

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5594558号
(P5594558)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014. 8. 15)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 83/00 (2006. 01) C O 8 L 83/00
C O 8 L 85/00 (2006. 01) C O 8 L 85/00
C O 9 D 183/00 (2006. 01) C O 9 D 183/00
C O 9 D 185/00 (2006. 01) C O 9 D 185/00
C O 9 J 183/00 (2006. 01) C O 9 J 183/00

請求項の数 17 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-538654 (P2008-538654)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月1日 (2007. 10. 1)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/069179
 (87) 国際公開番号 W02008/044521
 (87) 国際公開日 平成20年4月17日 (2008. 4. 17)
 審査請求日 平成22年8月9日 (2010. 8. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-279352 (P2006-279352)
 (32) 優先日 平成18年10月13日 (2006. 10. 13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003975
 日東紡績株式会社
 福島県福島市郷野目字東 1 番地
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘
 (74) 代理人 100122655
 弁理士 浅野 裕一郎

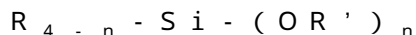
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属アルコキシド縮合物と、有機シラン化合物と、ホウ素化合物を含む高分子組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 以下の式で表わされる有機シラン化合物



(式中、R はアミノ基含有のアルキル基を表わし、R' はメチル基、エチル基またはプロピル基を表わし、n は 1 ~ 3 から選択される整数を表わす) と

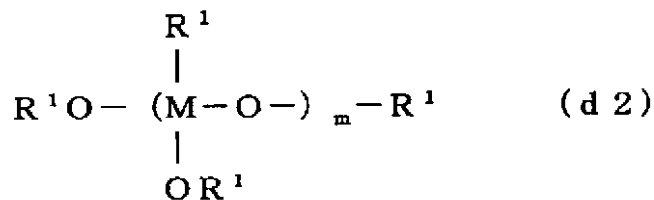
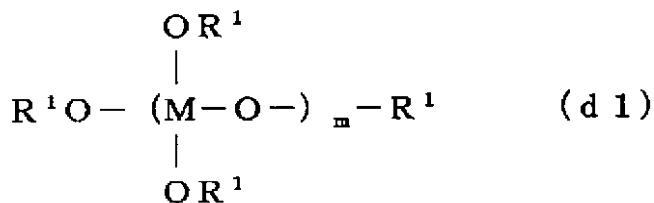
(b) H_3BO_3 及び B_2O_3 からなる群から選択される少なくとも 1 種のホウ素化合物、

とを反応させて得られる反応生成物 (c) と；

(d) 以下の式 (d1) 及び (d2) からなる群から選択される少なくとも 1 種の式で表わされる金属アルコキシドの縮合物とを含む、高分子組成物。

10

【化 1】



10

(式中、 R^1 は、アルキル基を表わし、その一部は水素であってもよく、 R^1 は、夫々独立に同一であっても異なってもよく、 m は 2 ~ 20 から選択される整数を表わし、 M は、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属を表わす。)

【請求項 2】

前記 (a) 成分 1 モルに対し、前記金属アルコキシドの縮合物 (d) が、金属アルコキシドモノマー重量換算で、2 ~ 50 モル含む、請求項 1 に記載の高分子組成物。

20

【請求項 3】

前記 (a) 成分 1 モルに対し、前記金属アルコキシドの縮合物 (d) が、金属アルコキシドモノマー重量換算で、4 モル以上含む、請求項 2 に記載の高分子組成物。

【請求項 4】

前記金属アルコキシドの縮合物 (d) が、前記式 (d 1) で表わされ、テトラエトキシシランの縮合物又はテトラメトキシシランの縮合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 5】

前記ホウ素化合物 (b) が、炭素数 1 ~ 7 のアルコールに溶解したホウ素化合物アルコール溶液である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

30

【請求項 6】

前記 (a) 成分の有機シラン化合物が、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン及び N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランから成る群から選択される少なくとも 1 種の有機シラン化合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 7】

前記 (b) 成分のホウ素化合物が H_3BO_3 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 8】

前記反応生成物 (c) が、前記 (a) 成分 1 モルに対して前記 (b) 成分 0.02 ~ 8 モルの比率で反応させて得られる反応生成物を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

40

【請求項 9】

前記反応生成物 (c) は、水を添加する加水分解工程を経ないで (a) 成分と (b) 成分を反応させて得られる反応生成物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 10】

(e) 合成樹脂を更に含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 11】

50

繊維状の形態である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 12】

粒子状の形態である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物。

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の高分子組成物を、1000 以下の温度で焼成することにより得られる、基材。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物を主成分として含む、コーティング剤。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物を主成分として含む、接着剤。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の高分子組成物、又は請求項 14 に記載のコーティング剤、又は請求項 15 に記載の接着剤を、無機基材または有機基材に塗布することにより得られる、機能材料。

【請求項 17】

前記無機基材または有機基材がガラスクロスであり、請求項 16 に記載の機能材料を、1000 以下の温度で焼成することにより得られる、ガラス基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機シラン化合物とホウ素化合物とを反応させて得られる反応生成物と、金属アルコキシドの縮合物とを含む、高分子組成物、及び、それを用いたコーティング剤、接着剤、ガラス基材及び機能材料に関する。

【背景技術】

【0002】

テトラエトキシシラン (TEOS) などの金属アルコキシドとアミノシラン化合物とを含有するコーティング剤は、古くから知られている。しかし、そのようなコーティング剤は、被膜性に劣りフィルムにするのが困難であった。また、用途によっては被膜強度 (硬度) が不十分であった。

【0003】

たとえば、特許文献 1 には、テトラエトキシシラン (TEOS) などの金属アルコキシドあるいはその縮合物と、アミノシラン化合物などからなる塗料用樹脂組成物が記載されている。しかし、そのような金属アルコキシドの縮合物を用いても、被膜性は向上するものの、硬度の改善の余地があった。

【特許文献 1】特開平 8 - 295826 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者は、鋭意検討の結果、金属アルコキシドとアミノシラン化合物とを含有するコーティング剤に更にホウ酸を加えると、被膜性が向上することを見出した。さらに、金属アルコキシドの単量体の場合には添加量が多くすぎると被膜性が低下してしまうが、金属アルコキシドの縮合物の場合には添加量が多くても、被膜硬度の低下があまりみられないことを発見した。

【0005】

本発明は、被膜性 (フィルム形成性) に優れ且つ十分に硬度 (被膜強度) のあるコーティング剤の原料となる高分子組成物、それを主成分として含むコーティング剤及び接着剤、及び、それらを用いた基材、ガラス基材及び機能材料を提供する。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

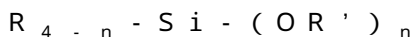
40

50

【 0 0 0 6 】

本発明は前記の課題を解決したものであり、

(a) 以下の式で表わされる有機シラン化合物



(式中、R はアミノ基含有の有機基を表わし、R' はメチル基、エチル基またはプロピル基を表わし、n は 1 ~ 3 から選択される整数を表わす) と

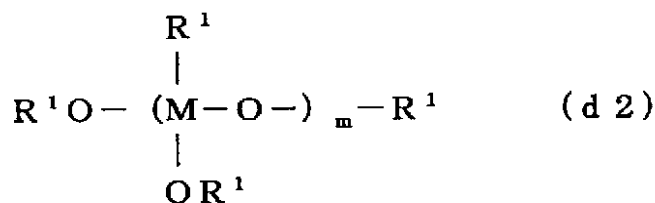
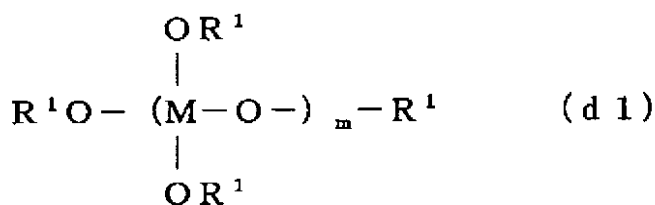
(b) H_3BO_3 及び B_2O_3 からなる群から選択される少なくとも 1 種のホウ素化合物、

とを反応させて得られる反応生成物 (c) と ;

(d) 以下の式 (d 1) 及び (d 2) からなる群から選択される少なくとも 1 種の式で表わされる金属アルコキシドの縮合物とを含む、高分子組成物に関する。

10

【 化 1 】



20

(式中、 R^1 は、アルキル基を表わし、その一部は水素であってもよく、 R^1 は、夫々独立に同一であっても異なってもよく、m は 2 ~ 20 から選択される整数を表わし、M は、Si、Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属を表わす。)

30

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、上記高分子組成物と合成樹脂とを含む、高分子組成物に関する。

また、本発明は、繊維状の形態または粒子状の形態である、上記高分子組成物に関する。また、本発明は、上記高分子組成物を主成分として含む、コーティング剤または接着剤に関する。また、本発明は、上記高分子組成物、コーティング剤または接着剤を、無機基材または有機基材に塗布することにより得られる、機能材料に関する。また、本発明は、上記高分子組成物あるいは上記機能材料から得られるガラス基材に関する。

