

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年9月17日(17.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/113485 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/08 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054407
- (22) 国際出願日: 2009年3月9日(09.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-059825 2008年3月10日(10.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 光樹 (OKAZAKI, Koji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRIMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: プライマー組成物

(57) Abstract: Disclosed is a primer composition which enables the excellent adhesion between an inorganic support material such as a metal, a metal oxide, a glass, a ceramic material, a cement and a mortar and an acrylic resin and can be suitably used as a primer for adhering the inorganic support material to the acrylic resin. The primer composition can be produced by mixing the following components (a) and (b) and water with one another: (a) a polythiol having at least two mercapto groups in its molecule; and (b) a silane compound having at least one functional group capable of reacting with a mercapto group and at least one alkoxysilyl group in its molecule.

(57) 要約: [課題] 本発明は、金属、金属酸化物、ガラス、セラミックス、セメント、モルタルなどの無機基材とアクリル系樹脂との接着性に優れ、両者を接着させるプライマーとして好適に使用されるプライマー組成物を提供することである。[解決手段] (a) 1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有するポリチオールと、(b) 1分子中に、少なくとも1個以上のメルカプト基と反応性を有する官能基および少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、水とを混合して、プライマー組成物を作製する。

WO 2009/113485 A1

明 細 書

プライマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無機基材とアクリル系樹脂などからなる塗膜との接着性に優れるプライマー組成物に関する。

背景技術

[0002] 金属、金属酸化物、ガラス、セラミックス、セメント、モルタルなどの無機基材上に、ウレタン系塗料、エポキシ系塗料、ポリエステル(アルキド)系塗料、不飽和ポリエステル(アルキド)系塗料、メラミン系塗料、シリコン系塗料、シロキサン系塗料、アクリル系塗料、およびそれらの混合系塗料などにより塗膜を形成した場合、無機基材に対する塗膜の接着性が必ずしも充分でない場合がある。

[0003] この接着不良を改良する方法として、無機基材と上記塗料などから形成される塗膜との間に、シランカップリング剤からなるプライマー層を設ける方法が提案されており(例えば、特許文献1参照。)、実際に、無機基材と塗膜との接着性は向上する場合がある。

[0004] しかしながら、例えば、ハードコートなどに用いられるような高架橋密度となる多官能のアクリルモノマーおよびアクリルオリゴマーなどのアクリル系化合物を多く含む塗料を塗布・重合して高硬度のアクリル系樹脂からなる塗膜を形成する場合、重合収縮率が比較的大きく(内部応力が大きくなるため膜が剥れ易くなる)、柔軟性に乏しい(温度変化および基材が変形した場合などの追従性が低くなるために膜が剥れ易くなる)傾向にあることから、先に提案された方法(例えば、特許文献1)を用いても、無機基材に対する接着性が不足する場合があった。

[0005] その他にも、無機材料などへの接着性を向上させるために所定のシラン化合物とともにメルカプト基を有する有機化合物を含むプライマー組成物(特許文献2、特許文献4)や、所定のシラン化合物とともに有機メルカプタンを含む、塗料用途に適した組成物(特許文献3)、防錆剤としてチオールを含むシリコングリース組成物(特許文献5)、さらには、半導体封止剤用途に適したメルカプト基を2個有するシラン化合物(

特許文献6)等が提案されている。

[0006] しかしながら、これらの特許文献2～6で開示された組成物または化合物は、以下の点において問題があった。

[0007] まず、特許文献2にて開示されたプライマー組成物は、ポリチオールの使用量がシラン化合物に対して少なく(例えば実施例1:メルカプト基/C1基=0.2)、そのために、基材と塗膜との間の接着性に依然として改善の余地があった(本願で確認)。

[0008] 特許文献3にて開示された組成物は、メルカプト基と反応する脂肪族不飽和基とフェニル基を有する珪素樹脂と少なくとも2個のメルカプト基を持つ有機メルカプタンを含み、メルカプト基/不飽和基(モル比)が、0.7～2.0であるものの、塗料として使用した場合、この組成物のガラスに対する接着性は、機械的に剥離できる程度でしかなく、依然として改善の余地があった(実施例2)。さらに、該塗料をアクリル系架橋樹脂と無機材料を接着させるプライマーとして使用することは、記載も示唆もされていない。

[0009] 特許文献4にて開示された歯科接着用組成物は、有機材および金属に対して優れた親和性を有するメルカプト基とガラスへの接着性に寄与するアルコキシシリル基またはアルキルシリル基を有する化合物を含むものであるが、アクリル系架橋樹脂をガラスへ接着させるプライマーとして用いた場合、接着強度が最大とされる3-SH:3-MPS(重量比)=1:1(メルカプト基/(メタ)アクリロイル基=1.2)で実施しても、基材と塗膜との間の接着性は不十分であった(本願で確認)。

[0010] 特許文献5では、炭素数24以上のモノチオールおよび炭素数16を超えるジチオールは金属への吸着力が劣ることが報告されているように、メルカプト化合物を添加すれば接着性が劣化してしまうことが示唆されている。

[0011] 特許文献6では、接着性を向上させるために、メルカプト基を2個有するシラン化合物が提案されているが、このようなシラン化合物の原料は入手し難く、さらに製造に水を使用できないといった課題もある。そのため、提案されたシラン化合物を工業的に入手することも、安価に製造することも困難であり、コスト面で改善の余地がある。

特許文献1:特開平10-81853号公報

特許文献2:特開平7-26207号公報

特許文献3:特開平5-156163号公報

特許文献4:特開平2-152915号公報

特許文献5:特開平4-164995号公報

特許文献6:特開平4-74190号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、無機基材と塗膜との接着性をさらに高めるプライマー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

[0013] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定のポリチオールと、特定のシラン化合物と水とを混合して得られるプライマー組成物を用いれば、従来のプライマーと比較して、無機基材と塗膜、特にアクリル系樹脂からなる塗膜とをより強く接着できることを見出し、本発明に到達した。

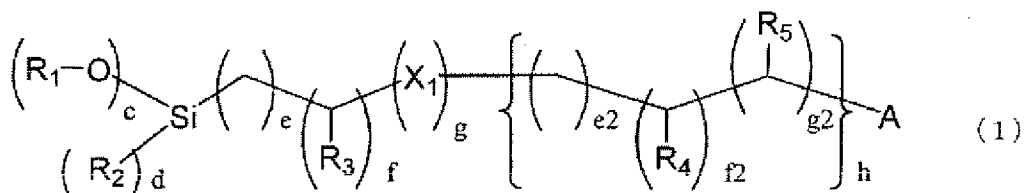
[0014] 即ち、本発明は、

[1] (a) 1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有するポリチオールと、(b) 1分子中に、少なくとも1個以上のメルカプト基と反応性を有する官能基および少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、水とを混合して得られるプライマー組成物。

[2] (a)成分のポリチオールが、芳香環以外の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した芳香族ポリチオール、および脂肪族ポリチオールから選ばれる少なくとも1つのポリチオールである[1]のプライマー組成物。

[3] (b)成分のシラン化合物が、下記一般式(1)

[0015] [化1]



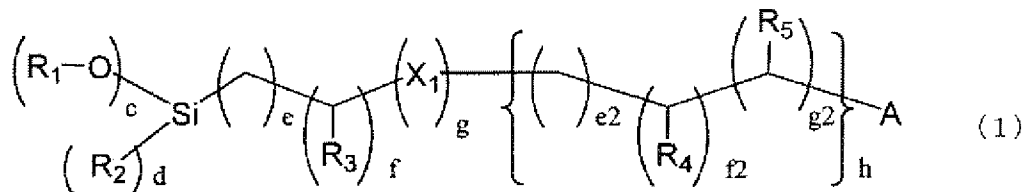
[0016] (Aは炭素-炭素二重結合を有する基、環状エーテル基、またはイソシアナト基を表

す。R1およびR2は独立して炭素数1～4のアルキル基を表す。R3～R5は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。X1は独立してO、S、またはNHを表す。cは1～3の整数を表し、dは0～2の整数を表し、且つc+d=3である。e、e2、f、およびf2は独立して0～10の整数を表す。gおよびg2は独立して0または1を表す。hは0～3の整数を表す。）

で表されるシラン化合物である[1]のプライマー組成物。

[4] (a) 1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有する脂肪族ポリチオールと、(b) 下記一般式(1)

[0017] [化2]



[0018] (Aは炭素-炭素二重結合を有する基、環状エーテル基、またはイソシアナト基を表す。R1およびR2は独立して炭素数1～4のアルキル基を表す。R3～R5は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。X1は独立してO、S、またはNHを表す。cは1～3の整数を表し、dは0～2の整数を表し、且つc+d=3である。e、e2、f、およびf2は独立して0～10の整数を表す。gおよびg2は独立して0または1を表す。hは0～3の整数を表す。）

で表されるシラン化合物と、水とを混合して得られるプライマー組成物。

[5] [1]のプライマー組成物を加熱硬化して得られるプライマー層。

[6] [4]のプライマー組成物を加熱硬化して得られるプライマー層。

[7] 無機基材とアクリル系樹脂層との間に、[5]のプライマー層を有する積層体。

[8] 無機基材とアクリル系樹脂層との間に、[6]のプライマー層を有する積層体。

[9] 無機基材の少なくとも1面に、(a) 1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有するポリチオールと(b) 1分子中に、少なくとも1個以上のメルカプト基と反応性を有する官能基および少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と水とを混合して得られるプライマー組成物からなるプライマー層を形成し、当該プラ

イマー層上に、アクリル系樹脂を含む塗料からなるアクリル系樹脂層を形成する積層体の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明のプライマー組成物は、金属、金属酸化物、ガラス、セラミックス、セメント、モルタルなどの無機基材と塗膜、特にアクリル系樹脂からなる塗膜との接着性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明につき更に詳しく説明する。

[0021] (a)ポリチオール

本発明のプライマー組成物の第1必須成分(以下、(a)成分ともいう。)は、ポリチオールである。

[0022] 本発明の(a)成分のポリチオールとは、ケイ素原子(Si)を含まず、少なくとも2個以上のメルカプト基を有する有機化合物である。上記ポリチオールは、1分子中にメルカプト基を2個以上有しているが、1分子中に、通常2~10個の範囲、好ましくは2~8個の範囲、より好ましくは2~6個の範囲でメルカプト基を有している。

[0023] 上記ポリチオールとしては、芳香族化合物(π 電子の数が $(4n+2)$ であるヒュッケル則を満たす環を有する化合物)の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した芳香族ポリチオール、および上記芳香族化合物を除く有機化合物の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した脂肪族ポリチオールが挙げられる。

[0024] 芳香族ポリチオールとしては、例えば、上記芳香族化合物中に含まれる芳香環(π 電子の数が $(4n+2)$ である、ヒュッケル則を満たす環)を形成する炭素原子にメルカプト基が2個以上直接結合した芳香族ポリチオール(1)、上記芳香族化合物中に含まれる芳香環以外の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した芳香族ポリチオール(2)などがある。

[0025] 脂肪族ポリチオールとしては、例えば、鎖式化合物の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した脂肪族ポリチオール(1)、非芳香族環式化合物の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した脂肪族ポリチオール(2)などがある。

[0026] 上記ポリチオールに含まれる、炭化水素鎖(アルカン、アルケン、アルキンなど)は、

直鎖であっても分岐鎖であってもよい。

- [0027] また上記ポリチオールは、炭素以外の原子を含む原子団から形成される結合、例えば、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、スルフィド結合、ジスルフィド結合、アミノ結合、アミド結合、スルホンル結合などを含んでいてもよい。
- [0028] 上記芳香族ポリチオール(1)としては、例えば、ベンゼン-1, 2-ジチオール、ベンゼン-1, 3-ジチオール、ベンゼン-1, 4-ジチオール、ベンゼン-1, 3, 5-トリチオール、トルエン-2, 4-ジチオール、トルエン-2, 6-ジチオール、ナフタレン-1, 5-ジチオール、ナフタレン-1, 8-ジチオール、ビス(4-メルカプトフェニル)メタン、ビス(4-メルカプトフェニル)-2, 2-プロパン、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、トリス(4-メルカプトフェニル)メタン、チオフェンジチオールなどが挙げられる。
- [0029] 上記芳香族ポリチオール(2)としては、例えば、m-キシリレンジチオール、p-キシリレンジチオール、1, 4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、イソフタル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、テレフタル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ベンゼン-1, 3-ジチオグリコレート、ベンゼン-1, 4-ジチオグリコレート、ベンゼン-1, 3, 5-トリチオグリコレート、ベンゼン-1, 3-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、ベンゼン-1, 4-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、ベンゼン-1, 3, 5-トリス(3-メルカプトプロピオネート)、m-キシリレンジオールジチオグリコレート、p-キシリレンジオールジチオグリコレート、m-キシリレンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、p-キシリレンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)などが挙げられる。
- [0030] 上記脂肪族ポリチオール(1)としては、例えば、エタン-1, 2-ジチオール、プロパン-1, 3-ジチオール、ブタン-1, 4-ジチオール、ヘキサン-1, 6-ジチオール、オクタン-1, 8-ジチオール、デカン-1, 10-ジチオール、ビス(メルカプトエチル)エーテル、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、3, 6-ジオキサオクタン-1, 8-ジチオール、3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジチオール、プロパン-1, 2, 3-トリチオール、4-メルカプトメチル-3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジチオール、4, 8-ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン-1, 11-ジチオールなどの

