(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-10748
(P2004-10748A)
(43)公開日　平成16年1月15日(2004.1.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C09D 167/08	C09D 167/08	4J038
C09D 183/04	C09D 183/04	

審査請求 未請求　請求項の数 7　OL　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2002-165601(P2002-165601)
(22)出願日　平成14年6月6日(2002.6.6)

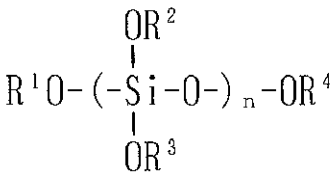
(71)出願人　000101477
アトミクス株式会社
東京都板橋区舟渡３丁目９番６号
(74)代理人　100082739
弁理士　成瀬　勝夫
(74)代理人　100087343
弁理士　中村　智廣
(74)代理人　100108925
弁理士　青谷　一雄
(74)代理人　100114498
弁理士　井出　哲郎
(74)代理人　100110733
弁理士　鳥野　正司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明樹脂成形品用表面処理剤

(57)【要約】
【課題】透明樹脂成形品本来の透明性に悪影響を及ぼすことがなく、優れた耐久性や防汚性を発揮せしめる透明樹脂成形品用表面処理剤を提供する。
【解決手段】（Ａ）少なくとも溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂と、密着付与剤と、オルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物とを含み、透明樹脂成形品の表面に塗布されて透明プライマー層を形成するプライマー組成物と、（Ｂ）上記と同じ一般式で表されるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物を加水分解触媒の存在下に加水分解して得られたオルガノシリケートの加水分解物を含み、上記プライマー層の上に塗布されて透明表面防汚層を形成するコーティング組成物とからなる透明樹脂成形品用表面処理剤である。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）少なくとも溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂と、密着付与剤と、下記一般式（１）
【化１】



（但し、式中、R^1～R^4は、炭素数１～１０のアルキル基又はアリル基若しくは炭素数６～２４のアリール基であり、互いに同じであっても異なっていてもよく、また、ｎは１以上の整数である）で表わされるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物とを含み、透明樹脂成形品の表面に塗布されて透明プライマー層を形成するプライマー組成物と、
（Ｂ）上記一般式（１）と同じ一般式で表されるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物を加水分解触媒の存在下に加水分解して得られたオルガノシリケートの加水分解物を含み、上記プライマー層の上に塗布されて透明表面防汚層を形成するコーティング組成物と
からなることを特徴とする透明樹脂成形品用表面処理剤。
【請求項２】
プライマー組成物を構成する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂が、分子内に水酸基を有する請求項１に記載の透明樹脂成形品用表面処理剤。
【請求項３】
プライマー組成物を構成する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂が、分子内にカルボキシル基、エステル基及びエーテル基から選ばれた１種又は２種以上の官能基を有する請求項２に記載の透明樹脂成形品用表面処理剤。
【請求項４】
プライマー組成物中に添加される密着付与剤が、分子内に水酸基及び／又はカルボキシル基を有するアクリル樹脂である請求項１～３のいずれかに記載の透明樹脂成形品用表面処理剤。
【請求項５】
プライマー組成物が、紫外線吸収剤、光安定剤及び硬化剤から選ばれた１種又は２種以上の添加剤を含む請求項１～４のいずれかに記載の透明樹脂成形品用表面処理剤。
【請求項６】
コーティング組成物を構成するオルガノシリケートの加水分解物が、オルガノシリケート化合物を酸触媒の存在下にオルガノシリケート中Ｓｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して６０～６００重量部の加水分解水分量の水で加水分解し、次いで得られた加水分解反応物に水含有希釈剤を添加して調整後水分量がオルガノシリケート中Ｓｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して６００～４０００重量部となるように水分調整して得られたものである請求項１～５のいずれかに記載の透明樹脂成形品用表面処理剤。
【請求項７】
透明樹脂成形品が、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、又はポリエステル樹脂である請求項１～６のいずれかに記載の透明樹脂成形品用表面処理剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

この発明は、透明樹脂成形品の表面にその透明性を損なうことなく優れた耐久性及び防汚性を付与することができる透明樹脂成形品用表面処理剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、カーポートや戸建住宅のテラス等の屋根、高速道路の防音壁、農業用や園芸用のビニールハウス、カーブミラー、広告等の表示板等においては、採光の必要性や美観等の観点から、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等で板状、シート状、フィルム状、その他種々の固有の形状に成形された透明な樹脂成形品が多用されている。これは、合成樹脂が本来有する比較的軽量で加工し易く、腐蝕し難いという特性に加えて、比較的低コストであり、しかも、透明な樹脂が有する外観や採光性等の利点が評価された結果であり、今後もこの傾向は続くものと考えられている。