【 0 0 0 8 】

更に本発明は、繊維状の形態または粒子状の形態の上記高分子組成物、又は、上記機能材料を、1000 以下の温度で焼成することにより得られる基材またはガラス基材に関する。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

得られる高分子物質及び高分子物質組成物は、被膜性に優れかつ十分に硬度のあるコーティング剤または接着剤などとしてセラミックスまたはガラスへの応用が可能である。

また、合成樹脂を添加すると、樹脂ハードコート剤として使用できる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

(詳細な説明)

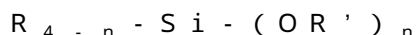
(a) 成分 (有機シラン化合物) と (b) 成分 (ホウ素化合物) を混合すると、反応し

50

、数分から数十分で透明で粘稠な液体となり、固化する。これは、ホウ素化合物が、(a)成分中のアミノ基を介して架橋剤として働き、これらの成分を高分子化させて、その結果、粘稠な液体となり、固化するからであると考えられる。なお、(a)成分は液体である。本発明では、上記(a)成分と(b)成分との反応に際し、水を使用しない。

【0011】

(a)成分は、以下の式で表わされるアミノ基を含むシラン化合物である。



(式中、Rはアミノ基含有の有機基を表わし、R'はメチル基、エチル基またはプロピル基を表わし、nは1～3から選択される整数を表わす。)

【0012】

ここで、Rはアミノ基含有の有機基を表わすが、たとえば、モノアミノメチル、ジアミノメチル、トリアミノメチル、モノアミノエチル、ジアミノエチル、トリアミノエチル、テトラアミノエチル、モノアミノプロピル、ジアミノプロピル、トリアミノプロピル、テトラアミノプロピル、モノアミノブチル、ジアミノブチル、トリアミノブチル、テトラアミノブチル、及び、これらよりも炭素数の多いアルキル基またはアリール基を有する有機基を挙げることができるが、それらに限定されない。γ-アミノプロピルや、アミノエチルアミノプロピルが特に好ましく、γ-アミノプロピルが最も好ましい。

【0013】

(a)成分中のR'はメチル基、エチル基またはプロピル基を表わす。その中でも、メチル基及びエチル基が好ましい。

【0014】

(a)成分中のnは1～3から選択される整数を表わす。その中でも、nは2～3であるのが好ましく、nは3であるのが特に好ましい。

すなわち、(a)成分としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0015】

(b)成分は、H₃BO₃及びB₂O₃からなる群から選択される少なくとも1種のホウ素化合物である。(b)成分は、好ましくは、H₃BO₃である。

【0016】

(a)成分と(b)成分との反応における両成分の使用量は、任意であるが、好ましくは、(a)成分1モルに対して(b)成分0.02モル以上の比率であり、より好ましくは、0.02モル～8モルの比率、更に好ましくは、0.02モル～5モルの比率、より更に好ましくは、0.2モル～5モルの比率である。

(a)成分1モルに対し、(b)成分が0.02モル未満では、固化に要する時間が長くなったり、十分に固化しなかったりすることがある。また、(b)成分が8モルを越すと、(b)成分が(a)成分に溶解せず残ってしまうことがある。

【0017】

本発明の高分子物質(a)成分と(b)成分との混合条件(温度、混合時間、混合方法など)は、適宜選択することができる。通常室温条件では、数分から数十分で透明で粘稠な液体となり、その後、固化する。固化する時間や得られる反応生成物(c)の粘度や剛性はホウ素化合物の割合でも異なる。

【0018】

前記ホウ素化合物(b)は、好ましくは、炭素数1～7のアルコールに溶解したホウ素化合物アルコール溶液である。炭素数1～7のアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、各種プロピルアルコール、各種ブチルアルコール、及びグリセリンなどが挙げられるが、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが好ましい。当該アルコール溶液を使用することにより、(b)成分を(a)成分に溶解する時間を短縮できる。なお、取り扱い上アルコール中のホウ素化合物の濃度は高いほうが好ましい。

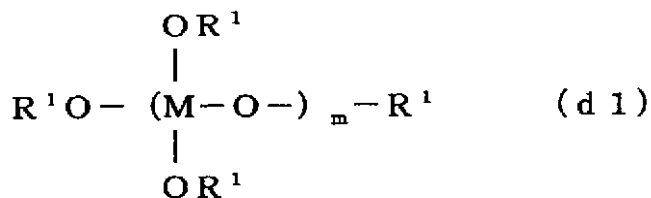
【0019】

前記反応生成物は、好ましくは、水を添加して加水分解する工程を経ないで (a) 成分と (b) 成分を反応させて得られる反応生成物である。

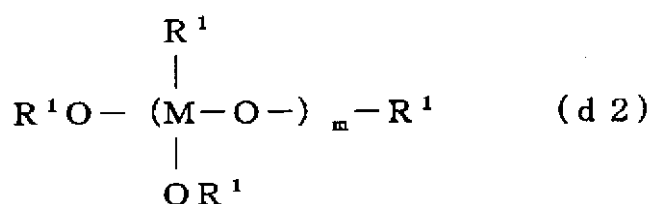
【0020】

本発明の高分子組成物は、以上のように (a) 成分と (b) 成分とを反応させて得られる反応生成物 (c) に加え、以下の式 (d1) 及び (d2) からなる群から選択される少なくとも 1 種の式で表わされる金属アルコキシドの縮合物 (d) とを含む。

【化2】



10



20

(式中、 R^1 は、アルキル基を表わし、その一部は水素であってもよく、 R^1 は、夫々独立に同一であっても異なってもよく、 m は 2 ~ 20 から選択される整数を表わし、 M は、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属を表わす。)

【0021】

すなわち、前記 (a) 成分と (b) 成分との反応に際して、あるいは、反応後、(d) 成分を添加する。(d) 成分を添加することにより、硬度を高めることができ、電気特性や化学特性をより向上させることができるとともに、粘稠な液体の状態となるので、繊維やフィルム状に加工することができる。

30

【0022】

(d) 成分である前記金属アルコキシドの縮合物の添加量は、前記 (a) 成分 1 モルに対し、金属アルコキシドモノマー重量換算で、2 ~ 50 モルであるのが好ましく、4 モル以上であるのが、より好ましい。すなわち、(d) 成分の添加量が多すぎる場合には、硬度が低下する傾向があり、逆に、少なすぎる場合には、 Si 含有量が少なくなるので用途によっては硬度が低下したり化学的耐久性の問題が発生することがある。

【0023】

(d) 成分中の R^1 はアルキル基を表わし、その一部は水素であってもよく、 R^1 は、夫々独立に同一であっても異なってもよいが、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びそれ以上の炭素数を有するアルキル基であり、メチル基あるいはエチル基であるのが好ましい。

40

【0024】

(d) 成分中の m は、2 ~ 20 から選択される整数を表わすが、3 ~ 10 であるのが好ましく、5 であるのが最も好ましい。

【0025】

(d) 成分中の M は、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属を表わすが、 Si または Ti であるのが好ましく、 Si が最も好ましい。

【0026】

(d) 成分を構成する金属アルコキシドモノマー単位としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリ

50

メトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリプロボキシシラン、ブチルトリプトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロボキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリプロボキシシラン、ブチルトリプトキシシラン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロボキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、メチルトリメトキシジルコニウム、エチルトリエトキシジルコニウム、プロピルトリプロボキシジルコニウム、及びブチルトリプトキシジルコニウムなどを挙げることができる。

【0027】

(d)成分が前記式(d1)で表わされる場合には、テトラエトキシシランの縮合物(5量体)又はテトラメトキシシランの縮合物(5量体)であるのが好ましく、前記式(d2)で表わされる場合には、エチルトリエトキシシランの縮合物(5量体)又はメチルトリメトキシシランの縮合物(5量体)であるのが好ましい。

【0028】

本発明の高分子組成物は、(d)成分に加え、金属アルコキシドモノマーを更に含むことができる。金属アルコキシドモノマーの粘性は、(d)成分である縮合物に比べて低いため、金属アルコキシドモノマーを更に含有させることにより、得られる高分子組成物の基材への密着性が向上することがあるという優位点があるが、金属アルコキシドモノマーの含有量を、(d)成分と同量以上など多くすると、塗膜を厚くした時の被膜性が低下してしまうことがある。

前記金属アルコキシドモノマーの使用量は、(a)成分1モルに対して10モル以下の比率が好ましい。より好ましくは、0.1モル～5モルの比率である。(a)成分1モルに対し、使用量が0.1モル未満では、添加効果が得られにくくなることがあり、また、使用量が5モルを越すと、白濁してしまうことがある。

【0029】

当該金属アルコキシドモノマーの金属としては、Si、Ta、Nb、Ti、Zr、Al、Ge、B、Na、Ga、Ce、V、Ta、P、Sb、などを挙げることができるが、これらに限定されない。好ましくは、Si、Ti、Zrであり、また、液体であることが好ましいため、Si、Tiが特に好ましい。当該金属アルコキシドモノマーのアルコキシド(アルコキシ基)としては、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、ブトキシ、及びそれ以上の炭素数を有するアルコキシ基を挙げることができる。メトキシ、エトキシ、プロボキシ、及びブトキシが好ましく、メトキシ及びエトキシがより好ましい。より好ましい当該金属アルコキシドモノマーは、(d)成分のモノマー単位と同じものであり、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、及びメチルトリメトキシシランがより更に好ましい。

