

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5637161号
(P5637161)

(45) 発行日 平成26年12月10日 (2014. 12. 10)

(24) 登録日 平成26年10月31日 (2014. 10. 31)

(51) Int. Cl.		F I
C09D 157/00	(2006.01)	C09D 157/00
C09D 157/06	(2006.01)	C09D 157/06
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12
C09D 143/04	(2006.01)	C09D 143/04
C09D 145/00	(2006.01)	C09D 145/00

請求項の数 14 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-54393 (P2012-54393)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成24年3月12日 (2012. 3. 12)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-189485 (P2013-189485A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成26年2月25日 (2014. 2. 25)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	樋口 浩一
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性コーティング組成物の製造方法及び着色防止方法並びに被覆物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の(A)~(E)成分を含有してなり、下記の工程(I)、(II)を含むことを特徴とする耐候性コーティング組成物の製造方法。

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、

有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、

カルボニル基を含有する有機溶剤(C)、

オルトカルボン酸エステル(D)、

3級アミン又はその有機酸塩(E)、

(I)前記(E)成分を除く1つ以上の成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、

(II)前記(I)の工程で得られたコーティング前駆体に前記(E)成分を添加する工程

。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(II)工程の後で添加する。

【請求項2】

以下の(A)~(E)成分を含有してなり、下記の工程(III)~(V)を含むことを特徴とする耐候性コーティング組成物の製造方法。

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、

有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、

カルボニル基を含有する有機溶剤 (C)、
 オルトカルボン酸エステル (D)、
 3 級アミン又はその有機酸塩 (E)、
 (III) 前記 (A) 成分単独、又は前記 (D) 成分を除く 1 つ以上の成分及び (A) 成分
 を含むコーティング前駆体を調製する工程、
 (IV) 前記 (III) の工程で得られたコーティング前駆体に水を加えて部分加水分解を行
 う工程、
 (V) 前記 (IV) の工程で得られたコーティング前駆体部分加水分解物に、前記 (D) 成
 分を添加する工程。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(V) 工程の後で添加する。

10

【請求項 3】

加水分解に使用する水の量が、ビニル系重合体 (A) 中の加水分解性シリル基の加水分
 解性基 1 モルに対して、5 モル未満であることを特徴とする請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

オルトカルボン酸エステル (D) が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢
 酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1、2 又は 3 に
 記載の製造方法。

【請求項 5】

カルボニル基を含有する有機溶剤 (C) が、炭素数 3 ~ 10 のケトン及びカルボン酸エ
 ステルから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法

20

【請求項 6】

3 級アミン又はその有機酸塩 (E) が、トリブチルアミン、ピリジン、1, 8 - ジアザ
 ビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン
 - 5 及びそれらのカルボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれ
 か 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合
 体 (A) が、加水分解性シリル基が C - Si 結合を介して結合したビニル系単量体 (a -
 1)、有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体 (a - 2)、エポキシ基含有のビニ
 ル系単量体 (a - 3 - i)、及び共重合可能な他の単量体 (a - 3 - ii) からなる単量
 体成分を共重合して得られるビニル系重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のい
 ずれか 1 項に記載の製造方法。

30

【請求項 8】

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合
 体 (A)、有機溶剤に分散したシリカ微粒子 (B)、カルボニル基を含有する有機溶剤 (C)、
 及びオルトカルボン酸エステル (D) を含有してなる耐候性コーティング組成物の
 着色を防止する方法であって、該組成物に 3 級アミン又はその有機酸塩 (E) を添加して
 なることを特徴とする耐候性コーティング組成物の着色防止方法。

【請求項 9】

40

オルトカルボン酸エステル (D) が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢
 酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 に記載の着色
 防止方法。

【請求項 10】

カルボニル基を含有する有機溶剤 (C) が、炭素数 3 ~ 10 のケトン及びカルボン酸エ
 ステルから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 又は 9 に記載の着色防止方法。

【請求項 11】

3 級アミン又はその有機酸塩 (E) が、トリブチルアミン、ピリジン、1, 8 - ジアザ
 ビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン
 - 5 及びそれらのカルボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 ~ 10 のい
 ずれ

50

れか 1 項に記載の着色防止方法。

【請求項 1 2】

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体 (A) が、加水分解性シリル基が C - Si 結合を介して結合したビニル系単量体 (a - 1)、有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体 (a - 2)、エポキシ基含有のビニル系単量体 (a - 3 - i)、及び共重合可能な他の単量体 (a - 3 - i i) からなる単量体成分を共重合して得られるビニル系重合体であることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の着色防止方法。

【請求項 1 3】

基材に、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法により製造されたコーティング組成物を塗布、硬化させてなる被膜の表面に、ケイ素酸化物含有硬質被膜を積層してなることを特徴とする被覆物品。

10

【請求項 1 4】

ケイ素酸化物含有硬質被膜が、下記一般式 (1)



(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基、 R^8 は水素原子又は 1 価の有機基を示し、 m は 0, 1 又は 2 である。)

で示されるオルガノオキシシランの 1 種類以上の加水分解物又は共加水分解物と、シリカ微粒子とを含むハードコーティング組成物から形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の被覆物品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体、シリカ微粒子、カルボニル基を含有する有機溶剤、オルトカルボン酸エステル、及び 3 級アミン又はその有機酸塩を含有してなる耐候性コーティング組成物の製造方法及び該組成物の着色防止方法、並びにこの方法により製造されたコーティング組成物を基材に塗布、硬化したコーティング層の表面に、ケイ素酸化物含有硬質被膜を積層してなる被覆物品に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、透明板ガラスの代替として、非破砕性又はガラスよりも耐破砕性の大きい透明材料を使用することが広く行われるようになってきた。例えばプラスチック基材、特にポリカーボネート樹脂などは、透明性、耐衝撃性、耐熱性等に優れていることから、ガラスに代わる構造部材として建物や車両等の窓用、計器カバー等、種々の用途に現在用いられている。

【0003】

しかし、ガラスに比べて耐擦傷性、耐候性などの表面特性に劣ることから、ポリカーボネート樹脂成形品の表面特性を改良することが切望されており、最近では、車両の窓、道路用遮音壁等に屋外暴露 10 年以上でも耐え得るものが要望されている。

40

【0004】

ポリカーボネート樹脂成形品の耐候性を改良する手段としては、ポリカーボネート樹脂基材の表面に耐候性に優れたアクリル系樹脂フィルムなどをラミネートする方法や、共押出等により樹脂表面に紫外線吸収剤を含有した樹脂層を設ける方法が提案されている。

【0005】

また、ポリカーボネート樹脂成形品の耐擦傷性を改良する方法としては、ポリオルガノシロキサン系、メラミン系などの熱硬化性樹脂をコーティングする方法や多官能性アクリル系の光硬化性樹脂をコーティングする方法が提案されている。

【0006】

一方、耐候性及び耐擦傷性を併せ持つ透明体を製造する方法としては、特開昭 56 - 9

50

2059号公報及び特開平1-149878号公報(特許文献1,2)などに記載があり、多量の紫外線吸収剤を添加した下塗り層を介してコロイダルシリカ含有ポリシロキサン塗料の保護被膜を設けた紫外線吸収透明基板が知られている。

【0007】

しかしながら、下塗り層への多量の紫外線吸収剤の添加は、基材や下塗り層の上面に塗布されるコロイダルシリカ含有ポリシロキサン塗料による保護被膜との密着性を悪くしたり、加熱硬化工程中に、例えば揮発化することによって組成物中から除去されてしまったり、屋外で長期間にわたって使用した場合、徐々に紫外線吸収剤がブリードアウトしてクラックが生じたり、白化するあるいは黄変するといった悪影響があった。更に、その上面のコロイダルシリカ含有ポリシロキサンからなる保護被膜層には、耐擦傷性の面から紫外線吸収剤を多量に添加できないという問題もあった。

10

【0008】

またベンゾトリアゾール系紫外線吸収性ビニル系単量体あるいはベンゾフェノン系紫外線吸収性ビニル系単量体、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体、及びこれら単量体に共重合可能なビニル系単量体との共重合体を塗料成分とすることで、樹脂基材への密着性を保ちつつ耐候性を付与した多層積層樹脂物品を得られることが知られている[特開2001-114841号公報、特許第3102696号公報、特開2001-214122号公報、特開2001-47574号公報(特許文献3~6)]。

【0009】

これらは共重合体含有塗料を下塗り剤とし、その被膜上にコロイダルシリカ含有ポリシロキサン樹脂被膜を形成することで耐擦傷性及び耐候性を付与した被覆物品を得ている。これらについてはポリシロキサン樹脂被膜との密着性及び耐候性はかなり改善されるものの、下塗り層のアルコキシシリル基の架橋ネットワーク化が十分に進行しないため、未硬化の残存アルコキシシリル基又はヒドロキシシリル基の経時での後架橋が生起し、被膜に歪みが生じ易いため、クラックや剥離といった不具合が発生し易く、長期の耐候性にはなお不十分であった。更に被膜が急激な環境温度変化、特に比較的高い温度での変化に曝されると、上記の後架橋によるクラックが発生し易いという欠点もあった。

20

【0010】

本発明者は、紫外線吸収性ビニル系単量体、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体、及びこれら単量体に共重合可能なビニル系単量体の共重合体、及びシリカ微粒子からなるプライマー組成物を提案している[特開2008-120986号公報(特許文献7)]。当該プライマー組成物を塗布、硬化した被膜は、前記ビニル系重合体の加水分解性シリル基及び/又はSiOH基同士のシロキサン架橋、また前記ビニル系重合体の加水分解性シリル基及び/又はSiOH基と前記シリカ微粒子表面のSiOH基との間のシロキサン架橋により形成される緻密な3次元架橋ネットワーク、及びシリカ微粒子自身の低膨張性の作用により、線膨張係数が低くなり、温度差による膨張・収縮が従来のプライマーよりも小さくなる。従って、このプライマー被膜表面に被覆するポリシロキサン系硬質樹脂被膜には、長期にわたって、クラックや剥離が発生しにくくなる。

30

しかし、当該プライマー組成物は、塗布、硬化時の環境温度あるいは湿度によって、長期耐候性試験でクラック及び剥離といったプライマーとしての性能再現性が低下することが判明し、更なる改良が必要であった。

40

【0011】

上記問題を解決する目的で、本発明者は、紫外線吸収性ビニル系単量体、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体及びこれら単量体に共重合可能なビニル系単量体の共重合体、及びシリカ微粒子を予め加水分解し、残存する水をオルトカルボン酸エステルなどの脱水剤で捕捉した加水分解プライマー組成物の製造方法を提案している[特開2010-65076号公報(特許文献8)]。当該プライマー組成物を塗布、硬化した被膜は、予め加水分解性シリル基を加水分解しSiOH基として、容易に架橋反応が進行するようにしているため、塗布、硬化時の環境温度や湿度による影響を受け難くなり、プライマーとしての性能再現性が向上した。

