

(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
2018年12月20日(20.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/230296 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 4/00 (2006.01) **B32B 27/36** (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) **C09D 7/63** (2018.01)
B32B 27/30 (2006.01) **C09D 167/06** (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/019992

(22) 国際出願日: 2018年5月24日(24.05.2018)

(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 2017-116773 2017年6月14日(14.06.2017) JP

(71) 出願人: 綜研化学株式会社 (SOKEN
CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒1718531 東京都豊島区高田三丁目
2 9 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小山 雄司(KOYAMA Yuji); 〒3501320
埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1 3 番 1 号 綜研化学
株式会社内 Saitama (JP). 岡本 秀二(OKAMOTO
Syuji); 〒3501320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目 1
3 番 1 号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T
(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都
品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反
田山崎ビル 6 階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR COATING AND LAMINATE

(54) 発明の名称: コーティング用硬化性組成物および積層体

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a curable composition for coating which, even when used to form a coating on a substrate made of a low-surface-energy material such as polyolefin, exhibits good adhesion to the substrate and good surface curability for the coating. This curable composition for coating is a composition containing a polymer (a), a monomer (b), and a curing catalyst (c). The curing catalyst (c) is an organoborane-amine complex (c-1) or a mixture (c-2) of a transition metal salt of a carboxylic acid and a tertiary amino group-containing polyamine, and contains the components in specific amounts.

(57) 要約: 本発明は、ポリオレフィン等の低表面エネルギー素材の基材に対して、コーティング膜を形成した際であっても、基材との密着性に優れ、コーティング膜の表面硬化性にも優れるコーティング用硬化性組成物を提供することを課題とする。本発明のコーティング用硬化性組成物は、重合体(a)、単量体(b)および硬化用触媒(c)を含有する組成物であり、前記硬化用触媒(c)が、オルガノボラン-アミン錯体(c-1)または遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物(c-2)であり、各成分を特定量含む。



WO 2018/230296 A1

明 細 書

発明の名称：コーティング用硬化性組成物および積層体

技術分野

[0001] 本発明はコーティング用硬化性組成物および積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、金属から樹脂材料への代替や、樹脂材料を利用した構造物・成形物に関する検討が盛んに行われている中で、ポリプロピレン等のポリオレフィンへの親和性を有する素材・材料に注目が集まっている。

[0003] しかし、従来のコーティング剤では、ポリオレフィンに対してコーティング時の液濡れ性や塗膜硬化性はコントロールできるが、表面への密着性向上が大きな課題となっており、様々な素材・材料を用いた検討が行われている。しかしながら、未だ、十分な特性発現には至っておらず、改善が求められていた。

[0004] ところで、特許文献1には、(A)重合性置換基を2個以上有するポリマー成分と、(B)重合性置換基を1個以上有する化合物とを、(C)リビング重合開始剤により硬化すること特徴とする熱硬化性樹脂組成物が提案されている。特許文献1では、モータ、トランス等の電気機器用コイルの電気絶縁および固着に用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-144109号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、ポリオレフィン等の低表面エネルギー素材の基材に対して、コーティング膜を形成した際であっても、基材との密着性に優れ、コーティング膜の表面硬化性にも優れるコーティング用硬化性組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、以下の構成を有するコーティング用硬化性組成物により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は、例えば以下の〔１〕～〔５〕である。

〔１〕不飽和結合を有する重合体（ａ）を２５～９５質量部、
重合性不飽和基を有する単量体（ｂ）を５～７５質量部（但し、重合体（ａ）および単量体（ｂ）の合計を１００質量部とする）、および
硬化用触媒（ｃ）を含有する組成物であり、

前記硬化用触媒（ｃ）が、オルガノボラン－アミン錯体（ｃ－１）または遷移金属のカルボン酸塩と、３級アミノ基を有するポリアミンとの混合物（ｃ－２）であり、

前記硬化用触媒（ｃ）が、前記オルガノボラン－アミン錯体（ｃ－１）である場合には、前記（ａ）と（ｂ）との合計１００ｇあたり、オルガノボラン－アミン錯体（ｃ－１）を０．００１～０．１ｍｏｌを含有し、

前記硬化用触媒（ｃ）が、前記遷移金属のカルボン酸塩と、３級アミノ基を有するポリアミンとの混合物（ｃ－２）である場合には、前記（ａ）と（ｂ）との合計１００ｇあたり、遷移金属のカルボン酸塩と、３級アミノ基を有するポリアミンとを合計で、０．００１～０．１ｍｏｌを含有し、遷移金属のカルボン酸塩と、３級アミノ基を有するポリアミンとのモル比（遷移金属のカルボン酸塩：３級アミノ基を有するポリアミン）が、１：０．０５～１：５であり、