【0030】

本発明の高分子組成物は、合成樹脂及び/又はジオール系化合物((e)成分)を更に含むことができる。すなわち、前記(a)成分と(b)成分との反応に際して、あるいは、反応後、(d)成分に加えて、(e)成分を添加させることができる。(e)成分を加えることで、得られる反応生成物にクラック防止性を付与することができ、(e)成分を含む高分子組成物は、樹脂ハードコート剤として使用できる。

【0031】

(e)成分の合成樹脂としては、特に限定されないが、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及び紫外線硬化性樹脂などを挙げることができ、具体的には、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂およびこれらの樹脂の変性品を挙げることができ、様々な重合度(分子量)を有する合成樹脂を使用することができる。その中でもエポキシ樹脂、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エポシアクリレート、シリコーン樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが好ましい。

(e)成分のジオール系化合物としては、特に限定されないが、ポリカブトラクトンジ

10

20

30

40

50

オール、１，６ヘキサンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオールを挙げることができる。その中でもポリエステルジオールが特に好ましい

【００３２】

（ｅ）成分の使用量は、組成物全体に対して５０重量％以下の比率が好ましい。より好ましくは、１重量％～４０重量％の比率である。（ｅ）成分が１重量％未満では、前述したような（ｅ）成分を添加する効果が得られにくくなることがあり、また、（ｅ）成分が４０重量％を越すと、樹脂硬化剤を添加する必要があることがあり、また、高い硬度が得られないことがある。

【００３３】

本発明の高分子組成物に（ｅ）成分を含有させる時は、（ｄ）成分である金属アルコキシシドの縮合物の含有量を少なめにすることが好ましい。すなわち、（ｅ）成分を含有して（ｄ）成分の含有量が多い場合には、本発明の高分子組成物を得るための硬化時間が長くなる傾向があり、湿気硬化時間が長くなる問題が発生することがある。この場合、具体的には、（ｄ）成分の添加量は、前記（ａ）成分１モルに対し、金属アルコキシシドモノマー重量換算で、２～２０モルであるのが好ましい。

【００３４】

本発明の高分子組成物を繊維状の形態にすることにより、耐熱性や耐薬品性の優れた不織布を得ることができる。繊維化の方法としては、熔融紡糸法、遠心法、あるいはエレクトロスピンニング法などを挙げることができる。

【００３５】

本発明の高分子組成物を粒子状の形態にすることにより、無機フィラーとして利用できる。粒状化の方法としては、スプレーで球状固化する方法や、スピンコートで薄膜を形成して粉碎する方法などを挙げることができる。

【００３６】

本発明の繊維状の形態または粒子状の形態の高分子組成物を、１０００以下の温度で焼成することにより得られる基材は、焼成することにより、密度を高めることができ、無機フィラーとして利用できる。特に、粒子状の形態の高分子組成物は、焼成することにより、Ｓｉ含有量を高めることができる。

【００３７】

本発明の高分子組成物は、上記で列挙した成分以外にも、その用途に応じて、着色剤、防黴剤、光触媒材料、防錆剤、防食剤、防藻剤、撥水剤、導電性材料、熱線吸収剤、熱線反射材などを含ませることができる。

【００３８】

本発明の高分子組成物を主成分として含ませることにより、コーティング剤または接着剤を得ることができる

【００３９】

本発明の高分子組成物、コーティング剤、又は接着剤を、無機基材または有機基材に塗布することにより、機能材料を得ることができる。無機基材または有機基材としては、木材、石材、プラスチック、繊維製品等あらゆるものを挙げることができる。このように、無機基材または有機基材に塗布することにより、静電防止効果や酸素および水蒸気遮断性並びに欠陥封止性を付与でき、特に、本発明の高分子組成物を、液体または水あめ状態のうちにガラスクロスなどの布帛に塗布すれば、容易に目止めクロスあるいは耐熱クロス等を得ることができる。このように、本発明の高分子組成物は、その粘度を１ポイズ以下でも塗工できるため基材の内部に含浸させることにより、その基材材料の素材を活かしながら改質することも可能である。

更に光触媒を含有させてバインダーとして使用しても、通常の有機物バインダーに比べ、経時的に分解することは少ない。また、基材に塗布することにより、基材表面に耐熱性や電気絶縁性を付与することができる。

また、アルミナ、シリカ、ガラス等の無機粉体を添加することにより、１０００以上でも使用可能で、常温でも接着力が大きいため、優れた無機接着剤とすることができる。

10

20

30

40

50

同様に、金属粉体や金属イオンを添加することにより、導電性塗料や導電性接着剤としても使用できる。着色したい場合は、金属イオン、有機着色剤や有機蛍光剤を添加することができ、特に有機蛍光剤の褪色を大幅に減少できる。また、衛生材料として利用するために、無機あるいは有機の抗菌剤あるいは防黴剤を添加することもできる。

【0040】

さらに、ガラス繊維布帛やガラスクロスなどの基材に、本発明の高分子組成物、コーティング剤、又は接着剤を塗布することにより得られる機能材料を1000以下の温度で焼成することにより、無機質の皮膜を有するガラス基材を得ることができる。

【0041】

本発明のコーティング剤としての用途は、光表示材及び装置のハードコート用が有用である。例えば、液晶用（具体的には、AG・ARフィルム、TACフィルム、偏光膜、セパレートフィルム、透明電極、カラーフィルター、配向膜、位相差フィルム、プリズムシート、拡散板、導光板、反射板など）のハードコート用として、また、プラズマディスプレイについてもPC、PPコートのハードコート用として有用である。

【0042】

本発明の高分子組成物は、無機物質(Si)を骨格とするため、光触媒用の接着剤などとして使用しても、有機物（炭素骨格の）接着剤に比べ、分解、劣化しにくい傾向にある。

【0043】

本発明の高分子組成物は、近赤外線遮断材料((c1)成分)を更に含むことができる。(c1)成分としては、伝導性金属酸化物及び/又は近赤外線吸収色素を挙げることができる。(c1)成分を添加することにより、近赤外線を遮断することができる。

【0044】

(c1)成分の伝導性金属酸化物としては、特に限定されないが、例えば、Au、Ag、Ni、Cu、In、Sn、及びSbから選択される少なくとも1種の金属の酸化物を挙げることができ、好ましくは、ITO（インジウムスズオキシド）及びATO（アンチモンズオキシド）から成る群から選択される少なくとも1種の酸化物である。

【0045】

また、物質が光に対して透明であるためには、可視光線に対し、反射及び吸収がないことに加え、散乱ができるだけ少ないことが条件となる。したがって、散乱を小さくするためには光の波長の1/2、すなわち、平均粒径が200nmよりも小さい超微粒子が特に好ましい。

【0046】

コーティング組成物から得られる膜の透明性はヘイズ値（全透過光に占める散乱光成分の割合）により判断されるが、ヘイズ値が2%を超えると曇りを感じるため、透明性であるためには、ヘイズ値は2%以下とすることが好ましい。そのような2%以下のヘイズ値を達成するには、ITO（インジウムスズオキシド）やATO（アンチモンズオキシド）の超微粒子などの屈折率が約2の粒子を使用する場合には、平均粒径を100nm以下に分散したものを使用するのが好ましい。ただし、平均粒径を小さくし過ぎた場合、透明性は高くなるものの、近赤外線の遮断性が減少してしまうことがあるので、近赤外線の一定レベルの遮断性を得るためには、当該超微粒子を分散させすぎて分散粒径を小さくし過ぎて10nm以下にすることは好ましくない。したがって、透明性と近赤外線遮断性とのバランスを考慮して、平均粒径を適切な範囲に調整して利用するのが好ましい。

【0047】

(c1)成分の伝導性金属酸化物の使用量は、特に限定されないが、(a)成分と(b)成分とを反応させて得られる反応生成物を含む高分子物質100重量部に対し、好ましくは0.5~50重量部、より好ましくは1~20重量部、より更に好ましくは2~10重量部である。

【0048】

(c1)成分の近赤外線吸収色素は、近赤外線吸収能を有する色素であれば特に限定されないが、例えば、アゾ系、アルミニウム系、アントラキノン系、シアニン系、ジイモニ

10

20

30

40

50

ウム系、ジオール金属錯体系、ノスクアリリウム系及びフタロシアニン系の近赤外線吸収色素から選択される少なくとも１種の近赤外線吸収色素を挙げることができる。その中でも、ジイモニウム系及びフタロシアニン系の近赤外線吸収色素が好ましい。このよう近赤外線吸収色素としては、[ビス(４-t-ブチル-１,２-ジチオフェノレート)銅-テトラ-n-ブチルアンモニウム](住友精化社製BBT)、１,１,５,５-テトラキス[４-(ジエチルアミノ)フェニル]-１,４-ペンタジエン-３-イリウム-P-トルエンスルホナート(昭和電工社製Karenz IR-T)、フタロシアニン化合物(山本化成社製TKR-2040)などを挙げることができる。