50

しかし、当該プライマー組成物は、オルトギ酸エチルなどのオルトカルボン酸エステルを添加することで、強く着色し、プライマー塗膜を厚くした場合、当該塗膜が着色するという欠点があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開昭56-92059号公報

【特許文献2】特開平1-149878号公報

【特許文献3】特開2001-114841号公報

【特許文献4】特許第3102696号公報

【特許文献5】特開2001-214122号公報

【特許文献6】特開2001-47574号公報

【特許文献7】特開2008-120986号公報

【特許文献8】特開2010-65076号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、長期にわたり、クラック、剥離、黄変といった欠点がない耐候性に優れた保護被膜を形成し、またこれら性能の再現性があり、しかも着色がなく、かつ保存安定性が良く、長期保存あるいは使用しても増粘又はゲル化することがない耐候性コーティング組成物の製造方法及び該組成物の着色防止方法、並びに該組成物を用いた被覆物品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、カルボニル基を含有する有機溶剤(C)、オルトカルボン酸エステル(D)、及び3級アミン又はその有機酸塩(E)を用い、以下の工程〔1〕又は〔2〕を含む製造方法によって得られるコーティング組成物により、上記課題を解決し得ることを見出した。

〔1〕

(I)前記(E)成分を除く1つ以上の成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、
(II)前記(I)の工程で得られたコーティング前駆体に前記(E)成分を添加する工程

。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(II)工程の後で添加する。

〔2〕

(III)前記(A)成分単独、又は前記(D)成分を除く1つ以上の成分及び(A)成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、

(IV)前記(III)の工程で得られたコーティング前駆体に水を加えて部分加水分解を行う工程、

(V)前記(IV)の工程で得られたコーティング前駆体部分加水分解物に、前記(D)成分を添加する工程。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(V)工程の後で添加する。

【0015】

即ち、本発明者は、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂成形品に長期耐候性を付与する被膜を得ることができ、着色がなく、保存安定性が良好で、長期保存あるいは使用しても増粘又はゲル化することがないコーティング組成物について、種々検討した。

その結果、組成物構成成分として、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、カルボニル基を含有する有機溶剤(C)、及びオルトカルボン酸エステル(D)を含むコ

10

20

30

40

50

ーティング組成物は、ビニル系重合体（A）の加水分解性シリル基及び／又はSiOH基同士のシロキサン架橋、また前記ビニル系重合体（A）の加水分解性シリル基及び／又はSiOH基と前記シリカ微粒子（B）表面のSiOH基との間のシロキサン架橋により形成される緻密な3次元架橋ネットワーク、及び前記シリカ微粒子（B）自身の低膨張性の作用により、線膨張係数が低くなり、温度差による膨張・収縮が従来のコーティング被膜よりも小さくなる。従って、このコーティング被膜表面に被覆するケイ素酸化物含有硬質被膜には、長期にわたって、クラックや剥離が発生しない。

また前記ビニル系重合体（A）は、有機系紫外線吸収性基が側鎖に結合しており、かつ、該コーティング組成物からなる被膜内にて架橋するため、紫外線吸収性基が被膜中で固定されることにより、紫外線吸収性基の被膜表面への移行が極めて起こり難くなり、外観の白化現象や密着性の低下がなくなる点、水、溶剤等への溶出・流出がなく経時による紫外線吸収効果の低下が少ない点、高温で熱硬化処理を行っても被膜から紫外線吸収性基が揮散しない点から、大幅に耐候性が向上し、しかも長期にわたりその機能が維持される。

更にコーティング組成物を保存した場合、オルトカルボン酸エステル（D）の効果により組成物中の水分が除去され、保存安定性が格段に向上するという利点がある一方、組成物が強く着色するという欠点も併せ持っていたが、この組成物に3級アミン又はその有機酸塩（E）を添加することで、着色の問題を解決するに至った。

【0016】

従って、本発明は、下記耐候性コーティング組成物の製造方法及び該組成物の着色防止方法、並びに該組成物からなる被覆物品を提供する。

〔1〕

以下の（A）～（E）成分を含有してなり、下記の工程（I）、（II）を含むことを特徴とする耐候性コーティング組成物の製造方法。

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体（A）、

有機溶剤に分散したシリカ微粒子（B）、

カルボニル基を含有する有機溶剤（C）、

オルトカルボン酸エステル（D）、

3級アミン又はその有機酸塩（E）、

（I）前記（E）成分を除く1つ以上の成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、

（II）前記（I）の工程で得られたコーティング前駆体に前記（E）成分を添加する工程

。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、（II）工程の後で添加する。

〔2〕

以下の（A）～（E）成分を含有してなり、下記の工程（III）～（V）を含むことを特徴とする耐候性コーティング組成物の製造方法。

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体（A）、

有機溶剤に分散したシリカ微粒子（B）、

カルボニル基を含有する有機溶剤（C）、

オルトカルボン酸エステル（D）、

3級アミン又はその有機酸塩（E）、

（III）前記（A）成分単独、又は前記（D）成分を除く1つ以上の成分及び（A）成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、

（IV）前記（III）の工程で得られたコーティング前駆体に水を加えて部分加水分解を行う工程、

（V）前記（IV）の工程で得られたコーティング前駆体部分加水分解物に、前記（D）成分を添加する工程。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、（V）工程の後で添加する。

〔3〕

加水分解に使用する水の量が、ビニル系重合体(A)中の加水分解性シリル基の加水分解性基1モルに対して、5モル未満であることを特徴とする〔2〕に記載の製造方法。

〔4〕

オルトカルボン酸エステル(D)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも1種である〔1〕、〔2〕又は〔3〕に記載の製造方法。

〔5〕

カルボニル基を含有する有機溶剤(C)が、炭素数3~10のケトン及びカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種である〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の製造方法。

〔6〕

3級アミン又はその有機酸塩(E)が、トリブチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5及びそれらのカルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種である〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の製造方法。

〔7〕

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)が、加水分解性シリル基がC-Si結合を介して結合したビニル系単量体(a-1)、有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体(a-2)、エポキシ基含有のビニル系単量体(a-3-i)、及び共重合可能な他の単量体(a-3-ii)からなる単量体成分を共重合して得られるビニル系重合体であることを特徴とする〔1〕~〔6〕のいずれかに記載の製造方法。

〔8〕

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、カルボニル基を含有する有機溶剤(C)、及びオルトカルボン酸エステル(D)を含有してなる耐候性コーティング組成物の着色を防止する方法であって、該組成物に3級アミン又はその有機酸塩(E)を添加してなることを特徴とする耐候性コーティング組成物の着色防止方法。

〔9〕

オルトカルボン酸エステル(D)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも1種である〔8〕に記載の着色防止方法。

〔10〕

カルボニル基を含有する有機溶剤(C)が、炭素数3~10のケトン及びカルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種である〔8〕又は〔9〕に記載の着色防止方法。

〔11〕

3級アミン又はその有機酸塩(E)が、トリブチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5及びそれらのカルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種である〔8〕~〔10〕のいずれかに記載の着色防止方法。

〔12〕

加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)が、加水分解性シリル基がC-Si結合を介して結合したビニル系単量体(a-1)、有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体(a-2)、エポキシ基含有のビニル系単量体(a-3-i)、及び共重合可能な他の単量体(a-3-ii)からなる単量体成分を共重合して得られるビニル系重合体であることを特徴とする〔8〕~〔11〕のいずれかに記載の着色防止方法。

〔13〕

基材に、〔1〕~〔7〕のいずれかに記載の方法により製造されたコーティング組成物を塗布、硬化させてなる被膜の表面に、ケイ素酸化物含有硬質被膜を積層してなることを特徴とする被覆物品。

10

20

30

40

50

〔 1 4 〕

ケイ素酸化物含有硬質被膜が、下記一般式 (1)



(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基、 R^8 は水素原子又は 1 価の有機基を示し、 m は 0 , 1 又は 2 である。)

で示されるオルガノオキシシランの 1 種類以上の加水分解物又は共加水分解物と、シリカ微粒子とを含むハードコーティング組成物から形成されることを特徴とする〔 1 3 〕に記載の被覆物品。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 〕

本発明のコーティング組成物は、有機系紫外線吸収性基を被膜内に大量に保持できるため耐候性が大幅に向上し、更にシロキサン架橋することで被膜内に有機系紫外線吸収性基が固定化されるため紫外線吸収性基の経時流出が防止される。またビニル系重合体中の加水分解性シリル基同士、あるいはビニル系重合体とシリカ微粒子とのシロキサン架橋が進行することにより、得られるコーティング被膜は線膨張係数が低下し、かつ耐候性に富むバインダーとなり、耐水性、耐溶剤性、耐候性に優れた紫外線吸収性保護被膜を与える。本コーティング組成物を、耐候性に劣る物品に塗布、硬化させれば、物品の着色や劣化を抑制し、良好な耐候性を付与できる。また加水分解性シリル基を含有するビニル系重合体を予め加水分解すると、コーティング組成物は経時での増粘・ゲル化が顕著になるが、オルトカルボン酸エステルを添加することで、増粘・ゲル化することなく長期の保存安定性を確保することができる。更にオルトカルボン酸エステルの添加で生じる組成物の強い着色は、3級アミン又はその有機酸塩を添加することで防止できる。

本発明のコーティング組成物により被膜を施されたプラスチック物品、特にポリカーボネート樹脂は、優れた透明性、耐候性を付与することができ、更に該被膜上にケイ素酸化物含有硬質被膜を積層することで、耐擦傷性、耐薬品性も併せて付与可能なため、車両、飛行機など運送機の窓、風防、建物の窓、道路の遮音壁等屋外で使用される用途に好適なものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 〕

【図 1】実施例 1 のコーティング組成物において、トリブチルアミン添加前後の写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 〕

本発明の耐候性コーティング組成物は、以下の (A) ~ (E) 成分を含有してなるものである。

(A) 加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体、

(B) 有機溶剤に分散したシリカ微粒子、

(C) カルボニル基を含有する有機溶剤、

(D) オルトカルボン酸エステル、

(E) 3級アミン又はその有機酸塩。

【 0 0 2 0 〕

本発明の耐候性コーティング組成物の製造方法は、下記〔 1 〕又は〔 2 〕の工程を含むものである。

〔 1 〕

(I) 前記 (E) 成分を除く 1 つ以上の成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、

(II) 前記 (I) の工程で得られたコーティング前駆体に前記 (E) 成分を添加する工程

。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(II) 工程の後で添加する。

〔 2 〕

10

20

30

40

50

(III) 前記(A)成分単独、又は前記(A)成分と前記(D)成分を除く1つ以上の成分とを含むコーティング前駆体を調製する工程、

(IV) 前記(III)の工程で得られたコーティング前駆体に水を加えて部分加水分解を行う工程、

(V) 前記(IV)の工程で得られたコーティング前駆体部分加水分解物に、前記(D)成分を添加する工程。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(V)工程の後で添加する。