炭化水素にメルカプト基が2個以上結合した化合物;エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 2-プロパンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 3-プロパンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 6-ヘキサジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ネオペンチルグリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ポリエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ポリプロピレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、グリセリン-1, 3-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)などのポリ α -メルカプトプロピオン酸エステル、ポリ β -メルカプトプロピオン酸エステル;エチレングリコールジチオグリコレート、ジエチレングリコールジチオグリコレート、1, 2-プロパンジオールジチオグリコレート、1, 3-プロパンジオールジチオグリコレート、1, 4-ブタンジオールジチオグリコレート、1, 6-ヘキサジオールジチオグリコレート、ネオペンチルグリコールジチオグリコレート、ポリエチレングリコールジチオグリコレート、ポリプロピレングリコールジチオグリコレート、グリセリン-1, 3-ジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリスリトールトリチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ジペンタエリスリトールペンタチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオグリコレートなどのポリメルカプトグリコール酸エステルなどが挙げられる。

[0031] 上記脂肪族ポリチオール(2)としては、例えば、シクロペンタン-2, 5-ジチオール、シクロペンタン-2, 5-ビス(メルカプトメチル)、シクロヘキサン-1, 3-ジチオール、シクロヘキサン-1, 4-ジチオール、シクロヘキサン-1, 3-ビス(メルカプトメチル)、シクロヘキサン-1, 4-ビス(メルカプトメチル)、ビス(4-メルカプトシクロヘキシル)メタン、ビス(4-メルカプトシクロヘキシル)-2, 2-プロパン、ビス(4-メル

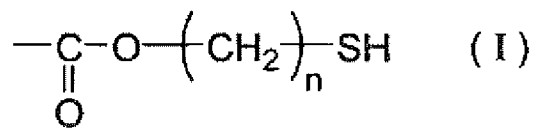
カプトシクロヘキシル)スルフィド、テトラヒドロチオフェンジチオール、テトラヒドロチオフェン-2, 5-ビス(メルカプトメチル)、1, 4-ジチアン-2, 5-ビス(メルカプトメチル)、シクロヘキサン-1, 3-ビス(チオグリコレート)、シクロヘキサン-1, 3-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、シクロヘキサン-1, 4-ビス(チオグリコレート)、シクロヘキサン-1, 4-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヘキサヒドロ-m-キシリレンジオールジチオグリコレート、ヘキサヒドロ-m-キシリレンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヘキサヒドロ-p-キシリレンジオールジチオグリコレート、ヘキサヒドロ-p-キシリレンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリシクロデカンジメタノールジチオグリコレート、トリシクロデカンジメタノール-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、N, N'-ビス(メルカプトエチル)-エチレン尿素、N, N'-ビス(2-メルカプトメチル-5-メルカプト-3-チアペンチル)-エチレン尿素、N, N', N''-トリス(2-メルカプトエチル)イソシアヌレート、N, N', N''-トリス(5-メルカプト-3-オキサペンチル-4-オン)イソシアヌレート、N, N', N''-トリス(6-メルカプト-3-オキサヘプチル-4-オン)イソシアヌレートなどが挙げられる。

[0032] 結晶化しにくく操作性に優れ、また、後述する(b)成分であるシラン化合物および、塗膜を形成する塗料との反応性に優れている点などから、上記ポリチオールの中でも、芳香族ポリチオール(2)、脂肪族ポリチオール(1)、および脂肪族ポリチオール(2)が好ましい。

[0033] また、粘度が低い傾向にある点から、脂肪族ポリチオール(1)が好ましい。

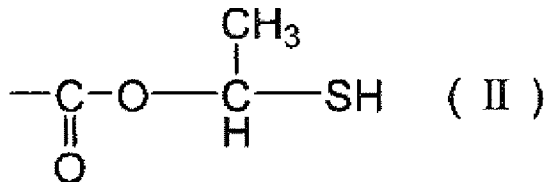
[0034] 上記脂肪族ポリチオール(1)の中でも、臭気が低い点から、メルカプト基が炭素数1~2のアルキレンを介してエステル結合と結合した、下記式(I)で示される構造を有するポリβ-メルカプトプロピオン酸エステル、およびポリメルカプトグリコール酸エステル(ポリチオグリコール酸エステル)、並びに式(II)で示される構造を有するポリα-メルカプトプロピオン酸エステルが好ましい。これら化合物の中でも、より臭気が低い点から、ポリα-メルカプトプロピオン酸エステル、およびポリβ-メルカプトプロピオン酸エステルがより好ましい。

[0035] [化3]



[0036] (上記式(I)中、nは1または2を表す。)

[0037] [化4]



[0038] (a)成分であるポリチオールは、1種単独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

[0039] (b)シラン化合物

本発明のプライマー組成物の第2必須成分(以下、(b)成分ともいう。)は、1分子中に、少なくとも1個以上のメルカプト基と反応性を有する官能基、および少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物である。

[0040] メルカプト基と反応性を有する官能基としては、ハライド基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、炭素—炭素二重結合を有する基、環状エーテル基、環状チオエーテル基、イソシアナト基、またはイソチオシアナト基などが挙げられる。これらメルカプト基との反応性を有する官能基の中でも、反応性および操作性の点などから、炭素—炭素二重結合を有する基、環状エーテル基、およびイソシアナト基が好ましい。

[0041] 上記アルコキシシリル基は、一般式(RO)_nSi—(式中、nは1～3の整数を表し、Rはアルキル基を表す。)で表され、通常、炭素数1～4のアルコキシ基が珪素原子に1～3個(n)結合した官能基である。

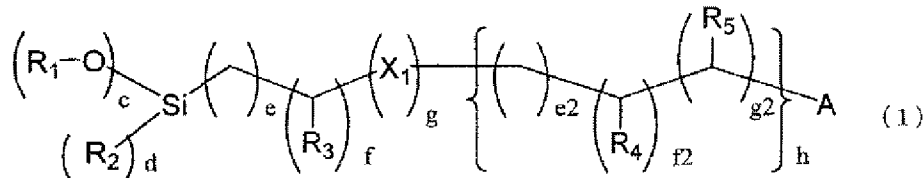
[0042] 上記アルコキシシリル基としては、例えば、トリメトキシシリル基、ジメトキシシリル基、モノメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジエトキシシリル基、モノエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、ジプロポキシシリル基、モノプロポキシシリル基、トリブトキシシリル基、ジブトキシシリル基、モノブトキシシリル基などが挙げられる。

[0043] (b)成分となる上記シラン化合物のメルカプト基と反応性を有する官能基、およびア

ルコキシシリル基を除いた中心構造は、直鎖および分岐鎖状の構造であればよく、芳香環、脂肪族環状構造(非芳香環)などを含んでもよい。

[0044] これらシラン化合物の中でも、好ましくは、下記一般式(1)で表されるシラン化合物が挙げられる。

[0045] [化5]



[0046] 上記式(1)中、R1およびR2は独立して炭素数1~4のアルキル基を表し、これら基の中でも、炭素数1~2のアルキル基が比較的に好ましい。

[0047] R3~R5は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。

[0048] X1は独立してO、S、またはNHを表し、これらの中でもOまたはSが比較的に好ましく、Oであればより好ましい傾向にある。

[0049] cは1~3の整数を表し、dは0~2の整数を表し、且つc+d=3である。e、e2、f、およびf2は独立して0~10の整数を表し、これらの中でも0~5の整数が比較的に好ましく、0~3の整数であればより好ましい傾向にある。gおよびg2は独立して0または1を表す。hは0~3の整数を表し、中でも0~2の整数が比較的に好ましく、0または1であればより好ましい傾向にある。

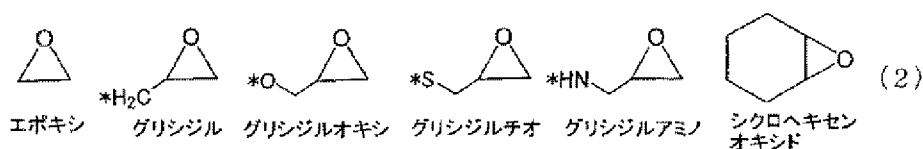
[0050] Aはメルカプト基との反応性に優れる炭素-炭素二重結合を有する官能基、環状エーテル基、またはイソシアナト基を表す。

[0051] 上記炭素-炭素二重結合を有する官能基としては、例えば、ビニル系炭素-炭素二重結合を有する基、イソプロペニル系炭素-炭素二重結合を有する基、アリル系炭素-炭素二重結合を有する基、(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基などが挙げられる。

[0052] 上記ビニル系炭素-炭素二重結合を有する基としては、例えば、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基、ビニルフェニル基(スチリル基)、ビニルカーボネート基などが挙げられる。

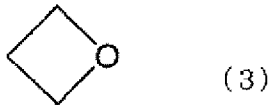
- [0053] 上記イソプロペニル系炭素－炭素二重結合を有する基としては、例えば、イソプロペニル基、イソプロペニルエーテル基、イソプロペニルチオエーテル基、イソプロペニルアミノ基、イソプロペニルフェニル基、イソプロペニルカーボネート基などが挙げられる。
- [0054] 上記アリル系炭素－炭素二重結合を有する基としては、例えば、アリル基、アリルエーテル基、アリルチオエーテル基、アリルアミノ基、アリルフェニル基、アリルカーボネート基、アリルチオ－カルボニル－オキシ基、アリルオキシ－カルボニル－チオ基、アリルチオ－カルボニル－チオ基などが挙げられる。
- [0055] 上記(メタ)アクリロイル系炭素－炭素二重結合を有する基とは、炭素－炭素二重結合にカルボニル基が隣接して結合した基のことをいい、例えば、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルチオ基、アクリルアミド基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルチオ基、メタクリルアミド基などが挙げられる。
- [0056] これら炭素－炭素二重結合を有する官能基中では、(a)成分であるポリチオールのもルカプト基と付加反応(マイケル付加反応)性が高いという点で、(メタ)アクリロイル系炭素－炭素二重結合を有する基を含む官能基が比較的により好ましい傾向にあり、これら(メタ)アクリロイル系炭素－炭素二重結合を有する基を含む官能基の中でも、アクリロイルオキシ基、アクリロイルチオ基がより好ましい傾向にある。
- [0057] 上記環状エーテル基とは、複数の炭素原子と酸素原子1個で形成される環状エーテル構造の基をいう。環状エーテル基としては、例えば、エポキシ基、グリシジル基、グリシジルオキシ基、グリシジルチオ基、グリシジルアミノ基、シクロヘキセンオキシド基、オキセタン基などが挙げられる。
- [0058] エポキシ基、グリシジル基、グリシジルオキシ基、グリシジルチオ基、グリシジルアミノ基、及びシクロヘキセンオキシド基は、炭素原子2個と酸素原子1個による3員環を形成し、下記一般式(2)で表される(式(2)中、*は結合手を表す)。

[0059] [化6]



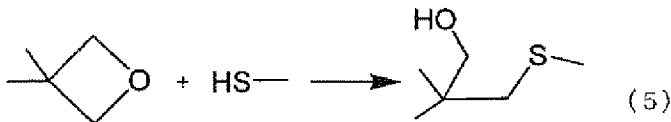
[0060] オキセタン基は炭素原子3個と酸素原子1個による4員環を形成し、下記一般式(3)で表される。

[0061] [化7]



[0062] 3員環および4員環の環状エーテル基は、下記一般式(4)および(5)のように塩基存在下、(a)成分であるポリチオールメルカプト基と容易に反応するため、好ましい。

[0063] [化8]



[0064] 上記イソシアナト基は、下記一般式(6)で表される。

[0065] [化9]



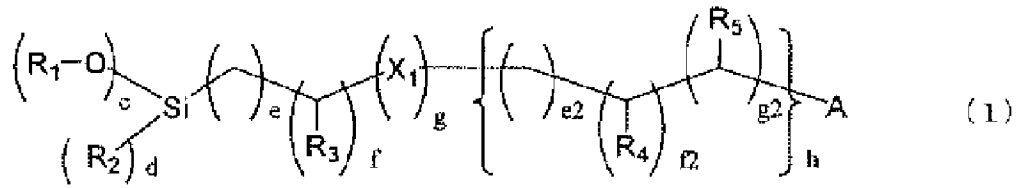
[0066] イソシアナト基も同様に、下記一般式(7)のように(a)成分であるポリチオールメルカプト基と容易にウレタン反応を起こすため、好ましい。この場合、メルカプト基との反応性をより向上させる目的で、3級アミンなどの塩基性化合物およびジブチル錫ジラウレートなどの錫系化合物などに代表されるウレタン化触媒を添加してもよい。

[0067] [化10]



[0068] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも、好ましい化合物としては、例えば、下記表に示す化合物を挙げるができる。

[0069] [化11]



[0070] [表1]

表 1

	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5	化合物 6	化合物 7	化合物 8	化合物 9	化合物 10
c	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3
d	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
e	2	2	3	1	0	2	2	0	0	0
f	1	1	0	2	3	1	1	0	0	2
g	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
e2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
f2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
g2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R 1	CH3	C2H5	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3
R 2	-	-	CH3	-	CH3	-	-	-	-	-
R 3	H	H	-	H	H	H	H	-	-	H
X 1	O	O	O	O	O	S	NH	-	-	-
R 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A	アクリロイル	アクリロイル	アクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル	アクリロイル	アクリロイル	ビニル	スチリル	シクロヘキセンオキシド

