクトルの -NCO 基にの 2270cm^{-1} の吸収ピークの消滅によって確認した¹²。NCO 含有量も、% NCO 量が 0.01 を示すことを滴定法 (ASTM D-2572) によって測定した。U1 および U2 シラン・オリゴマーの FT-IR 範囲を図 1 に示す。他の吸収ピークで、最も重要なのは 1087cm^{-1} (Si-O-C 非対称の伸縮) のピークである点^{2,13}。また、-OH 伸縮振動の 3400cm^{-1} まででピークが消滅していることも重要である。

硬化コーティングの塗布および特性

表 1 に記載されている組成物のなかで、F3 および F4 (TIP を含む) は、貯蔵安定性が非常に悪いことが明らかになった。これは、雰囲気水分の存在下で TIP の加水分解/縮合速度が非常に速いことから説明できる。TIP が含まれていない製法では、2 日から 3 日間にわたって非常に安定していると考えられる。

コーティング剤は、乾燥フィルムの厚さを 10μ までとして、PC および FPR 基材に塗布した。TIP を含むコーティングサンプルは、UV 照射前加熱後、タックフリーな表面状態が得られたが、TIP のないサンプル (F1 および F2) では、明らかにウェットの状態のままであった。コーティングサンプル F1 および F2 は、UV 装置を通過した後、はじめてタックフリー状態が得られた。PC および FPR の両方に TIP をコーティングしたサンプルには非常に均一な外観が得られた (コーティング層にはオレンジピール現象はみられず、タックフリーな表面が得られた)。

TIP を含まない PC 上のコーティング層では、わずかにオレンジピール表面が見られ、一方 FPR 上のコーティング剤では、完全にタックフリーな表面が得られた。UV 照射前の加熱の間にタックフリーの状態になった。さらに低い MW のオリゴマー (U1) で作られているコーティング剤では、タックフリーの表面を得るのは、より難しかった。TIP は、コーティング剤の組成の安定性、外観および他の特性に大きな影響を及ぼすことがわかる。この影響は周囲水分の存在下で TIP の急速な加水分解/縮合および熱変性での触媒活性に起因すると考えられる¹⁷。コーティング層はいずれも柔らかく、ゴム弾性 (ゴムのような) の感触があった。

表 3 には、PC 基材上で硬化したコーティング剤の特徴を示す。PC へのコーティング剤の密着性がすべて優れていることが明らかになり、すべてのサンプルは、クロス・ハッチ密着試験により 5B と評価された。驚くべきことに、FPR への密着性は非常に良好であり、コーティング層は、テープで剥離しなかった。MEK ラビングによって測定した耐溶剤性は、いずれのサンプルにおいても非常に低かった (ダブルラビング 10 回)。これは、シロキサンの高い自由体積および MEK の浸透性が高い点に起因すると考えられる。

ケーニツヒ振り子、鉛筆硬度、曇り度、テーバー摩擦、表面エネルギー、TGA および DSC に関する結果については、表 3 にまとめる。代表的な TGA 温度記録 (サンプル S1) は、図 2 に記載した。サンプル S1 および S2 の DSC 温度記録は、図 3 に記載した。

期待したように、オリゴマーの MW を減少させることによって、ケーニツヒ振り子硬さおよびテーバー摩擦が上昇した。オリゴマーの MW を減少させることによって、硬化フィルムの架橋密度およびウレタン基含有量が増加する。これにより、振り子 (ケーニツヒ) 硬さ、ガラス

表 3 : PC 基材上の UV 硬化コーティング剤の特性

Coating Identity	König Hardness, s	Pencil Hardness	Haze	Taber Abrasion Rating	Surface Energy (J/m ²)	TGA 95% (°C)	TGA Residue (% by wt.)	Tg (°C) (DSC)
S1	134.4	6B	6.1	6.56	27.7	321.9	13.02	-46.41
S2	70	4B	7.07	37.73	23.4	329.5	7.05	-51.39
S3	136.1	2B	0.27	45.8	29.6	206	14.29	-46.93
S4	106.9	2B	0.22	59.95	28.3	214.1	10.92	-53.95
S5	137.5	6B	4.28	3.56	28.9	320.4	12.02	-44.45
S6	87.1	4B	5.04	54.64	22.3	329.2	7.06	-52.46
S7	141.4	2B	0.26	50.72	29.3	219.7	15.74	-48.51
S8	99	2B	0.4	67.39	27.7	227.2	10.37	-53.09

