(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4001690号
(P4001690)
(45)発行日　平成19年10月31日(2007.10.31)　(24)登録日　平成19年8月24日(2007.8.24)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 4/00	(2006.01)	C09D	4/00
C08F 2/48	(2006.01)	C08F	2/48
C08F 230/08	(2006.01)	C08F	230/08
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36
C08L 43/04	(2006.01)	C08L	43/04

請求項の数 9　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-357112
(22)出願日　平成10年12月16日(1998.12.16)
(65)公開番号　特開平11-246789
(43)公開日　平成11年9月14日(1999.9.14)
審査請求日　平成15年1月31日(2003.1.31)
(31)優先権主張番号　9716321
(32)優先日　平成9年12月23日(1997.12.23)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　599106374
クラリアン・（フランス）
フランス国９２８００　プトー、アヴニュ、ドゥ、ジェネラル、ド、ゴール　７０
(74)代理人　100103816
弁理士　風早　信昭
(72)発明者　エリック・ジャキノ
フランス国６０３５０　トロスリ、ブルイユ、ル、ド、ラ、ピエール、ソテ　４
(72)発明者　アルマン・エラニャン
フランス国９２４００　クルブヴォワ、ル、フランクラン　１２

審査官　木村　敏康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱又は放射線によって硬化可能な被覆を得るためのシリコアクリル組成物、製造方法及び使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シリカ、シラン及び多官能アクリルモノマーを含有する極めて低い水（１．５％未満）及び揮発性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能な、流体であるシリコアクリル組成物において、シリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、５～１００ｎｍの平均直径を有する、個別化された粒子の形であること、シランが式（Ｉ）のビニルシラン
$H_2C=CH-Si(OR)_3$　（Ｉ）
（式中、Ｒはメチル又はエチルラジカルを表す）
であること、多官能アクリルモノマーがトリプロピレングリコールジアクリレート（ＴＰＧＤＡ）であること、式（Ｉ）のビニルシランの量が使用されたシリカのm^2あたり０．０１ミリモル～０．１ミリモルであること、及びシリコアクリル組成物が水のように無色透明でありかつ経時的に安定であることを特徴とするシリコアクリル組成物。
【請求項２】
シリコアクリル組成物が５～６０重量％のシリカを含有することを特徴とする請求項１記載の組成物。
【請求項３】
シリコアクリル組成物が２５～３５重量％のシリカを含有することを特徴とする請求項２記載の組成物。
【請求項４】

シリコアクリル組成物が１０～５０ｎｍの平均直径を有する、シロキサン結合で一緒に連結しない、個別化された粒子の形のシリカを含有することを特徴とする請求項１～３のいずれか記載の組成物。
【請求項５】
シリコアクリル組成物が、シリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、５～１００ｎｍの平均直径を有する、個別化された粒子の形である水性酸シリカゾル（前記ゾルは所望量のトリプロピレングリコールジアクリレート及びイソプロピルアルコールを含有する）を撹拌下、周囲温度で一緒に混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで５０℃未満の温度で、減圧及び撹拌下で蒸留に供することによって得られることができることを特徴とする請求項１～４のいずれか記載の組成物。
【請求項６】
所望の量及び等級のシリカ、選択された量の式（Ｉ）のビニルシラン、所望量のトリプロピレングルコールジアクリレート及びイソプロピルアルコールを含有する水性酸シリカゾルを撹拌下、周囲温度で一緒に混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで５０℃未満の温度で、減圧及び撹拌下で蒸留に供することを特徴とする請求項１～５のいずれか記載の組成物のための製造方法。
【請求項７】
水性シリカゾルが１～３のｐＨを有することを特徴とする請求項６記載の製造方法。
【請求項８】
放射線によって又は熱によって、ラジカル重合によって得られた、摩耗に対して保護する透明及びクリアな被覆の製造のための請求項１～５のいずれか記載の組成物の使用。
【請求項９】
放射線によって又は熱によって、ラジカル重合によって得られた、透明及びクリアな耐引掻性ワニスの製造のための請求項１～５のいずれか記載の組成物の使用。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は極めて低い水及び揮発性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能であり、流体であり、水のように無色透明であり、経時的に安定であるシリコアクリル（silicoacrylic）組成物、その製造方法及び耐摩耗性及び耐引掻性を有する被覆を得るための使用に関する。
【０００２】
【従来の技術】
合成有機ポリマー、特に一定の（メタ）アクリル又はテレフタル樹脂の如き太陽光に対して透明である有機ポリマーはそれらの低い耐摩耗性及びそれらの引掻傾向によって、それらの開発において制限されている。これらの欠点を克服するために、シリカ粒子、１以上の重合可能なアクリルモノマー及び所望により１以上のシランを含有する、水性又は非水性組成物のフィルムの、光開始剤の存在下の光重合による耐引掻性で耐摩耗性の被覆でそれらを保護することがしばしば提案されている。これらの組成物については、特にＵＳ－Ａ　４３４８４６２，４４５５２０５，４４７８８７６，４４８６５０４，４４９１５０８，４８２２８２８，５２６０３５０，５３７４４８３，５２３２９６４及びＥＰ－Ａ　３１７８５８に記載されているものを挙げることができる。
【０００３】
ＥＰ－Ａ　３１７８５８によれば、組成物は少なくとも６０％がビニルシランタイプであるシラン、好ましくは水溶性の多（メタ）アクリレートタイプのモノマー、及び低級アルカノール（好ましくはイソプロパノール）とコロイドシリカの部分縮合物を含有する溶剤媒体中で製造される。溶剤媒体中のこの混合物は、耐摩耗性被覆を得るために合成フィルム上に適用される。これらの組成物は使用時に蒸発されなければならない相対的に有意な量の溶剤を含有する。
【０００４】