[0071] [表2]

表 2

	化合物 11	化合物 12	化合物 13	化合物 14	化合物 15	化合物 16	化合物 17	化合物 18	化合物 19	化合物 20
c	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
d	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
e	3	0	2	3	0	3	1	6	0	3
f	0	3	1	0	0	0	1	0	0	0
g	1	1	1	1	0	1	1	1	0	1
e2	1	0	0	2	1	1	1	0	1	1
f2	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0
g2	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1
h	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1
R 1	CH3	CH3	Et	CH3	Et	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3
R 2	-	CH3	-	-	-	-	-	-	-	-
R 3	-	H	H	-	-	-	CH3	-	-	-
X 1	O	O	O	NH	-	O	O	O	-	NH
R 4	-	H	-	-	H	OH	-	-	H	-
R 5	-	-	H	-	H	H	CH3	-	H	H
A	球形	球形	球形	球形 アミン	球形 イソシア	球形 アミン	球形 アミン	球形 アミン	球形 アミン	球形 アミン

[0072] (b)成分である上記シラン化合物は、1種単独で、あるいは種類以上混合して使用してもよい。

[0073] 本発明のプライマー組成物は、通常、(a)成分であるポリチオールと(b)成分であるシラン化合物とを混合することによって、(a)成分に含まれるメルカプト基と(b)成分に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基との少なくとも一部を反応せしめ、さらに、水により(b)成分に由来するアルコキシシリル基の少なくとも一部を加水分解してヒドロキシシリル基とすることにより得られる。

[0074] また、本発明のプライマー組成物は、(b)成分のシラン化合物に含まれるアルコキシシリル基の少なくとも一部を水により加水分解し、得られた物に(a)成分であるポリチオールを混合して、(a)成分に含まれるメルカプト基と(b)成分に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基との少なくとも一部を反応せしめることによっても得られる。

[0075] 上記(a)成分および(b)成分においては、(a)成分に含まれるメルカプト基と(b)成

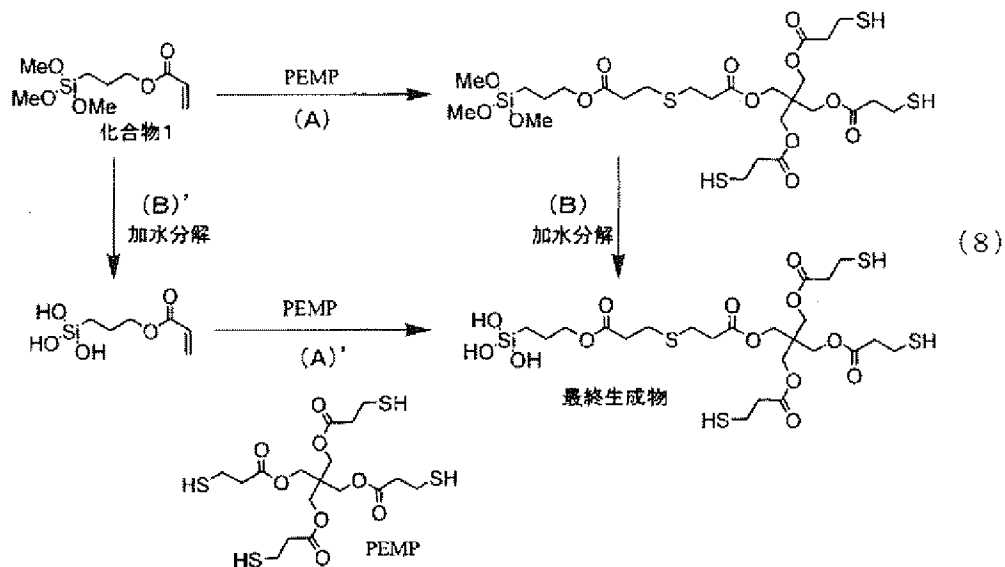
分に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基とのモル比[(a)成分に含まれるメルカプト基のモル数/(b)成分に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基のモル数]が、通常10/1~10/8、好ましくは10/2~10/7、より好ましくは10/3~10/6の範囲である。

[0076] 上述したモル比が上記下限値を下回った場合、上記上限値を上回った場合、いずれの場合も、接着性が低下する傾向にある。

[0077] また、第1必須成分[(a)成分]であるポリチオールと第2必須成分[(b)成分]であるシラン化合物の混合(反応)モル比率[(a)成分/(b)成分]は、通常10/5~10/100、好ましくは10/10~10/50、さらに好ましくは10/20~10/40の範囲である。

[0078] 上述した典型的な反応を、代表的な化合物により、下記式(8)により例示する。

[0079] [化12]



[0080] 上記式(8)で例示されるように、本発明のプライマー組成物の調製ルートとしては、典型的には、シラン化合物(例えば、化合物1)のメルカプト基と反応性を有する官能基(例えばアクリロイル基)に、ポリチオール(例えば、PMEP:ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート))のメルカプト基の少なくとも一部を付加反応させ、さらにアルコキシシル基の少なくとも一部を加水分解させることにより調製するルート(調製ルート(A)→(B))、シラン化合物(例えば、化合物1)のアルコキシシル基の少なくとも一部を加水分解させ、さらに得られたもののメルカプト基と反応性を有す

る官能基(例えばアクリロイル基)とポリチオール(例えば、PMEP)のメルカプト基との少なくとも一部を付加反応させるルート(調製ルート(A)[′]→(B)[′])が挙げられる。

[0081] これら調製ルートは、目的などに応じて適時選択されるが、先にアルコキシシル基を加水分解してしまうと、生成したヒドロキシシリル基同士の脱水縮合反応も起こってしまい、ゲル化までの可使用時間(ポットライフ)が短くなる傾向にあるため、一般的には、先に付加反応を行い、後で加水分解を行うルート(調製ルート(A)→(B))が好ましい傾向にある。

[0082] (A)および(A)[′]における反応(メルカプト基の付加反応)は室温で進行するが、反応時間を短縮したい場合は、反応温度を上げたり、触媒を添加したりすればよい。上記反応温度は、おおよそ20~200℃の範囲、好ましくは20~100℃の範囲である。上記触媒としては、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、トリエチルアミン、N-メチルピロリドンなどのアミン類などの塩基性物質が挙げられる。

[0083] (b)成分であるシラン化合物に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基が、エポキシ基などの環状エーテル基の場合も、上述した炭素-炭素二重結合を有する基(アクリロイル基)の場合と反応温度、触媒については同様である。

[0084] しかし、上記メルカプト基と反応性を有する官能基がイソシアナト基の場合は、反応温度は同様であるが、触媒が若干異なる。上記メルカプト基と反応性を有する官能基がイソシアナト基の場合、上記触媒としては、ホスフィン類およびアミン類などの塩基性物質の他に、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジクロライド、ジメチル錫ジクロライドなどの錫系化合物が挙げられる。これら塩基性物質および錫系化合物は、併用される場合もある。

[0085] (B)および(B)[′]における反応(アルコキシシリル基の加水分解)は、通常、水を添加し、室温で混合攪拌する事によって行われる。

[0086] 水の添加量は、シラン化合物(b)に含まれるアルコキシシリル基に由来するアルコキシ基1当量に対して0.1~100当量、好ましくは0.5~10当量、さらに好ましくは1~5当量の範囲である。

[0087] さらに、上記加水分解を促進する観点からは、触媒を添加することが好ましい。

[0088] 上記加水分解に用いる触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、クエン酸、酢酸などの酸

、NaOH、KOH、アンモニアなどの塩基、およびKF、NaFなどの無機塩などが挙げられる。これら触媒の中でも、触媒の残存を少なくする観点では、塩酸、酢酸、アンモニアなど、揮発しやすい触媒が好ましく用いられる傾向にある。なお上記加水分解に用いる触媒は、生成したヒドロキシシリル基と無機基材表面の反応性基、例えばシランール基、との縮合反応、および生成したヒドロキシシリル基同士の縮合反応の触媒ともなる。

[0089] これら触媒の添加量は、(a)成分であるポリチオールと(b)成分であるシラン化合物との合計重量に対して、おおよそ0.1~100wt%、好ましくは0.3~50wt%、より好ましくは0.5~20wt%の範囲である。

[0090] アルコキシシリル基の加水分解は、通常、室温で進行するが、加水分解速度を向上させる目的で、場合によっては加温される。ただし、あまりに高温、例えば100°C付近まで加温されると、加水分解により生成したヒドロキシシリル基同士の加熱硬化反応が進行し短時間でプライマー組成物がゲル化するという不具合を生じやすくなる。

[0091] したがって、ポットライフの観点からは、加水分解温度は、おおよそ0~50°Cの範囲、好ましくは10~40°Cの範囲、さらに好ましくは20~30°Cの範囲である。本発明のプライマー組成物には、(a)成分であるポリチオール、(b)成分であるシラン化合物、および水の他に、さらに溶剤が含まれていてもよい。上記溶剤としては、メタノール、エタノール、IPA(イソプロパノール)、n-ブタノール、メトキシエタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、DMF、DMSOなどの非プロトン性極性溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、およびそれらの混合溶剤などが挙げられる。

[0092] 但し、(b)成分であるシラン化合物に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基がイソシアナト基の場合には、(b)成分であるポリチオールのメルカプト基とイソシアナト基との反応が終了する前に、イソシアナト基と反応するアルコール類、水、およびそれらの混合溶剤などは使用しない方が好ましい。

[0093] 本発明のプライマー組成物には、さらにプライマー自身の硬度を調整したり、アルコ

キシシリル基の加水分解を促進したり、基材である金属および無機基材などへの接着性を向上させたりする目的で、(b)成分以外のその他シラン化合物を添加してもよい。上記シラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビフェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-(2-アミノエチル)-N-(3-トリメトキシシリル-プロピル)アミン、N-(2-アミノエチル)-N-[3-{(ジメトキシ)(メチル)}シリル-プロピル]アミン、3-(フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、2-ピペリジノエチルトリメトキシシラン、3-ピペラジノプロピルトリメトキシシラン、3-モルホロノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピル-メチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスフィドなどが挙げられる。

[0094] また、本発明のプライマー組成物には、必要に応じて各種充填材を用いてもよい。充填材としては、例えば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、酸化チタン、酸化セリウム、炭酸マグネシウム、石英粉末、アルミニウム微粉末、酸化鉄、フリント粉末、亜鉛末などが挙げられる。これら充填材は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0095] 更に、本発明のプライマー組成物には、必要に応じて上記充填材以外の各種添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、ラジカル補足剤、酸化防止剤、重合禁止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤、金属不活性化剤、貯蔵安定性向上剤、顔料、染料、バインダー、レベリング剤などが挙げられる。

[0096] 本発明のプライマー組成物は、(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する

基を1分子中に1個以上有する化合物、それらを含んでなる組成物、あるいはそれらを重合して得られるアクリル系樹脂から形成される塗膜に対するプライマーとして、特に好適に使用できる。

[0097] 塗布方法、使用方法

本発明のプライマー組成物は、鉄、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、金、銀、銅などの各種金属、及び各種基材の表面をそれらの金属でメッキ処理された物、並びにそれら金属の酸化物、ガラス、セラミックス、セメント、スレート、大理石や御影石などの石材、モルタルなどの無機基材などの表面に塗布し、加熱硬化することによって使用される。なお、本発明において無機基材とは、本発明のプライマー組成物と接する表面が、上記物質に代表される無機基材により形成されている基材をいう。

[0098] このような操作により、プライマー組成物中に含まれるヒドロキシシリル基と、無機基材表面の水酸基と親和性の高い官能基との相互作用、典型的には、プライマー中に含まれるヒドロキシシリル基と無機基材表面の水酸基などの反応性基との縮合反応、さらにはプライマー組成物中に含まれるヒドロキシシリル基同士の縮合反応が起こり、無機基材表面に強固に接着されたプライマー層が形成される。

[0099] このようにして形成されたプライマー層の上に、ウレタン系塗料、エポキシ系塗料、ポリエステル(アルキド)系塗料、不飽和ポリエステル(アルキド)系塗料、メラミン系塗料、シリコーン系塗料、シロキサン系塗料、アクリル系塗料、およびそれらの混合系塗料などを塗布して、熱または放射線などで乾燥させたり重合させたりすることによって、塗膜が形成される。

[0100] 本発明のプライマー組成物は、通常、(a)成分であるポリチオールと(b)成分であるシラン化合物とを、(a)成分に含まれるメルカプト基と(b)成分に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基とのモル比[(a)成分に含まれるメルカプト基のモル数/(b)成分に含まれるメルカプト基と反応性を有する官能基のモル数]で、10/1~10/8の範囲で混合し、(b)成分に由来するアルコキシシリル基を加水分解してヒドロキシシリル基とすることにより得られ、得られたプライマー組成物を無機基材表面に塗布し加熱硬化することによりプライマー層を形成する。