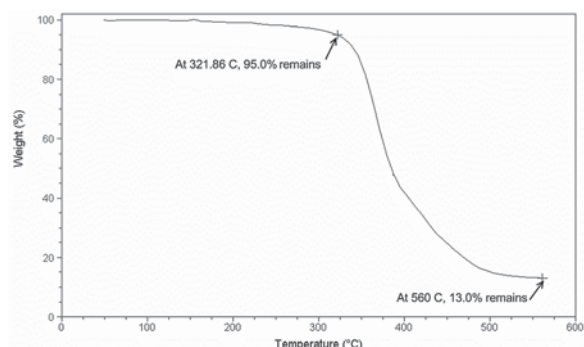


図2：劣化の開始（5% wt/loss など）および560°Cでの残留率を示す代表的なTGA温度測定結果（サンプルS1）

転移温度および耐摩耗性の上昇に寄与していることがわかる。ウレタン基含有量が増加したことにより、低MWオリゴマーを含む系の表面エネルギーがわずかに上昇していることが明らかである。MWが上昇することによって、粘度が上昇し、濡れ性が改善されたと考えられる。

いずれの結果においても、UV照射後焼付けの間のオープンの湿度による影響はまったく認められなかった。湿度がシラン加水分解の範囲と速度、および硬化フィルムの特性に及ぼす影響を推測した。しかし、本研究の結果に基づくと、雰囲気水分およびその場で生成した初期の酸触媒の影響下では、ほとんどの加水分解はウェットな膜をUV照射した時に起こると考えられる。UV硬化後に非加水分解性メトキシ・シラン基が残存している場合、湿度の高い環境に曝露することによって、加水分解が促進される可能性が高い。

TIPの存在は、多数のコーティング特性に大きな影響を及ぼした。PCおよびFPR上のいずれにおいても、コーティング剤の完全なタックフリー化を防いだ。TIPを含むコーティング剤では、UV照射前の加熱にてタックフリーな表面が得られる。表面のハジキを防止するのに粘度が上昇する速度は十分に速い（架橋により）と考えられる。TIPがコーティングのヘイズに及ぼす影響は劇的なものであった。TIPを含む場合、コーティング剤は非常に透明であり、TIPを含まない場合は、明らかにヘイズがかかっている。TIPを含むコーティング剤では、鉛筆硬度の改善も明らかになった。TIPを含むコーティング剤の耐摩耗性がわずかに低下するのは、TIPの熱分解によるものである可能性がある（TIPが熱分解を受けやすい触媒であることが知られている）¹⁷。この点については、TIPを含む場合と含まない場合では、コーティング剤の劣化温度が100°C以上異なることが観察されたTGAの測定結果とも一致する。TIPの正確な役割は明らかに

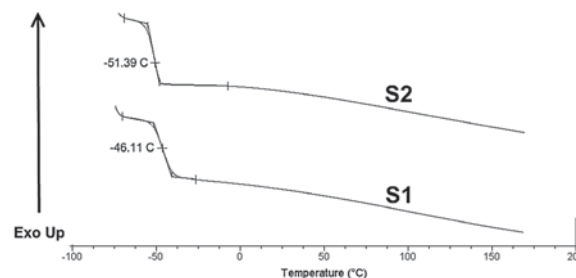


図3：S1およびS2の代表的DCS温度カーブ

なっていないが、架橋剤（Si-O-Ti結合を形成することによって）および熱分解触媒として作用することによって、コーティング特性に影響を与えたと考えられる。

これらの実験のうち最も興味深い結果として、いずれのフォーミュレーションもポリカーボネートに対する密着性が突出しているという点が挙げられる。このため、こうしたコーティング剤では、多くの用途を開発することができる。