前記重合体（ａ）の酸価が０．１ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ未満であり、重合性不飽和基を有する単量体（ｂ）が酸基を有さず、かつ硬化用触媒（ｃ）がオルガノボラン－アミン錯体（ｃ－１）である場合には、前記組成物は酸基を有する化合物（ｄ）を、前記オルガノボラン－アミン錯体（ｃ－１）と、前記酸基を有する化合物（ｄ）とのモル比（ｃ－１：ｄ）が１：０．０１～１：５の範囲で含有するコーティング用硬化性組成物。

[0009] [2] 重合体 (a) が、不飽和ポリエステル樹脂である、[1] に記載のコーティング用硬化性組成物。

[3] 基材と、前記基材に隣接して形成された、[1] または [2] に記載のコーティング用硬化性組成物のコーティング膜とを有する積層体。

[4] 前記基材が、低表面エネルギー素材の基材である、[3] に記載の積層体。

[5] 前記低表面エネルギー素材が、ポリオレフィンである [4] に記載の積層体。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ポリオレフィン等の低表面エネルギー素材の基材に対して、コーティング膜を形成した際であっても、基材との密着性に優れ、コーティング膜の表面硬化性にも優れるコーティング用硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のコーティング用硬化性組成物を説明する。以下では、本発明のコーティング用硬化性組成物を単に「組成物」ともいう。また、アクリルおよびメタクリルを総称して「(メタ) アクリル」、アクリレートおよびメタクリレートを総称して「(メタ) アクリレート」とも記載する。

[0012] <コーティング用硬化性組成物>

本発明の組成物は、以下で説明する特定の重合体 (a) (以下、単に「重合体 (a)」ともいう)、特定の単量体 (b) (以下、単に「単量体 (b)」ともいう)、および特定の硬化用触媒 (c) (以下、単に「硬化用触媒 (c)」ともいう) を含有する。本発明の組成物は、後述する特定の場合には、以下で説明する特定の化合物 (d) (以下、単に、「化合物 (d)」ともいう) を必須成分として含有する。また、本発明の組成物は、必要に応じて、さらに他の成分を含んでもよい。

[0013] [重合体 (a)]

重合体 (a) は、不飽和結合を有する。

重合体（a）が有する、不飽和結合としては、重合性を有する炭素・炭素二重結合が好ましい。なお、重合性を有する炭素・炭素二重結合を、エチレン性不飽和結合とも呼ぶ。

[0014] 重合体（a）としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレートプレポリマー、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレン、イソプレンーイソブテン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体が挙げられる。重合体（a）は1種で用いても、2種以上を用いてもよい。重合体（a）としては、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレートプレポリマー、イソプレンーイソブテン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体が好ましく、中でも、不飽和ポリエステル樹脂が、低表面エネルギー基材との密着性発現に必要なコーティング膜の表面硬化性と製膜性発現を両立できるため特に好ましい。

[0015] 不飽和ポリエステル樹脂としては、特に限定はなく、例えば、二塩基酸等の多塩基酸と多価アルコール類とを縮合反応させることによって得ることができる。

前記多塩基酸としては、二塩基酸が好ましく、具体的には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等の α ， β -不飽和二塩基酸；フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、シクロペンタジエンー無水マレイン酸付加物、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1，10-デカンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、2，3-ナフタレンジカルボン酸、2，3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4，4'-ビフェニルジカルボン酸、および、これらのジアルキルエステル等の飽和二塩基酸等が挙げられるが、特に限定されるものではない。二塩基酸は、1種で用いても、2種以上を用いてもよい。

[0016] 前記多価アルコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のエチレングリコール類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、ビスフェノールAとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドとの付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3-プロパンジオール、1, 2-シクロヘキサングリコール、1, 3-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、パラキシレングリコール、ビスシクロヘキシル-4, 4'-ジオール、2, 6-デカリングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

[0017] 多価アルコール類は、1種で用いても、2種以上を用いてもよい。また、必要によりエポキシ樹脂、ジイソシアナート、ジシクロペンタジエン等による変性を行ってもよい。

前記ビニルエステル樹脂としては、特に限定されるものでなく、例えば、エポキシ(メタ)アクリレートおよび、末端カルボキシル基のポリエステルに、 α 、 β -不飽和カルボンエステル基を含有するエポキシ化合物を反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートが挙げられる。なお、前記エポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とから得られ、前記末端カルボキシル基のポリエステルは、飽和ジカルボン酸および／または不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとから得られる。

[0018] ジアリルフタレートプレポリマーとしては、特に限定されるものでなく、ジアリルフタレート、すなわち、フタル酸ジアリルを重合、必要に応じて他の単量体と共重合することにより得られるプレポリマーが挙げられる。