ＵＳ－Ａ　５２３２９６４によれば、少なくとも一つの多官能アクリレートモノマー、シラン、溶媒中に分散されるコロイドシリカ及び着色適性を与える４級アンモニウム塩を含有する、放射線で硬化後に透明で着色可能であり、しかも耐摩耗性がある被覆を形成する組成物が製造される。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

これらの文献に記載された組成物は摩耗及び引掻に対する保護性及び付着性に関して良好な性能を被覆に与えるが、特にコスト、流動性及び安定性に関してさらに一層改良された品質を有する組成物が現時点でなお求められている。出願人は重合後に硬くて付着性があり、しかも良好な耐摩耗性及び耐引掻性を有する被覆を製造する、極めて低い水及び揮発性溶剤含有量を有する、高濃度のシリカを有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能である、水のように流体で無色透明である組成物を発見した。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明はシリカ、シラン及び多官能アクリルモノマーを含有する極めて低い水及び揮発性溶剤含有量を有する、熱又は放射線によって、ラジカル機構によって重合可能な、水のように流体で無色透明であるシリコアクリル組成物において、シリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、５～１００ｎｍの平均直径を有する、個別化された粒子の形であること、シランが式（Ｉ）のビニルシラン

$H_2C=CH-Si(OR)_3$　　（Ｉ）

（式中、Ｒはメチル又はエチルラジカルを表す）

であること、多官能アクリルモノマーがトリプロピレングリコールジアクリレート（ＴＰＧＤＡ）であること、及びシリコアクリル組成物が水のように無色透明でありかつ経時的に安定であることを特徴とするシリコアクリル組成物に関する。

【０００７】

本発明による系では「放射線によって重合可能」という用語は被覆が光開始剤を要求せずに電子ビーム下で又は光開始剤を存在させて紫外線下で硬化されうることを意味し、「熱によって重合可能」という用語は被覆がラジカル触媒の存在下での熱処理によって硬化されうることを意味する。

【０００８】

本発明のさらなる特別な態様では５～６０重量％のシリカを含有することを特徴とする上述の組成物である。

【０００９】

これらの最後に挙げられた組成物のうち、本発明の特別な態様では５～１００ｎｍ、好ましくは１０～５０ｎｍの平均直径を有する、シロキサン結合と一緒に連結しない、個別化された粒子の形のシリカを２５～３５重量％含有することを特徴とする組成物である。

【００１０】

上記組成物のうち、シリカのm^2あたり０．０１ミリモル～０．１ミリモルの式（Ｉ）のビニルシランを含有することを特徴とする組成物を特に挙げることができる。

【００１１】

本発明による組成物は経時的に安定である。実際、製品の製造後６ヶ月間、適切な貯蔵のための最適条件下で（熱及び光から保護）、溶液はなおクリア（clear）で無色透明であることが気づかれる。