【0021】

また、本発明の耐候性コーティング組成物の着色防止方法は、上記加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、カルボニル基を含有する有機溶剤(C)、及びオルトカルボン酸エステル(D)を含有してなるコーティング組成物に、3級アミン又はその有機酸塩(E)を添加することにより着色を防止することができるものである。

【0022】

本発明に係る耐候性コーティング組成物を製造する際の必須成分は、上述したように、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)、カルボニル基を含有する有機溶剤(C)、オルトカルボン酸エステル(D)、及び3級アミン又はその有機酸塩(E)である。

【0023】

(A)成分の加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体としては、加水分解性シリル基がC-Si結合を介してビニル重合体主鎖と結合していることが好ましく、更に有機系紫外線吸収性基もビニル重合体主鎖と結合していることが好ましい。このような重合体は、加水分解性シリル基がC-Si結合を介して結合したビニル系単量体(a-1)と、有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体(a-2)と、これら単量体と共重合可能な他の単量体(a-3)とからなる単量体成分を共重合して得ることができる。

【0024】

ここで、(a-1)の加水分解性シリル基がC-Si結合を介して結合したビニル系単量体は、一分子中に1個のビニル重合性官能基と、1個以上の加水分解性シリル基を含有するものであれば、如何なるものでも使用することができる。

【0025】

ビニル重合性官能基としては、ビニル基、ビニルオキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、(-メチル)スチリル基を含む炭素数2~12の有機基を示すことができる。具体的には、ビニル基、5-ヘキセニル基、9-デセニル基、ビニルオキシメチル基、3-ビニルオキシプロピル基、(メタ)アクリルオキシメチル基、3-(メタ)アクリルオキシプロピル基、11-(メタ)アクリルオキシウンデシル基、ビニルフェニル基、イソプロペニルフェニル基、ビニルフェニルメチル基を具体例として示すことができる。反応性、入手し易さから、(メタ)アクリルオキシ基を含む有機基を使用することが好ましく、特に(メタ)アクリルオキシプロピル基を使用することが好ましい。

【0026】

加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、アセチルオキシ基などのアシルオキシ基、ブタノキシム基などのオキシム基、アミノ基、メチルアミノ基などのアミノ基、クロル基などのハロゲン基を具体例として示すことができる。加水分解性の制御のし易さ、及び入手のし易さから、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好適に使用できる。

【0027】

上記置換基以外の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基などのアルキル基、フェニル基などを例示できる。入手し易さから、メチル基を用いるのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

加水分解性シリル基がC - Si結合を介して結合したビニル系単量体(a - 1)としては、例えば、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシウンデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルメチルジメトキシシラン、スチリルトリエトキシシランなどを挙げることができる。これらの中でも、入手のし易さ、取り扱い性、架橋密度及び反応性などから、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

10

【 0 0 2 9 】

(a - 1)の加水分解性シリル基がC - Si結合を介して結合したビニル系単量体の量は、共重合組成で1 ~ 50質量%、特に3 ~ 40質量%の範囲が好ましい。1質量%未満ではシリカ微粒子や上記ビニル系共重合体同士の架橋によるシロキサンネットワークの形成が不十分となり塗膜の線膨張係数が十分に低くならず、耐熱性、耐久性が改良されない場合がある。また50質量%を超えると架橋密度が高くなりすぎて硬くなり接着性が低下したり、未反応加水分解性基又はSiOH基が残存し易くなり、経時での後架橋が生起し、クラックが発生し易くなる場合がある。

20

【 0 0 3 0 】

次に、有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体(a - 2)について説明する。分子内に紫外線吸収性基とビニル重合性基を含有していれば、如何なるものでも使用することができる。

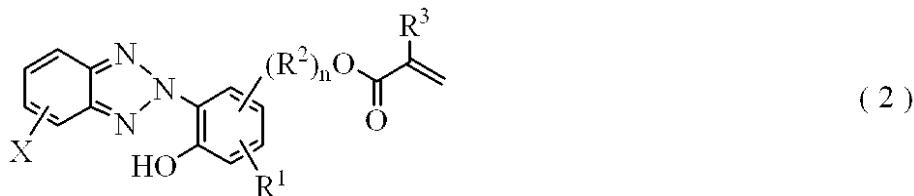
【 0 0 3 1 】

このような有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体の具体例としては、分子内に紫外線吸収性基を有する(メタ)アクリル系単量体が示され、下記一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物、及び下記一般式(3)で表されるベンゾフェノン系化合物を挙げることができる。

30

【 0 0 3 2 】

【化1】



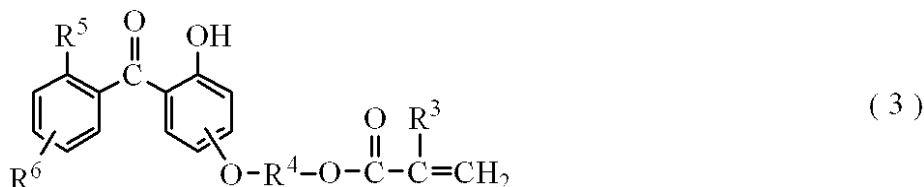
(2)

40

(式中、Xは水素原子又は塩素原子を示す。R¹は水素原子、メチル基、又は炭素数4 ~ 8の第3級アルキル基を示す。R²は直鎖状又は分岐鎖状の炭素数2 ~ 10のアルキレン基を示す。R³は水素原子又はメチル基を示す。nは0又は1を示す。)

【 0 0 3 3 】

【化2】



(3)

50

(式中、 R^3 は上記と同じ意味を示す。 R^4 は非置換又は置換の直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基を示す。 R^5 は水素原子又は水酸基を示す。 R^6 は水素原子、水酸基、又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。)

【0034】

上記一般式(2)において、 R^1 で示される炭素数4～8の第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基、tert-ヘプチル基、tert-オクチル基、ジtert-オクチル基等を挙げることができる。

R^2 で示される直鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルテトラメチレン基、ブチレン基、オクチレン基、デシレン基等を挙げることができる。

10

【0035】

また、上記一般式(3)において、 R^4 で示される直鎖状又は分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基としては、上記 R^2 で例示したものと同様のもの、あるいはこれらの水素原子の一部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子や水酸基などで置換した基等を挙げることができる。 R^6 で示されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【0036】

上記一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物の具体例としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロキシメチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-(8-(メタ)アクリロキシオクチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。

20

【0037】

上記一般式(3)で表されるベンゾフェノン系化合物の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(4-(メタ)アクリロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2',4-ジヒドロキシ-4'-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2,2',4-トリヒドロキシ-4'-(2-(メタ)アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-(メタ)アクリロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-(メタ)アクリロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。

30

【0038】

上記紫外線吸収性ビニル系単量体としては、式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物が好ましく、中でも2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-(メタ)アクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールが好適に使用される。

更に、上記紫外線吸収性ビニル系単量体は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0039】

有機系紫外線吸収性基を有するビニル系単量体(a-2)の使用量は、共重合組成で1～30質量%、特に3～25質量%が好ましい。1質量%未満では良好な耐候性が得られない場合があり、また、30質量%を超えると塗膜の密着性が低下したり、白化などの塗膜外観不良を引き起こしたりする場合がある。

【0040】

次に、上記単量体(a-1)及び(a-2)と共重合可能な他の単量体(a-3)としては、共重合可能な単量体であれば特に制限されないが、エポキシ基含有のビニル系単量体(a-3-i)やその他の単量体(a-3-ii)を挙げることができる。

50

【 0 0 4 1 】

エポキシ基含有のビニル系単量体 (a - 3 - i) の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

その他の単量体 (a - 3 - i i) としては、(メタ)アクリル系単量体、環状ヒンダードアミン構造を有する(メタ)アクリル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、スチレン、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

ここで、環状ヒンダードアミン構造を有する(メタ)アクリル系単量体の具体例としては、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニルメタクリレート等が挙げられ、これらの光安定剤は2種以上併用してもよい。

【 0 0 4 4 】

(メタ)アクリル酸エステル及びその誘導体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 s e c - ブチル、(メタ)アクリル酸 t - ブチル、(メタ)アクリル酸 n - ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸 n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸 n - ヘプチル、(メタ)アクリル酸イソヘプチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 n - オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n - ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸 n - デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸 n - ウンデシル、(メタ)アクリル酸 n - ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 4 - メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 4 - t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の1価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；

2 - メトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - メトキシブチル(メタ)アクリレート、3 - メトキシブチル(メタ)アクリレート、4 - メトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2 ~ 20)、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2 ~ 20)等のアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル類；

2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2 ~ 20)、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート(プロピレングリコール単位数は例えば2 ~ 20)等の多価アルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1, 4 - シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレングリコール単位数は例えば2 ~ 20)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

(プロピレングリコール単位数は例えば2～20)等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリル酸エステル類；

コハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、コハク酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、アジピン酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、アジピン酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸ジ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]等の非重合性多塩基酸と(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルとの(ポリ)エステル類；

(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(N-メチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(N-エチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸4-(N,N-ジメチルアミノ)ブチル等のアミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類等を挙げる事ができる。

【0045】

また、(メタ)アクリロニトリルの誘導体の具体例としては、-クロロアクリロニトリル、-クロロメチルアクリロニトリル、-トリフルオロメチルアクリロニトリル、-メトキシアクリロニトリル、-エトキシアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等を挙げる事ができる。

(メタ)アクリルアミドの誘導体の具体例としては、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメトキシ(メタ)アクリルアミド、N-エトキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエトキシ(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド等を挙げる事ができる。

【0046】

アルキルビニルエーテルの具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等を挙げる事ができる。

アルキルビニルエステルの具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等を挙げる事ができる。

スチレン及びその誘導体の具体例としては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン等を挙げる事ができる。

【0047】

これらの単量体のうち、(a-3-i)としては、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましく、(a-3-ii)としては、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、特に(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等が好ましい。

共重合可能な他の単量体(a-3)は、前記単量体を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。更に、(a-3-i)及び(a-3-ii)を混合して使用することがより好ましい。

【0048】

共重合可能な他の単量体(a-3)の使用量は、(a-3-i)及び(a-3-ii)