- [0101] 従って、本発明のプライマー層の表面には、メルカプト基が多数存在するため、その上に積層される塗料としては、メルカプト基との反応性または相互作用性に優れた官能基が結合された化合物含む塗料が好ましい。
- [0102] 好ましく用いられる塗料を前記塗料の中から挙げるならば、例えば、イソシアナト基を有する化合物を含んでなるウレタン系塗料、環状エーテル基(例えば、エポキシ基、グリシジル基、シクロヘキセンオキシド基、オキセタン基など)を有する化合物を含んでなるエポキシ系塗料、炭素-炭素二重結合を有する官能基(例えば、ビニル系炭素-炭素二重結合を有する基、イソプロペニル系炭素-炭素二重結合を有する基、アリル系炭素-炭素二重結合を有する基、(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基など)が結合された化合物を含んでなる不飽和ポリエステル(アルキド)系塗料およびアクリル系塗料などが挙げられる。
- [0103] それらの中でも、より好ましく用いられる塗料としては、ガラスなどの無機基材との相互作用に乏しくプライマーの効果が大いなる不飽和ポリエステル(アルキド)系塗料およびアクリル系塗料が挙げられ、さらに好ましい塗料として、メルカプト基との反応性により優れたアクリル系塗料が挙げられる。
- [0104] そして、無機基材表面に形成された本発明のプライマー層上に、塗料を塗布、例えば、1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基が結合された化合物を含んでなるアクリル系塗料を塗布・重合して塗膜(アクリル系樹脂層)を形成することにより、無機基材と塗料から形成される樹脂層、例えばアクリル系樹脂層との間にプライマー層を有する積層体が得られる。
- [0105] 上記一連の操作により、本発明のプライマー組成物から形成されるプライマー層を介して、上記無機基材と塗料から形成される樹脂層、例えばアクリル系樹脂を含んでなる塗膜とが、強固に接着される。このように強固に接着される理由の詳細は明らかではないが、上記プライマー層には、塗料から形成される樹脂層、特にアクリル系樹脂層に対し、親和性の高い基が含まれており、さらにプライマー層表面の残存メルカプト基と、塗料中の反応性基、特にアクリル系塗料中の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基との反応が起こるため、プライマー層と、樹脂を含んでなる塗膜、特にアクリル系樹脂を含んでなる塗膜とが強固に接着されるものと推定される。

- [0106] 上記無機基材の中でも、ガラス、金属、金属メッキ、金属酸化物、セラミックスなどからその表面が形成された無機基材が好ましく、ガラス、金属、金属酸化物、セラミックスからその表面が形成された無機基材がより好ましく、ガラスからその表面が形成された無機基材がさらに好ましい。
- [0107] また、プライマー層を形成する前に、接着性の強化のために、上記無機基材を表面処理してもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガスなどを用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理などの物理的処理、酸化剤などによる酸化処理、酸またはアルカリなどによるエッチング処理などの化学的処理などが挙げられる。
- [0108] また、プライマー層を無機基材表面に形成する前には、事前によく洗浄し、表面の付着物を除去しておくことが、無機基材表面とプライマー層の接着性の向上させる観点からは好ましい。なお、無機基材などの表面の汚染度を簡便に測定する方法として、例えば、水接触角の測定が挙げられる。
- [0109] 無機基材表面に付着する汚染物としては、例えば、皮脂、油脂、シリコーン、包装などからブリードアウトしてきた可塑剤、排気ガスなどから飛散し大気中に浮遊する外気疎水性物質などが挙げられ、これら物質は、多くの場合、疎水性を呈する。
- [0110] したがって、汚染された無機基材の表面は、その基材が本来有する親水性よりも低い場合が多い。このように汚染された無機基材表面に本発明のプライマー組成物を塗布すると、ハジキが発生し易く、均一なプライマー層が形成できないため、無機基材表面とプライマー層との界面、もしくはプライマー層と樹脂、例えばアクリル系樹脂含んでなる塗膜との界面に於ける接着性が低下する傾向にある。さらに付着した汚染物の上にプライマー層が形成されることから、無機基材表面とプライマー層との界面の接着力を低下させる要因となる。
- [0111] これら無機基材の中でも、特にガラスは汚染物が表面に付着しやすく、梱包材および傷つき防止シートなどからのシリコーン、および空気中に浮遊する疎水性物質などで容易に汚染される。例えば、ガラス本来の親水性は水接触角 5° （表面科学 vol. 22, 55-63ページ, 2001年）と考えられるが、購入したガラス表面の水接触角は $50\sim 70^{\circ}$ であり、かなり汚染されている。

- [0112] したがって、本発明のプライマー組成物を使用しても、購入したガラスをそのまま使用した場合は十分な接着性を確保することは困難であり、さらに水中で超音波洗浄しても(水接触 $25\sim 35^\circ$)十分な接着性は得られにくい傾向にある。ガラス表面との十分な接着性を確保するには、ガラス表面の水接触角は少なくとも 15° 以下が好ましく、 10° 以下であればより好ましい。
- [0113] 即ち、上記の無機基材表面との接着性を、十分に確保するためには、表面の汚染物を除去することが重要であり、その指標として無機基材本来の表面の水接触角 $\pm 10^\circ$ の範囲が好ましい傾向にあり、 $\pm 5^\circ$ の範囲であればさらに好ましい傾向にある。
- [0114] 本発明のプライマー組成物を無機基材表面に塗布したり、分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基が結合された化合物を含むアクリル系塗料などを上記プライマー層の表面に塗布する方法としては、例えば、刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ワイヤーバー法、バーコーター法、ブレード法、ロールコーティング法、スピコート法、ディッピング法、その他公知のコーティング方法が挙げられる。
- [0115] 本発明のプライマー組成物中には、通常、(b)成分に由来するアルコキシシリル基のシリコン原子に結合したアルコキシ基の少なくとも一部が加水分解されてヒドロキシ基に変換された化合物が含まれており、これを加熱することより、シリコン原子に結合したヒドロキシ基同士の脱水縮合、ガラスなどの無機基材表面のヒドロキシ基とシリコン原子に結合したヒドロキシ基との脱水縮合、さらには生成水による残存アルコキシ基の加水分解とさらなる脱水縮合などの反応が起こることにより硬化し、プライマー層が形成される。
- 上記加熱硬化条件は、通常、常温 $\sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で0.01 ~ 240 時間の範囲である。硬化時間を短縮するには硬化温度はある程度高い方が好ましく、その場合、プライマー層を形成させる条件は、おおよそ $50\sim 180^\circ\text{C}$ で1 ~ 480 分の範囲、より好ましくは $80\sim 150^\circ\text{C}$ で5 ~ 240 分の範囲、さらに好ましくは $100\sim 130^\circ\text{C}$ で10 ~ 180 分範囲である。加熱硬化温度が高すぎると冷却に時間がかかり、逆に生産性が低下する場合がある。プライマー組成物の加熱硬化は、大気下でも窒素などの不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが大気下が簡便で好ましい。また、プライマー組成物の加

熱硬化は、大気圧下、および減圧下で行ってもよいが、大気圧下が簡便で好ましい。

- [0116] このようにして無機基材表面に積層されるプライマー層の膜厚は、目的に応じて適時決められるが、おおよそ0.01~20 μm の範囲であり、好ましくは0.05~10 μm の範囲、さらに好ましくは0.1~3 μm の範囲である。
- [0117] 本発明のプライマー層の上に形成されるアクリル系樹脂を含んでなる塗膜とは、1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基を有する化合物を含むアクリル系塗料などを重合して得られる樹脂を含んでなる塗膜を表す。
- [0118] アクリル系塗料に含まれる1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基を有する化合物としては、例えば、1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物、1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイルチオ基を有する化合物、1分子内に1個以上の(メタ)アクリルアミド基を有する化合物などが挙げられる。
- [0119] これら中では、重合反応性に富み、着色が少なく、かつ臭気が弱いという観点からは、1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましい傾向にある。
- [0120] 1分子内に1個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、EO(エチレンオキシド)変性コハク酸(メタ)アクリレート(新中村化学「NKエステル A-SA」など)、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート(東亜合成「TO-1534」など)、モノ{(メタ)アクリロイルオキシエチル}リン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレートナトリウム塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレートカリウム塩、3-スルホプロピル(メタ)アクリレートナトリウム塩、3-スルホプロピル(メタ)アクリレートカリウム塩などの1分子内に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物;エチレングリコールジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナ

ンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(日本化薬「カヤラッド HX-220」など)、ポリエステルジ(メタ)アクリレート(第一工業薬品「ニューフロンティア R-2201」など)、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート(共栄社化学「エポキシエステル 80-MFA」など)、ジアクリル酸亜鉛、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート(日本化薬「カヤラッド「R-604」」)、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、EO(エチレンオキシド)変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート(東亜合成「アロニックス M-210」など)、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート(ナガセ化成「DA-721」)、エピクロルヒドリン変性ヘキサヒドロフタル酸ジ(メタ)アクリレート(ナガセ化成「DA-722」)、ビス{(メタ)アクリロイルオキシエチル}リン酸、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-スルホプロピルエステル ナトリウム塩、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}プロピオン酸-3-スルホプロピルエステル カリウム塩、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}酪酸-3-スルホプロピルエステル ナトリウム塩、2, 2-ビス{(メタ)アクリロイルオキシメチル}酪酸-3-スルホプロピルエステル カリウム塩などの1分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物;EO(エチレンオキシド)変性グリセリントリ(メタ)アクリレート(第一工業製薬「ニューフロンティア GE-3A」など)、PO(プロピレンオキシド)変性グリセリントリ(メタ)アクリレート(日本化薬「カヤラッド GPO(プロピレンオキシド)-303」など)、エピクロルヒドリン変性グリセリントリ(メタ)アクリレート(ナガセ化成「デナコールアクリレート DA-314」など)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(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、EO(エチレンオキシド)変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート(化薬サートマー「SR-494」、新中村化学工業NKエステル ATM-35Eなど)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(新中村化学工業NKエステル A-9530)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(新中村化学工業NKエステル A-DPH)、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(日

本化薬「カヤラッド DPCA-30」など)、トリス{(メタ)アクリロイルオキシエチル}イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス{(メタ)アクリロイルオキシエチル}イソシアヌレート(新中村化学工業 A-9300-1CL)、トリス{(メタ)アクリロイルオキシエチル}リン酸などの1分子内に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物;ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンとの反応生成物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとイソホロンジイソシアナートとの反応生成物、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとビス(イソシアナトメチル)ノルボルナンとの反応生成物、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンとの反応生成物、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートイソホロンジイソシアナートとの反応生成物、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとイソホロンジイソシアナートとの反応生成物、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートトリマーとの反応生成物、新中村化学工業「U-2PPA」、新中村化学工業「U-6HA」、新中村化学工業「U-6LPA」、新中村化学工業「UA-32P」、新中村化学工業「UA-NDP」、新中村化学工業「U-108A」、新中村化学工業「UA-511」、新中村化学工業「UA-4200」、新中村化学工業「UA-340P」、新中村化学工業「UA-160TM」、新中村化学工業「UA-6200」、新中村化学工業「U-108」、新中村化学工業「UA-122P」、新中村化学工業「UA-512」、新中村化学工業「UA-W2A」、新中村化学工業「UA-7000」、新中村化学工業「UA-7200」、東亜合成「M-1200」、東亜合成「M-1600」、東亜合成「M-1960」などのウレタン(メタ)アクリレート化合物;東亜合成「アロニックス M-6200」、東亜合成「アロニックス M-6500」、東亜合成「アロニックス M-7100」、東亜合成「アロニックス M-8030」、東亜合成「アロニックス M-8530」、東亜合成「アロニックス M-8560」、東亜合成「アロニックス M-9050」、ダイセルUCB「Ebcryl80」、BASF「Laromer PE56F」、三菱レーヨン「ダイヤビーム UK-4003」、日立化成「ヒタロイド 7831」などのポリエステル(メタ)アクリレート化

化合物などが挙げられる。上記1個以上の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基を有する化合物は、1種単独で、あるいは2種以上混合して使用をしてもよい。

[0121] また、紫外線等の放射線にて硬化することができるので、硬化工程を短時間化することができるといった観点からは、アクリル系塗料には放射線硬化型アクリレート化合物(I)が含まれることが好ましい。

[0122] 塗膜の親水性を向上させる観点から、アクリレート化合物(I)は、親水基を有していることが好ましい。さらに、アクリレート化合物(I)の親水基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン基等が挙げられ、この中でも、スルホン基が特に好ましい。

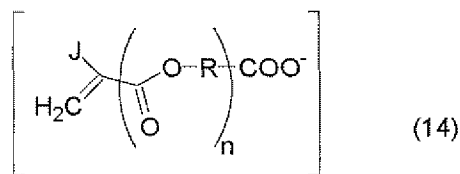
[0123] これらのアクリレート化合物(I)は、具体的に、下記式(13)で示される。

[0124] [化13]

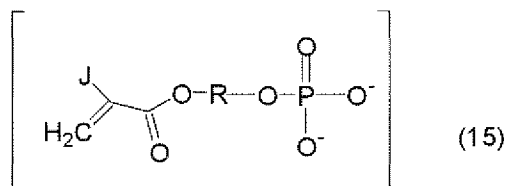


[0125] (上記式(13)中において、sは1または2、lは1または2、mは0または1を表す。M1、M2は同一または異なってもよい水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、またはアルカリ土類金属イオンを表す。)なお、上記式(13)で示される化合物は電氣的に中性である。ここで、Xは、下記式(14)~(16)で示される親水基を有する構造である。