【００１２】

シリカの沈降もシリカ又はシランからのゲルの形成も全くないことが気づかれる。くもり（cloudy or haze）現象の外観も全くないことが気づかれる。

【００１３】

本発明による組成物はまた流体である。７８０rev／minでBrookfield RVT装置を用いて２０℃で測定されたブルックフィールド粘度は２００mPa・s未満である。それらは実質的に水及び揮発性溶剤を含有しない。それらは１．５重量％未満、最も好ましくは最大１．２

重量％の水を含有する。

【００１４】

本発明による組成物はそれ自体ＴＰＧＤＡと相溶性のある有機溶媒と相溶性がある。明らかにそれらは所望によりそれらのシリカ濃度を低下させるためにＴＰＧＤＡで希釈することができる。

【００１５】

本発明によれば、上で規定したような組成物は所望の量及び等級のシリカ、選択された量の式（Ｉ）のビニルシラン、所望量のＴＰＧＤＡ及びイソプロピルアルコールを含有する水性酸シリカゾル（aqueous acid silica sol）を、式（Ｉ）のビニルシランの量が使用したシリカのm^2あたり０．０１ミリモル～０．１ミリモルになるように、撹拌下、周囲温度で混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで５０℃未満の温度で、減圧及び撹拌下で蒸留に供し、本発明による組成物を得ることを特徴とする方法によって製造されることができる。

【００１６】

また、本発明はシリカがシロキサン結合で一緒に連結しない、５～１００ｎｍの平均直径を有する、個別化された粒子の形である水性酸シリカゾル（前記ゾルは所望量のトリプロピレングリコール及びイソプロピルアルコールを含有する）を撹拌下、周囲温度で混合し、次いでこの混合物を水及び揮発性溶剤の除去まで５０℃未満の温度で、減圧及び撹拌下で蒸留に供することによって得られることを特徴とする上記組成物である。

【００１７】

水及び揮発性溶剤の除去後、シリカ粒子はその親水性を失い、ＴＰＧＤＡに分散されることができる。本発明による組成物の安定性は驚くべきほどであり、それはその用途にとって特に有利である。

【００１８】

実際、溶剤を含有しない組成物を得ることは工業的に極めて重要であり、それは経時的に安定である。この目的は使用されるシリカの量（特に使用されるコロイドシリカの粒子の表面積）の関数として式（Ｉ）のビニルシランの量を調整することによって達成された。

【００１９】

試験は他の多官能アクリレートモノマーに関して出願人によって実施されたが、得られた組成物は最初にくもり現象を示し、次いで２，３週間後にゲル化したように経時的に安定でなかった。

【００２０】

本発明によれば、水性酸シリカゾルは８～１０のｐＨを有する基本的な工業用シリカの水性ゾルの、酸の形のイオン交換樹脂を用いた公知の技術に従った処理によって即時に製造される。

【００２１】

これらの水性シリカゾルは工業的に入手可能であり、特にそれらはＫＬＥＢＯＳＯＬ（登録商標）の名称の下で出願人によって販売されている。

【００２２】

本発明に使用される水性シリカゾルは１～３、好ましくは約２のｐＨを有する、シロキサン結合で一緒に連結しない、５～１００ｎｍの平均直径を有する、個別化された粒子の形のシリカを６０重量％まで含有する。シリカゾルの大多数は非晶質で非孔質のシリカの個別化された球状粒子から形成され、シリカ粒子の内部は２．２ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する無水シリカからなることが知られている（The Chemistry of Silica. R.K. Iler-Wiley Interscience 1979 p.7）。

【００２３】

粒子が２．２ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する非晶質シリカからなる前提では、ナノメーターで表示される直径（ｄ）とグラムあたりのm^2で表示される比表面積（Ｓ）の間に簡単な関係が存在することが知られている。この関係は下記のようになる：

Ｓ＝２７２０／ｄ

（The Chemistry of Silica. R,K, Iler-Wiley Interscience 1979 p.465）。本発明によれば、式（Ｉ）のビニルシラン及びＴＰＧＤＡは工業用製品である。