【０００３】

しかしながら、この種の樹脂成形品は、光、酸素、水、土砂等が複合的に関与する屋外環境で使用されると、比較的短時間で光沢、強度、伸び等の物性が劣化し、着色、ひび割れ、剥離、透明性低下等の欠陥現象が発生し、特に、透明樹脂成形品においては、これらの物性劣化や欠陥現象に加えて、表面の汚れが顕著になり、また、清浄化が困難になって、見苦しい外観を呈するようになることが珍しくない。

【０００４】

そこで、このような透明樹脂成形品においては、樹脂そのものに紫外線吸収剤や安定剤等の耐久性向上剤を添加する方法、成形品表面にある種の透明な樹脂を塗装して保護する方法、更には透明性を損なわない範囲で着色して劣化の状態を見え難くする方法等の試みにより、耐久性の向上を図ることが行われている。

【０００５】

しかしながら、樹脂に耐久性向上剤を添加する方法では、樹脂と耐久性向上剤の紫外線吸収剤や安定剤等との間における相溶性に限度があり、このために耐久性向上剤を添加して耐久性の向上を図るには自ずと限界がある。

【０００６】

また、成形品表面に透明樹脂をコーティングする方法もしばしば行われており、例えば、成形品の表面に、紫外線吸収剤や光安定剤を添加したアクリル樹脂、ポリエステル樹脂又はシリコーン樹脂を５～５０μｍ程度の厚さでコーティングしたり、あるいは、フィルムを貼り付けて成形品を保護することが実際に行われているが、このような方法においても、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂又はシリコーン樹脂は樹脂そのものの耐久性が必ずしもよくなく、コーティング処理していないものに比べて多少の耐久性向上は期待できるものの、決め手にはならないのが実情である。

【０００７】

更に、最近では、光触媒機能を有する酸化チタンとシリコーン樹脂系材料とを組み合わせて使用し、油性汚れが付着した際に、この油性汚れを紫外線を含む太陽光により分解して水に馴染み易い、あるいは溶解し易い物質に変え、雨水が当った際にこの雨水と共に汚れを洗い落とすことができる光触媒機能を有するコーティング材が提案されている。しかしながら、この種のコーティング材は、透明樹脂成形品の表面に塗付して用いられた場合、この透明樹脂成形品の表面に親水性を付与して防汚性を発現せしめることはできるものの、光触媒機能を有する酸化チタンの特性により透明樹脂成形品自体が侵されて劣化し易くなり、着色、ひび割れ、剥離、透明性の低下等の欠陥が発生し、透明性が要求される樹脂成形品には適用できない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、透明樹脂成形品自体の透明性に悪影響を及ぼすことがなく、優れた耐久性や防汚性を発揮せしめる透明樹脂成形品の表面処理剤について鋭意検討した結果、透明樹脂成形品の表面に、特定の塗料用樹脂、すなわち溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂と、密着付与剤と、オルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物（オルガノシリケー

ト化合物）とを含むプライマー組成物によりプライマー層を形成し、次いでこのプライマー層の上に、オルガノシリケートの加水分解物を含むコーティング組成物により、目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【０００９】

従って、本発明の目的は、透明樹脂成形品本来の透明性に悪影響を及ぼすことがなく、優れた耐久性や防汚性を発揮せしめる透明樹脂成形品用表面処理剤を提供することにある。

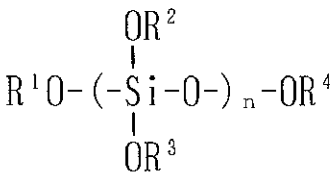
【００１０】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、（Ａ）少なくとも溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂と、密着付与剤と、下記一般式（１）

【００１１】

【化２】



【００１２】

（但し、式中、R^1～R^4は、炭素数１～１０のアルキル基又はアリル基若しくは炭素数６～２４のアリール基であり、互いに同じであっても異なっていてもよく、また、ｎは１以上の整数である）で表わされるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物とを含み、透明樹脂成形品の表面に塗布されて透明プライマー層を形成するプライマー組成物と、（Ｂ）上記一般式（１）と同じ一般式で表されるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物を加水分解触媒の存在下に加水分解して得られたオルガノシリケートの加水分解物を含み、上記プライマー層の上に塗布されて透明表面防汚層を形成するコーティング組成物とからなる透明樹脂成形品用表面処理剤である。

【００１３】

本発明において、プライマー組成物を構成する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂としては、従来この種の溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂として用いられているものであれば特に制限はないが、好ましくは、繰返し単位中にフルオロオレフィン構造単位と、構造単位内に水酸基、カルボキシル基、エステル基、及びエーテル基から選ばれた１種又は２種以上の官能基を有するビニル構造単位から選ばれた１種又は２種以上を含むフッ素樹脂であり、より好ましくは、繰返し単位中にクロロトリフルオロエチレン構造単位と、アルキルビニルエステル構造単位、アルキルビニルエーテル構造単位、ヒドロキシアルキルビニルエーテル構造単位、フルオロアルキルビニルエーテル構造単位、クロトン酸又はそのヒドロキシアルキルエステル構造単位、アルケニルカルボン酸構造単位、トリアルコキシビニルシラン構造単位無水コハク酸との反応により導入される構造単位等から選ばれた１種又は２種以上のビニル構造単位とを有するフッ素樹脂である。