10

20

30

40

50

の使用量の合計で、共重合組成で20～98質量%、特に35～94質量%の範囲が好ましい。単量体(a-3)が多すぎると得られるビニル系共重合体同士やシリカ微粒子との架橋が不十分となり、塗膜の線膨張係数が低くならず耐熱性、耐久性が改善されなかったり、良好な耐候性が得られない場合があり、少なすぎると架橋密度が高くなりすぎて接着性が低下したり、白化などの塗膜外観不良を引き起こしたりする場合がある。

また中でも(a-3-i)の使用量は、共重合組成で0～20質量%、特に1～10質量%の範囲が好ましい。(a-3-i)が多すぎると、経時でのエポキシ基の架橋による増粘が顕著になり、組成物とした際の保存安定性が低下する場合がある。

【0049】

前記ビニル系重合体(A)において、加水分解性シリル基がC-Si結合を介して結合したビニル系単量体(a-1)と、有機系紫外線吸収性基を含有するビニル系単量体(a-2)と、前記共重合可能な他の単量体(a-3)との共重合反応は、公知の方法で行うことができ、例えば、これら単量体を含有する混合物に、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド類、又はアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物から選択されるラジカル重合用開始剤を加え、加熱下(好ましくは50～150、特に70～120で1～10時間、特に3～8時間)に反応させることにより容易に得られる。この場合、反応は有機溶剤の存在下で行うことができ、この有機溶剤としては、例えば、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエンなどを用いることができる。

【0050】

なお、このビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量は、1,000～300,000、特に5,000～250,000であることが好ましい。分子量が大きすぎると粘度が高くなりすぎて合成しにくかったり、取り扱いづらくなる場合があり、小さすぎると塗膜の白化などの外観不良を引き起こしたり、十分な接着性、耐久性、耐候性が得られない場合がある。

【0051】

ビニル系重合体は、有機溶剤溶液として用いることが好ましい。有機溶剤としては、上記した反応時に使用される有機溶剤と同様のものが例示される。溶液の固形分濃度は、10～90質量%とすることが好ましく、特に20～80質量%とすることが好ましい。固形分濃度が高すぎると、粘度が高くなり、取り扱い性が低下することがあり、低すぎるとコーティング組成物とした場合、使用量が多くなりすぎることがある。

【0052】

本発明のコーティング組成物における他の必須成分である、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)について説明する。

シリカ微粒子(B)は、有機溶剤に分散していれば特に制限はない。ここで、シリカ微粒子(B)は、粒子表面にSiOH基を有するため、組成物の硬化被膜形成時に(A)成分のビニル系重合体の加水分解性シリル基及び/又は該加水分解性シリル基が加水分解されたSiOH基との間でシロキサン架橋することにより、前記ビニル系重合体(A)の加水分解性シリル基及び/又はSiOH基と前記シリカ微粒子(B)表面のSiOH基との間のシロキサン架橋による有機-無機複合体を生成する。その結果、線膨張係数は低下する。

【0053】

このような有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチ

10

20

30

40

50

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、キシレンノn-ブタノールの混合物を挙げることができる。中でも(A)成分のビニル系重合体の溶解性を考慮すると、エチレングリコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が好ましい。

【0054】

またコーティング硬化被膜中での分散性及び透明性を考慮すると、シリカ微粒子(B)の一次粒子径は0.5~100nmであることが好ましい。より好ましくは2~50nmがよい。100nmを超えると、シリカ微粒子(B)の本組成物中での分散安定性が低下したり、硬化被膜の透明性が著しく低下したりする場合がある。

10

【0055】

有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)の固形分濃度は、10~50質量%であることが好ましく、特に20~40質量%であることが好ましい。固形分濃度が高すぎるとシリカ微粒子(B)が凝集し易くなることがあり、低すぎるとコーティング組成物の使用量が多くなりすぎることがある。

【0056】

このような有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)としては、オルガノシリカゾルと称される有機溶剤に分散したコロイダルシリカが好ましい。特にエチレングリコール分散シリカゾル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル分散シリカゾル、エチルセロソルブ分散シリカゾル、ブチルセロソルブ分散シリカゾル、プロピレングリコールモノメチルエーテル分散シリカゾル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾル、メチルエチルケトン分散シリカゾル、メチルイソブチルケトン分散シリカゾルが例示できる。

20

更に、前記有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0057】

なお、これらの有機溶剤に分散したコロイダルシリカとしては、市販品が用いられる。例えばこのような市販品として、後述する実施例で用いたPMA-ST、PGM-ST、MEK-ST、MIBK-ST(いずれも日産化学工業(株)製)のほか、IPA-ST-L、IPA-ST-MS、EG-ST-ZL、DMAC-ST-ZL、XBA-ST(いずれも日産化学工業(株)製)、OSCAL1132、1332、1532、1722、ELCOM ST-1003SIV(いずれも触媒化成工業(株)製)を挙げることができる。

30

【0058】

有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)の配合量は、ビニル系重合体(A)の樹脂分100質量部に対し、シリカ微粒子(B)の固形分を0.1~100質量部含有することが好ましく、より好ましくは1~50質量部含有することがよい。シリカ微粒子(B)の固形分を、100質量部を超えて添加すると、本発明のコーティング組成物の硬化被覆層における架橋密度が高くなりすぎて、得られる被膜の硬度が高くなり、基材や該被覆層表面に積層したケイ素酸化物含有硬質被膜との密着性が不良となったり、増粘・ゲル化し易くなるおそれがある。また、0.1質量部未満では得られる被膜の架橋密度が十分低くならず、期待した密着性、耐クラック性が得られない場合がある。

40

【0059】

本発明のコーティング組成物における必須成分であるカルボニル基を含有する有機溶剤(C)について説明する。カルボニル基を含有する有機溶剤(C)を配合することにより、ビニル系重合体(A)及びシリカ微粒子(B)との相溶性を向上させることができ、コーティング組成物とした場合、樹脂基材との密着性を向上させることができる。

【0060】

このような有機溶剤(C)としては、カルボニル基を含有している有機溶剤であれば如何なるものでも使用することができる。好ましくは、炭素数3~10のケトン及びカルボ

50

ン酸エステルが挙げられる。この有機溶剤（C）の具体例としては、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどを挙げることができる。中でもビニル系重合体（A）の溶解のし易さ及び塗工時での揮発性の観点から、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、酢酸エチルが好ましい。

10

【0061】

カルボニル基を含有する有機溶剤（C）の配合量は、コーティング組成物中の揮発成分の合計100質量部に対して、0.5～95質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましい。カルボニル基を含有する有機溶剤（C）を、95質量部を超えて添加すると、本発明のコーティング組成物をポリカーボネートなどのプラスチック樹脂基材へ塗布した際に、樹脂基材表面を侵す、いわゆるエッチング効果が大きくなりすぎ、塗膜外観にスジ、白化、クラックなどの塗膜外観異常が生じるおそれがある。また逆に配合量が0.5質量部未満であると、樹脂基材へのエッチング効果が期待できずに基材との密着性が低下するおそれがある。

【0062】

本発明のコーティング組成物における必須成分であるオルトカルボン酸エステル（D）について説明する。オルトカルボン酸エステル（D）は、本発明のコーティング組成物中の水分を除去する、いわゆる脱水剤として作用する。ここで、水分としては、成分中に含まれる水分やコーティング組成物を保存している際に吸湿する水分であるが、これによりビニル系重合体（A）中の加水分解性シリル基が徐々に加水分解縮合し、コーティング組成物が経時で増粘・ゲル化することを防ぐ働きをする。

20

また、上記加水分解性シリル基を含有するビニル系重合体（A）を予め加水分解すると、コーティング組成物は経時で増粘・ゲル化が顕著になるが、オルトカルボン酸エステル（D）を添加することで、増粘・ゲル化することなく、長期の保存安定性を確保することができる。

30

【0063】

オルトカルボン酸エステル（D）の具体的な例として、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピルなどを挙げることができる。

【0064】

オルトカルボン酸エステル（D）の添加量としては、コーティング組成物中に残存する水分が取り除かれるような量でよく、好ましくは水1モルに対して1～20モルであり、2～10モルが特に好ましい。オルトカルボン酸エステル（D）を水1モルに対して20モルを超えて添加すると、コーティング組成物を被膜にする際に、スジ、白化、クラックなどの塗膜外観異常が生じやすくなる。また1モル未満ではコーティング組成物中の残存水分を十分脱水できず、経時で増粘・ゲル化するなど期待した保存安定性が得られない場合がある。

40

【0065】

本発明のコーティング組成物における必須成分である3級アミン又はその有機酸塩（E）について説明する。（E）成分は、前記（A）～（D）成分を含有してなるコーティング組成物の着色を防止する役割をする。ここでの組成物の着色は、（A）～（D）成分の4つが共存した場合に見られる現象であり、混合直後は、無色ないし淡黄色であるが、徐々に紫色ないし褐色へと変化する。この着色の原因は不明であるが、おそらく（A）成分中の紫外線吸収性基、（C）成分中のカルボニル基及び（D）成分のオルトカルボン酸エステルが、シリカ微粒子（B）のSiOH基酸性下にて相互作用したためと推測される。

50

実際、(A)～(D)成分のうち1つでも存在していないと、この着色は僅かであるか、又は生じない。

【0066】

(E)成分としては、3級アミン又はその有機酸塩であれば如何なるものでも使用することができる。

(E)成分の例としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどの対称型3級アミン類；

イソブチルジメチルアミン、*t*-ブチルジメチルアミン、オクチルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミンなどの非対称型3級アミン類；

ピリジン、N-メチルピペリジン、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)などの環状3級アミン類；

上記3級アミンのギ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩、オレイン酸塩、*p*-トルエンスルホン酸塩、オルソフタル酸塩などの3級アミンの有機酸塩類などを挙げることができ、3級アミンの有機酸塩類の中でも、トリエチルアミンやトリブチルアミンのギ酸塩や酢酸塩、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5のギ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩などの3級アミンの有機酸塩が好ましい。

(E)成分である3級アミン又はその有機酸塩としては、トリブチルアミン、ピリジン、DBU、DBN、及びそれらのカルボン酸塩が好ましく、特にDBU、DBN、及びそれらのカルボン酸塩が好ましい。

【0067】

なお、1級又は2級アミンでも着色防止効果はあるが、ビニル系重合体(A)の安定性の観点から1級又は2級アミンは好ましくない。特にビニル系重合体(A)を構成するビニル系単量体として、エポキシ基を含有するビニル系単量体(a-3-i)を用いている場合、そのエポキシ基との反応により増粘・ゲル化する場合があるためである。

【0068】

3級アミン又はその有機酸塩(E)の配合量は、ビニル系重合体(A)の固形分100質量部に対し、0.001～10質量部含有することが好ましく、より好ましくは0.001～1質量部含有することがよい。(E)成分を、10質量部を超えて添加すると、組成物中のビニル系重合体(A)の増粘を促進し、増粘するおそれがある。また配合量が0.001質量部未満であると、組成物の期待した着色防止効果が現れないおそれがある。