硬化コーティング剤の構造

FTIRスペクトルおよびDSCの検討により、硬化コーティング剤の構造に関する有用な洞察がもたらされる。

図4では、オリゴマーのFTIRスペクトルと対応する硬化フィルムサンプルとを比較すると、 1087 cm^{-1} （Si-O-C非対称の伸縮）^{2,13}での、オリゴマーのシャープな吸収ピークが、 $1,000\sim 1,140\text{ cm}^{-1}$ （Si-O-Si伸縮）¹⁴での幅広い帯の吸収に変わることがわかる。UV硬化条件下ではゾル-ゲル反応によってシロキサン・ネットワークが形成されていることがわかる。Si-OHに対応している 850 cm^{-1} のピークが認められないことから、シラノール基が完全にシロキサンへと結合していることがわかる。このため、図5に示すとおり、硬化フィルムコーティング層は、ゾル-ゲル反応の結果、形成されたナノ-シリケートの無機領域で構成されている。有機構成要素（ポリカーボネート鎖）は、これらの無機領域が共有結合するマトリックスとなっている。

Tiを含むコーティングサンプルには、Si-O-Ti結合の生成が明らかになると考えられる 910 cm^{-1} 周辺に吸収帯がある（これは、図4で容易に認められる）。また、Ti-O-Ti結合の形成を示す 600 cm^{-1} 周辺には、明らかなピークまたは吸収帯がない。Si-O-Ti結合が形成されるという

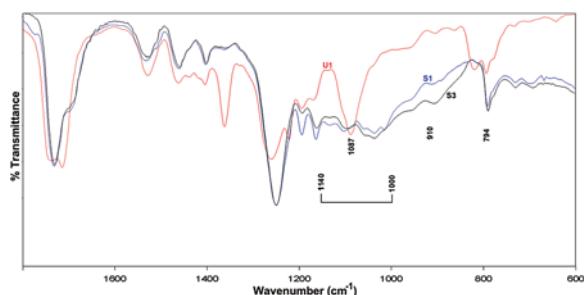


図4：代表的オリゴマー (U1) および硬化コーティング剤 (S1 および S3) の FTIR スペクトル

ことは、TIP がシランの架橋剤として作用していることを示している。これにより、貯蔵安定性が確実に短くなり、指触乾燥時間が短縮されることが説明される。8つのすべての変数の DSC 温度記録 (S1 と S2 は図3 に示す) により、ガラス転移を示す吸熱開始温度の変化が示されている。他の特徴的な吸熱点はいずれも存在しない。T_g は 1 点であることから、硬化中に相分離は発生していないことがわかる。

結論

PAG の存在下で UV 照射を行い、有機無機複合型フィルムの形成が可能であるかを調査するために異なる分子量のウレタン・シラン・オリゴマーを調製した。本研究により、有機無機複合型コーティング層が、オリゴマーおよび PAG から、UV 硬化条件下で効率よく形成できることがわかる。ゾル-ゲル反応から生成した架橋コーティング構造は、数多くの変数の影響を受ける。異なる構成およびプロセス変数の影響を明らかにするために体系的な DOE 法を用いた研究が実施された。本研究により、TIP の使用がこうしたコーティング剤の外観および性能特性に大きな影響を及ぼすことを明らかになった。また、本研究からは、テレケリックオリゴマーの分子量、より具体的にはテレケリックオリゴマーの官能基含有量およびウレタン含有量がフィルム特性に大きな影響を及ぼすことがわかる。UV 硬化後焼付け中の相対湿度は、硬化フィルムの特性に影響を及ぼさなかった。本研究により、シラン官能基オリゴマーを UV 硬化コーティング剤の構成要素としてうまく使用し、さまざまな最終用途のために有機-無機複合型コーティング剤を誘導できると結論付けることができる。