【００４９】

(c１)成分の近赤外線吸収色素が、低級アルコール又はエーテルなどの溶媒に溶解する色素の場合は、そのような溶媒に溶解させた溶液の形態で、本発明のコーティング組成物に含有させれば良いし、そのような溶媒に溶解しない色素の場合は、粒子などの形態でそのまま本発明のコーティング組成物に含有させれば良い。(c１)成分の近赤外線吸収色素を、そのような粒子の形態で含有させる場合には、前記(c１)成分の伝導性金属酸化物と同様の平均粒径のものを使用するのが好ましい。

【００５０】

(c１)成分の近赤外線吸収色素の使用量は、特に限定されないが、上記のような溶媒に溶解させた溶液の形態で使用する場合には、(a)成分と(b)成分とを反応させて得られる反応生成物を含む高分子物質１００重量部に対し、好ましくは０．０１重量部以上、より好ましくは０．１～５０重量部、より更に好ましくは０．２～２５重量部、特に好ましくは０．５～１５重量部である。また、(c１)成分の近赤外線吸収色素を粒子などの固体の形態で使用する場合は使用量には、(a)成分と(b)成分とを反応させて得られる反応生成物を含む高分子物質１００重量部に対し、好ましくは０．１～５０重量部、より好ましくは０．５～２５重量部、より更に好ましくは１～１５重量部である。

【００５１】

(c１)成分の伝導性金属酸化物と近赤外線吸収色素は、両方を組合せて使用することも可能である。

【００５２】

(c１)成分を更に含む本発明の高分子組成物により、ゾル・ゲル法などで必要とされる加水分解などの複雑な工程を要せず、長時間を要することなく製造でき、しかも、耐候性が高く、優れた光学特性(透明性など)及びハードコート特性を有する近赤外線遮断コーティング組成物を製造することができる。得られるコーティング組成物は、ガラス、セラミックス及び透明プラスチックへの応用が可能である。

【００５３】

本発明の高分子組成物は、前記(c１)成分の代わりにあるいは(c１)成分に加えて、防錆機能付与剤(防錆剤)((c２)成分及び/又は(c３)成分)を更に含むことができる。

【００５４】

防錆機能付与剤(防錆剤)を配合することにより、本発明の高分子組成物には、防錆機能が付与される。

(c２)成分として、イミダゾール系窒素ヘテロ環化合物、トリアゾール系窒素ヘテロ環化合物、テトラゾール系窒素ヘテロ環化合物、及びピラゾール系窒素ヘテロ環化合物、並びにこれらの化合物の塩から成る群から選択される少なくとも一種の化合物を更に含むことができる。

【００５５】

(c２)成分としては、２-メチル-４,５-ジベンジルイミダゾール、２-メチル-４-(４-クロロフェニルメチル)イミダゾール、２-フェニル-４-(４-メチルフェニルメチル)イミダゾール、３-ヒドロキシ-１,２,４-トリアゾール、３-メルカプト-１,２,４-トリアゾール、３-アミノ-１,２,４-トリアゾール、３,５-ピラゾール、３-メチル-５-ヒドロキシピラゾール、４-アミノピラゾール、５-フェニル

10

20

30

40

50

- 1, 2, 3, 4 - テトラゾール、1 - (3 - アミノフェニル) - 1, 2, 3, 4 - テトラゾール、1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 2, 3, 4 - テトラゾール、及び、それらの各化合物の塩を挙げることができ、更に、それらの単独の化合物又は塩、あるいは、それらの化合物又は塩の 2 種以上の混合物を挙げることができる。

【0056】

(c2) 成分として、好ましくは、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール及び 2 - フェニル - 4 - (4 - メチルフェニルメチル) イミダゾールを挙げることができる。

【0057】

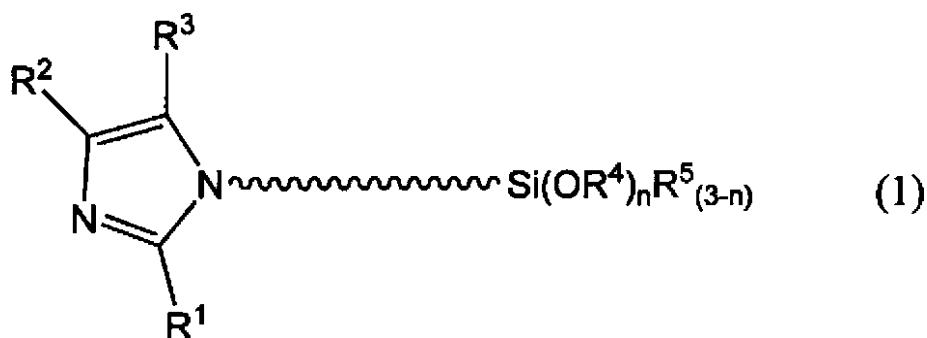
(c2) 成分は、本発明の高分子組成物中に、好ましくは 1 重量% ~ 50 重量%、より好ましくは 5 ~ 30 重量% 添加する。防錆力は、防錆剤の濃度に依存するが、(c2) 成分の量が、1 重量% 未満であると防錆効果を示しにくいことがあり、50 重量% を超えると防錆力が飽和するため経済性の点で好ましくない。

10

【0058】

(c3) 成分として、イミダゾールシラン化合物を含有することができる。(c3) 成分としては、例えば、以下の式(1)で表わされるイミダゾールシラン化合物及びその酸塩誘導体を挙げることができ、更に、それらの化合物の 2 種以上の混合物を挙げることができる。

【化3】



20

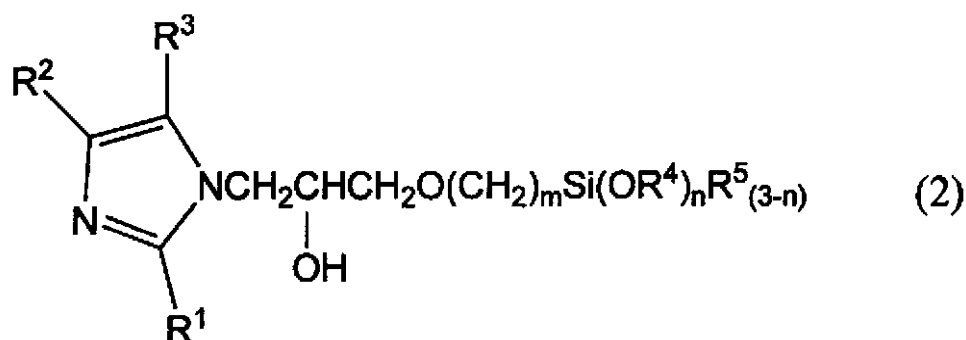
(式中、例えば、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素、ビニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、それらから誘導される基などを表わし、 R^2 と R^3 とで芳香族環を形成していてもよく、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基など、を表わし、N - Si 間の結合は有機基を表わし、n は 0 ~ 3 を表わす。)

30

【0059】

上記式(1)で表わされるイミダゾールシラン化合物の具体例としては、例えば、以下の式(2)、(3)、(4)、(5)あるいは(6)で表わされるイミダゾールシラン化合物を挙げることができる。