【0069】

次に、本発明のコーティング組成物に任意に添加できる構成成分について説明する。

本発明のコーティング組成物には、熱可塑性ビニル系樹脂を配合してもよい。配合することで、コーティング組成物を硬化させた被膜に可撓性を付与することができると共に、該コーティング被膜が受ける環境温度変化、特に比較的高温領域での相変化や軟化現象を抑えることができ、コーティング被膜内部、及び積層する場合の上層被膜との界面での歪みを抑制でき、結果として上層であるケイ素酸化物含有硬質被膜のクラックを防止できること、更にコーティング被膜自身に耐熱性、耐水性を付与できる。

ここで、熱可塑性ビニル系樹脂として、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル等を(共)重合したアクリル樹脂、ポリカーボネート系、ポリエステル系のウレタンをグラフト変性したアクリル樹脂等を例示することができる。

【0070】

この熱可塑性ビニル系樹脂の配合量は、コーティング組成物中の有効成分(固形分換算で(A)成分と(B)成分の合計量、以下同じ)100質量部に対して0～50質量部がよく、配合する場合、1～50質量部、特に3～45質量部とすることが好ましい。50質量部を超えて添加すると塗膜の架橋密度が低下するため、耐クラック性や硬度が低下す

る場合がある。

【0071】

上記コーティング組成物には、弊害を及ぼさない範囲で、有機系紫外線吸収剤を加えてもよい。この場合、上記コーティング組成物と相溶性が良好な有機系紫外線吸収剤が好ましい。特に、主骨格がヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系である化合物誘導体が好ましい。更に、側鎖にこれら紫外線吸収剤を含有するビニルポリマーなどの重合体でもよい。具体的には、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ベンジロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジエトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジプロポキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジブトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-プロポキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ブトキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-t-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4,6-ジフェニルトリアジンなどが例示される。これらの紫外線吸収剤は2種以上併用してもよい。

10

20

【0072】

有機系紫外線吸収剤の添加量は、コーティング組成物中の有効成分100質量部に対して0~30質量部がよく、配合する場合、0.5~30質量部とすることが好ましい。添加量が多すぎるとコーティング被膜の外観が白化したり、上層であるケイ素酸化物含有硬質被膜との密着性が低下することがある。

【0073】

また、上記コーティング組成物に弊害を及ぼさない範囲で、無機系紫外線吸収剤として、機能性の金属酸化物微粒子を加えてもよい。この場合、コーティング組成物と相溶性、分散性が良好であり、かつ被膜化した際に、被膜が白濁せずに一定の透明性を保てるものであればよい。具体的には、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、酸化鉄、アルミナなどの単一もしくはこれらの複合金属酸化物微粒子、及びこれらの混合物を挙げることができる。

30

【0074】

上記金属酸化物微粒子の配合量は、コーティング組成物中の有効成分の合計100質量部に対して0~30質量部がよく、配合する場合、1~30質量部とすることが好ましい。30質量部を超えると、被膜の透明性が低下する場合がある。

40

【0075】

本発明の耐候性コーティング組成物の製造方法は、第1の方法として、下記の工程を含むものである。

(I) 前記(E)成分を除く1つ以上の成分を含むコーティング前駆体を調製する工程、
(II) 前記(I)の工程で得られたコーティング前駆体に前記(E)成分を添加する工程。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(II)工程の後で添加する。

【0076】

まず、前記(E)成分を除く1つ以上の成分を含むコーティング前駆体を調製するが、好ましくは(A)、(C)、(D)成分を混合し、コーティング前駆体を調製することが

50

好ましい。

コーティング前駆体の調製方法としては、(E)成分を除く1つ以上の成分を同時又は任意の順番に混合・攪拌する。攪拌は、公知の方法で行えばよいが、0～120、特に20～80で行うことが好ましく、時間は、均一となる十分な時間であればよいが、通常5分～24時間、特に10分～10時間である。

【0077】

次いで、前記コーティング前駆体に、(E)成分を添加する。

残りの成分がある場合は、次いで残りの成分を添加することにより、本発明の耐候性コーティング組成物を得ることができる。

【0078】

本発明の耐候性コーティング組成物の製造方法は、第2の方法として、下記の工程を含むものである。

(III) 前記(A)成分単独、又は前記(A)成分と前記(D)成分を除く1つ以上の成分とを含むコーティング前駆体を調製する工程、

(IV) 前記(III)の工程で得られたコーティング前駆体に水を加えて部分加水分解を行う工程、

(V) 前記(IV)の工程で得られたコーティング前駆体部分加水分解物に、前記(D)成分を添加する工程。

但し、前記工程において未添加成分がある場合は、(V)工程の後で添加する。

【0079】

まず、前記(A)成分単独、又は前記(A)成分と前記(D)成分を除く1つ以上の成分とを含むコーティング前駆体を調製するが、好ましくは(A)成分、(B)成分及び(C)成分、特に好ましくは(A)成分及び(C)成分を混合し、コーティング前駆体とすることが好ましい。

【0080】

次いで、このコーティング前駆体に水を加えて、(A)成分を部分加水分解する。

具体的には、前記加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)を単独で加水分解し、ビニル系重合体(A)中の加水分解性シリル基をSiOH基に変換、又は前記加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)と有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)とカルボニル基を含有する有機溶剤(C)とを、より好ましくはビニル系重合体(A)とカルボニル基を含有する有機溶剤(C)とを混合してコーティング前駆体を調製し、これを加水分解して該コーティング前駆体中の加水分解性シリル基をSiOH基に変換する。これにより、本発明のコーティング組成物を硬化させる際に架橋が進行し易くなり、コーティング層の線膨張係数がより低下するので好ましい。

【0081】

前記加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体(A)の加水分解は、水を用いて行う。水は特に制限はないが、酸性ないし中性が好ましい。水を酸性にする物質としては、コーティング被膜にした際に塗膜中に残存しないものが好ましい。コーティング被膜中に残存すると、期待した密着性、耐クラック性が得られない場合がある。より好ましくは有機酸がよく、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、しゅう酸等の有機カルボン酸を挙げることができる。中でも被膜中に残存しないような揮発性を考慮すると、ギ酸、酢酸が好ましい。

【0082】

水の使用量は、コーティング前駆体又はビニル系重合体(A)に相溶し、均一になれば、特に制限はない。具体的にはビニル系重合体(A)中における加水分解性シリル基の加水分解性基1モルに対して、5モル未満の水量であることが好ましく、0.1モル以上5モル未満の水量がより好ましく、更に好ましくは0.3～3モルの水量である。水の使用量が多すぎると保存安定性が低下することがあり、保存中又は使用中に増粘もしくはゲル化する場合がある。

10

20

30

40

50

【0083】

加水分解は、公知の方法で行えばよいが、好ましくは0～120 で0.5～24時間、特に20～80 で1～10時間で行えばよい。

上記加水分解による加水分解率としては、0～95%であることが好ましく、より好ましくは0～80%である。

また、その測定方法は、例えば¹³C-NMR分析において、50.0～50.5 ppmに観測されるメトキシシリル基由来のピークと49.0～49.5 ppmに観測される加水分解で生じるメタノールに由来するピークの積分値を用いて、下記式より算出することができる。

$$\text{加水分解率 (\%)} = \left[\frac{\text{メタノール由来ピークの積分値}}{\text{メタノール由来ピークの積分値} + \text{メトキシシリル基由来ピークの積分値}} \right] \times 100 \quad 10$$

加水分解性基がメトキシ基でない場合もこれに準じて求めることができる。

【0084】

なお、加水分解は、ビニル系重合体(A)及び有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)を含むコーティング前駆体を得た後に行っても、またビニル系重合体(A)を単独で加水分解してもよく、単独で加水分解した場合は、その加水分解物に、有機溶剤に分散したシリカ微粒子(B)を添加する。

【0085】

得られたコーティング前駆体部分加水分解物に、(D)成分を添加する。そして、残りの成分を添加することにより、本発明の耐候性コーティング組成物を得ることができる。 20

【0086】

本発明の耐候性コーティング組成物は、カルボニル基を含有する有機溶剤(C)以外の有機溶剤で希釈して使用することもできる。この有機溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、キシレン、トルエンなどが挙げられる。

本発明の耐候性コーティング組成物は、通常、上述したいずれかの溶剤で希釈され、コーティング組成物の有効成分濃度が5～20質量%の溶液として使用されることが好ましい。 30

【0087】

また、塗膜の平滑化をはかるため、フロラードFC-4430(住友スリーエム(株)製)、KP-341(信越化学工業(株)製)、LE-604(共栄社化学(株)製)等のフッ素系、シリコン系、フッ素アクリルポリマー系の界面活性剤を効果量添加してもよい。また、この塗膜の硬化を促進させるためにネオスタンU-810(日東化成(株)製)、B-7(日本曹達(株)製)、オルガチックスZ A-60、TC-200(松本製薬(株)製)等の架橋硬化触媒を触媒量添加してもよい。

【0088】

得られた耐候性コーティング組成物は、予め清浄化したプラスチックフィルム、基板等の樹脂基材の表面に塗布し、上記溶剤を室温あるいは加熱下で蒸発させて、厚さ0.5～30 μm、好ましくは1～20 μmの塗膜を形成させるようにすればよい。0.5 μm未満では所望の耐候性が得られなくなり、30 μmを超えると塗工性が低下するだけでなく、樹脂基材が本来有している機械的及び光学的特性を低下させたりする場合がある。 40

上記溶剤を加熱により蒸発させる場合、常温～基材の耐熱温度までの範囲、特に50～140 で1分～3時間、特に5分～2時間加熱することが好ましい。

また、塗布方法は特に限定されないが、ロールコート、ディップコート、フローコート、パーコート、スプレーコート、スピンコートなどにより行うことができる。

【0089】

本発明のコーティング組成物は、各種プラスチック材料に好適に使用され、特にポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ウレタン樹脂、チオウレタ 50

ン樹脂、ハロゲン化ビスフェノールAとエチレングリコールの重縮合物、アクリルウレタン樹脂、ハロゲン化アリール基含有アクリル樹脂、含硫黄樹脂、これら樹脂を2層以上積層した複合積層材料等に好適に使用される。

【0090】

このようにして得られる本発明のコーティング組成物による硬化被膜を設けたプラスチックフィルム、基板などのプラスチック（樹脂）成形品は、初期接着性、耐熱性、耐水性、耐候性の優れたものとなるが、更に該コーティング被膜の上に公知のケイ素酸化物含有硬質被膜を積層すると耐擦傷性も付与できるため、好ましい。

