

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成29年6月29日(2017.6.29)

【公開番号】特開2016-20461(P2016-20461A)  
 【公開日】平成28年2月4日(2016.2.4)  
 【年通号数】公開・登録公報2016-008  
 【出願番号】特願2014-145541(P2014-145541)  
 【国際特許分類】

C 0 9 D 4/00 (2006.01)  
 C 0 9 D 7/12 (2006.01)  
 C 0 9 D 5/00 (2006.01)  
 C 0 9 D 5/16 (2006.01)  
 C 0 9 K 3/00 (2006.01)  
 B 0 5 D 5/00 (2006.01)  
 B 0 5 D 7/00 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 4/00  
 C 0 9 D 7/12  
 C 0 9 D 5/00 Z  
 C 0 9 D 5/16  
 C 0 9 K 3/00 R  
 B 0 5 D 5/00 H  
 B 0 5 D 7/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月16日(2017.5.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理した後に、前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基に対して反応させる組成物であって、

ラジカル反応性官能基とスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、炭素数3以上の分岐鎖を含有しない親水性化合物と、

ラジカル重合開始剤と、

極性を有する相溶化剤を

含有する親水処理塗料組成物。

【請求項2】

無機化合物を含有する表面層に対して反応させる組成物であって、

ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤と、

ラジカル反応性官能基とスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、炭素数3以上の分岐鎖を含有しない親水性化合物と、

ラジカル重合開始剤と、

極性を有する相溶化剤を

含有する親水処理塗料組成物。

## 【請求項 3】

前記親水性化合物のラジカル反応性官能基が、アクリルアミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、スチリル基、メルカプト基から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の親水処理塗料組成物。

## 【請求項 4】

前記親水性化合物の数平均分子量が、70～500であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の親水処理塗料組成物。

## 【請求項 5】

前記相溶化剤が、アミド化合物、非プロトン性極性溶媒、多価アルコール、糖類、極性を有する樹脂、無機塩類から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の親水処理塗料組成物。

## 【請求項 6】

無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理し、

前記シランカップリング剤と結合した前記表面層に、ラジカル反応性官能基とスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、炭素数 3 以上の分岐鎖を含有しない親水性化合物と、ラジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤を含有する親水処理塗料組成物を塗布し、光又は熱によりラジカル重合開始剤から発生したラジカルによって前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基と前記親水性化合物のラジカル反応性官能基を反応させることを特徴とする親水化処理方法。

## 【請求項 7】

無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理し、

前記シランカップリング剤と結合した前記表面層に、ラジカル反応性官能基とスルホン酸基を含有し、炭素数 3 以上の分岐鎖を含有しない化合物と、ラジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤を含有する親水処理塗料組成物を塗布し、光又は熱によりラジカル重合開始剤から発生したラジカルによって前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基と前記化合物のラジカル反応性官能基を反応させ、前記化合物のスルホン酸基をアルカリ金属の水酸化物で反応させることによりスルホン酸塩を形成させることを特徴とする親水化処理方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

〔1〕すなわち、本発明は、無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理した後に、前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基に対して反応させる組成物であって、ラジカル反応性官能基とスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、炭素数 3 以上の分岐鎖を含有しない親水性化合物と、ラジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤を含有する親水処理塗料組成物である。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

〔2〕そして、無機化合物を含有する表面層に対して反応させる組成物であって、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤と、ラジカル反応性官能基とスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、炭素数 3 以上の分岐鎖を含有しない親水性化合物と、ラ

ジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤を含有する親水処理塗料組成物である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

〔6〕そして、無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理し、前記シランカップリング剤と結合した前記表面層に、ラジカル反応性官能基とスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、炭素数3以上の分岐鎖を含有しない親水性化合物と、ラジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤を含有する親水処理塗料組成物を塗布し、光又は熱によりラジカル重合開始剤から発生したラジカルによって前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基と前記親水性化合物のラジカル反応性官能基を反応させることを特徴とする親水化処理方法である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

〔7〕そして、無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理し、前記シランカップリング剤と結合した前記表面層に、ラジカル反応性官能基とスルホン酸基を含有し、炭素数3以上の分岐鎖を含有しない化合物と、ラジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤を含有する親水処理塗料組成物を塗布し、光又は熱によりラジカル重合開始剤から発生したラジカルによって前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基と前記化合物のラジカル反応性官能基を反応させ、前記化合物のスルホン酸基をアルカリ金属の水酸化物で反応させることによりスルホン酸塩を形成させることを特徴とする親水化処理方法である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