【００１４】

この種の溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂として、具体的には、特公昭６０－２１，６８６号、特公平１－３４，４６０号、特公平４－４０，３６５号、特開昭６２－７，７６７号、特開平３－２３１，９０６号等の各公報に記載のものを挙げることができ、より具体的にはセフラルコート（セントラル硝子社製商品名）、ルミフロン（旭硝子社製商品名）、フルオネート（大日本インキ化学工業社製商品名）、ザフロン（東亞合成社製商品名）、ゼッフル（ダイキン工業社製商品名）等を挙げることができる。

【００１５】
また、上記溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂と共に用いられてプライマー組成物を構成するオルガノシリケート化合物は、上記一般式（１）で表されるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物であって、このプライマー組成物により透明樹脂成形品の表面に形成される透明プライマー層とこの透明プライマー層の上に形成される表面防汚層との間の密着性を発現せしめるものである。このオルガノシリケート化合物としては、具体的には、置換基R^1～R^4が、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉｓｏ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｉｓｏ－ヘキシル基、ビニル基、フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基、１，５－ジメチルナフチル基等から選ばれた１種又は２種以上アルキル基及び／又はアリール基を有する化合物を挙げることができる。

【００１６】
これらのオルガノシリケート化合物として、好ましくはその置換基R^1～R^4が炭素数１～４のアルキル基であるものがよく、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン、テトラ－２－メトキシエトキシシラン、テトラ－２－エチルヘキシロキシラン等や、これらのオルガノシリケートに水、酸及び溶剤を加えて部分的に加水分解縮合させて得られる部分加水分解物を挙げることができる。この部分加水分解物については縮合度、構造、アルコキシ基の異なる各種のものが市販されており、具体的には、有効シリカ分を２８～５６重量％の範囲で含有するエチルシリケート４０、エチルシリケート４５、エチルシリケート４８、メチルシリケート５１、及びメチルシリケート５６や、テトラエトキシシランをエタノールやイソプロピルアルコールに溶解し加水分解して得られたＨＡＳ－６、及びＨＡＳ－１０（いずれもコルコート社製商品名）等が挙げられる。また、これらの部分加水分解縮合物のオリゴマーどうしを反応させて得られる化合物も使用することができる。

【００１７】
また、本発明のプライマー組成物中に添加される密着付与剤は、透明樹脂成形品の成形品表面とこのプライマー組成物により透明樹脂成形品の表面に形成される透明プライマー層との間の密着性を付与する機能又は作用を発揮するものであって、使用する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂との相溶性が必要であり、好ましくは分子内に水酸基を有する溶剤可溶型樹脂であり、より好ましくはこの水酸基とカルボキシル基、エステル基及びエーテル基から選ばれた１種又は２種以上の官能基とを有する溶剤可溶型樹脂であるのがよい。そして、この密着付与剤としての溶剤可溶型樹脂については、樹脂ベースで水酸基価（ソリッド）が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは２０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、また、酸価（ワニス）が０～１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは０～５ｍｇＫＯＨ／ｇである。このような密着付与剤としては、具体的には、アクリル樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができ、特に好ましくはアクリル樹脂である。

【００１８】
本発明のプライマー組成物を構成する上記溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂、オルガノシリケート化合物及び密着付与剤の配合割合は、溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂１００重量部当り、オルガノシリケート化合物が０．５～６０重量部、好ましくは１～４０重量部であり、また、密着付与剤が０．５～５０重量部、好ましくは５～３０重量部である。この際に、オルガノシリケート化合物の配合割合が０．５重量部より少ないとコーティング組成物によって形成される表面防汚層との間の密着性が不充分になり、６０重量部を超えると、樹脂の相溶性の低下という問題が生じ、また、密着付与剤の配合割合が０．５重量部より少ないと透明樹脂成形品の成形品表面に対する密着性が不充分になり、５０重量部を超えると、耐久性が大幅に低下する。

【００１９】
このプライマー組成物については、上記溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂、オルガノシリケー

ト化合物及び密着付与剤に加えて、プライマー組成物の透明性が確保されることを前提に、通常の塗料の場合と同様に、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化剤、ベリング剤、硬化触媒、溶剤、艶消し剤、断熱フィラー等を必要に応じて適宜選択して添加することができる。