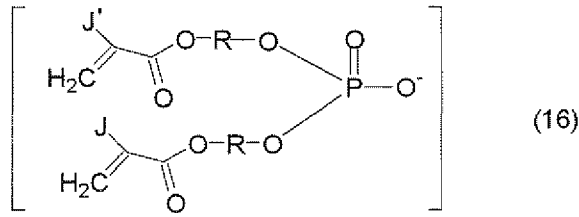
[0126] [化14]



[0127] [化15]



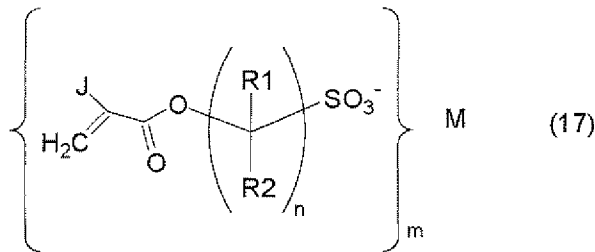
[0128] [化16]



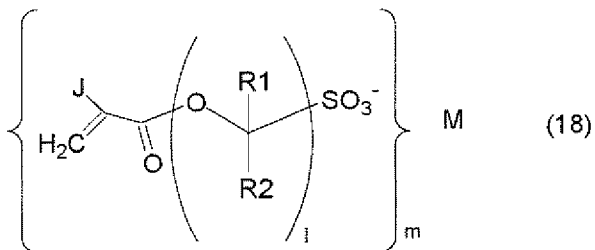
- [0129] (上記式(14)～(16)中、J、J'は、同一または異なってもよいHまたはCH₃を表し、R'は、炭素数1～600、好ましくは2～100、より好ましくは2～20の脂肪族炭化水素基を表し、さらに、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、またはエステル基を含んでいても良い。また、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、またはアルカリ土類金属イオンを示す。Mが水素イオンまたはアルカリ金属イオンである場合、nは1であり、Mがアルカリ土類金属イオンである場合、nは2である。)

上述したように、上記アクリレート化合物(I)は、親水基としてスルホン基を有することが好ましいが、具体的には、下記式(17)～(18)で示される。

- [0130] [化17]



- [0131] [化18]



- [0132] 上記式(17)～(18)中、JはHまたはCH₃を表す。R1及びR2は、独立して、H、CH₃、エチル基を表し、合成の容易さからはHが好ましい。nは1～6の整数を表し、同様に合成の容易さから2～4が好ましい。mは1～2の整数を表す。MはH、アミン類、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を表す。

- [0133] アミン類とは、アンモニア、1級アミン、2級アミン、3級アミンが挙げられ、これらの中

では、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等が比較的により好ましい。

[0134] アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等が挙げられる。

[0135] H、アミン類、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属の中では、1価のアルカリ金属が好ましく、ナトリウム、カリウム、またはルビジウムであればさらに好ましい。

[0136] 上記式(17)～(18)で示されるアクリレート化合物(I)の中でも、2-スルホニルエチル(メタ)アクリレート、3-スルホニルプロピル(メタ)アクリレート、4-スルホニルブチル(メタ)アクリレート、およびそれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が好ましい。

[0137] また、上記式(17)～(18)で示されるアクリレート化合物(I)の分子量は、好ましくは168～18,000、より好ましくは180～1,000、さらに好ましくは200～500である。

[0138] なお、上記式(13)、(17)～(18)で示されるアクリレート化合物(I)は、単独で用いることができるが、2種以上を組み合わせることもできる。

[0139] また、上記アクリル系塗料において、塗料を重合する手段に応じて適宜、重合開始剤を選択することができ、例えば、熱重合開始剤、放射線重合開始剤などが挙げられる。

[0140] 上記放射線重合開始剤の中でも、紫外線重合開始剤が好ましく用いられる。紫外線重合開始剤としては、エサキューワン(ランベルティ社)、エサキューKT55(ランベルティ社)、エサキューKTO46(ランベルティ社)、イルガキュー184(チバ・スペシャリティケミカル社)、イルガキュー1173(チバ・スペシャリティケミカル社)、イルガキュー500(チバ・スペシャリティケミカル社)、イルガキュー819(チバ・スペシャリティケミカル社)、ダロキューTPO(チバ・スペシャリティケミカル社)、その他公知の紫外線重合開始剤が挙げられる。

[0141] 重合開始剤の添加量は、1個以上の(メタ)アクリロイル系炭素-炭素二重結合を有する基を有する化合物の合計量に対して、おおよそ0.1～10wt%の範囲、好ましくは0.3～5wt%、さらに好ましくは1～4wt%の範囲である。

- [0142] また、上記アクリル系塗料は、溶解性の調整、粘度調整、およびレベリング性の確保などの目的で、さらに必要に応じて溶剤を含んでもよい。上記溶剤としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶剤、メタノール、エタノール、IPA(イソプロパノール)、n-ブタノール、メキシエタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、DMF、DMSOなどの非プロトン性極性溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、水、およびそれらの混合溶剤などが挙げられる。
- [0143] 上記アクリル系塗料には、さらにその他添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、重合促進剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、触媒、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、ラジカル補足剤、酸化防止剤、重合禁止剤、色素、金属不活性化剤、貯蔵安定性向上剤、顔料、染料、充填材、フィラー、バインダーなどが挙げられる。上記添加剤は、本発明により得られるプライマー層との接着性、およびアクリル系塗料の性能を損なわない範囲で加えることができる。
- [0144] なお、アクリル系塗料の親水性や接着性を劣化させないという観点からは、親水性や接着性を劣化させるような添加剤が含まれていない方が好ましく、例えば、コロイダルシリカ等の充填剤、触媒、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)等以外の添加剤が含まれないことがより好ましい。
- [0145] プライマー層の上に、上記アクリル系塗料を塗布して重合することにより、プライマー層の上にアクリル系樹脂を含んでなる塗膜が形成されるが、上記アクリル系塗料の重合方法には制限はなく、使用する開始剤などに応じて適宜選択できるが、通常、熱又は放射線を用いて重合が行われるが、両者を併用することもできる。
- [0146] 塗料の重合は、大気下でも窒素などの不活性ガス雰囲気下でも行うこともできる。煩雑になったり装置が複雑になったりするが、不活性ガス雰囲気下で重合反応を行うと、重合時間を短縮させたり、放射線の照射エネルギー量を減らせたりすることができる。
- [0147] 熱を用いる場合、通常、該組成物に有機過酸化物などのラジカル発生剤を加え室

温から300°C以下の範囲で加熱する。

- [0148] 放射線を用いる場合、放射線としては、波長領域が0.0001~800nm範囲のエネルギー線が挙げられ、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線、可視光などとして分類されており、前記の組成物に応じて適宜選択することができる。
- [0149] それらの中では200~450nmの範囲の紫外線が好ましく、より好ましくは370~445nm、さらに好ましくは370~430nm、特に好ましくは370~400nmの範囲に出力ピークを持つ紫外線を用いた場合、重合時の黄変及び熱変形などの不具合が少なく、且つ紫外線吸収剤を添加した場合も比較的短時間で重合を完結できる為より好ましい。
- [0150] プライマー層の上に、アクリル系塗料から形成されるアクリル系樹脂を含んでなる塗膜の膜厚は、目的に応じて適時決められるが、おおよそ0.1~100 μ m、好ましくは0.5~20 μ m、さらに好ましくは1~10 μ mである。
- [0151] なお、上記塗料は、上記アクリル系塗料の他に、エポキシ系塗料、ポリエステル系塗料、ウレタン系塗料、ポリアミド系塗料、ポリオレフィン系塗料などの塗料(B)を含む混合系塗料である場合、積層体の塗膜は、プライマー層側から積層体の表面に向かって、上記放射線硬化型のアクリレートに由来するスルホン酸基等の親水基の濃度が、高くなっている傾斜塗膜であることが好ましい。ここで、傾斜塗膜とは、プライマー層側から積層体の表面に向かって、成分組成比が連続的に変化している塗膜を指す。
- [0152] このような傾斜塗膜は、種々の手段によって形成されるが、例えば、上記式(17)~(18)で示されるアクリレート化合物(I)と架橋重合性化合物である1分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(アクリレート化合物(II))とを含む混合系塗料を塗布し、乾燥後、UVまたは熱によって硬化させることにより形成することができる。
- [0153] アクリレート化合物(I)とアクリレート化合物(II)の混合比率は、重量比で80:20~0.1:99.9の範囲、好ましくは50:50~0.2:99.8の範囲、より好ましくは30:70~0.3:99.7の範囲、さらに好ましくは20:80~0.4:99.6の範囲である。
アクリレート化合物(II)の重合性官能基である(メタ)アクリロイル基としては、(メタ)ア

クリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、(メタ)アクリルアミド基等が挙げられ、これらの基のなかでは(メタ)アクリロイルオキシ基または(メタ)アクリロイルチオ基が好ましい。

[0154] 1分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物中で、より好ましい化合物を挙げるならば、例えば、1分子内に1個以上の水酸基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上のエーテル結合若しくはチオエーテル結合と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上の脂肪族または芳香族の環構造と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上のヘテロ環構造と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物等が挙げられる。

[0155] 具体的な、アクリレート化合物(II)としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 2-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ}エタン、1, 2-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ}プロパン、1, 3-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ}プロパン、1, 4-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ}ブタン、1, 6-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ}ヘキサン、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジ(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、1, 2-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル}エーテル、1, 2-ポリプロピレングリコール-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル}エーテル、1, 2-ポリプロピレングリコール-ビス{(メタ)アクリロイル-ポリ(オキシエチレ

ン)}エーテル、1, 3-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ポリブチレングリコール-ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル}エーテル、ビス{2-(メタ)アクリロイルチオ-エチル}スルフィド、ビス{5-(メタ)アクリロイルチオ-3-チアペンチル}スルフィド、ビス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-エチル}リン酸、ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-プロピル}リン酸、ビス{4-(メタ)アクリロイルオキシ-ブチル}リン酸、ビス{6-(メタ)アクリロイルオキシ-ヘキシル}リン酸、シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ビス{(メタ)アクリロイルオキシ-メチル}シクロヘキサン、ビス{7-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 5-ジオキサヘプチル}シクロヘキサン、ビス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)-メチル}シクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、2-プロペノイックアシッド{2-(1, 1, -ジメチル-2-{(1-オキシ-2-プロペニル)オキシ}エチル)-5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-イル}メチルエステル(日本化薬社製、商品名「KAYARAD R-604」)、N, N', N''-トリス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-エチル}イソシアヌレート、キシリレンジオールジ(メタ)アクリレート、ビス{7-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 5-ジオキサヘプチル}ベンゼン、ビス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)-メチル}ベンゼン、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビス{(メタ)アクリロイル-オキシエチル}ビスフェノールA、ビス{(メタ)アクリロイル-オキシプロピル}ビスフェノールA、ビス{(メタ)アクリロイル-ポリ(オキシエチレン)}ビスフェノールA、ビス{(メタ)アクリロイル-ポリ(オキシ-1, 2-プロピレン)}ビスフェノールA、ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル}ビスフェノールA、ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-オキシエチル}ビスフェノールA、ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-オキシプロピル}ビスフェノールA、ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-ポリ(オキシエチレン)}ビスフェノールA、ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-ポリ(オキシ-1, 2-プロピレン)}ビスフェノールA、ビス{(メタ)アクリロイル-オキシエチル-オキシプロピル}ビスフェノールA、ビス{(メタ)アクリロイル-ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシ-1, 2-プロピレン)}ビスフェノールA、ナフタレンジオールジ(メタ)アクリレート、

ビス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-オキシ}ナフタレン、9, 9-フルオレンジオールジ(メタ)アクリレート、9, 9-ビス{4-(2-(メタ)アクリロイルオキシ-エチル-オキシ)}フルオレン、9, 9-ビス{3-フェニル-4-(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)}フルオレン、フェノールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート(新中村化学製、商品名「NKオリゴ EA-6320, EA-7120, EA-7420」)、グリセリン-1, 3-ジ(メタ)アクリレート、1-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ-プロパン、2, 6, 10-トリヒドロキシ-4, 8-ジオキサウンデカン-1, 11-ジ(メタ)アクリレート、1, 2, 3-トリス{3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-オキシ}プロパン、1, 2, 3-トリス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-エチル-オキシ}プロパン、1, 2, 3-トリス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ}プロパン、1, 2, 3-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)}プロパン、1, 2, 3-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(1, 2-プロピレンオキシ)}プロパン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ-エチル-オキシ}エーテル、トリメチロールプロパン-トリス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ}エーテル、トリメチロールプロパン-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)}エーテル、トリメチロールプロパン-トリス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(1, 2-プロピレンオキシ)}エーテル、ペンタエリスリトールトリ(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、ペンタエリスリトール-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ-エチル-オキシ}エーテル、ペンタエリスリトール-テトラキス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ}エーテル、ペンタエリスリトール-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)}エーテル、ペンタエリスリトール-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(1, 2-プロピレンオキシ)}エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパン-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ-エチル-オキシ}エーテル、ジトリメチロールプロパン-テトラキス{2-(メタ)アクリロイルオキシ-プロピル-オキシ}エーテル、ジトリメチロールプロパン-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(エチレンオキシ)}エーテル、ジトリメチロールプロパン-テトラキス{(メタ)アクリロイルオキシ-ポリ(1, 2-プロピレンオキシ)}