そして、酸化ケイ素を表面に含有する陶器に対して作成された表1～表3に記載された上記プライマー層1～5に対して、各組成物を塗布し、電気オープンを用いて60℃で30分乾燥し、30分室温にて静置した後、実施例2及び実施例3以外では高圧水銀ランプを用いて積算光量が1000mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーとなる紫外線照射を行い、塗膜を形成した。実施例12の組成物については、紫外線照射を行った後に、5重量%水酸化ナトリウム水溶液を浸漬した綿布を塗膜に塗布し、5分後に水洗し、親水基であるスルホン酸基を中和してスルホン酸ナトリウムとした。実施例2についてはメタルハライドランプ、実施例3についてはピーク発光波長365nmの紫外線LEDランプを用いて塗膜を形成した。また、実施例24においては、上記プライマー層1～5を設けることなく、上記A液及びB液を配合させて塗布した後に、上記方法と同様にして乾燥し、高圧水銀ランプにて紫外線照射を行って塗膜を形成した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0090

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0090】

(実施例25、26)

上記プライマー層1に対して反応させるために、イオン交換水27.5重量部、尿素10重量部を混合して尿素が溶解するまで攪拌した後、N-t-ブチルアクリルアミドスルホン酸ナトリウム(50重量%水溶液, 数平均分子量229)50.0重量部、過硫酸ナトリウム2.5重量部、イソプロピルアルコール10.0重量部を加え、透明な均一溶液となるまで攪拌し、実施例25、26の組成物を100重量部得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0091

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0091】

(実施例27)

ラジカル重合開始剤として、和光純薬工業株式会社製V-50(2,2'-アゾビス(プロパン-2-カルボアミジン)二塩酸塩)2.5重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、実施例27の組成物を100重量部得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0092

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0092】

(実施例28)

ラジカル重合開始剤として、日油株式会社製パーヘキシルPV-50E(t-ヘキシルパーオキシピヴァレートのエマルジョン, 有効成分50重量%)5.0重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、実施例28の組成物を100重量部得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0093

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0093】

(実施例29)

親水性化合物として、ビニルスルホン酸ナトリウム(35重量%水溶液, 数平均分子量130.1)71.6重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、実施例29の組成物を100重量部得た。

【手続補正11】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0094

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0094】

(実施例30)

親水性化合物として、2-ナトリウムスルホエチルメタクリレート(100重量%固形分, 数平均分子量216)25.0重量部を用いた以外は、実施例25と同様にし

て、実施例 3 0 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 5】

(実施例 3 1)

親水性化合物として、アリルスルホン酸ナトリウム(1 0 0 重量%固形分, 数平均分子量 1 4 4 . 1) 2 5 . 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして、実施例 3 1 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 6】

(実施例 3 2)

親水性化合物として、p - スチレンスルホン酸ナトリウム(1 0 0 重量%固形分, 数平均分子量 2 0 6) 2 5 . 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして、実施例 3 2 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 7】

(実施例 3 3)

親水性化合物として、合成例 1 で得られたスルホン酸ナトリウム含有ウレタンアクリレート(5 0 . 0 重量%溶液, 数平均分子量 2 8 8) 5 0 . 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして、実施例 3 3 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 8】

(実施例 3 4)

親水性化合物として、3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム(1 0 0 重量%固形分, 数平均分子量 1 7 8 . 2) 2 5 . 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして、実施例 3 4 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 9】

(実施例 3 5)

親水性化合物として、N - t - ブチルアクリルアミドスルホン酸(1 0 0 重量%固形分, 数平均分子量 2 0 7) 2 5 . 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして

、実施例 3 5 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 0】

(実施例 3 6 ~ 4 1)

上記相溶化剤として、ジメチルスルホキシド 2 5 . 0 重量部、グリセリン 2 5 . 0 重量部、スクロース(ショ糖) 2 5 . 0 重量部、カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液(上記調整例 1、第一工業製薬株式会社のセロゲン WS - C の 3 0 . 0 重量%水溶液) 3 5 . 0 重量部、ポリビニルピロリドン水溶液(3 0 . 0 重量%溶液、第一工業製薬株式会社のピツコール K - 3 0 L) 3 5 . 0 重量部、炭酸水素ナトリウム 2 5 . 0 重量部それぞれ用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして、実施例 3 6 ~ 4 1 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 1】

(実施例 4 2)

親水性化合物として、合成例 2 で得られた N - t - ブチルアクリルアミドスルホン酸カリウム(5 0 重量%水溶液, 数平均分子量 2 4 5 . 1) 5 0 . 0 重量部を用いた以外は、実施例 2 5 と同様にして、実施例 4 2 の組成物を 1 0 0 重量部得た。

【手続補正 1 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 2】

(実施例 4 3 ~ 4 6)

上記プライマー層 2 ~ 5 に対して反応させるために、実施例 2 5 と全く同様に、実施例 4 3 ~ 4 6 の組成物を 1 0 0 重量部得た

【手続補正 2 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 3】

(実施例 4 7)