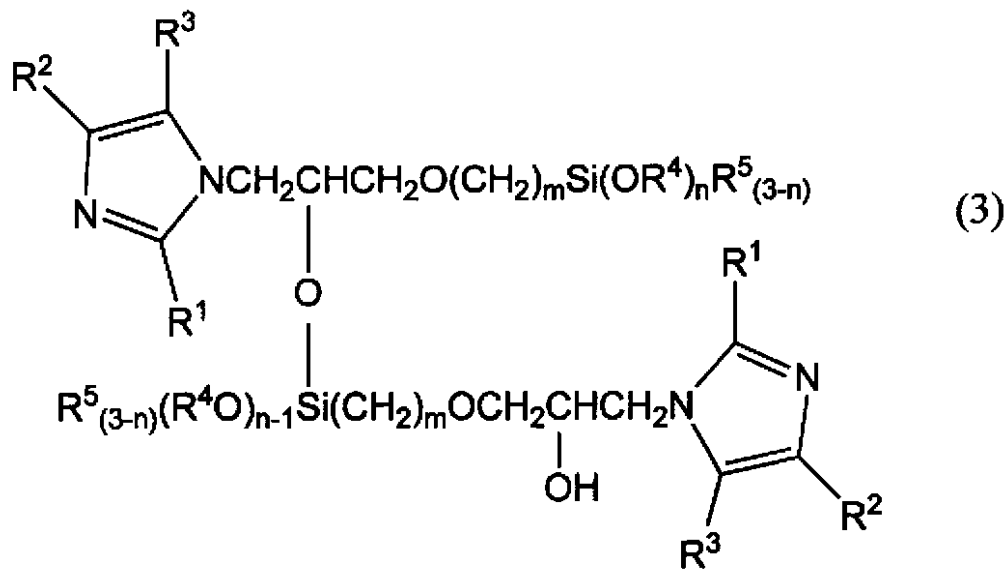
【化4】



40

50

【化 5】



10

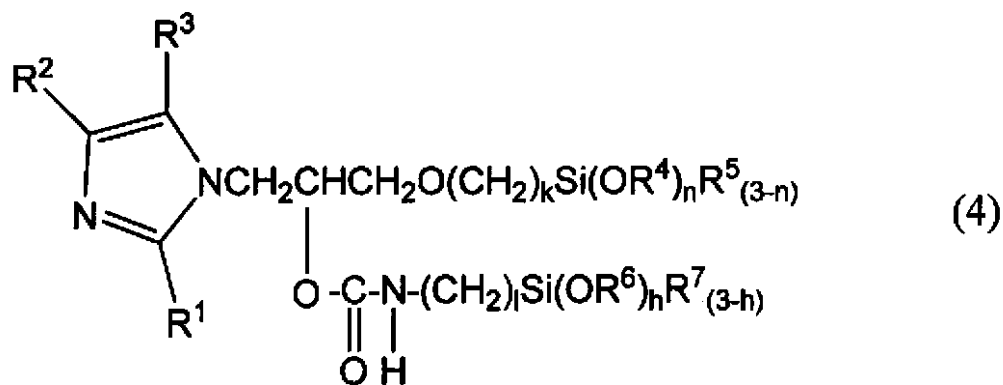
(式(2)及び(3)中、例えば、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素、ビニル基、炭素数1～20のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、それらから誘導される基などを表わし、 R^2 と R^3 とで芳香族環を形成していてもよく、好ましくは、 R^1 は例えば水素、炭素数1～20のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、又はそれらから誘導される基を表わし、好ましくは、 R^2 は水素、ビニル基、炭素数1～5のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、又はそれらから誘導される基を表わし、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、炭素数1～5、好ましくは炭素数1～3、のアルキル基など、を表わし、 m は1～10を表わし、好ましくは、 m は例えば3を表わし、式(2)中、 n は0～3を表わし、式(3)中、 n は1～3を表わす。)

20

【0060】

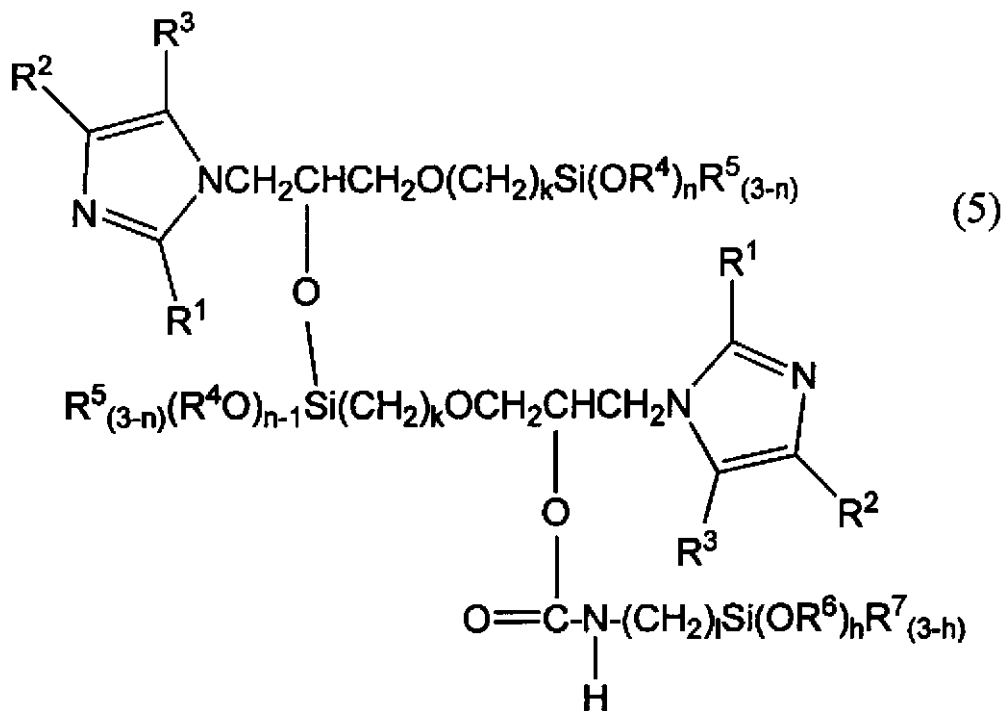
【化 6】

30



40

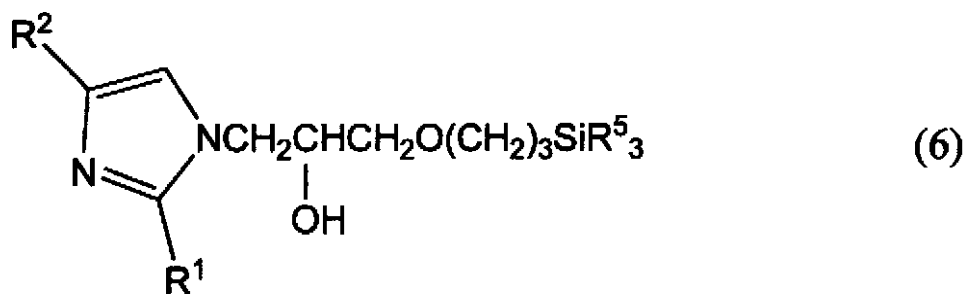
【化 7】



(式(4)及び(5)中、例えば、 R^1 は水素または炭素数が1～20のアルキル基を表わし、 R^2 は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基を表わし、 R^3 は、水素、ビニル基、炭素数1～20のアルキル基、好ましくは、水素などを表わし、 R^2 と R^3 とで芳香族環を形成していてもよく、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数が1～3のアルキル基、 h は1～3の整数、 l 及び k は、それぞれ独立して、1～5の整数を表わし、式(4)中、 n は0～3を表わし、式(5)中、 n は1～3を表わす。)

【0061】

【化 8】

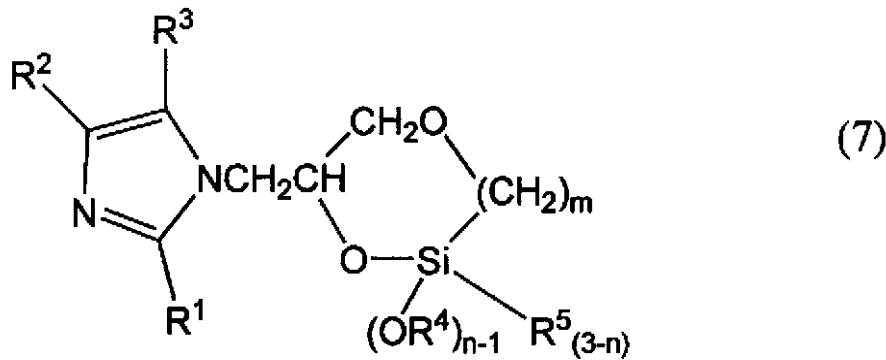


(式(6)において、例えば、 R^1 は水素又は炭素数が1～20のアルキル基、 R^2 は水素、ビニル基又は炭素数が1～5のアルキル基、 R^5 は炭素数が1～5、好ましくは1～3、のアルキル基を示す。)

【0062】

(c3)成分としては、更に、例えば、以下の式(7)で表わされるイミダゾールシラン化合物及びその酸塩誘導体を挙げることができ、更に、それらの化合物の2種以上の混合物を挙げることができる。

【化 9】



10

(式(7)中、例えば、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、水素、ビニル基、炭素数1～20のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、又はそれらから誘導される基などを表わし、 R^2 と R^3 とで芳香族環を形成していてもよく、好ましくは、 R^1 は例えば水素、炭素数1～20のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、又はそれらから誘導される基を表わし、好ましくは、 R^2 は水素、ビニル基、炭素数1～5のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、又はそれらから誘導される基を表わし、好ましくは、 R^3 は水素を表わし、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、炭素数1～5、好ましくは炭素数1～3、のアルキル基など、を表わし、 m は1～10を表わし、好ましくは、 m は例えば3を表わし、 n は1～3を表わす。)

20

【0063】

上記式(2)～(3)及び(6)～(7)で表わされる(c3)成分のイミダゾールシラン化合物は、例えば、特定のイミダゾール化合物と特定のグリシドキシシラン化合物との反応により、調製することもできる。そのような特定のイミダゾール化合物としては、特に限定されないが、例えば、イミダゾール、2-置換イミダゾール、4-置換イミダゾール、5-置換イミダゾール、2,4-ジ置換イミダゾール、4,5-ジ置換イミダゾール、4,5-ジ置換イミダゾール、2,4,5-トリ置換イミダゾール等を挙げることができる。その中から、例えば、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4-ジアルキルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等を挙げることができる。この中から好ましいものとしては、例えば、イミダゾール；2-アルキルイミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール；また、2,4-ジアルキルイミダゾールとしては、2,4-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-メチル-4-プロピルイミダゾール、2-メチル-4-ブチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-ジエチルイミダゾール、2-エチル-4-プロピルイミダゾール、2-エチル-4-ブチルイミダゾール、2-プロピル-4-メチルイミダゾール、2-プロピル-4-エチルイミダゾール、2,4-ジプロピルイミダゾール、2-プロピル-4-ブチルイミダゾール、2-ブチル-4-メチルイミダゾール、2-ブチル-4-エチルイミダゾール、2-ブチル-4-プロピルイミダゾール、2,4-ジブチルイミダゾール；4-ビニルイミダゾール等を挙げることができる。より好ましいものとしては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等を挙げることができる。また、2,4-ジ置換イミダゾール、2,4,5-トリ置換イミダゾールとして、例えば、2-メチル-4,5-ジベンジルイミダゾール、2-メチル-4-(4-クロロフェニルメチル)イミダゾール、2-フェニル-4-(4-メチルフェニルメチルイミダゾール等を挙げることができる。