【００２０】

この目的で添加される紫外線吸収剤としては、有機系及び無機系のいずれであってもよいが、使用する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂との相溶性に優れていることが好ましく、透明性を確保するために、有機系の紫外線吸収剤を使用するのがより好ましく、中でもベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリル系等の紫外線吸収剤が好適に用いられる。この紫外線吸収剤の添加量は、溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂１００重量部に対して、通常０．５～２０重量部、好ましくは２～１５重量部の範囲であり、０．５重量部より少ないとこの紫外線吸収剤を添加した添加効果が発揮されず、反対に、２０重量部より多くなると、相溶性の確保が難しくなるほか、使用後に徐々に滲み出してかえって外観を損ねることがある。

【００２１】

また、光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系、ベンゾトリアゾール系等のものが挙げられ、好ましくはヒンダードアミン系のものであり、その添加量は、溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂１００重量部に対して、通常０．１～５重量部、好ましくは０．１～３重量部の範囲である。この添加量が０．１重量部より少ないとこの光安定剤を添加した添加効果が発揮されず、反対に、５重量部より多くなると、相溶性の確保が難しくなるほか、使用後に徐々に染み出して外観を損ねるという問題がある。

【００２２】

更に、硬化剤については、使用する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂の種類によって異なるが、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、及びブロック化ポリイソシアネート化合物等の如く、水酸基に対して反応性を有する各種の硬化剤を使用することができる。

【００２３】

ここで、上記アミノ樹脂としては、塗料用として用いられるものであればいずれも使用することができるが、特に代表的なものとしては、例えば、メラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミン、及びスピログアナミンの如きアミノ基含有化合物とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセチルアルデヒド、及びグリオキザール等の如きアルデヒド化合物とを反応させて得られる縮合生成物や、これら各種の縮合生成物を１価アルコール類でエーテル化して得られる変性物等を挙げることができる。

【００２４】

また、ポリイソシアネート化合物として特に代表的なものを例示すれば、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の如き脂肪族ジイソシアネート類や、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，４－ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン－２，６－ジイソシアネート、４，４－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，３－ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の如き脂環式ジイソシアネート類や、これら各ジイソシアネート類と多価アルコール類若しくは低分子量の水酸基含有重合体類等との付加物（アダクト体）や、上記各ジイソシアネート類と水又は三級アルコール類等の如きビュレット化剤との反応物（ビュレット体）や、上記各ジイソシアネート類の三量体（イソシアヌレート）等を挙げることができる。

【００２５】

更に、上記ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、特に代表的なものとして、例えば、上記各種のポリイソシアネート化合物を公知のブロック化剤でブロック化せしめたもの等を挙げることができる。そして、この目的で用いられるブロック化剤としては、特に代表的なものを例示すれば、例えば、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム等の如きオキシム化合物や、ε－カプロラクタムの如きラクタム化合物や、アセトアニリド、オクチル酸アニリドの如きアミド化合物や、イソプロピルアルコール、

ｎ－ブチルアルコールの如きアルコール等の、いわゆる活性水素原子を有する各種の化合物を始めとして、アセチルアセトンやアセト酢酸エチル等の互換異性等により活性水素原子を生成する化合物等を挙げることができる。

【００２６】

そして、以上のような各種のポリイソシアネート化合物を用いて硬化させる際には、例えばジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート等の公知の触媒を添加して硬化を促進させることもできる。また、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛等の各種の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン、１，８－ジアザビシクロ－（５，４，０）－ウンデセン－７（ＤＢＵ）等の各種の塩基性化合物類も触媒として使用することができる。更に、これらの硬化触媒は、その１種のみを単独で用いることができるほか、２種以上を併用してもよい。

【００２７】

また、上記の硬化剤の添加量については、例えばポリイソシアネート類の場合には、溶剤可溶型フッ素樹脂中の水酸基（ＯＨ）と硬化剤中のイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル比（ＯＨ／ＮＣＯ）が０．２～３．０、好ましくは０．５～２．０の範囲になるように添加するのがよい。このモル比（ＯＨ／ＮＣＯ）が０．２より低いと、残存するイソシアネート基が多くなり過ぎて耐候性が低下し、反対に、３．０より高くなると、フリーの水酸基が多くなり過ぎて塗膜の硬化性、耐汚染性が劣って好ましくない。このモル比（ＯＨ／ＮＣＯ）が０．５～２．０の範囲、特に１．０付近であると、塗膜の硬化性、耐候性、耐汚染性等の点で最も良好な塗料となる。

【００２８】

本発明のプライマー組成物に用いられる溶剤としては、種々のものを使用することができるが、このプライマー組成物が塗布される成形品の樹脂の種類に応じて選択するのがよく、例えば、成形品の樹脂がアクリル樹脂やポリエステル樹脂のように比較的耐薬品性に優れている場合には、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物が主体の、いわゆるウレタン塗料用シンナーなどが使用可能であり、また、成形品の樹脂がポリカーボネート等の比較的耐薬品性に劣る場合には、特定の溶剤を選択して用いることが必要であり、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル類を挙げることができる。更に、塗料化時や塗装時に用いる希釈溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類や、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－（ｉ－，ｔ－）ブチルアルコール等のアルコール類や、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類等を挙げることができる。