【００２４】

ＴＰＧＤＡは商標ＳＡＲＴＯＭＥＲ（登録商標）下でCRAY VALLEY社によって、商標ＴＰＧＤＡ下でUCB/RADCURE社によって又は商標ＡＣＴＩＬＡＮＥ（登録商標）４２４下でAKROS社によって特に販売されている。

【００２５】

ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランはそれぞれブランド名Dynasilan VTMO及びDynasilan VTEU下でHUELS社によって及びそれぞれブランド名SILQUEST A-171及びSILQUEST A-151下でWITCO社によって販売されている。

【００２６】

本発明による組成物は高濃度のシリカのため水のような流動性、無色透明性、及び経時安定性の如き有用な特性を有する。それらは前述した様々なタイプの支持体上に容易に付着させることができ、しかも熱、ラジカル機構によって又は放射線（ＵＶ又は電子ビーム）によって容易に硬化させることができ、それは支持体に対する良好な付着性及び良好な耐摩耗性及び耐引掻性を有する薄いフィルムの形成に導き、それは無色透明の保護被覆の製造のために特に有用である。

【００２７】

組成物の澄明性（limpidity）はおそらくまず第１にシランの屈折率（ｎ＝１．４６）とＴＰＧＤＡのそれ（ｎ＝１．４５）の間の屈折率ｎの極めて小さい相違を生じる。

【００２８】

本発明による組成物は１０～５０ｎｍの直径を持つシリカ粒子を有し、それゆえそれらは建造物に使用される光学ガラス又は透明プラスチック材料の如き透明プラスチック上に及び他の支持体（不透明プラスチック材料、ガラス、木、金属）上に耐引掻性ワニスを得るために特に有用である。

【００２９】

【実施例】

本発明を下記実施例により示す。これらの実施例では、水分析はKarl Fischer法を用いて実施し、シリカ含有量は既知重量のサンプルの１０００℃のか焼（calcination）によって測定された。

【００３０】

実施例１

下記のものを周囲温度で撹拌下、一緒に混合する：

－　７０重量％の水を含有する、新しく製造された酸シリカゾル（acid silica sol）８３３ｇ（即ち、水５８３．１ｇ及び３０重量％シリカ（即ち、ｐＨ＝２を有し、シロキサン結合で一緒に連結しない、２５ｎｍの平均直径を有する個別化された粒子の形のシリカ２４９．９ｇ））；

－　イソプロピルアルコール４１８２ｇ（即ち、水性シリカゾルの水に対して７１７重量％）；

－　トリプロピレングリコールジアクリレート４２２ｇ（即ち、ＴＰＧＤＡ１．４７ｍｏｌ）；

－　ビニルトリメトシキシシラン１０９ｇ（即ち、シリカのm^2あたり０．０２７３ミリモルのシラン）。

【００３１】

かくして得られた反応混合物を次いで外部浴の温度を約４２℃に維持しながら約１１５ミリバールの減圧下で蒸留に供する。約３時間の蒸留後、外浴の温度を漸次４６±１℃にとり、２０ミリバールの圧力及び蒸留を３０分間続け、減圧を解除し、反応媒体を周囲温度まで冷却する。

【００３２】

このようにして水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり経時的に安定である溶液が

得られる。その溶液は３７重量％のシリカ及び０．８４重量％の水を含有し、７８０rev／minの速度で２０℃で測定すると１００mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

【００３３】

製造後６ヶ月間熱及び光から保護された適切な貯蔵条件下で、溶液はなお水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり、しかも経時的に安定している（即ち、くもり現象の外観が全くないことが気づかれる）こと、溶液が前記条件下で６ヶ月間貯蔵後であってもなお均質であることが気づかれる。

【００３４】

実施例２

下記のものを周囲温度で撹拌下、一緒に混合する：

－　７０重量％の水を含有する、新しく製造された酸シリカゾル８３３ｇ（即ち、水５８３．１ｇ及び３０重量％の個別化された粒子の形のシリカ（即ち、ｐＨ＝２を有し、シロキサン結合で一緒に連結しない、２５ｎｍの平均直径を有するシリカ２４９．９ｇ））；