【0091】

ケイ素酸化物含有硬質被膜の例としては、本発明のコーティング組成物による硬化被膜にレーザーや紫外線を照射することで、当該被膜の表層だけを酸化・硬質化させる方法、有機ケイ素化合物の真空もしくは大気圧化学気相蒸着法などの乾式方法、及びオルガノシラン加水分解物を含む組成物を塗布、硬化させた湿式方法などにより得られたケイ素酸化物含有硬質被膜を挙げることができる。

10

【0092】

中でも下記一般式(1)



(式中、R⁷は炭素数1～10の1価の有機基、R⁸は水素原子又は1価の有機基を示し、mは0, 1又は2である。)

で示されるオルガノオキシシランの1種類以上の加水分解物又は共加水分解物を塗布し、加熱硬化することで、硬質被膜を得る方法により得られたケイ素酸化物含有硬質被膜が好ましい。

20

【0093】

ここで、上記式(1)において、R⁷の1価の有機基としては、炭素数1～10の非置換又は置換1価炭化水素基、例えば、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はこれらの炭化水素基の水素原子の一部がエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基などで置換された、またO, NH, NCH₃等のヘテロ原子が介在された有機基などが挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、フェネチル基などのアリール基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等のハロゲン化アルキル基、p-クロロフェニル基などのハロゲン化アリール基、ビニル基、アリル基、9-デセニル基、p-ビニルベンジル基などのアルケニル基、3-グリシドキシプロピル基、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、9,10-エポキシデシル基などのエポキシ基含有有機基、-メタクリルオキシプロピル基、-アクリルオキシプロピル基などの(メタ)アクリルオキシ基含有有機基、-メルカプトプロピル基、p-メルカプトメチルフェニルエチル基などのメルカプト基含有有機基、-アミノプロピル基、(-アミノエチル)-アミノプロピル基などのアミノ基含有有機基、-シアノエチル基などのシアノ基含有有機基などを例示することができる。

30

40

【0094】

また、R⁸は水素原子又は炭素数1～10の1価の有機基であり、該有機基としてはアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基又はアシル基が挙げられ、アルキル基、アシル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、イソプロペニル基、メトキシエチル基、アセチル基等が例示される。

【0095】

これらの条件を満たすシラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルト

50

リソプロペノキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチ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、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリソプロペノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、
 - クロロプロピルトリメトキシシラン、
 - クロロプロピルトリエトキシシラン、
 - クロロプロピルトリプロポキシシラン、
 3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 - (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, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、
 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - シアノエチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシ又はトリアシルオキシシラン類、

10

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジイソプロペノキシシラン、ジメチルジプトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジイソプロペノキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、
 - プロピルメチルジメトキシシラン、
 - プロピルメチルジエトキシシラン、
 - プロピルメチルジプロポキシシラン、
 3, 3, 3 - トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、
 N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - シアノエチルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン又はジアシルオキシシラン類、

20

30

更に、テトラアルコキシシラン類の例として、メチルシリケート、エチルシリケート、n - プロピルシリケート、n - ブチルシリケート、sec - ブチルシリケート及びt - ブチルシリケート等、

ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)デカン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリルオキシジメチルシリル)ベンゼン、1, 8 - ビス(トリメトキシシリル) - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロオクタン等のビスシラン化合物を挙げることができる。

40

【0096】

これらのシラン化合物は、1種以上を用いて(共)加水分解すればよく、また、これらのシラン化合物の(共)加水分解物は1種単独で又は2種以上の混合物として使用することもできる。

【0097】

上記シラン化合物の(共)加水分解物は、例えば酸触媒存在下、そのシラン化合物の低級アルコール溶液に水を添加して加水分解を行うことによって得ることができる。低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が例示される。更にそのアルコールと併用可能な溶剤としてはアセトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、プロピレ

50

ングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類が例示される。

【0098】

また、上記シラン化合物の(共)加水分解物に、1~100nmのシリカ微粒子を水又はメタノール、エタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの溶剤に分散させたコロイダルシリカを固形分で5~70質量%添加したコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物(ハードコーティング組成物)を塗布する方法が、耐擦傷性を向上するためにより好ましい。

【0099】

コロイダルシリカの添加方法としては、単純に上記シラン化合物の(共)加水分解物に添加してもよいし、上記したシラン化合物と予め混合してから加水分解してもよい。また、水分散コロイダルシリカの場合、シラン化合物を加水分解する際に必要な水の一部もしくは全部として、水分散コロイダルシリカ中の水を利用して加水分解してもよい。

【0100】

また、上記シラン化合物の(共)加水分解物に添加可能な紫外線吸収剤として、無機系のものとしては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、酸化鉄、シリカ、アルミナなどの単一もしくはこれらの複合金属酸化物微粒子、及びこれらの混合物；チタン、亜鉛、ジルコニウムなどの金属キレート化合物、及びこれらの(部分)加水分解物、縮合物；有機系のものとしては、主骨格がヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系である化合物誘導体、側鎖にこれら紫外線吸収剤を含有するビニルポリマーなどの(共)重合体などを挙げることができる。

更に、上記シラン化合物の(共)加水分解物の硬化触媒として、第四級アンモニウム塩、有機酸のアルカリ金属塩、アルミニウム、チタン、クロム及び鉄等のアルコキシドやキレート、過塩素酸塩、酸無水物、ポリアミン、ルイス酸等を触媒量添加してもよい。

【0101】

上記シラン化合物の(共)加水分解物あるいはハードコーティング組成物の塗布量は、加熱硬化後の厚さが0.2~20μm、特に0.5~15μmとなるように塗布することが好ましい。薄すぎると所望の硬度、耐磨耗性が得られない場合があり、厚すぎると硬化後にクラックが発生する場合がある。

なお、塗布方法は特に限定されないが、ロールコート、ディップコート、フローコート、パーコート、スプレーコート、スピンコートなどにより行うことができる。

【0102】

硬化条件としては、50~140℃で5分~3時間加熱硬化させると、このプラスチック成形品はその表面に本発明のコーティング組成物が塗布されていることから、このコーティング被膜とオルガノポリシロキサン被膜との相乗作用により、接着性、耐磨耗性も良好で、耐候性が優れるという有利性が与えられる。

【0103】

本発明のコーティング組成物の硬化被膜の上に、ケイ素酸化物含有硬質被膜を被覆したプラスチック材料は、光学特性、耐候性、耐擦傷性に優れるため、光学材料やガラス代替材料として好適に使用することができる。

【実施例】

【0104】

以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において%は質量%、部は質量部を示す。また、粘度はJIS Z 8803に基づいて測定した25℃での値である。水分量はカールフィッシャー法にて測定した値である。重量平均分子量は、標準ポリスチレンを基準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。加水分解率は、¹³C-NMR分析において、50.0~50.5ppmに観測されるメトキシ

10

20

30

40

50

シリル基由来のピークと49.0～49.5 ppmに観測される加水分解で生じるメタノールに由来するピークの積分値にて、下記式から算出した。

$$\text{加水分解率 (\%)} = \left[\frac{\text{メタノール由来ピークの積分値}}{\text{メタノール由来ピークの積分値} + \text{メトキシシリル基由来ピークの積分値}} \right] \times 100$$

【0105】

<加水分解性シリル基と有機系紫外線吸収性基とが側鎖に結合したビニル系重合体(A)の合成>

[合成例1]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、溶剤としてジアセトンアルコール152gを仕込み、窒素気流下にて80℃に加熱した。ここに予め調製しておいた単量体混合溶液(2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-メタクリロキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(RUVA-93、大塚化学(株)製)81g、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを90g、メチルメタクリレート256.5g、グリシジルメタクリレート22.5g、ジアセトンアルコール350g)を混合したものうち240g、及び予め調製しておいた重合開始剤としての2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)2.3gをジアセトンアルコール177.7gに溶解した溶液のうち54gを順次投入した。80℃で30分反応させた後、残りの単量体混合溶液と残りの重合開始剤溶液を同時に80～90℃で1.5時間かけて滴下した。更に80～90℃で5時間撹拌した。

得られたトリメトキシシリル基及び有機系紫外線吸収性基が側鎖に結合したビニル系重合体の粘度は6,120 mPa・s、またその共重合体中の紫外線吸収性単量体の含有量は18%、トリメトキシシリル基がC-Si結合を介して側鎖に結合したビニル系単量体量は20%であった。また、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析による重量平均分子量は66,200であった。このようにして得られたビニル系重合体(固形分濃度約40%のジアセトンアルコール溶液)をA-1とする。

【0106】

[合成例2、比較合成例1]

表1に示した組成で、合成例1と同様にして、ビニル系重合体A-2、RA-1を得た。

【0107】

【表1】

アルコキシシリル基及び有機系紫外線吸収性基が側鎖に結合したビニル系重合体(A)の組成

(単位:部)

合成例		1	2	比較1
ビニル系重合体		A-1	A-2	RA-1
単量体(a-1)	MPTMS	90	135	90
単量体(a-2)	RUVA-1	81		
	RUVA-2		112	
単量体(a-3-i)	GMA	22.5	22.5	22.5
単量体(a-3-ii)	MMA	256.5	180.5	337.5
仕込合計		450	450	450
重合体の物性				
粘度(mPa・s)		6,120	4,330	6,810
重量平均分子量(Mw)		66,200	62,700	64,300

【0108】

(注)

MPTMS : -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
 RUVA-1 : 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(2-メタクリロキシエチル)フェニル]
]-2H-ベンゾトリアゾール(RUVA-93、大塚化学(株)製)
 RUVA-2 : 2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン(B
 P-1A、大阪有機化学工業(株)製)
 GMA : グリシジルメタクリレート
 MMA : メチルメタクリレート

【0109】

<コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物の合成>

[合成例3]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、メチルトリメトキシシラン338gを仕込み、攪拌しながら20℃に維持し、ここに水分散コロイダルシリカ(スノーテックスO(平均粒子径15~20nm)、日産化学工業(株)製、SiO₂20%含有品)98g、0.25Nの酢酸水溶液230gを添加して3時間攪拌した。更に、60℃にて3時間攪拌後、シクロヘキサノン300gを添加し、常圧にて副生メタノールを留去した。次いでイソプロパノール300g、0.25%テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのイソプロパノール溶液134g、レベリング剤としてポリエーテル変性シリコーンKP-341(信越化学工業(株)製)0.5gを添加し、更に不揮発分(JISK6833)が20%となるようにイソプロパノールで調整した。こうして得られたコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物の粘度は4.3mm²/s、GPC分析による重量平均分子量は2,300であった。このものをコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物HC-1とする。