30

40

【0064】

50

(c3) 成分のイミダゾールシラン化合物を調製するために上記特定のイミダゾール化合物と反応させることができる上記特定のグリシドキシシラン化合物としては、特に限定されない。上記特定のグリシドキシシラン化合物は、例えば、3 - グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、3 - グリシドキシアルキルジアルコキシアルキルシラン、3 - グリシドキシアルキルアルコキシジアルキルシラン、3 - グリシドキシアルキルトリアルキルシランを挙げることができ、この中から好ましいのは、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどの3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン；3 - グリシドキシプロピルジメトキシメチルシランなどの3 - グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン；3 - グリシドキシプロピルエトキシジメチルシランなどの3 - グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシラン；3 - グリシドキシプロピルトリメチルシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエチルシラン及び3 - グリシドキシプロピルトリプロピルシランなどの3 - グリシドキシプロピルトリアルキルシラン等を挙げることができる。

10

【0065】

上記式(4)及び(5)で表わされる(c3)成分のイミダゾールシラン化合物は、例えば、特定のイミダゾール化合物と特定のグリシドキシシラン化合物と特定のイソシアネートシラン化合物との反応により、調製することもできる。そのような特定のイミダゾール化合物及び特定のグリシドキシシラン化合物としては、前記で列挙したものを挙げることができる。また、そのような特定のイソシアネートシラン化合物としては、例えば、イソシアネートアルキルジアルコキシアルキルシラン、イソシアネートアルキルアルコキシジアルキルシラン、イソシアネートアルキルトリアルコキシシラン、あるいは、イソシアネートアルキルトリアルキルシランなどを挙げることができる。その中で好ましいものとしては、例えば、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートプロピルジアルコキシアルキルシラン；イソシアネートプロピルアルコキシジアルキルシラン；イソシアネートプロピルトリアルコキシシラン；あるいはイソシアネートプロピルトリアルキルシランなどを挙げることができる。

20

【0066】

また、(c3)成分として、例えば、N - {3 - (トリエトキシシリル)プロピル} - 4, 5 - ジヒドロイミダゾールなどを挙げることができる。

【0067】

30

また、(c3)成分の例えば上記式(1)あるいは上記式(7)で表わされるイミダゾールシラン化合物の酸塩誘導体としては、有機酸誘導体あるいは無機酸誘導体を挙げることができ、該有機酸としては、カルボン酸などを挙げることができる。

【0068】

(c3)成分は、本発明の高分子組成物中に、好ましくは3重量% ~ 50重量%、より好ましくは5 ~ 20重量%添加する。防錆力は、防錆剤の濃度に依存するが、(c3)成分の量が、1重量%未満であると防錆効果を示しにくいことがあり、50重量%を超えると防錆力が飽和するため経済性の点で好ましくない。

【0069】

また、本発明は、金属表面を、アミンスルホン系水溶性高分子を含む酸性水溶液で洗浄し次いで、前記の(c2)成分及び/又は(c3)成分を更に含有する高分子組成物を、該洗浄した金属表面に塗布する、ことを包含する、金属表面の処理方法をも提供することができる。

40

【0070】

前記の金属表面の処理方法は、防錆処理であり、金属表面を、アミンスルホン系水溶性高分子を含む酸性水溶液で洗浄する防錆前処理工程と、次いで、洗浄した金属表面に前記の高分子組成物を塗布する防錆後処理工程と、を包含する。

【0071】

前記の金属表面の処理方法において使用される金属としては、例えば、鉄、鋳鉄、炭素鋼、ステンレス鋼などの鉄及び鉄合金、銅、黄銅、白銅などの銅及び銅合金、亜鉛及び亜

50

鉛合金、アルミニウム及びアルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金、ニッケル及びニッケル合金、クロム及びクロム合金等の金属、及び、それらの金属を用いた金属製品を挙げることができる。

【 0 0 7 2 】

前記の金属表面の処理方法において使用されるアミンスルホン系水溶性高分子としては、例えば、ポリアミンスルホン、ジアリルアミン炭酸塩・二酸化イオウ共重合体、ジアリルアミン酢酸塩・二酸化イオウ共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・マレイン酸・二酸化イオウ三元共重合体などから選択される少なくとも１種の化合物を挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

これらのアミンスルホン系水溶性高分子の分子量及びモノマー組成などの物理的特性及び化学的特性は特に限定されないが、例えば、重量平均分子量としては、2000～10000を挙げることができる。

【 0 0 7 4 】

前記で使用されるアミンスルホン系水溶性高分子を含む酸性水溶液を調製する手段は特に限定されないが、例えば、アミンスルホン系水溶性高分子を水、塩酸、硫酸、混酸などの酸に溶解させて酸性水溶液を調製することができる。溶解させた時のアミンスルホン系水溶性高分子の酸性水溶液中の濃度は特に限定されないが、例えば、1～50重量％が好ましく、1～10重量％がより好ましい。アミンスルホン系水溶性高分子の酸性水溶液中の濃度が、1重量％未満の場合には、金属表面の腐食防止効果が発揮されにくいことがあり、また、50重量％を超える場合は、経済性の点で好ましくない。

【 0 0 7 5 】

前記の処理方法において酸性水溶液で金属表面を洗浄する手段は特に限定されないが、例えば、対象金属の箔、板、製品部品などを、酸性水溶液中に浸漬したり、酸性水溶液を金属表面に散布したりすることを挙げることができる。この金属表面洗浄工程（酸洗浄工程）により、金属表面のスケール除去や酸化皮膜の除去が行われ表面が活性化されるが、同時に、マイクロ分極した金属表面の±極に、アミンスルホン系水溶性高分子のアミノ基と二酸化イオウが付着し、金属表面に腐食防止皮膜を形成し酸腐食を抑制する働きをする。

【 0 0 7 6 】

前記の処理方法において前記金属表面洗浄工程（酸洗浄工程）で洗浄された金属表面に本発明の高分子組成物を塗布する工程は、防錆処理工程であり、その手段は特に限定されないが、例えば、当該高分子組成物を金属表面にスプレー又は刷毛塗りするか、又は、金属を当該高分子組成物の液あるいはその溶液中に浸漬させるなどの方法で行うことができる。塗布温度は特に限定されないが、例えば、室温～100℃を挙げることができる。塗布後は乾燥してもよく、乾燥温度は特に限定されないが、例えば、室温～200℃を挙げることができる。乾燥時間は特に限定されないが、例えば、乾燥時間の目安として、防錆皮膜がタックフリーになるまでの乾燥では、数分～数十分の短時間で乾燥が終了することがある。また、塗布の厚みは特に限定されないが、例えば、高分子組成物の濃度を変えて塗布することにより、塗膜は数μm～数十μmの範囲の厚みで形成することができ、この厚みで、機能及び性能を特に顕著に発揮することができる。

【 0 0 7 7 】

前記の（c2）成分及び／又は（c3）成分を更に含有する前記高分子組成物を、前記アミンスルホン系水溶性高分子を含む酸性水溶液で洗浄した金属表面（すなわち、防錆前処理工程で活性処理された金属表面）に塗布することにより、アミノ基、二酸化イオウ、官能エステル基、SiO結合、BO結合などの働きにより、9Hレベルの鉛筆硬度、260℃の半田耐熱性、200℃レベルの耐酸化性を付与でき、更に、防錆処理後の化粧塗装との密着性も向上させることを可能にした。性能的には、クロメート処理の有する表面硬度、金属密着性、耐食性に匹敵するため、クロメート処理の代替も可能にするものである。

【 0 0 7 8 】

(c2)成分及び/又は(c3)成分を更に含有することにより、ゾル・ゲル法などで必要とされる加水分解などの複雑な工程を要せず、しかも耐候性が高く、優れた光学特性(例えば透明性など)と、かつハードコート特性に優れた、防錆特性を有する高分子組成物が得られる。前記の(c2)成分及び/又は(c3)成分を更に含有する高分子組成物あるいは防錆コーティング組成物は、ガラス、セラミックス、金属及びプラスチックなどへの応用が可能である。

前記の金属表面の処理方法は、アミンスルホン系水溶性高分子を酸腐食抑制剤として配合した酸性水溶液で金属表面を洗浄することによる当該防錆前処理工程での表面活性化と防食対策を両立させ、しかも、前記高分子組成物中のボロシリケートマトリックスによる耐熱性及び耐酸化性の向上、皮膜表面の鉛筆硬度の向上、(c2)成分の窒素ヘテロ環化合物及び/又は(c3)成分のイミダゾールシラン化合物と変性一体化された防錆力による耐食性の向上、アミノ基や二酸化イオウ基による防錆皮膜と金属との密着性の向上、防錆皮膜の官能基と塗料との密着性の向上、などをもたらす効果を発揮する。このため、例えばマグネシウムやマグネシウム合金の表面硬度及び耐食性の向上、銅や銅合金の表面硬度と半田耐熱性及び耐酸化性の向上、塗装化粧する金属製品の耐摩耗性の向上、などの優れた機能、性能を発揮する。また、機能及び性能が向上した本発明の高分子組成物を使用する金属表面処理方法は、機能及び性能の点でクロメート処理にも匹敵するので、環境保護の点から、クロメート処理の代替技術になり得る産業上の利点を有するものである。