【００２９】

また、本発明において、コーティング組成物を構成するオルガノシリケートの加水分解物は、上記一般式（１）と同じ一般式を有するオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物を加水分解媒の存在下に加水分解して得られるものである。ここで、コーティング組成物のオルガノシリケート加水分解物を得るためのオルガノシリケート化合物は、上記プライマー組成物を構成するオルガノシリケート化合物と同じであっても、また、異なっていてもよい。

【００３０】

そして、このオルガノシリケート化合物の加水分解反応については、結果的にオルガノシリケート化合物を略完全に加水分解できればよいが、好ましくは、加水分解触媒の存在下に、オルガノシリケート中Ｓｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して６０重量部以上６００重量部以下、好ましくは１２０重量部以上４００重量部以下の加水分解水分量の水で加水分解し、次いで得られた加水分解反応物に水含有希釈剤を添加して調整後水分量がオルガノシリケート中のＳｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して６００重量部以上４０００重量部以下、好ましくは１０００重量部以上３５００重量部以下となるように水分調整するのがよい。加水分解水分量が６０重量部より少ないと加水分解が十分に進まず、所望の親水性が得られず初期からの防汚性が得られず、反対に、６００重量部より多くなると加水分解物がゲル化し易くなる。また、調整後水分量が６００重量部より少ないと

最終的にアルコキシ基が残留して所望の親水性が得られない場合があり、反対に、４０００重量部より多くなると貯蔵安定性が低下して製品ライフが短くなるという問題が生じる。

【００３１】

なお、上記の加水分解水分量とは、オルガノシリケートを加水分解する際にその反応系に存在して加水分解反応に関与する全水分の量をいい、加水分解反応系に反応剤として添加される水に限らず、この加水分解反応系に酸触媒と共に、あるいは反応溶剤と共に導入される水を含む全ての水分量をいう。また、オルガノシリケートの加水分解物の水分量を調整するのに用いられる水含有希釈剤としては、分散性や溶解性を考慮して好ましくは所定量の水を含むエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－（ｉ－，　ｔ－）ブチルアルコール等のアルコール類が望ましい。

【００３２】

また、この加水分解反応に用いられる加水分解触媒としては、特に制限はないが、好ましくは硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸類や、蟻酸、酢酸等の有機酸類等が挙げられる。この加水分解触媒の使用量は、反応系中に通常０．０１重量％以上５重量％以下、好ましくは０．０５重量％以上２重量％以下の範囲で存在せしめるのがよく、０．０１重量％未満では、加水分解速度が遅くなり、アルコキシ基が残存して所望の親水性が得られず、反対に、５重量％を超えると、合成時にゲル化し易くなる。

【００３３】

本発明の表面処理剤が適用される透明樹脂成形品については、それがどのような種類の樹脂によりどのような形状に成形されたものであるかは特に制限はないが、本発明のプライマー組成物を構成する溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂との密着性に優れたものであるのがよく、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂等を挙げることができ、また、その形状についても、シート状、フィルム状、プレート状、パイプ状、その他の成形品固有の形状等を挙げることができる。

【００３４】

このような透明樹脂成形品の表面に本発明の表面処理剤を適用する方法については、先ず透明樹脂成形品の表面にプライマー組成物を塗布し、乾燥させてプライマー層を形成し、次いでこのプライマー層の上にコーティング剤を塗布し、乾燥させて表面防汚層を形成せしめればよく、プライマー組成物やコーティング組成物の塗布方法については特に制限はなく、例えば、エアースプレー、エアレススプレー、カーテンフローコーター、ロールコーター、グラビアコート、リバースコート等の一般的な塗布方法を採用できるほか、刷毛塗り等の手塗りも可能であり、また、乾燥方法については、常温乾燥でも加熱乾燥でもよいが、加熱乾燥の方が短時間で乾燥皮膜を得ることができる。

【００３５】

本発明の表面処理剤を用いて形成される表面処理透明樹脂成形品は、透明樹脂成形品の成形品表面に、（ａ）少なくとも溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂と、密着付与剤と、一般式（１）で表わされるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物とを含むプライマー組成物を上記成形品表面に塗布して形成された透明プライマー層と、（ｂ）上記一般式（１）と同じ一般式で表されるオルガノシリケート及び／又はその部分加水分解物からなるオルガノシリケート化合物を加水分解触媒の存在下に加水分解して得られたオルガノシリケートの加水分解物を含むコーティング組成物を上記透明プライマー層の上に塗布して形成された透明表面防汚層とを有するものである。