【0110】

以下にコーティング組成物としての実施例及び比較例を挙げる。

[実施例1]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体A-1(固形分濃度約40%のジアセトンアルコール溶液)を400g[固形分160g、固形分換算で100部とする]、有機溶剤に分散したシリカ微粒子としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに分散したコロイダルシリカ(PMA-ST、固形分濃度30%、一次粒子径10~15nm、日産化学工業(株)製)133g[固形分換算25部]、ジアセトンアルコールを100g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gを仕込み、25℃に維持しながらよく攪拌した。得られたコーティング前駆体のカールフィッシャー滴定法による水分量は、1,152ppmであった。ここにオルトギ酸エチルを67g[水分1モルに対し8.8モル]添加した後、よく攪拌した。コーティング前駆体の色調は、オルトギ酸エチル添加前は淡黄色であったが、オルトギ酸エチル添加後は、徐々に濃紫色へと着色した。この着色したコーティング前駆体に、トリブチルアミンを0.5g[有効成分換算0.3部]添加、コーティング組成物P-1を得た。この際、濃紫色が淡黄色へと変化した(図1)。

【0111】

[実施例2]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体A-2(固形分濃度約40%のジアセトンアルコール溶液)を350g[固形分140g、固形分換算で100部とする]、ジアセトンアルコール100g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100g、及びオルトギ酸エチル50g[実施例1と同様、水分量1,152ppmを含むと仮定して、水分1モルに対して6.6モル]を仕込み、25℃に維持しながらよく攪拌した。得られたコーティング前駆体の色調は淡黄色であった。更に、トリブチルアミン0.1g[有効成分換算0.07部]を添加し、25℃にて30分間攪拌した後、有機溶剤に分散したシリカ微粒子としてプロピレングリコールモノメチルエーテル

10

20

30

40

50

アセテートに分散したコロイダルシリカ（PMA-ST、固形分濃度30%、一次粒子径10~15nm、日産化学工業（株）製）200g〔固形分60g、固形分換算42.9部〕を添加、よく攪拌した後に淡黄色のコーティング組成物P-2を得た。

こうして得られたコーティング組成物P-2の粘度は $67\text{ mm}^2/\text{s}$ 、不揮発分（JIS K 6833）は24.8%、水分量は52ppm、 ^{13}C -NMR分析による加水分解率は0%であった。

またコーティング組成物P-2を室温で1日保存した後に、表面を清浄化した厚さ5mm、150mm×150mmのポリカーボネート樹脂板（コーピロンシート、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）にフローコーティング法にて、それぞれ塗布し、120にて60分間硬化させ、厚さ10.7 μm の被膜を得た。このようにして得られた塗膜を試験片とし、各種物性評価の結果を表2に示した。

【0112】

[実施例3~5及び比較例1~6]

実施例2と同様な操作を行い、表2, 3に示した組成（固形分換算）を用いてコーティング組成物及び厚さ6~7 μm の被膜を有する試験片を得た。またコーティング組成物及び試験片を用いた各種物性評価の結果も表2, 3に示した。

【0113】

[実施例6]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体A-2を350g〔固形分140g、固形分換算で100部とする〕、ジアセトンアルコール100g、プロピレンアルコールモノメチルエーテルアセテート100g、及び有機溶剤に分散したシリカ微粒子としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに分散したコロイダルシリカ（PMA-ST、固形分濃度30%、一次粒子径10~15nm、日産化学工業（株）製）200g〔固形分60g、固形分換算42.9部〕を仕込み、25にてよく攪拌した。これに脱イオン水4.5g〔A-2中のメトキシシリル基1モルに対して0.5モル〕を加え、60にて6時間攪拌した。室温まで冷却後、脱水剤としてオルトギ酸エチル111g〔脱イオン水1モルに対して3モル〕を加え、攪拌しながらトリブチルアミン0.1g〔有効成分換算0.07部〕を添加し、更に25にて3時間攪拌して淡黄色のコーティング組成物P-6を得た。

こうして得られたコーティング組成物P-6の粘度は $103\text{ mm}^2/\text{s}$ 、不揮発分（JIS K 6833）は25.3%、水分量668ppm、 ^{13}C -NMR分析による加水分解率は17%であった。

またコーティング組成物P-6を用い、実施例2と同様な方法でポリカーボネート樹脂板に塗布、硬化させ、厚さ12.6 μm の被膜を得た。このようにして得られた塗膜を試験片とし、各種物性評価の結果を表2に示した。

【0114】

[実施例7]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体A-1を477.7g〔固形分191g、固形分換算で100部とする〕、ジアセトンアルコール827.3g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート187.4g、オルト酢酸エチル138.1g〔水分量を1,200ppm含むと仮定して、水分1モルに対して8.7モル〕を仕込み、25にてよく攪拌しながらDBUオクチル酸塩0.2g〔有効成分換算0.1部〕を添加し、25にて30分間攪拌後、有機溶剤に分散したシリカ微粒子としてプロピレングリコールモノメチルエーテルに分散したコロイダルシリカ（PGM-ST、固形分濃度30%、一次粒子径10~15nm、日産化学工業（株）製）112.4g〔固形分換算17.6部〕を加え、25にて30分間攪拌した。その後、不揮発分（JIS K 6833）が12%となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルで固形分を調整し、淡黄色のコーティング組成物P-7を得た。

こうして得られたコーティング組成物 P - 7 の粘度は $25.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、水分量は 83 ppm 、 ^{13}C - NMR 分析による加水分解率は 0% であった。

【0115】

またコーティング組成物 P - 7 を室温で 1 日保存した後に、表面を清浄化した厚さ 5 mm 、 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ のポリカーボネート樹脂板（コーピロンシート、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）に、フローコーティング法にて塗布し、 120°C にて 30 分間硬化させ、厚さ $6.3 \mu\text{m}$ の被膜を得た。更に、該塗膜上に合成例 3 で作製したコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物 HC - 1 を、フローコーティング法にて塗布し、 120°C にて 1 時間硬化させ、厚さ $2.9 \mu\text{m}$ の被膜を得た。このようにして得られた塗膜を試験片とし、各種物性評価の結果を表 4 に示した。

10

【0116】

[実施例 8]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 2 リットルフラスコに、加水分解性シリル基及び有機系紫外線吸収性基がそれぞれ側鎖に結合したビニル系重合体 A - 1 を 477.7 g [固形分 191 g 、固形分換算で 100 部とする]、ジアセトンアルコール 827.3 g を仕込み、 25°C に維持しながらよく攪拌した。ここに脱イオン水 5.6 g [A - 1 中のメトキシシリル基 1 モルに対して 0.7 モル] を加え、 80°C に保ちながら 5 時間攪拌した。室温まで冷却後、有機溶剤に分散したシリカ微粒子としてプロピレングリコールモノメチルエーテルに分散したコロイダルシリカ（PGM - ST、固形分濃度 30% 、一次粒子径 $10 \sim 15 \text{ nm}$ 、日産化学工業（株）製） 112.4 g [固形分換算 17.6 部]、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 187.4 g を仕込み、 25°C に維持しながら 10 時間攪拌した。その後、脱水剤としてオルトギ酸エチル 138.1 g [脱イオン水 1 モルに対して 3 モル] を加え、 25°C で攪拌しながら DBU オクチル酸塩 0.2 g [有効成分換算 0.1 部] を添加し、更に 25°C にて 3 時間攪拌後、不揮発分（JIS K 6833）が 12% となるようにジアセトンアルコールで固形分を調整し、淡黄色のコーティング組成物 P - 8 を得た。

20

こうして得られたコーティング組成物 P - 8 の粘度は $30.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、水分量は 438 ppm 、 ^{13}C - NMR 分析による加水分解率は 25% であった。

【0117】

実施例 7 と同様にして、組成物 P - 8 のコーティング硬化被膜（厚さ $6.9 \mu\text{m}$ ）上に、コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物 HC - 1、添加剤として、紫外線吸収剤（UVA - 1）などを混合したものを被覆（硬化後の被膜厚さ $3.0 \mu\text{m}$ ）した試験片を得た。この時の塗膜物性評価の結果を表 4 に示した。

30

【0118】

[実施例 9、10]

実施例 2 及び 4 で得られたコーティング組成物 P - 2 及び P - 4 を用いて、それぞれ不揮発分（JIS K 6833）が 12% となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルで固形分を調整した後、実施例 7 と同様に、コーティング積層被膜を得た（実施例 9 のコーティング硬化被膜厚さ： $6.6 \mu\text{m}$ 、上層硬化被膜厚さ： $2.7 \mu\text{m}$ 、実施例 10 のコーティング硬化被膜厚さ： $6.8 \mu\text{m}$ 、上層硬化被膜厚さ： $2.7 \mu\text{m}$ ）。このようにして得た被膜の物性を表 4 に示した。

40

【0119】

[比較例 7、8]

比較例 1 及び 6 で得られたコーティング組成物 PR - 1 及び PR - 6 を用いて、それぞれ不揮発分（JIS K 6833）が 12% となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルで固形分を調整した後、実施例 7 と同様に、コーティング積層被膜を得た（比較例 7 のコーティング硬化被膜厚さ： $6.4 \mu\text{m}$ 、上層硬化被膜厚さ： $2.8 \mu\text{m}$ 、比較例 8 のコーティング硬化被膜厚さ： $7.0 \mu\text{m}$ 、上層硬化被膜厚さ： $2.6 \mu\text{m}$ ）。このようにして得た被膜の物性を表 5 に示した。

【0120】

50

なお、実施例及び比較例に用いた略号のうち、合成例で説明していない略号は以下の通りである。

< (B) 有機溶剤に分散したシリカ微粒子 >

B - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに分散したコロイダルシリカ (P M A - S T 、 固形分濃度 3 0 % 、 一次粒子径 1 0 ~ 1 5 n m 、 日産化学工業 (株) 製)

【 0 1 2 1 】

< (E) 3 級アミン又はその有機酸塩 >

D B U オクチル酸塩 : 1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7 とオクチル酸との塩

10

D B U : 1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7

【 0 1 2 2 】

< 添加剤 (3 級アミン又はその有機酸塩の代替) >

D M F : N , N - ジメチルホルムアミド

T i n u v i n 4 0 0 : ヒドロキシフェニルトリアジン (C i b a 製)

T i n u v i n 7 7 0 : ビス (2 , 2 , 6 , 6) テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (2 級アミンタイプの光安定剤、 C i b a 製)

【 0 1 2 3 】

< 紫外線吸収剤 >

U V A - 1 : 酸化亜鉛微粒子の 1 5 % アルコール系溶剤分散液 (Z N A P 1 5 W T % 、 シーアイ化成 (株) 製)

20

U V A - 2 : 2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン (シーソーブ 1 0 6 、 シプロ化成 (株) 製)

【 0 1 2 4 】

また、実施例中の各種物性の測定及び評価は以下の方法で行った。

評価は、本発明のコーティング組成物及びその硬化被膜単独 (実施例 2 ~ 6 、 比較例 1 ~ 6) 、 並びに該硬化被膜の上にコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物を硬化・積層させた積層膜 (実施例 7 ~ 1 0 、 比較例 7 、 8) について各種評価を行った。