【0079】

本発明の高分子組成物は、前記(c1)成分～(c3)成分の代わりにあるいは(c1)成分～(c3)成分に加えて、導電特性付与剤(導電性材料)((c4)成分)を更に含むことができる。

【0080】

(c4)成分を配合することにより、本発明の高分子組成物には、導電性が付与される。

【0081】

(c4)成分は、カーボンナノチューブ及び高分子有機半導体からなる群から選択される少なくとも1種の成分であることができる。

【0082】

(c4)成分のカーボンナノチューブは、強度や電気伝導性熱伝導性及び高撓動性などを有する新材料として期待され、本発明において極めて重要なものである。

【0083】

(c4)成分のカーボンナノチューブ(以下「CNT」という)は炭素によって作られる六員環ネットワーク(グラフェンシート)が単層あるいは多層の同軸管状になった物質の総称である。単層のものをシングルウォールナノチューブ(SWNT)、複層のものをマルチウォールナノチューブ(MWNT)という。特に二層のものはダブルウォールナノチューブ(DWNT)とも呼ばれている。

【0084】

各種のCNTが使用可能であるが、これらCNTをアルコール中に分子レベルで分散したものが配合する際に好ましく、特に導電性や透明性を維持するためにはシングルウォールナノチューブ(SWNT)が最も好ましい。

【0085】

CNTの六員環の配列、五員環や七員環の存在割合、直径、長さ、及び分子量などは特に限定されないが、例えば、直径0.4～10nm、長さ10nm～1000nmが好ましい。

【0086】

これら各種のCNTの配合量は限定されるものではないが、前記の高分子組成物に導電性(帯電防止性能)を付与できる量を配合すれば十分である。具体的には前記の高分子組成物(固型分)中において、(c4)成分を除く他の成分100重量部に対し、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～7重量部添加すれば良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

(c 4) 成分の高分子有機半導体は導電性高分子ともいわれる。従来、一般の高分子物質は電気を通さないという性質であるが、最近に至って、ポリアセチレンの物性の研究から各種高分子有機半導体が開発され、その応用についてもいろいろと検討されるようになってきた。通常高分子有機半導体は溶剤に不溶のものが多かったが、最近に至り、高分子有機半導体のうち数種類は各種の溶剤に溶解するものも開発されつつある。また高分子有機半導体の導電性能も著しく向上し、電子部品を中心とし、利用分野が拡大している。

【 0 0 8 8 】

(c 4) 成分の高分子有機半導体、即ち導電性高分子は、特に限定されるものではないが、好ましくは、ポリアニリン、ポリパラフェニリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリチオフェン、ポリベンズチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールおよびこれらの骨格に置換基を導入したポリマーよりなる群から選ばれた、一種もしくは二種類以上の混合物及び／又は共重合物である。

10

【 0 0 8 9 】

(c 4) 成分の高分子有機半導体がポリアセチレンの場合は、共役 2 重結合が空気酸化を受けやすく不安定なことがあり、本発明においては特に好ましいものではない。

【 0 0 9 0 】

(c 4) 成分としてより好ましい高分子有機半導体としては、例えばポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、これらの誘導体、及び、これらにドーパントを導入したものが挙げられる。これらは単独で使用しても良い。(c 4) 成分の高分子有機半導体として特に好ましくは、ポリアニリン及び／又はその導電体にドーパントを導入したものである。

20

【 0 0 9 1 】

上記ドーパントは、特に限定されるものではないが、好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸、可塩素酸などの無機酸；ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、m - ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸などの有機酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニール硫酸などのポリマー酸；などのプロトン酸ドーパントが挙げられる。これらは単独で使用しても 2 種類以上を混合して使用しても良い。これらのドーパントのドーピング量は特に限定されるものではないが、例えば、1 ~ 5 0 % が好ましい。

【 0 0 9 2 】

(c 4) 成分である高分子有機半導体、即ち導電性高分子、の配合量は特に限定されないが、本発明のうち透明でハードコート特性を有し、帯電防止領域の導電性を特に付与するためには、前記の高分子組成物中において、(c 4) 成分を除く他の成分 1 0 0 重量部に対し、好ましくは 1 ~ 1 0 重量部、より好ましくは 2 ~ 7 重量部配合すれば良い。また、透明性を期待せず、より優れた導電性を特に付与する場合には、前記の高分子組成物中において、(c 4) 成分を除く他の成分 1 0 0 重量部に対し、好ましくは 1 0 ~ 7 0 重量、より好ましくは 1 5 ~ 5 0 重量部配合すれば良い。

30

【 0 0 9 3 】

(c 4) 成分を更に含有することにより、ゾル・ゲル法などで必要とされる加水分解などの複雑な工程を必要とせず、しかも耐熱性が高く、透明性など優れた光学特性と、かつハードコート特性及び導電特性を有する高分子組成物が得られる。(c 4) 成分を更に含有する前記高分子組成物は、コーティング剤として、樹脂フィルム、シート及び樹脂成形品の少なくとも一方の面に塗布することにより、樹脂製品に高機能を付与することができる。また、防食塗膜としても利用できる。

40

【 0 0 9 4 】

本発明の高分子組成物は、前記(c 1) 成分 ~ (c 4) 成分の代わりにあるいは(c 1) 成分 ~ (c 4) 成分に加えて、光触媒機能付与剤(光触媒材料)((c 5) 成分)を更に含むことができる。

【 0 0 9 5 】

(c 5) 成分を配合することにより、本発明の高分子組成物には、光触媒機能が付与さ

50

れる。

【0096】

(c5)成分としては、光触媒活性を有する酸化物半導体を挙げることができる。

【0097】

光触媒活性の高い酸化物半導体としては、二酸化チタン(アナターゼ)が最初に開発され、特に紫外線領域で高い光触媒活性が確認された。

【0098】

二酸化チタンは代表的な酸化物半導体であり、光のエネルギーをもらうことで自分自身が高エネルギーの状態となり、光に当たった表面の電子を放出し、光触媒機能を発揮する。

【0099】

近年、可視光で高い光触媒活性を示す酸化物半導体や窒化物半導体などが開発されており、光触媒の利用範囲が拡大している。

【0100】

(c5)成分である光触媒活性を有する酸化物半導体の種類には特に制限されるものではないが、好ましいものとして、光触媒機能が波長380nm以上の可視光で発現する酸化物半導体(光触媒)をあげることができる。すなわち、(c5)成分である光触媒活性を有する酸化物半導体は、可視光応答型光触媒であるのが好ましい。

【0101】

また、(c5)成分として、当該酸化物半導体の微粒子の表面の一部が前記光触媒機能に対して不活性な保護物質により被覆されているものや、当該酸化物半導体の一部が窒素原子及び/又は硫黄原子に置換されたものであっても良い。

【0102】

波長380nm以上の可視光で発現する光触媒機能を発現する酸化物半導体微粒子としては、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 、 WO_3 、 Fe_2TiO_3 、 PbO 、 V_2O_5 、 FeTiO_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_3 、 SrTiO_3 、 ZnO 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 KTaO_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 などを例示できる。なお、当該酸化物半導体としては、微粒子であるのが好ましい。

【0103】

それらの中でも、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化銅、チタン酸鉄、酸化ニッケル、酸化ビスマスなどの酸化物半導体に、可視光で光触媒を発現するよう変性処理を施したものを更に挙げる事ができる。

【0104】

これらについては、特開2004-143032号公報や特開2001-212457号公報などに記載の方法により製造することが出来る。

【0105】

(c5)成分である酸化物半導体の形態は特に限定されないが、例えば粉体、アルコール等の極性溶媒に分散した有機溶媒ゾルもしくはコロイドなどの形態をあげることができる。

【0106】

(c5)成分の酸化物半導体がゾルあるいはコロイドの形態である場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。当該酸化物半導体の一次粒径は200nm以下、特に100nm以下が好ましい。一次粒子径が200nmを超える場合は透明性が劣りヘーズが2を超えることがある。

【0107】

(c5)成分である酸化物半導体は、前記の高分子組成物中に、該組成物の不揮発性成分(105、30分間の加熱で揮発しない成分)に対して、好ましくは1重量%~90重量%、より好ましくは3~50重量%、更により好ましくは5~30重量%添加されるのが好ましい。(c5)成分である酸化物半導体の量が、1重量%未満であると可視光光触媒作用を示さないことがあり、90重量%を超えるとコーティング膜を形成する際に白