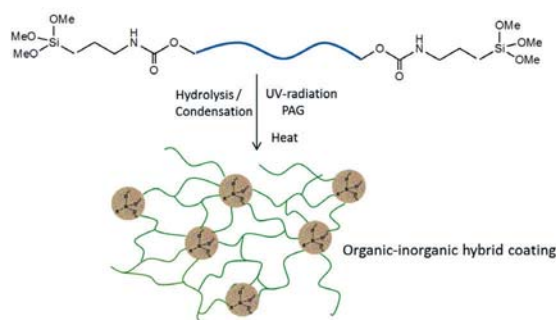


図5：UV 開始剤を用いてゾル-ゲル反応により形成された有機-無機複合型コーティングフィルムの模式構図

参考文献 / References

- Mannari, V., Kakke, V., Advanced chrome-free organic-inorganic hybrid pretreatments for aerospace aluminum alloy 2024-T3—application of novel bis-ureasil sol-gel precursors. *Journal of Coating Technology Research* 6, 201-211, 2009.
- A. Kowalewska. Photoacid catalyzed sol-gel process. *Journal of Materials Chemistry* 15, 4997-5006 (2005).
- X. Sallenave, O.J. Dautel, G. Wantz, P. Valvin, J. Lere-Porte, and J.J.E. Moreau. Tuning and Transcription of a Fluorescent Silsesquioxane Precursor into Silica-Based Materials through Direct Photochemical Hydrolysis- Polycondensation and Micropatterning. *Advanced Functional Materials* 19, 404-410 (2009).
- A. Chemtob, D. Versace, C. Belon, C. Croutxe-Barghorn, S. Rigolet, Concomitant Organic-Inorganic UV-Curing Catalyzed by Photoacids. *Macromolecules* 41, 7390-7398 (2008).
- G. Malucelli, E. Amerio, M. Minelli, M. Grazia de Angelis. Epoxy-Siloxane Hybrid Coatings by a Dual-Curing Process. *Advances in Polymer Technology* 28, 77-85 (2009).
- F. Fox, R.W. Noren, G.E. Krankkala. Catalyst for Condensation of Hydrolyzable Silanes and Storage Stable Compositions Thereof. *United States Patent* 4101513 (1978).
- R.W. Walters, K.J. Stewart. Process for Adhering a Photochromic Coating to a Polymeric Substrate. *United States Patent* 6150430 (2000).
- J.J. Liu, C.M. Leir, G.G.I. Moore, A.A. Sherman, A.I. Evaraerts, M.A. Boulos. Cure-On-Demand, Moisture-Curable Compositions Having Reactive Silane Functionality. *United States Patent* 6204350 (2001).
- M. Sekiguchi, N. Sugiyama, H. Sato. Photo-Curable Composition and Photo-Cured Product. *United States Patent* 6207728 (2001).
- D. Wu, J. Liu, K.A. Dennison. Curable Inkjet Printable Ink Compositions. *United States Patent* 6719422 (2004).
- S.R. Coulson, I.S. Woodward, and J.P.S. Badyal, S.A. Brewer and C. Willis. Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films. *Chemistry Materials* 12, 2031-2038 (2000).
- F. Schapman, J.P. Couvrecelle, C. Bunel. Low Molar Mass Polybutadiene Made Crosslinkable by the Introduction of Silane Moieties Via Urethane Linkage: 1. Synthesis and Kinetic Study. *Polymer* 39, 965-971 (1998).
- M. Pantoja, B.Diaz-Benito, F.Velasco, J.Abenojar, J.C. del Real. Analysis of Hydrolysis Process of gamma- Methacryloxypropyltrimethoxysilane and its Influence on the Formation of Silane Coatings on 6063 Aluminum Alloy. *Applied Surface Science* 255, 6386-6390 (2009).
- J. Zhao, M. Chen, F.Yan. Preparation and Micro-Mechanical Studies of Polysiloxane-Containing Dual-Layer Film on Au Surface. *Colloids and Surfaces A*. 346, 75-82 (2009).
- M. Burgos, M. Langlet. The Sol-Gel Transformation of TIPT coatings: a FTIR Study. *Thin Solids Films* 349, 19-23 (1999).
- D. Dworak, M.D. Soucek. Effect of Mixed Sol-Gel Precursors on the Metal-Oxo Phase Within a UV-curable Silicene Hybrid Material. *Macromolecular Chemistry and Physics* 207, 1220-1232 (2006)
- Lakshmi, B.B., Charles, P.J., and Martin, C.R., Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures, *Chem. Mater.*, 9 (11), pp 2544-2550 (1997)

— Scott Zavada 氏
ミシガン大学 (米ミシガン州、アナーバー) 大学院生
— Vijay Mannari 氏
東ミシガン大学 (米ミシガン州、イプシランティ)
コーティング研究所 ポリマー&コーティング技術 教授

RadTech Report 2012 年 12 月号より許可転載
Noblelight Discovery (|旧 Fusion JAPAN NEWS) No 60, June 2013, pp.14-19 より抜粋

ヘレウス株式会社
ノーブルライト事業部

〒112-0012
東京都文京区大塚2-9-3
住友不動産音羽ビル2F
Tel: (03)6902-6600
Fax: (03)6902-6625
uvp.hkk@heraeus.com
www.heraeus.co.jp