上記プライマー層 1 ~ 5 を設けることなく、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤として 3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0 . 5 重量部、溶剤として 1 - メトシキ - 2 - プロパノール 1 9 . 5 重量部を均一混合した A 液 2 0 部を予め用意する。そして、イオン交換水 1 4 . 4 重量部、尿素 1 0 重量部を混合して尿素が溶解するまで攪拌した後、N - t - ブチルアクリルアミドスルホン酸ナトリウム(5 0 重量%水溶液, 数平均分子量 2 2 9) 5 0 . 0 重量部、過硫酸ナトリウム 5 . 0 重量部、前記シランカップリング剤を加水分解する 3 % 塩酸水溶液 0 . 6 重量部を加え、透明な均一溶液となるまで攪拌した C 液 8 0 部を別途用意する。被塗布物に塗布する直前に前記 A 液と前記 C 液を均一に混合して、実施例 4 7 の組成物を 1 0

0重量部得た。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

(比較例13)

上記相溶化剤の尿素を添加しなかった以外は、実施例25と同様にして、比較例13の組成物を100重量部得た。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0105】

(比較例14)

上記ラジカル重合開始剤の過硫酸ナトリウムを添加しなかった以外は、実施例25と同様にして、比較例14の組成物を100重量部得た。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

(比較例15)

親水性化合物として、 $\alpha$ -カルボキシ-ポリカプロラクトン( $n=2$ )モノアクリレート(100重量%液体, 東亜合成株式会社製M-5300)25.0重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、比較例15の組成物を100重量部得た。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

(比較例16)

親水性化合物として、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート(100重量%液体, 共栄社化学株式会社製ライトエステルP-1M)25.0重量部を用い、実施例25と同様にして、比較例16の組成物を100重量部得た。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

(比較例17)

親水性化合物として、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩(100重量%液体, KJケミカルズ株式会社製DMA PAA-Q(登録商標))25.0重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、比較例17の組成物を100重量部得た。

## 【手続補正 26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

(比較例 18)

親水性化合物として、アルコキシポリエチレングリコールメタクリレート(100重量%液体, 日本乳化剤株式会社製アントックスLMA-27)25.0重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、比較例18の組成物を100重量部得た。

## 【手続補正 27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0110】

(比較例 19)

親水性化合物として、ヒドロキシエチルアクリレート(100重量%液体, 共栄社株式会社製ライトエステルHOA(N))25.0重量部を用い、実施例25と同様にして、比較例19の組成物を100重量部得た。

## 【手続補正 28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

(比較例 20)

親水性化合物として、テトラヒドロフルフリルアクリレート(100重量%液体, 共栄社株式会社製ライトアクリレートTHF-A)25.0重量部を用い、実施例25と同様にして、比較例20の組成物を100重量部得た。

## 【手続補正 29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

(比較例 21)

親水性化合物として、N-ビニル-2-ピロリドン(100重量%液体, 株式会社日本触媒製N-ビニルピロリドン)25.0重量部を用い、実施例25と同様にして、比較例21の組成物を100重量部得た。

## 【手続補正 30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

(比較例 22)

親水性化合物として、ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム(100重量%液体, 第一工業製薬株式会社製アクアロンHS-10)25.0重量部を用いた以外は、実施例25と同様にして、比較例22の組成物を100

0 重量部得た。

【手続補正 3 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 4】

(比較例 2 3)

親水性化合物として、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート(100重量%液体, 新中村化学株式会社製NKエステルATM-35E)25.0重量部を用いた以外は、実施例2 5と同様にして、比較例23の組成物を100重量部得た。

【手続補正 3 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 5】

(比較例 2 4)

親水性化合物として、合成例2と同様にN-t-ブチルアクリルアミドスルホン酸に水酸化カルシウムを反応させて得たN-t-ブチルアクリルアミドスルホン酸カルシウム(50重量%水溶液)50.0重量部を用いた以外は、実施例2 5と同様にして、比較例24の組成物を100重量部得た。

【手続補正 3 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 0】

そして、酸化ケイ素を表面に含有する陶器に対して作成された表7~表9に記載された上記プライマー層1~5に対して、各組成物を塗布し、実施例2 6以外では電気オーブンをういて120℃下で30分乾燥を行い、塗膜を形成した。実施例3 5の組成物については、電気オーブンをういて120℃下で30分乾燥を行った後に、5重量%水酸化ナトリウム水溶液を浸漬した綿布を塗膜に塗布し、5分後に水洗し、親水基であるスルホン酸基を中和してスルホン酸ナトリウムとした。実施例25は、赤外線照射を行って、素材温度が120℃で30分乾燥を行った。また、実施例47においては、上記プライマー層1~5を設けることなく、上記A液及びC液を配合させて塗布した後に、上記方法と同様にして加熱を行って塗膜を形成した。