【００３６】

そして、本発明の表面処理剤によって透明樹脂成形品の表面に形成されるプライマー層及び表面防汚層の膜厚については、プライマー層が通常５～４０μｍ、好ましくは１０～３０μｍであり、また、表面防汚層が通常０．０１～３μｍ、好ましくは０．０５～１μｍである。プライマー層の膜厚が５μｍより薄いと劣化の主原因である紫外線の遮断が十分でなく、剥離、黄変等の問題が起こり易く、反対に、４０μｍより厚くなると不経済であるばかりでなく、硬化に時間がかかって好ましくない。また、表面防汚層の膜厚が０．０

１μｍより薄いと塗装直後からの防汚性の付与が難しくなり、反対に、３μｍより厚くなると溶剤が飛散した後に細かなひび割れが入る虞がある。

【００３７】

【発明の実施の形態】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

【００３８】

〔プライマー組成物の配合例Ａ～Ｇの調製〕

溶剤可溶型塗料用フッ素樹脂としてセフラルコートＡ２０２Ｂ（セントラル硝子社製商品名；固形分濃度：５０重量％、水酸基価（ソリッド）：５６ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価（ワニス）：４ｍｇＫＯＨ／ｇ、溶剤：酢酸ブチル）及びセフラルコートＡ４０２Ｂ（セントラル硝子社製商品名；固形分濃度：５５重量％、水酸基価（ソリッド）：４５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価（ワニス）：４ｍｇＫＯＨ／ｇ、溶剤：酢酸ブチル）を、オルガノシリケート化合物としてエチルシリケートの低縮合物（多摩化学工業社製商品名：ＥＳ－４８）を、密着付与剤としてアクリディクＡ－８１１（大日本インキ化学社製商品名；固形分濃度：５０重量％、水酸基価（ソリッド）：３４ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価（ワニス）：４ｍｇＫＯＨ／ｇ、溶剤：酢酸ブチル／キシレン）又はＡＲ８０２８－３（特殊色料工業社製商品名；固形分濃度：４５重量％、水酸基価（ソリッド）：６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価（ワニス）：３ｍｇＫＯＨ／ｇ、溶剤：酢酸エチル／トルエン）を、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（共同薬品社製商品名：バイオソーブ５９１又はチバガイギー社製商品名：チヌビン９００）を、光安定剤としてヒンダートアミン系光安定剤（三共社製商品名：サノールＬＳ２９２）を、硬化剤としてイソシアネート系硬化剤〔日本ポリウレタン社製商品名：コロネートＨＸ（固形分濃度：１００重量％、ＮＣＯ割合：２１．３％）又は住友バイエルウレタン社製商品名：ディスモジュールＢＬ３１７５（固形分濃度：７５重量％、ＮＣＯ割合：１１．１％、溶剤：ソルベントナフサ）〕をそれぞれ用い、表１に示す固形分濃度となるように配合してプライマー組成物の配合例Ａ～Ｇを調製した。

【００３９】

【表１】

配合割合（重量％）		配合例						
		A	B	C	D	E	F	G
溶剤可溶型塗料用ﾌｯ素樹脂	ｾﾌﾗﾙｺｰﾄA202B	28.6			26.8			
	ｾﾌﾗﾙｺｰﾄA402B		30.7	28.8		30.0	31.1	28.8
密着付与剤	ｱｸﾘﾃﾞｨｸA811	3.5						
	AR8028-3		3.6	3.6	3.5		3.7	3.6
紫外線吸収剤	ﾊﾞｲｵｿｰﾌﾞ591	1.5		2.8	1.4	3.0		2.8
	ﾁﾇﾋﾞﾝ900		0.6					
光安定剤	ｻﾉｰﾙ292	0.1						
硬化剤	ｺﾛﾈｰﾄHX	5.8	4.8	4.5		4.6	4.8	4.5
	ﾃﾞｨｽﾓｼﾞｭｰﾙBL3175				7.9			
ｵﾙｶﾞﾉｼﾘｹｰﾄ化合物	ｴﾁﾙｼﾘｹｰﾄ48	5.6	5.4	5.1	5.4	5.5	5.5	5.1
溶剤	酢酸エチル					3.9		
	酢酸ブチル	28.9	25.4	24.0	27.1	25.0	25.9	24.0
	ﾒﾁﾙｲｿﾌﾞﾁﾙｹﾄﾝ	7.2			6.4		28.6	
	ｼﾞｲｿﾌﾞﾁﾙｹﾄﾝ	18.4	29.1	30.8	18.5	20.2		
	ｲｿﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ					7.8		
	ｳﾚﾀﾝ塗料用ｼﾝﾅｰ							30.8
	その他	0.4	0.4	0.4	2.9		0.4	0.4