エーテル、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ{(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシ}エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサ{2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルオキシ}エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサ{(メタ)アクリロイルオキシポリ(エチレンオキシ)}エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサ{(メタ)アクリロイルオキシポリ(1,2-プロピレンオキシ)}エーテル、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、または4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナートとのウレタン反応物、同様にイソホロンジイソシアナートとのウレタン反応物、同様にビス(イソシアナトメチル)ノルボルナンとのウレタン反応物、同様にノルビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンとのウレタン反応物、同様に1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンとのウレタン反応物、同様にm-キシリレンジイソシアナートとのウレタン反応物等が挙げられる。

[0156] なお、傾斜塗膜を物理的に削りだしてサンプルを得、得られたサンプルの樹脂組成比を、例えば、FI-IR分光法またはTOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析)などにより測定して、上記アクリレートに由来する親水基の濃度を確認することができる。

[0157] このようにして、無機基材、プライマー層、およびアクリル系樹脂を含んでなる塗膜から形成される積層体を得られ、この積層体は、フィルムでもシートでも成型体でも差し支えなく、無機基材の上にプライマー層とアクリル系樹脂層などが積層された被覆体として好ましく用いられる。

[0158] 本発明により得られる積層体は、例えば、建築物、船舶、航空機、および車両などの外壁、外装、内壁、内装、床などに用いられる被覆体として用いられる。その他にも、本発明により得られる積層体は、衣服、布、および繊維などの衣料材;光学フィルム、光ディスク、眼鏡、コンタクトレンズ、およびゴーグルなどの光学物品;フラットパネル、タッチパネルなどのディスプレイ及びそのディスプレイ材;太陽電池のガラス基板または太陽電池の最外層の保護透明板;ランプ、ライトなどの照明物品及びその照明部材;熱交換機などの冷却フィン、化粧品容器及びその容器材、反射フィルム、反射

板などの反射材、高速道路などに設置される遮音板、窓ガラス、鏡、家具、家具材、風呂場用材、台所用材、換気扇、配管、配線、電化製品、電気部品などに使用する被覆体として用いられる。

- [0159] 本発明の積層体は、目的に応じて、その表面をコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガスなどを用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理などの物理的処理、酸化剤などによる酸化処理、酸またはアルカリなどによるエッチング処理などの化学的処理などで表面処理を施したり、ITOおよびシリカなどの無機材料を積層したり、他塗料をさらにコーティングして樹脂などの有機材料を積層したりしてもよい。

実施例

- [0160] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより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、下記表(表7～9)中、上向き矢印(↑)は、上のカラムと同一との意味である。

- [0161] [製造例1](アクリル系塗料1の調製)

3-スルホプロピルアクリレート・カリウム塩(SPA-Kと略す)0.84g、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)としてナイロスタップS-EED(クラリアントジャパン(株))0.10g、およびメタノール25.2gを超音波下で混合攪拌する。得られた、混合液に、A-GLY-9E 10.0gを加えてよく混合攪拌し、最後にU-15HA 90.0gを加えて同様によく混合攪拌し、固形分80%の均一な[組成物1]を得た。

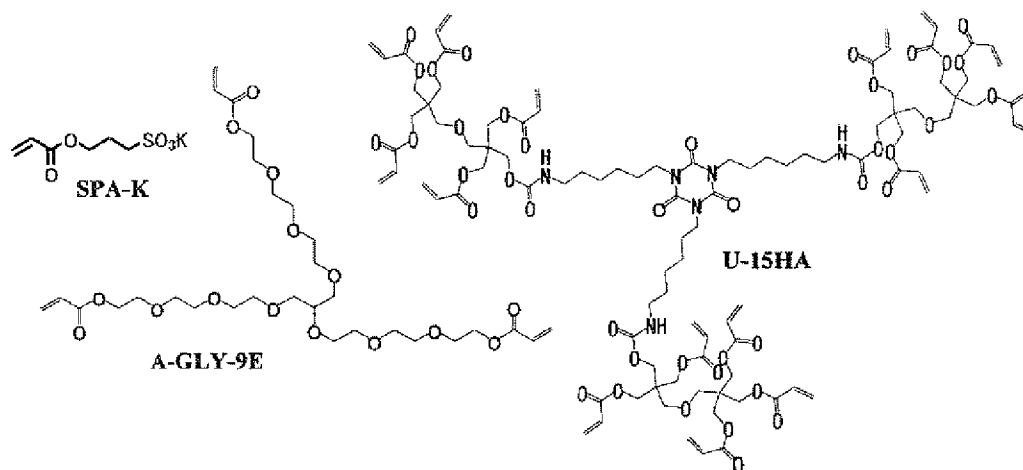
- [0162] [表3]

表 3
組成物 1

No	成分名	配合量 (g)	濃度 (wt%)	備考
1	SPA-K	0.84	0.67	
2	A-GLY-9E	10.0	7.93	
3	U-15HA	90.0	71.33	
4	S-EED	0.10	0.08	HALS
5	メタノール	25.2	20.00	溶剤 1
合計		126.2	100.00	

固形分 (wt%)= 80

[0163] [化19]



[0164] 得られた[80%組成物1]10gに、UV重合開始剤としてエサキューア-KTO46(ランベルディー社)0.24g(3wt%)、溶剤としてメキシエタノール17.2gを添加して、混合攪拌し、固形分30%の均一な[アクリル系塗料1]を得た。

[0165] [表4]

表 4

アクリル系塗料 1

No	成分名	配合量 (g)	濃度 (wt%)	備 考
1	SPA-K	0.067	0.24	
2	A-GLY-9E	0.793	2.89	
3	U-15HA	7.133	25.97	
4	S-EED	0.008	0.03	HALS
5	メタノール	2.000	7.28	溶剤 1
6	KTO-46	0.24	0.87	UV重合開始剤
7	トキシエタノール	17.2	62.71	溶剤 2
合計		27.5	100.00	

固形分 (wt%)= 30

[0166] [実施例1]

(プライマー1の製造)

第1必須成分[(a)成分]として、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (PEMPと略す) 7.8g (16.0mmol, 分子量488.7)、第2必須成分[(b)成分]として3-アクリロイルプロピルトリメトキシシラン(表1中の[化合物1]) 5.0g (21.3mmol, 分子量234.3)、エタノール57.6g、およびメタノール57.6gを加え、室温で20時間混合攪拌し、固形分10%の均一な[プライマー用の組成物1]を得た。尚、第1必須成分[(a)成分]/第2必須成分[(b)成分]の成分モル比率は10/13、および[SH基]/[(b)成分が有するSH基との反応性基]の官能基モル比は10/3.3である。

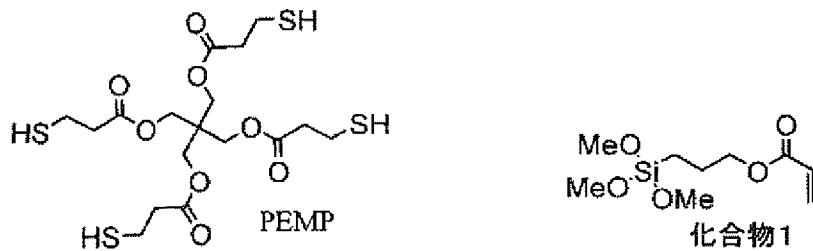
[0167] [表5]

表 5

プライマー用組成物 1

No.	成分名	配合量 (g)	分子量	モル数 (mmol)	備 考
1	PEMP	7.8	488.7	16.0	(a) 成分
2	化合物 1	5.0	234.3	21.3	(b) 成分
3	エタノール	57.6			溶剤 1
4	メタノール	57.6			溶剤 2
合計		128.0	モル比=	0.75	(a) 成分 / (b) 成分
固形分 (wt%)= 10			モル比=	3.00	SH基 / (b) 成分のSH反応性基

[0168] [化20]



[0169] 得られた[プライマー用の組成物1]に加水分解およびゾルゲル硬化反応触媒として酢酸1.28g(10wt%, [(a)成分]+[(b)成分]に対して)、水3.4g、さらにメタノール128.0gを加えて、室温で3時間加水分解し、固形分5%の均一なプライマー1を得た。

[0170] [表6]

表 6
プライマー 1

No.	成分名	配合量 (g)	分子量	モル数 (mmol)	備 考
1	PEMP	7.8	488.7	16.0	(a) 成分
2	化合物 1	5.0	234.3	21.3	(b) 成分
3	エタノール	57.6			溶剤 1
4	メタノール	185.6			溶剤 2
5	水	3.4	18.0	188.7	3 当量 (シカに結合したアルキル基に対して)
6	酢酸	1.28			触媒
合計		247.9	モル比=	0.75	(a) 成分 / (b) 成分
固形分 (wt%)= 5			モル比=	3.00	SH基 / (b) 成分の SH 反応性基
*触媒 (wt%)= 10					* (a) 成分 + (b) 成分に対して

[0171] (基材の洗浄)

布[ベンコットM-3](旭化成)でガラス洗浄剤[ハイシャインHS-並白](有限会社パイオンケミカル)を適量採り、厚さ2mmのガラス板(表面水接触角 $57\sim 70^\circ$)の表面に水を垂らして擦り洗いを行った。続いて水を流して大部分の研磨剤を除去し、再び新しい布[ベンコットM-3](旭化成)を用いて擦り洗いを行った後、再び水で洗い流すことによって、ガラス表面から研磨剤を完全に除去した。最後に、エアーガンで乾燥して得られたガラス板の洗浄面の水接触角は、何れの点で測定しても $5\sim 6^\circ$ であった。

[0172] (塗布試験および評価結果)

水接触角 $5\sim 6^\circ$ のガラス板表面に、[プライマー1]をスプレー塗布し、 120°C のオーブンで1時間加熱乾燥し、ガラス表面にプライマー層を形成させた。プライマー層の膜厚は凡そ $0.5\mu\text{m}$ であった。

[0173] 冷却後、形成されたプライマー層の上に、[アクリル系樹脂用組成物1]をバーコーターで塗布し、 $40\sim 50^\circ\text{C}$ の温風乾燥機で5分間乾燥後、UVコンベアー{フュージョンUVシステムズ・ジャパン(株)、無電極放電ランプ Dバルブ、照度 $6600\text{mW}/\text{cm}^2$ }の中をコンベアー速度 $6\text{m}/\text{min}$ (積算光量 $1000\text{mJ}\cdot\text{cm}^2$)で通過させ、プライマー層上部にアクリル系樹脂層を形成させた。アクリル系樹脂層の膜厚は凡そ $3\mu\text{m}$ で、透明で硬く、タック性も全くなかった。評価結果を表7および表8に掲載する。

[0174] [実施例2]

ガラス洗浄剤として、[ハイシャインHSー並白](有限会社パイオンケミカル)から中性洗剤「ファミリーフレッシュ」(花王(株))に変更して、実施例1と同様にガラスの洗浄を行った。得られたガラス表面の水接触角を5箇所測定したところ、 $10\sim 15^\circ$ の範囲であった。このガラス板を用いて、実施例1と同様の試験を行った。評価結果を表7に掲載する。

[0175] [参考例1]

ガラス板を水中に水没させて、出力 $280\text{mW}/\text{cm}^2$ の超音波(周波数38kHz)を3分間照射して洗浄した。得られたガラス表面の水接触角を5箇所測定したところ、 $27\sim 36^\circ$ の範囲で、このガラス板を用いて実施例1と同様の試験を行った。評価結果を表7に掲載する。

[0176] [参考例2]

ガラス板を洗浄せずに、実施例1と同様の試験を行った。ガラス表面の水接触角を5箇所測定したところ、 $57\sim 70^\circ$ の範囲であった。評価結果を表7に掲載する。

[0177] [比較例1]

第2必須成分[(b)成分]である[化合物1]のみで、実施例2と同様の試験を行った。評価結果を表7に掲載する。

[0178] [比較例2]

第1必須成分[(a)成分]および第2必須成分[(b)成分]の代わりに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いて、実施例2と同様の試験を行った。評価結果を表7に掲載する。

[0179] [比較例3]

第1必須成分[(a)成分]および第2必須成分[(b)成分]の代わりに、N-(2-アミノエチル)-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンを用いて、実施例2と同様の試験を行った。評価結果を表7に掲載する。

[0180] [比較例4]

第1必須成分[(a)成分]および第2必須成分[(b)成分]の代わりに、グリンジルオキシプロピルトリメトキシシラン[化合物11]を用いて、実施例2と同様の試験を行っ

た。評価結果を表7に掲載する。

[0181] [比較例5]

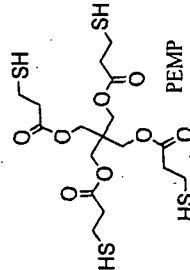
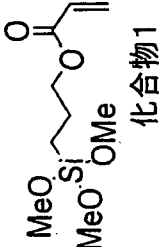
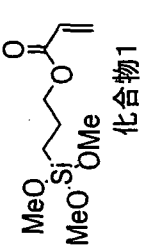
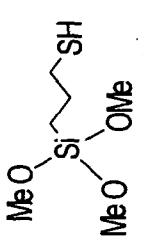
第1必須成分[(a)成分]である[PEMP]のみで、実施例2と同様の試験を行った。評価結果を表7に掲載する。