【 0 1 2 5 】

(1) 保存安定性 : コーティング組成物を、 1 0 0 m L ポリピン中、 4 0 で 2 週間保存した後の粘度を測定し、下記の基準で評価した。

30

[保存安定性]

: 2 週間後の粘度と初期粘度との差が $2 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 未満

: 2 週間後の粘度と初期粘度との差が $2 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $5 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 未満

x : 2 週間後の粘度と初期粘度との差が $5 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上

【 0 1 2 6 】

(2) 初期塗膜外観 : コーティング組成物の硬化被膜単独層、又は該硬化被膜層上にコロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物を硬化・積層した積層膜の試験片について塗膜外観を目視にて観察した。

【 0 1 2 7 】

40

(3) 一次密着性 : J I S K 5 4 0 0 に準拠し、試験片をカミソリの刃で 2 m m 間隔の縦横 6 本ずつ切れ目を入れて 2 5 個の碁盤目を作り、市販のセロハン粘着テープをよく密着させた後、9 0 度手前方向に急激に剥がした時、被膜が剥離せずに残存したマス目数 (X) を $X / 2 5$ で表示した。

【 0 1 2 8 】

(4) 耐水性及び耐水密着性 : 試験片を沸騰水中に 2 時間浸漬した後に、目視にて外観観察、及び前記 (3) と同様にして密着性試験を行った。

【 0 1 2 9 】

(5) 耐擦傷性試験 : A S T M 1 0 4 4 に準拠し、テーバー磨耗試験機にて磨耗輪 C S - 1 0 F を装着し、荷重 5 0 0 g 下で 5 0 0 回転後の曇価を測定した。耐擦傷性 (%) は (

50

試験後の曇価) - (試験前の曇価) で示した。

【 0 1 3 0 】

(6) 耐候性試験：岩崎電気(株)製アイスーパーUVテスターを使用し、[ブラックパネル温度63、湿度50%RH、照度50mW/cm²、降雨10秒/1時間で5時間] [ブラックパネル温度30、湿度95%RHで1時間]を1サイクルとして、このサイクルを繰り返す条件で250時間、500時間の試験を行った。耐候性試験前後に、JIS K 7103に準拠して黄変度を、また耐候塗膜クラック、耐候塗膜剥離の状態を目視又は顕微鏡(倍率250倍)にて観察した。

[耐候塗膜クラック]

耐候性試験後の塗膜外観を下記の基準で評価した。

：異常なし

：僅かにクラックあり

×：塗膜全体にクラックあり

[耐候塗膜剥離]

耐候性試験後の塗膜の剥離状態を下記の基準で評価した。

：異常なし

1：コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物層とコーティング組成物層との間で一部剥離

2：コーティング組成物層と基材との間で一部剥離

×1：コロイダルシリカ含有オルガノポリシロキサン組成物層とコーティング組成物層との間で全面剥離

×2：コーティング組成物層と基材との間で全面剥離

【 0 1 3 1 】

10

20

【表2】

組成（固形分換算）と被膜特性

	実施例2 P-2	実施例3 P-3	実施例4 P-4	実施例5 P-5	実施例6 P-6
(A) (アルコキシシリル基+紫外線吸収性基) 含有ビニル系重合体	A-2 100部				
(B) 有機溶剤に分散したシリカ微粒子	B-1 42.9部				
(C) カルボニル基含有有機溶剤	ジアセトンアルコール プロピレングリコールメチルエーテルアセテート				
(D) オルトカルボン酸エステル (対推定水分1モル)	オルトキ酸エチル 6.6モル				オルトキ酸エチル 3モル
(E) 3級アミン又はその有機酸塩	トリブチルアミン 0.07部	ピリジン 0.07部	DBUオクチル酸塩 0.07部	DBU 0.07部	トリブチルアミン 0.07部
添加剤	—				
コーティング組成物の評価結果					
色調	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色
加水分解率(%)	0	0	0	0	17
水分量(ppm)	52	76	83	66	668
初期粘度(mm ² /s)	67	73	69	71	103
40°C/2週間後の粘度(mm ² /s)	82	91	71	80	121
保存安定性	○	○	○	○	○
塗膜の評価結果					
初期塗膜外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
一次密着性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
耐水性外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水密着性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
耐擦傷性(%)	14	17	13	12	11
耐候性 250時間後	黄変度	<1	<1	<1	<1
	塗膜クラック	○	○	○	○
	塗膜剥離	○	○	○	○
耐候性 500時間後	黄変度	7	3	4	4
	塗膜クラック	○	○	○	○
	塗膜剥離	○	○	○	○

10

20

30

【0132】

【表3】

組成（固形分換算）と被膜特性

	比較例1 PR-1	比較例2 PR-2	比較例3 PR-3	比較例4 PR-4	比較例5 PR-5	比較例6 PR-6	
(A)アルコキシシリル基+紫外線吸収性基 含有ビニル系重合体	A-2 100部					RA-1 100部	
(B)有機溶剤に分散したシリカ微粒子	B-1 42.9部						
(C)カルボニル基含有有機溶剤	ジアセトンアルコール プロピレングリコールメチルエーテルアセテート						
(D)オルトカルボン酸エステル (対推定水分1モル)	オルトギ酸エチル 6.6モル						
(E)3級アミン又はその有機酸塩	-	-	-	-	-	-	
添加剤	-	トブチル アミン 0.07部	DMF 0.07部	Tinuvin 400 0.07部	Tinuvin 770 0.07部	-	
コーティング組成物の評価結果							
色調	濃紫色	淡黄色	濃紫色	濃紫色	淡黄色	淡黄色	
加水分解率(%)	0	0	0	0	0	0	
水分量(ppm)	49	71	83	66	54	77	
初期粘度(mm ² /s)	72	69	69	71	69	93	
40°C/2週間後の粘度(mm ² /s)	96	182	113	108	202	121	
保存安定性	△	×	△	△	×	△	
塗膜の評価結果							
初期塗膜外観	薄黄色	異常なし	薄黄色	薄黄色	異常なし	異常なし	
一次密着性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
耐水性外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	
耐水密着性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
耐擦傷性(%)	15	17	13	12	16	11	
耐候性 250時間後	黄変度	1	<1	2	<1	<1	23
	塗膜クラック	○	○	○	○	○	○
	塗膜剥離	○	○	○	○	○	×2
耐候性 500時間後	黄変度	9	3	8	3	6	-
	塗膜クラック	○	○	○	○	○	-
	塗膜剥離	○	○	△2	○	△2	-

【0133】

実施例2～6では、(E)として種々の3級アミン又はその有機酸塩に変えたところ、いずれもコーティング組成物の色調は淡黄色であり、着色は見られなかった。粘度変化の観点から実施例2～6を比較すると、トリブチルアミン(実施例2、6)、ピリジン(実施例3)に比べDBUオクチル酸塩(実施例4)、DBU(実施例5)のいずれも保存安定性は良好であり、DBUオクチル酸塩(実施例4)がこの中で最も良かった。これらコーティング組成物を塗布、硬化させた被膜の物性も問題ないレベルであった。

一方、比較例1では、3級アミン又はその有機酸塩(E)を使用せず、また比較例2～5では、(E)の代わりに各種の窒素原子含有の添加剤を使用した。その結果、(E)不使用(比較例1)や添加剤として、アミンではないN,N-ジメチルホルムアミド(比較例3)、Tinuvin400(トリアジン、比較例4)では、得られたコーティング組成物の色調は濃紫色と強く着色し、コーティング被膜も薄黄色と着色した。また、(E)

10

20

30

40

50

の代わりに1級もしくは2級アミン添加剤を使用した比較例2(t-ブチルアミン、1級アミン)や比較例5[Tinuvin770(2級アミン型光安定剤)]では、コーティング組成物の着色は防止できたものの、粘度変化が大きく、保存安定性に欠けることが判った。

また比較例6では、ビニル系重合体(A)として、有機系紫外線吸収性基の単位(a-2)を含まないRA-1を用いているため、組成物PR-6は着色せず、粘度変化も小さかったが、耐候性試験で早期に剥離が見られた。

【0134】

【表4】

組成(固形分換算)と被膜特性

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
コーティング組成物		P-7	P-8	P-9	P-10
コイタルシカ含有 オルガノポリシロキサン組成物		HC-1 100部	HC-1 100部	HC-1 100部	HC-1 100部
紫外線吸収剤		-	UVA-1 10部	-	UVA-2 3部
コーティング組成物の評価結果					
色調		淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色
加水分解率(%)		0	25	(0)	(0)
水分量(ppm)		83	438	(52)	(83)
初期粘度(mm ² /s)		25.7	30.7	(67)	(69)
40°C/2週間後の粘度(mm ² /s)		27.2	33.4	(82)	(71)
保存安定性		○	○	(○)	(○)
塗膜の評価結果					
初期塗膜外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
一次密着性		25/25	25/25	25/25	25/25
耐水性外観		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水密着性		25/25	25/25	25/25	25/25
耐擦傷性(%)		3	6	2	5
耐候性 250時間後	黄変度	<1	1	<1	<1
	塗膜クラック	○	○	○	○
	塗膜剥離	○	○	○	○
耐候性 500時間後	黄変度	6	3	7	4
	塗膜クラック	○	○	○	○
	塗膜剥離	○	○	○	○

【0135】

10

20

30

40

【表 5】

組成（固形分換算）と被膜特性

		比較例7	比較例8
コーティング組成物		PR-1	PR-6
コロイダルシリカ含有 オルガノポリシロキサン組成物		HC-1 100部	HC-1 100部
紫外線吸収剤		-	UVA-1 10部
塗膜の評価結果			
初期塗膜外観		薄黄色	異常なし
一次密着性		25/25	25/25
耐水性外観		異常なし	異常なし
耐水密着性		25/25	25/25
耐擦傷性(%)		2	3
耐候性 250時間後	黄変度	2	<1
	塗膜クラック	○	○
	塗膜剥離	○	○
耐候性 500時間後	黄変度	9	23
	塗膜クラック	△	×
	塗膜剥離	△2	×1

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 9 D 183/04 (2006.01) C 0 9 D 183/04
C 0 9 D 133/14 (2006.01) C 0 9 D 133/14

審査官 吉 澤 英一

(56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 0 2 8 7 5 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 6 5 0 7 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 6 0 2 1 1 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 1 6 3 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 9 D 1 5 7 / 0 0
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 1 3 3 / 1 4
C 0 9 D 1 4 3 / 0 4
C 0 9 D 1 4 5 / 0 0
C 0 9 D 1 5 7 / 0 6
C 0 9 D 1 8 3 / 0 4