【００４０】

〔コーティング組成物の調製〕

調製例Ａ
容量１５００ｍｌの三口フラスコに、エチルシリケートの平均重合度４～５のオリゴマー体（多摩化学工業（株）製商品名：ＥＳ－４０）４０ｇとエタノール８８ｇとを仕込み、均一に混合した後、純水２１．６ｇと触媒として６ｗｔ％－硝酸水溶液２８ｇとを添加し、加熱還流下に４時間反応させた後、冷却して加水分解反応物を得た。次いで、得られた加水分解反応物中に、イソプロピルアルコール１９０ｇと純水４３２ｇとを十分に混合して得られた水含有希釈剤を添加し、攪拌下に十分に混合して調製例Ａのコーティング組成物を調製した。
なお、この調製例Ａにおける加水分解水分量と水含有希釈剤由来の水分量の合計水分量は、オルガノシリケート中Ｓｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して３０００重量部である。

【００４１】
調製例Ｂ
エチルシリケートの平均重合度４～５のオリゴマー体に代えてメチルシリケートの平均重合度３～４のオリゴマー体（多摩化学工業（株）製商品名：ＭＳ－５１）３１．４ｇを用いた以外は、上記調製例Ａと同様にして調製例Ｂのコーティング組成物を調製した。
なお、この調製例Ｂにおける加水分解水分量と水含有希釈剤由来の水分量の合計水分量は、オルガノシリケート中Ｓｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して３０００重量部である。

【００４２】
調製例Ｃ
調製例Ａで用いた水含有希釈剤に代えてイソプロピルアルコール１９０ｇを希釈剤として用いた以外は、上記調製例Ａと同様にして調製例Ｃのコーティング組成物を調製した。
なお、この調製例Ｃにおける加水分解水分量と水含有希釈剤由来の水分量の合計水分量は、オルガノシリケート中Ｓｉ原子のSiO_2換算１００重量部に対して３００重量部である。

【００４３】
実施例１～８及び比較例１～５
透明樹脂成形品として縦３０ｃｍ×横２０ｃｍ×厚さ５ｍｍの大きさの透明なアクリル樹脂板（住友化学工業社製）又はポリカーボネート板（日本ポリエステル社製）を用い、その表裏両面に、上記配合例Ａ～Ｇのプライマー組成物１００重量部にジイソブチルケトン３０重量部を添加して得られた溶液を、エアースプレーにて乾燥後膜厚が２０μｍとなるように吹き付け、室温にて５分間セッティングし、次いでオーブン中でアクリル樹脂板の場合は８０℃、３０分間、また、ポリカーボネート板の場合は１２０℃、３０分間の条件で硬化させ、表面に膜厚２０μｍのプライマー層を形成せしめた。

【００４４】
次に、各実施例１～８及び比較例１、４の場合には、上記アクリル樹脂板又はポリカーボネート板のプライマー層の上に、上記調製例Ａ～Ｃで得られたコーティング組成物をエアースプレーにて吹付け量３０ｇ／m^2の割合で吹き付け、５０℃、３０分の条件で乾燥し、乾燥後膜厚０．６μｍの透明な表面防汚層を形成せしめて透明試験板を調製し、また、比較例２、３及び５の場合には、上記プライマー層を有するアクリル樹脂板又はポリカーボネート板をそのまま透明試験板とした。

【００４５】
得られた各透明試験板を縦方向に２分割し、得られた一方の試験片を用いて、密着性（碁盤目粘着テープ試験；ＪＩＳ　Ｋ５４００）、全光線透過率（ＪＩＳ　Ｋ７１０５）、ヘイズ（ＪＩＳ　Ｋ７１０５）、黄色度（ＪＩＳ　Ｋ７１０５）、及び水接触角についての初期物性を調べると共に、４ｃｍ×４ｃｍにカットして超促進耐候性試験機（ダイプラウインテイス社製アイスーパーＵＶテスター）にセットし、９６時間、２８８時間、及び４８０時間経過後の外観を観察すると共に、黄色度及び水接触角の測定を行った（超促進耐候性試験）。

なお、水接触角については、各透明試験板の表面に０．０２ｃｃの脱イオン水を滴下し、接触角測定装置（協和化学社製：ＣＯＮＴＡＣＴ－ＡＮＧＬＥＭＥＴＥＲ　ＣＡ－Ａ）を使用し、２０℃での水滴の接触角を測定した。接触角の値が小さいと親水性が高いことを示す。

【００４６】

また、得られた他方の試験片を用い、図１に示すように縦方向の中心部を境に４５度だけ折り曲げ、垂直に設置した屋外暴露架台にセットし、１ヶ月後、３ヶ月後、６ヶ月後、及び１２ヶ月後にそれぞれ垂直部の雨筋発生状態を目視で観察し、◎：雨筋が全く認められない、○：痕跡程度の雨筋が認められる、△：雨筋が僅かに認められる、及び×：雨筋がはっきりと認められる、の４段階で評価した（屋外暴露試験）。