－　イソプロピルアルコール４１８２ｇ（即ち、水性シリカゾルの水に対して７１７重量％）；

－　トリプロピレングリコールジアクリレート４４２ｇ（即ち、ＴＰＧＤＡ１．４７ｍｏｌ）；

－　ビニルトリメトシキシシラン２１８ｇ（即ち、シリカのm^2あたり０．０５４６ミリモルのシラン）。

【００３５】

かくして得られた反応混合物を実施例１と同様に処理する。

このようにして水のようにクリアで澄んでいて無色透明であり経時的に安定である溶液が得られる。その溶液は４３重量％のシリカ及び０．４３重量％の水を含有し、７８０rev／minの速度で２０℃で測定すると９０mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

【００３６】

実施例２では、熱及び光から保護されている適切な条件下で６ヶ月間貯蔵後であってもなお水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり、しかも経時的に安定である溶液が得られることが気づかれる。

【００３７】

実施例３

下記のものを周囲温度で一緒に混合する：

－　７０重量％の水（即ち、水５８３．１ｇ）及び３０重量％の個別化された粒子の形のシリカ（即ち、ｐＨ＝２を有し、シロキサン結合で一緒に連結しない、１２ｎｍの平均直径を有するシリカ２４９．９ｇ）を含有する、新しく製造された酸シリカゾル８３３ｇ；

－　イソプロピルアルコール４１８２ｇ（即ち、水性シリカゾルの水に対して７１７重量％）；

－　トリプロピレングリコールジアクリレート４４２ｇ（即ち、ＴＰＧＤＡ１．４７ｍｏｌ）；

－　ビニルトリメトシキシシラン２１８ｇ（即ち、シリカのm^2あたり０．０２６２ミリモルのシラン）。

【００３８】

かくして得られた反応混合物を実施例１と同様に処理する。

このようにして水のようにクリアで澄んでいて無色透明であり経時的に安定である溶液が得られる。その溶液は３８重量％のシリカ及び１．２重量％の水を含有し、７８０rev／minの速度で２０℃で測定すると９０mPa・sのブルックフィールド粘度を有する。

【００３９】

実施例３では、熱及び光から保護されている適切な条件下で６ヶ月間貯蔵後であってもなお水のようにクリアで澄んでいて透明無色であり、しかも経時的に安定である溶液が得られることが気づかれる。

【００４０】

実施例４
水のように無色透明であり、耐摩耗性及び耐引掻性を有する被覆の実現のための本発明による配合の使用の例。
ａ）まず、下記配合を２０℃の周囲温度で混合することによって製造する：
－　３０重量部の実施例１のシリカオルガノゾル；
－　７０重量部のポリエーテルアクリレート変性アミンオリゴマー（例えばCray Valleyからのオリゴマー　ＣＮ５５１）；
－　３重量部の１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニルケトンとベンゾフェノン（例えばCiba GeigyからのIrgacure 500）の１／１（重量比）混合物。
【００４１】
ｂ）かくして得られた混合物を約５０ｇ／ｍ^{2}の速度でガラス支持体上に付着する。このようにして被覆されたガラス支持体を２５メートル／分の速度で移動するコンベヤ上に置き、被覆を１２０Ｗ／ｃｍの定格出力でFusion Systemsランプから発生する紫外線によって照射する。
【００４２】
ｃ）このように硬化された被覆の耐摩耗性を、二つのＣＳ１７摩耗ホイール及びそれらのそれぞれについて１０００ｇの適用重量でテーバー摩耗試験によって評価した。１０００サイクル後、７ｍｇの重量損失が得られる。
実施例１のシリカオルガノゾルのない同じ配合で同じ操作条件で試験したところ、３０ｍｇの重量損失が得られる。
ｄ）スチールウール定性試験によれば、実施例１のオルガノゾルを含有する被覆の耐引掻性においてオルガノゾルのない被覆に対して極めて良好な改良が観察される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI
C09D 133/06	***(2006.01)***	C09D 133/06
C09D 143/04	***(2006.01)***	C09D 143/04

(56)参考文献 特公平1－41180（JP，B2）
特公平4－52921（JP，B2）
特開平1－188509（JP，A）
特開平5－320289（JP，A）
特開平7－209503（JP，A）
特開平7－258582（JP，A）
特開平8－253708（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C09D 4/00