10

20

30

40

50

化現象（チョーキング）等が発生したりして製膜性が劣る事がある。

【0108】

（c5）成分を更に含有することにより、ゾル・ゲル法などで必要とされる加水分解などの複雑な工程を要せず、しかも耐候性が高く、優れた光学特性（例えば透明性など）と、かつハードコート特性に優れた、光触媒特性を有する高分子組成物が得られる。（c5）成分を更に含有する高分子組成物（光触媒コーティング組成物）は、ガラス、セラミックス、金属及びプラスチックへの応用が可能である。

【0109】

本発明の高分子組成物は、乾燥速度が速く、スプレーによる球状化が可能である。また、塗工に際して、アルコール、エステル、エーテルなどの各種溶剤を添加でき、界面活性剤を添加することもできる。そのため、本発明の高分子組成物は、上述の利用方法のほか

10

- ・釣り、ゴルフ、野球用品等スポーツ用具や楽器のハードコート及び保護コート
- ・樹脂、金属、木材、ガラスなどの表面保護のためのワックス
- ・ワックスの下地剤
- ・銀イオンや銅イオン添加による防黴剤、抗菌剤、防藻剤
- ・多孔質の塗膜を有することを利用した撥水性、親水性、防曇性塗料
- ・亜鉛フレーク添加による防錆塗料
- ・撥水处理した粉体もしくは撥水剤添加による撥水塗料
- ・アルミニウム粉末を添加した耐熱塗料
- ・界面活性剤を添加した親水化剤
- ・インキや塗料の塗布物の退色防止剤
- ・表面疎水化シリカの添加によるたれ防止剤
- ・蛍光剤、蓄光剤を添加した蛍光塗料
- ・織物や不織布に含浸してなる研磨剤
- ・石材、コンクリート、セラミックスなどの表面補修剤
- ・絶縁保護膜剤
- ・樹脂やゴム製品の含浸改質剤
- ・バイオ用の蛍光試薬
- ・アクリルやシリカなどの20 μm 以下のフィラーの添加による艶消し剤や指紋付防止剤
- ・スプレーにより球状化してなる艶消し剤や指紋付防止剤、又は無機質フィラー剤
- ・焼付け塗装用塗料

20

30

【実施例】

【0110】

以下に実施例をあげて説明する。

試料の調製は、表1～表2の各実施例に示すモル比あるいは重量比で調合したが、ホウ素化合物（（b）成分）に有機シラン化合物（（a）成分）を十分に反応させた後、他の成分（（d）成分など）成分を添加した。

固化する前の粘度は、ホウ素化合物の量が多い方が高く、少ないと粘度も低く成型し難くなることがわかった。

40

【0111】

実施例1

γ -アミノプロピルトリエトキシシラン液221g（1モル）に、 H_3BO_3 粉末を61.8g（1モル）加え、5分間攪拌後、（d）成分として、エチルシリケート40の5量体（コルコート社製）（すなわち、テトラエトキシシラン（TEOS）の5量体）を、820g（TEOSのモノマー重量換算で5.5モル）も添加し、更に5分間攪拌し、放置し、試料を調製した。なお、TEOSの分子量は208であり、使用した（d）成分（TEOSの5量体）の平均分子量は745である。

【0112】

50

実施例 2

(d) 成分を T E O S のモノマー重量換算で 1 1 モル使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。

【 0 1 1 3 】

実施例 3

(d) 成分を T E O S のモノマー重量換算で 1 6 . 7 モル使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。

【 0 1 1 4 】

実施例 4

(d) 成分を T E O S のモノマー重量換算で 2 2 モル使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。

【 0 1 1 5 】

実施例 5

(d) 成分を T E O S のモノマー重量換算で 3 3 . 2 モル使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。この結果から、(d) 成分をモノマー重量換算で 3 0 モル以上使用しても、本発明の効果が十分得られることがわかった。

【 0 1 1 6 】

比較例 1

(d) 成分を使用せず、T E O S モノマーを 2 5 0 0 g (1 2 モル) 使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。得られた硬化物の色は白色であり、透明性に欠け、相分離した状態で、緻密な硬度がある膜をえることができなかった。

【 0 1 1 7 】

比較例 2

(d) 成分を使用せず、T E O S モノマーを 3 3 3 3 g (1 6 モル) 使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。得られた硬化物の色は白色であり、透明性に欠けるものであった。

【 0 1 1 8 】

比較例 3

(d) 成分を使用せず、T E O S モノマーを 5 0 0 0 g (2 4 モル) 使用した以外は、実施例 1 と同様に試料を調製した。得られた硬化物の色は白色であり、透明性に欠けるものであった。

【 0 1 1 9 】

評価方法

< 剛性 >

軟鋼板に塗布して 1 2 0 、 1 時間加熱したときの皮膜の硬さを鉛筆硬度 (J I S K 5 4 0 0 8 . 4 , 2 に準拠) で示した。

< 硬化物の外観 >

得られた硬化物の色などを目視で判断した。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

【表 1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
(b) 成分 ホウ素化合物： H_3BO_3	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル
(a) 成分 アミノシラン化合物： $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル	1モル
(d) 成分 TEOS： $Si(OC_2H_5)_4$ 5量体 モノマー重量換算	5.5 モル	11モル	16.7 モル	22モル	33.2 モル	TEOS モノマー 12モル	TEOS モノマー 16モル	TEOS モノマー 24モル
硬化物	透明	透明	透明	透明	透明	白色	白色	白色
鉛筆硬度	8H	6H	6H	4H	4H	6H	6H	4H

実施例 6 ~ 実施例 11

γ -アミノプロピルトリエトキシシラン液 221 g (1 モル) に、 H_3BO_3 粉末を 49.4 g (0.8 モル) 加え、5 分間攪拌後、(d) 成分として、エチルシリケート 40 の 5 量体 (コルコート社製) を、745 g (TEOS のモノマー重量換算で 5.0 モル) も添加し、更に 5 分間攪拌し、放置し、試料を調製した。この調製液 19 重量部に対し、エポキシ樹脂 (ナガセケムテック (株) 製商品名「デナタイト CY-232」) (実施例 6 ~ 8)、または、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (ナガセケムテック (株) 製) (実施例 9 ~ 11) を、表 2 に記載の通り、夫々 1 重量部、2 重量部、3 重量部になるように添加し、攪拌したものを硬化させ、鉛筆硬度を測定した。

10

【0122】

比較例 4 及び比較例 5

比較例 4 として、エポキシ樹脂 (ナガセケムテック (株) 製商品名「デナタイト CY-232」) 100 重量部に対し、硬化剤 (ナガセケムテック (株) 製商品名「HY956」) 30 重量部を混練し、110 で 1 時間硬化させた。

また、比較例 5 として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 100 重量部に対し、紫外線硬化剤 (イルガキュア 184 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)) 3 重量部を混練し、紫外線で硬化させ、鉛筆硬度を測定した。

【0123】

表 2 から明らかなように、それぞれの樹脂 ((e) 成分) で硬化剤を使用したのみの樹脂 (比較例 4 及び 5) よりも、本発明の高分子組成物は、剛性 (鉛筆硬度) の向上が認められた。

20

【0124】

【表 2】

表2

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例4	比較例5
調製液	19重量部 (a) : (b) : (d) = 1 : 0.8 : 5モル (a) 成分: γ -ブチロピロリトリエトキシシラン (b) 成分: H_3BO_3 粉末 (d) 成分: エチルシリケート40の5量体 (コルコート社製)							
エポキシ樹脂 デナタイトCY-232	1重量部	2重量部	3重量部				樹脂 + 硬化剤	
ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート				1重量部	2重量部	3重量部		樹脂 + UV硬化剤
鉛筆硬度	6H	6H	6H	8H	8H	6H	2H	6H

【 0 1 2 5 】

本発明の高分子組成物は、コーティング剤または接着剤として使用できる。また、無機基材または有機基材に塗布することにより、機能材料を得ることができ、また、ガラスクロスに塗布すれば、ガラス基材を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 185/00 (2006.01) C 0 9 J 185/00

(72)発明者 田邨 進一
福島県福島市郷野目字東1番地 日東紡績株式会社内

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 国際公開第2006/129695(WO,A1)
国際公開第2007/102020(WO,A1)
国際公開第2007/021965(WO,A2)
特表2003-531924(JP,A)
特開2003-253123(JP,A)
特開2002-128898(JP,A)
特開2002-265609(JP,A)
特開昭64-069634(JP,A)
特開昭53-042300(JP,A)
特開2001-335700(JP,A)
特開2002-179800(JP,A)
特開平10-152561(JP,A)
米国特許第03379607(US,A)
米国特許第03018299(US,A)
米国特許第02972598(US,A)
特開昭60-156770(JP,A)
米国特許出願公開第2005/0008763(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 8 L 83/00 - 83/16
C 0 8 L 85/00 - 85/04
C 0 9 D 183/00 - 183/16
C 0 9 D 185/00 - 185/04
C 0 9 J 183/00 - 183/16
C 0 9 J 185/00 - 185/04
C 0 8 G 77/00 - 77/62
C 0 8 G 79/00 - 79/14
C 0 1 B 33/00 - 33/193
C 0 1 B 35/00 - 35/18
C 0 4 B 35/00 - 35/84
CAplus/REGISTRY(STN)