[0182] [比較例6]

プライマー処理を行わずに、実施例1のガラスに実施例1のアクリル系樹脂を直接コーティングした。評価結果を表7に掲載する。

[0183] [表7]

表 7-1

No.	基材		プライマー		塗料				積層体の評価		
	種別	水接触角 (°)	(a)成分	(b)成分	膜厚 (μm)	種別	膜厚 (μm)	外観	1接着性	2擦傷性	水接 触角 (°)
実施例 1	ガラス	5~6	 PEMP	 化合物1	0.5	アクリル系塗料1	3	透明	100/100	○	5
実施例 2	↑	10~15	↑	↑	↑	↑	↑	↑	100/100	○	5
参考例 1	↑	27~36	↑	↑	↑	↑	↑	↑	40/100	-	-
参考例 2	↑	57~70	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0/100	-	-
比較例 1	↑	10~15	なし	 化合物1	↑	↑	↑	↑	50/100	-	-
比較例 2	↑	10~15	なし	 化合物2	↑	↑	↑	↑	0/100	-	-

1: 碁盤目剥離試験 2: スチールワール#0000×1Kg荷重×10往復, 傷なし→○ 傷あり→×

表7-2

No.	基材		プライマー		塗料			積層体の評価			
	種類	水接触角 (°)	(a)成分	(b)成分	膜厚 (μm)	種類	膜厚 (μm)	外観	1接着性	2擦傷性	水接触角 (°)
比較例 3	↑	10~15	なし	<chem>COC(Si(C)(C)NCCN)OC</chem>	↑	↑	↑	↑	0/100	—	—
比較例 4	↑	10~15	なし	<chem>COC(Si(C)(C)OCC1OC1)OC</chem> 化合物 11	↑	↑	↑	↑	0/100	—	—
比較例 5	↑	10~15	<chem>SHCC(=O)OC(C)OC(=O)CCSH</chem> PEMP	なし	↑	↑	↑	↑	0/100	—	—
比較例 6	↑	5~6	なし	なし	↑	↑	↑	↑	0/100	—	—

1: 基盤目剥離試験
2: スチールボール #0000 × 1Kg 荷重 × 10 往復, 傷なし → ○ 傷あり → ×

[0184] [実施例3]

第1必須成分[(a)成分]に4-メルカプトメチル-3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジチオール(GSTと略す)を用いて、実施例1と同様の試験を行った。尚、第1必須成分[

(a)成分]／第2必須成分[(b)成分]の成分モル比率は10／13、および[SH基]／[(b)成分が有するSH基との反応性基]の官能基モル比は10／4.4である。評価結果を表8に掲載する。

[0185] [実施例4]

第1必須成分[(a)成分]に4,8-ビス(メルカプトメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン-1,11-ジチオール(FSHと略す)を用いるとともに、第1必須成分[(a)成分]／第2必須成分[(b)成分]の成分モル比率は10／15、および[SH基]／[(b)成分が有するSH基との反応性基]の官能基モル比は10／3.8に変更して、実施例1と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0186] [実施例5]

第1必須成分[(a)成分]にペンタエリスリトール-テトラキス(チオグリコレート)(PETGと略す)を用いるとともに、第1必須成分[(a)成分]／第2必須成分[(b)成分]の成分モル比率は10／15、および[SH基]／[(b)成分が有するSH基との反応性基]の官能基モル比は10／3.8に変更して、実施例1と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0187] [実施例6]

第1必須成分[(a)成分]にジペンタエリスリトール-ヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)(DPEMPと略す)を用いるとともに、第1必須成分[(a)成分]／第2必須成分[(b)成分]の成分モル比率は10／30、および[SH基]／[(b)成分が有するSH基との反応性基]の官能基モル比は10／5.0に変更して、実施例1と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0188] [実施例7]

[(a)成分]／[(b)成分]の官能基モル比を4／1に変更して、実施例6と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0189] [実施例8]

第2必須成分[(b)成分]にスチリル-トリメトキシシラン(化合物9)を用いて、[(a)成分]／[(b)成分]の官能基モル比を3／1に変更して、実施例6と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0190] [実施例9]

第2必須成分[(b)成分]に2-(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(化合物10)を用いて、[(a)成分]/[(b)成分]の官能基モル比を3/1に変更して、実施例6と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0191] [実施例10]

第2必須成分[(b)成分]に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(化合物11)を用いて、[(a)成分]/[(b)成分]の官能基モル比を3/1に変更して、実施例6と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

[0192] [実施例11]

プライマー用組成物1の製造(付加反応)に於いて、メタノールとエタノールの混合溶媒からアセトンへ変更し、第2必須成分[(b)成分]に3-イソシナトプロピルトリエトキシシラン(化合物15)を用い、かつウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート(0.3wt%(第1必須成分[(a)成分]と第2必須成分[(b)成分]の合計重量に対して))を添加して、さらに[(a)成分]/[(b)成分]の官能基モル比を3/1に変更して、実施例6と同様の試験を行った。評価結果を表8に掲載する。

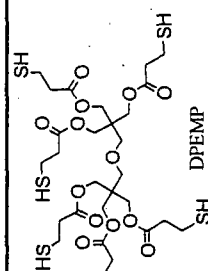
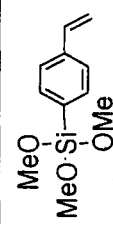
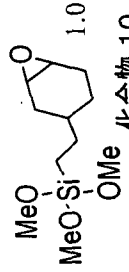
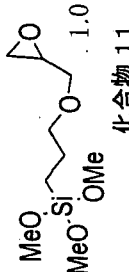
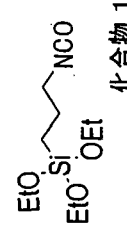
[0193] [表8]

表8-1

基材		プライマー		塗料				積層体の評価				
No.	水接触角 (°)	構成(a)成分	構成(b)成分	膜厚 (μm)	(a)成分/(b)成分モル比	SH基/(b)成分のSH反応性基モル比	種類	膜厚 (μm)	外観	1 接着性	2 擦傷性	水接触角 (°)
実施例 1	ガラス 5~6			0.5	10/13	3/1	アクリル系塗料 1	3	透明	100/100	○	5
実施例 3	↑		↑	0.5	10/13	2.3/1		3	↑	100/100	↑	↑
実施例 4	↑		↑	1.0	10/15	2.7/1		5	↑	100/100	↑	↑
実施例 5	↑		↑	1.0	10/15	2.7/1		↑	↑	100/100	↑	↑
実施例 6	↑		↑	1.0	10/30	2/1		↑	↑	100/100	↑	↑

1: 基盤目剥離試験 2: スチールボール #0000 × 1Kg 荷重 × 10 往復, 傷なし → ○ 傷あり → ×

表8-2

No.	基材		プライマー		塗料				積層体の評価			
	種類	水接触角 (°)	構成(a)成分	構成(b)成分	膜厚 (μm)	(a)成分 / (b)成分モル比	SH基 / HI反応性基モル比	種別	膜厚 (μm)	外観 ¹ 接着性 ²	水接触角 (°)	
実施例 7	↑	↑	↑	↑	1.0	10/15	4/1	↑	↑	↑	↑	
			 DPMP									
実施例 8	↑	↑	↑	↑	1.0	10/20	3/1	↑	↑	↑	↑	
			 化合物 9									
実施例 9	↑	↑	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
			 化合物 10									
実施例 10	↑	↑	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
			 化合物 11									
実施例 11	↑	↑	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
			 化合物 15									

1: 基盤目剥離試験 2: スチールロール #0000×1Kg荷重×10往復, 傷なし→○ 傷あり→×

[0194] [実施例12]

基材をガラスからアルミニウムに変更して、実施例1と同様に試験した。
結果を表9に掲載する。

[0195] [実施例13]

基材をガラスからステンレス(SUS304)に変更して、実施例1と同様に試験した。結果を表9に掲載する。

[0196] [実施例14]

基材をガラスからセメント板に変更して、実施例1と同様に試験した。但し、基材が液を吸収するので、プライマーのコーティングもアクリル系樹脂用組成物(塗料)1のコーティングも数回繰り返した。結果を表9に掲載する。

[0197] [実施例15]

塗料をアクリル系樹脂用組成物1から、モメンティブ社のハードコート剤「UVHC1101」60gと溶剤メキシエタノール40gからなる塗料(固形分60%)に変更して、実施例1と同様に試験した。結果を表9に掲載する。

[0198] [実施例16]

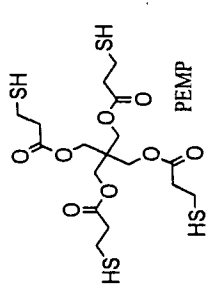
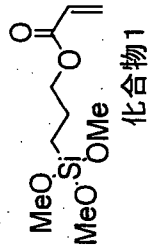
よく洗浄されたアルミニウム板上に、第1必須成分[(a)成分]としてPEMP、第2必須成分[(b)成分]としてスチルルートリメキシシラン(化合物9)を用いて実施例8と同様にプライマー層を形成し、さらに該プライマー層の上に実施例16の塗料を同様にコーティングした。結果を表9に掲載する。

[0199] [実施例17]

第1必須成分[(a)成分]としてPEMP、第2必須成分[(b)成分]として3-イソシアナト-プロピル-トリエトキシシラン(化合物15)を用いて実施例11と同様にプライマー層を形成し、さらに該プライマー層の上に塗料として透明導電性(帯電防止)塗料「コニソル U-200」(製造:インスコン・テック(株), 販売:ティーエーケミカル(株))(固形分10%)を同様にコーティングした。結果を表9に掲載する。

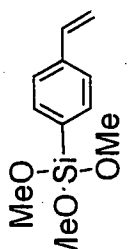
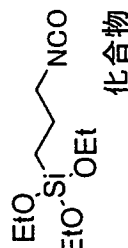
[0200] [表9]

表9-1

No.	基材	プライマー	塗料				積層体の評価					
			(a)成分	(b)成分	膜厚 (μm)	(a)成分 / (b)成分 モル比	SH基/ (b)成分の SH反応性 基 モル比	種別	膜厚 (μm)	外観	¹ 接着 性	² 擦傷 性
実施例 1	ガラス	(a)成分  HS-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-CH ₂ -CH ₂ -SH PEMP (b)成分  MeO-Si(MeO) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-CH=CH ₂ 化合物1	0.5	10/13	3/1	アクリル系 塗料1	3	透明	100/ 100	○	5	5×10^{10}
実施例 12	アルミ ニウム	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	100/ 100	↑	↑	↑	↑
実施例 13	ステンレス (SUS304)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	100/ 100	↑	↑	↑	↑
実施例 14	セメント	↑	↑	不明	↑	↑	↑	不明	↑	↑	↑	↑
実施例 15	ガラス	↑	↑	1.0	↑	↑	↑	100/ 100	↑	↑	○	80

1: 基盤目剥離試験
 2: スチールウール#0000×1Kg荷重
 ×10往復, 傷なし→○ 傷あり→×

モメンティ
 ブ社ハード
 コート剤「U
 VHC110
 IJ

No.	基材		プライマー		塗料					積層体の評価			
	種類	(a)成分	(b)成分	膜厚 (μm)	(a)成分 / (b)成分 モル比	SH基/ (b)成分 のSH反 応性基 モル比	種類	膜厚 (μm)	外観	1.接 着性	2.擦 傷性	水接 触角 ($^\circ$)	3.表面抵 抗 (Ω)
実施例 16	アルミ ニウム	↑	 化合物 9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例 17	ガラス	↑	 化合物 15	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

インスコン・
テック社
帯電防止
塗料
「ユニソル
U-200」

1: 基盤目剥離試験
2: スチールワール#0000×1Kg荷重×10往復,
傷なし→○ 傷あり→×

3: 23°C-50%RH

[0201] [製造例2] (アクリル系塗料2の調製)

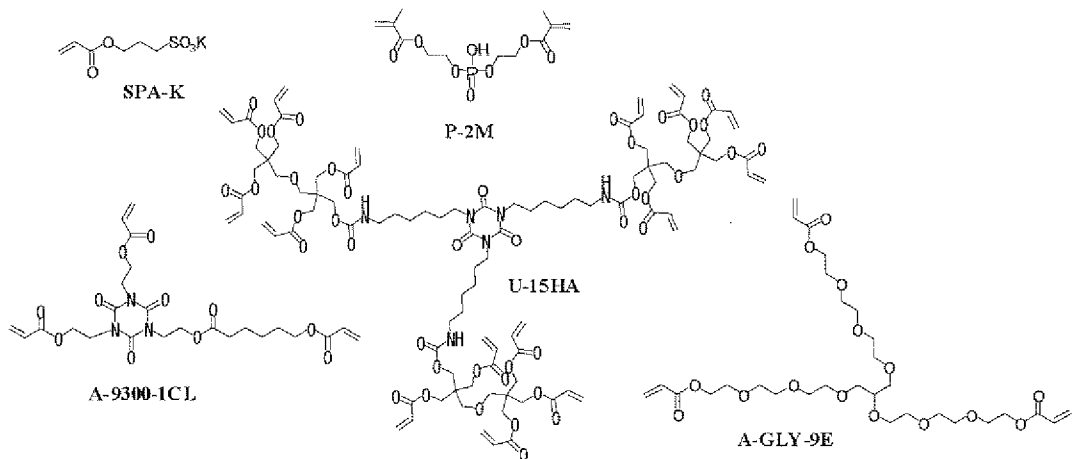
[製造例1]と同様に、[表10]の組成の[アクリル系塗料2]を得た。

[0202] [表10]