結果を表２及び表３に示す。

【００４７】

実施例９

透明成形品として縦３０ｃｍ×横２０ｃｍ×厚さ１５０μｍの大きさの透明なＰＥＴフィルムを用い、上記各実施例と同様にしてＰＥＴフィルム上にプライマー組成物を塗布し、５分間セッティングした後に１４０℃、２０分の条件で硬化させてプライマー層を積層した。また、このプライマー層の上に、上記各実施例と同様にしてコーティング組成物を塗布し、表面防汚層を積層し、透明試験フィルムを得た。

得られた透明試験フィルムについて、上記各実施例と同様にして初期物性、超促進耐候性試験、及び屋外暴露試験を行った。

結果を表２に示す。

【００４８】

【表２】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
透明樹脂成形品の種類		アクリル板	アクリル板	ポリカ板	ポリカ板	アクリル板	ポリカ板	アクリル板	ポリカ板	PETフィルム
塗装仕様	一層目配合例	A	A	A	A	B	B	C	C	D
	二層目調製例	A	B	A	B	A	A	A	A	A
初期物性	膜厚(μm)	25	25	25	25	30	30	15	15	15
	密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	全光線透過率(%)	93.5	92.8	88.9	89.0	92.8	89.0	93.9	90.0	92.4
	ヘイズ	0.6	0.8	0.1	0.3	0.8	0.7	0.5	0.5	2.2
	黄色度 −YI−	1.0	1.0	−0.7	−0.5	1.2	−1.1	1.0	−1.8	0.7
	水接触角(度)	33	35	32	35	30	28	30	31	33
超促進耐候性試験	96時間 外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	96時間 黄色度 −YI−	0.9	0.8	0.1	0.1	1.8	1.5	1.8	−0.9	1.0
	96時間 水接触角(度)	25	28	27	26	28	25	25	23	29
	288時間 外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	288時間 黄色度 −YI−	1.5	1.2	1.8	1.4	3.9	3.3	2.0	−0.8	1.7
	288時間 水接触角(度)	27	27	25	25	30	28	23	25	26
	480時間 外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	480時間 黄色度 −YI−	3.0	3.2	3.5	3.6	5.9	7.5	2.7	2.3	3.5
	480時間 水接触角(度)	21	25	24	26	32	30	20	25	23
屋外暴露試験	1ヶ月 雨筋の状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3ヶ月 雨筋の状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	6ヶ月 雨筋の状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12ヶ月 雨筋の状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【００４９】
【表３】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
透明樹脂成形品の種類			ポリカ板	ポリカ板	ポリカ板	アクリル板	ポリカ板
塗装仕様		一層目配合例	A	C	E	F	G
		二層目調製例	C	−	〃	A	−
初期物性	膜厚(μm)		25	15	20	25	25
	密着性		60/100	100/100	60/100	100/100	100/100
	全光線透過率(%)		88.2	89.7	88.0	93.0	52.0
	ヘイズ		0.4	0.3	0.7	0.7	48.3
	黄色度 −YI−		−0.7	−1.5	−1.2	1.2	−
	水接触角(度)		79	58	60	30	−
超促進耐候性試験	96時間	外観	変化なし	変化なし	変化なし	全面剥離	全面剥離
		黄色度 -YI-	1.5	−0.4	-0.7	−	−
		水接触角(度)	70	53	57	−	〃
	288時間	外観	変化なし	変化なし	変化なし	−	〃
		黄色度 -YI-	2.6	1.5	1.1	−	−
		水接触角(度)	68	40	43	〃	−
	480時間	外観	一部剥離	変化なし	一部剥離	−	〃
		黄色度 -YI-	4.8	3.5	7.6	−	〃
		水接触角(度)	62	30	28	−	〃
屋外暴露試験	1ヶ月	雨筋の状態	×	○	○	◎	測定不可
	3ヶ月	雨筋の状態	×	△	△	○	〃
	6ヶ月	雨筋の状態	△	○	○	○	〃
	1年	雨筋の状態	△	○	○	○	〃

【００５０】

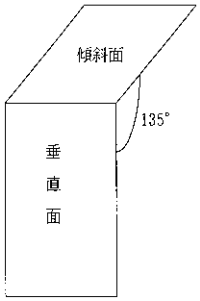
【発明の効果】

本発明の透明樹脂成形品用表面処理剤によれば、透明樹脂成形品の表面に、当該透明樹脂成形品本来の透明性に悪影響を及ぼすことがなく、優れた耐久性や防汚性を発揮せしめることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、屋外暴露試験で用いられた試験片の形状を示す説明図である。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　石川　一郎
東京都板橋区舟渡３丁目９－６、アトミクス株式会社内
(72)発明者　舘野　英雄
東京都板橋区舟渡３丁目９－６、アトミクス株式会社内
Ｆターム(参考) 4J038 DL032 GA03 GA06 GA12 JC32 PC08