表10 アクリル系塗料2

No	成分名	配合量	濃度	備考
		(g)	(wt%)	
1	SPA-K	0.2	0.57	
2	P-2M	0.05	0.14	
3	A-GLY-9E	4	11.36	
4	A-9300-1CL	0.5	1.42	
5	U-15HA	5.5	15.63	
6	S-EED	0.01	0.03	HALS
7	メタノール	2.5	7.1	溶剤 1
8	KTO-46	0.3	0.85	UV重合開始剤
9	メキシタノール	22.14	62.89	溶剤 2
合計		35.2	100	
固形分 (wt%)=30				

[0203] [化21]



[0204] [実施例18~19]

水接触角 $5\sim 6^\circ$ のガラス板表面に、[プライマー1]をバーコーターで塗布し、 120°C のオーブンで1時間加熱乾燥し、ガラス表面にプライマー層を形成し、冷却した。なお、実施例18、19では、それぞれ、プライマー層の膜厚を、 $0.1\ \mu\text{m}$ と $0.2\ \mu\text{m}$ とした。

[0205] 次いで、得られたプライマー層上に[アクリル系塗料2]を、実施例1と同様にコーティングして、凡そ $5\ \mu\text{m}$ の膜厚を有するアクリル系樹脂層を形成した。このアクリル系樹脂層は、透明で、硬く、タック性もなかった。結果を表11に掲載する。

[比較例7]

4-ベンゼンチオール(MW=142.23) 7.9g(0.056mol)、3-クロロプロピルトリメトキシシラン(MW=198.72) 99.4g(0.50mol)、NV30%-コロイダルシリカ(日産化学,メタノール分散シリカゾル) 260.0g、メタノール 57.0g、メキシエタノール 28.0g、N,N-ジメチルホルムアミド 47.4gを混合して、プライマー原液(SH/Cl=2/9, 合計重量=499.7g, 固形分=185.3g)を得た。

[0206] 得られたプライマー原液(499.7g)を10°Cに保ち、さらに攪拌しながら、0.1N(0.365wt%)塩酸 27.0g、アルミニウムアセチルアセトナート 1.9g(1wt%/固形分)を加えた後に、室温で20時間以上攪拌熟成して加水分解反応を進行させ、NV=35wt%のプライマー溶液(合計重量=528.5g, 固形分=187.2g)を得た。

[0207] 次いで、上記プライマー溶液 2.0gとメキシエタノール 12.2gとを混合し、固形分4.9wt%のプライマー2 14.2gを得た。

[0208] このプライマー2を、水接触角5~6°のガラス板表面に、バーコーターを用いて塗布し、120°Cのオーブンで1時間加熱乾燥して、ガラス板表面に0.2μmのプライマー層を形成させた。さらに、このガラス板を冷却した後に、得られたプライマー層上に[アクリル系塗料2]を、実施例1と同様にコーティングし、凡そ5μmの膜厚を有するアクリル系樹脂層を形成した。結果を表11に掲載する。

[0209] [比較例8]

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(信越化学「KBM-803」, MW=196.4) 5.0g(0.0255mol)、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学「KBM-503」, MW=248.4) 5.0g(0.0201mol)メキシエタノール 95.0g、エタノール 95.0gを混合して、プライマー原液(SH/メタクリロイル=1.26/1, 合計重量=200.0g, 固形分=10.0g)を得た。

[0210] 得られたプライマー原液(200g)に、酢酸 0.4g(4wt%/固形分)、水 2.5g(3倍当量/珪素原子に結合したアルコキシ基)を加えて、室温で3時間以上混合攪拌して加水分解反応を進行させ、NV=5wt%のプライマー溶液(合計重量=202.9g, 固形分=10.0g)を得た。

[0211] 次いで、上記プライマー溶液 2.0gとメキシエタノール 12.2gとを混合し、固形

分4. 9wt%のプライマー3 14. 2gを得た。

[0212] このプライマー溶液3を、水接触角 $5\sim 6^\circ$ のガラス板表面に、バーコーターを用いて塗布し、 120°C のオーブンで1時間加熱乾燥して、ガラス板表面に $0. 2\ \mu\text{m}$ のプライマー層を形成させた。さらに、このガラス板を冷却した後に、得られたプライマー層上に[アクリル系塗料2]を、実施例1と同様にコーティングし、凡そ $5\ \mu\text{m}$ の膜厚を有するアクリル系樹脂層を形成した。結果を表11に掲載する。

[0213] [表11]

表11

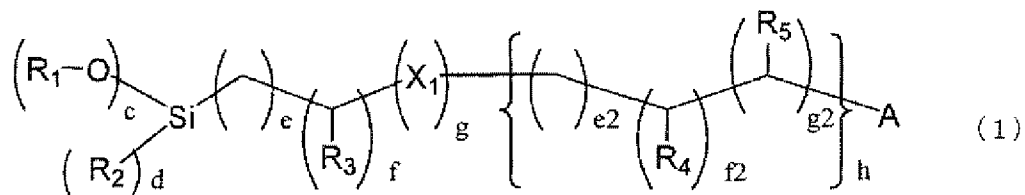
No.	基材		ガラス		塗料			
	種類	(a)成分	(b)成分	膜厚 (μm)	(a)成分/(b)成分のS H反応性基 モル比	種別	膜厚 (μm)	接着性
実施例18	ガラス	 化合物1	 化合物2	0.1	10/13	アクリル系塗料2	5	100/100
実施例19	↑	↑	↑	0.2	↑	↑	↑	100/100
比較例7	↑	 HS-C ₆ H ₄ -SiH ₃	 MeO-Si(OMe) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	↑	1/4.5	↑	↑	0/100
比較例8	↑	 MeO-Si(OMe) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	 MeO-Si(OMe) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	↑	1.2/1	↑	↑	0/100

1: 基板剥離試験

請求の範囲

- [1] (a) 1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有するポリチオールと、(b) 1分子中に、少なくとも1個以上のメルカプト基と反応性を有する官能基および少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、水とを混合して得られるプライマー組成物。
- [2] (a) 成分のポリチオールが、芳香環以外の炭素原子にメルカプト基が2個以上結合した芳香族ポリチオール、および脂肪族ポリチオールから選ばれる少なくとも1つのポリチオールである請求項1記載のプライマー組成物。
- [3] (b) 成分のシラン化合物が、下記一般式(1)

[化1]

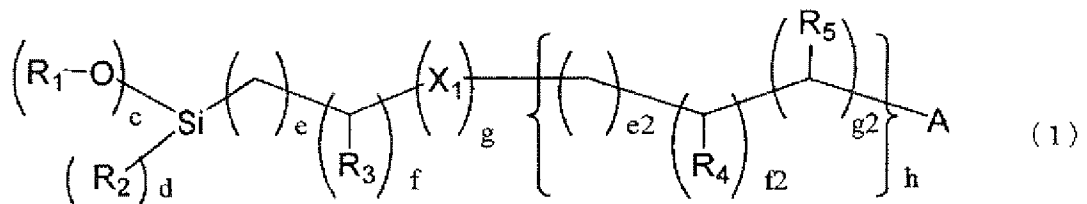


(Aは炭素-炭素二重結合を有する基、環状エーテル基、またはイソシアナト基を表す。R1およびR2は独立して炭素数1~4のアルキル基を表す。R3~R5は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。X1は独立してO、S、またはNHを表す。cは1~3の整数を表し、dは0~2の整数を表し、且つc+d=3である。e、e2、f、およびf2は独立して0~10の整数を表す。gおよびg2は独立して0または1を表す。hは0~3の整数を表す。)

で表されるシラン化合物である請求項1記載のプライマー組成物。

- [4] (a) 1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有する脂肪族ポリチオールと、
(b) 下記一般式(1)

[化2]



(Aは炭素-炭素二重結合を有する基、環状エーテル基、またはイソシアナト基を表す。R1およびR2は独立して炭素数1~4のアルキル基を表す。R3~R5は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。X1は独立してO、S、またはNHを表す。cは1~3の整数を表し、dは0~2の整数を表し、且つ $c+d=3$ である。e、e2、f、およびf2は独立して0~10の整数を表す。gおよびg2は独立して0または1を表す。hは0~3の整数を表す。)で表されるシラン化合物と、水とを混合して得られるプライマー組成物。

- [5] 請求項1記載のプライマー組成物を加熱硬化して得られるプライマー層。
- [6] 請求項4記載のプライマー組成物を加熱硬化して得られるプライマー層。
- [7] 無機基材とアクリル系樹脂層との間に、請求項5記載のプライマー層を有する積層体。
- [8] 無機基材とアクリル系樹脂層との間に、請求項6記載のプライマー層を有する積層体。
- [9] 無機基材の少なくとも1面に、(a)1分子中に少なくとも2個以上のメルカプト基を有するポリチオールと(b)1分子中に、少なくとも1個以上のメルカプト基と反応性を有する官能基および少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と水とを混合して得られるプライマー組成物からなるプライマー層を形成し、
当該プライマー層上に、アクリル系樹脂を含む塗料からなるアクリル系樹脂層を形成する積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/054407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D183/08(2006.01) i, B05D7/24(2006.01) i, B32B9/00(2006.01) i, C09D5/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D183/08, B05D7/24, B32B9/00, C09D5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-193355 A (Ito Optical Industrial Co., Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0059], [0070] to [0072], [0104] (Family: none)	1-9
Y	JP 57-092024 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 June, 1982 (08.06.82), Claims; page 3, upper left column, line 15 to lower left column, line 5 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 April, 2009 (17.04.09)	Date of mailing of the international search report 28 April, 2009 (28.04.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-026207 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims; Par. Nos. [0006], [0014], [0018]; example 9 (Family: none)	1-9
Y	JP 2006-052168 A (Konishi Co., Ltd.), 23 February, 2006 (23.02.06), Claims; Par. Nos. [0027] to [0029], [0033] to [0034], [0037] to [0039], [0139] to [0140] (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-500259 A (Sika Technology AG.), 11 January, 2007 (11.01.07), Claims; Par. Nos. [0038] to [0042], [0051] to [0052], [0077] & EP 1502927 A1 & WO 2005/012382 A1 & MX 2006000766 A1 & AU 2004260892 A1 & KR 2006-052949 A & CN 1829755 A & US 2007/0043196 A1	1-9
A	JP 07-025951 A (Toagosei Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims; Par. Nos. [0018] to [0020] (Family: none)	1-9
A	JP 2001-055507 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims; Par. Nos. [0010] to [0017], [0028] to [0029] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-543226 A (Akzo Nobel N.V.), 17 December, 2002 (17.12.02), Claims; Par. No. [0033] & WO 2000/064959 A1 & AU 200047520 A & BR 200010027 A & EP 1177232 A1 & KR 2001-111590 A & CN 1349547 A & DE 60004202 E & US 6639046 B1 & ES 2200880 T3 & RU 2238957 C2 & IN 200101471 P4	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D183/08(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D183/08, B05D7/24, B32B9/00, C09D5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 1 1 - 1 9 3 3 5 5 A (伊藤光学工業株式会社) 1999.07.21, 特許請求の範囲, 【0059】, 【0070】~【0072】, 【0104】 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 5 7 - 0 9 2 0 2 4 A (大日本印刷株式会社) 1982.06.08, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄15行~左下欄5行 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.04.2009

国際調査報告の発送日

28.04.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4V

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 07-026207 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 01. 27, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0014】, 【0018】 実施例9 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2006-052168 A (コニシ株式会社) 2006. 02. 23, 特許請求の範囲, 【0027】 ~ 【0029】, 【0033】 ~ 【0034】, 【0037】 ~ 【0039】, 【0139】 ~ 【0140】 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2007-500259 A (シーカ・テクノロジー・アーゲー) 2007. 01. 11, 特許請求の範囲, 【0038】 ~ 【0042】, 【0051】 ~ 【0052】, 【0077】 & EP 1502927 A1 & WO 2005/012382 A1 & MX 2006000766 A1 & AU 2004260892 A1 & KR 2006-052949 A & CN 1829755 A & US 2007/0043196 A1	1-9
A	J P 07-025951 A (東亜合成株式会社) 1995. 01. 27, 特許請求の範囲, 【0018】 ~ 【0020】 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2001-055507 A (関西ペイント株式会社) 2001. 02. 27, 特許請求の範囲, 【0010】 ~ 【0017】, 【0028】 ~ 【0029】 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2002-543226 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ) 2002. 12. 17, 特許請求の範囲, 【0033】 & WO 2000/064959 A1 & AU 200047520 A & BR 200010027 A & EP 1177232 A1 & KR 2001-111590 A & CN 1349547 A & DE 60004202 E & US 6639046 B1 & ES 2200880 T3 & RU 2238957 C2 & IN 200101471 P4	1-9