[0019] 前記ウレタン(メタ)アクリレート樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物あるいは多価アルコール類とを反応させた後、さらに水酸基含有(メタ)アクリル化合物および必要に応じて水酸基含有アリルエーテル化合物を反応させることによ

って得ることができる。また、水酸基含有（メタ）アクリル化合物とポリヒドロキシ化合物あるいは多価アルコール類とを反応させた後、さらにポリイソシアネートを反応させてもよい。

[0020] 前記ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、不飽和あるいは飽和ポリエステルの末端に（メタ）アクリル化合物を反応させることによって得ることができる。

[0021] 重合体（a）を得る際の各原料の配合条件、反応条件等は、適宜調整すればよく特に制限はない。

重合体（a）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）により測定される重量平均分子量（ M_w ）が、ポリスチレン換算値で、好ましくは800～150,000である。 M_w が前記範囲内にあると、基材密着性発現に必要なコーティング膜の表面硬化性と製膜性の両立という観点から好ましい。

[0022] また、重合体（a）は、GPC法により測定される分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ））が、好ましくは1.0～20.0、より好ましくは1.5～18.0、さらに好ましくは1.5～15.0である。

[0023] 重合体（a）は、酸価が0～70.0mg-KOH/gであることが好ましく、0～55.0mg-KOH/gであることがより好ましい。前記範囲内では、単量体、硬化用触媒との良好な相溶性が得られやすいことや溶媒への良好な溶解性が得られやすいため好ましい。

[0024] 重合体（a）としては、市販品を用いてもよく、市販品としては、例えば、不飽和ポリエステルとしては、昭和電工社製：リゴラック、ジャパンコンポジット社製：ポリホープ、日本ユピカ社製：ユピカが挙げられ、ジアリルフタレートプレポリマーとしては、大阪ソーダ社製：ダイソーダップ、ダイソーイソダップが挙げられ、イソプレンーイソブテン共重合体としては、JSR社製：JSR BUTYLが挙げられ、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体としては、日本ゼオン社製：Nipol NBRが挙げられる。

[0025] [単量体 (b)]

本発明のコーティング用硬化性組成物は、重合性不飽和基を有する単量体 (b) を含む。本発明の組成物は、前記単量体 (b) が、前記重合体 (a) とともに重合することにより、基材等の表面にコーティング膜を形成することができる。

[0026] 前記単量体 (b) としては、(メタ) アクリルモノマー、(メタ) アクリルモノマー以外のモノマーが挙げられる。ここで、(メタ) アクリルモノマーとは、アクリロイル基 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-$) またはメタクリロイル基 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$) を有するモノマーである。

[0027] (メタ) アクリルモノマーとしては、アクリルモノマーおよびメタクリルモノマーから選択される少なくとも 1 種のモノマーを用いることができる。

(メタ) アクリルモノマーとしては、極性基を有する(メタ) アクリルモノマー、極性基を有しない(メタ) アクリルモノマーが挙げられる。

[0028] 極性基としては、酸素、窒素、および硫黄から選択される少なくとも 1 種の原子を含むことが好ましく、酸素および窒素から選択される少なくとも 1 種の原子を含むことがより好ましい。

[0029] 極性基を有する(メタ) アクリルモノマーとしては、酸素含有(メタ) アクリルモノマー、窒素含有(メタ) アクリルモノマー、硫黄含有(メタ) アクリルモノマーが挙げられ、酸素含有(メタ) アクリルモノマー、窒素含有(メタ) アクリルモノマーが好ましい。

[0030] 酸素含有(メタ) アクリルモノマーとしては、例えば、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、グリシジル(メタ) アクリレート、メトキシエチル(メタ) アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、(メタ) アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチル- α -コハク酸、2-アクリロイロキシエチル-フタル酸、2-アクリロイルオ

キシエチルアシッドフォスフェート、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0031] 窒素含有(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリンが挙げられる。

[0032] 硫黄含有(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、2-メチルチオエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

極性基を有しない(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、およびベンジル(メタ)アクリレート等の単官能(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ブチルジ(メタ)アクリレートおよびヘキシルジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

(メタ)アクリルモノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0033] (メタ) アクリルモノマー以外のモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸系化合物；無水マレイン酸、無水フマル酸等の不飽和カルボン酸無水物系化合物；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系モノマー；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル系モノマー；N-フェニルマレイミドが挙げられる。

(メタ) アクリルモノマー以外のモノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0034] 前記単量体 (b) としては、重合体 (a) 及び硬化用触媒 (c) と相溶性を有することが好ましく、詳細な機構は不明ではあるが、良好な硬化性と基材密着性が得られるという点から、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、スチレン、N-フェニルマレイミド、マレイン酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0035] [硬化用触媒 (c)]

本発明のコーティング用硬化性組成物は、硬化用触媒 (c) を含む。本発明の組成物は、前記硬化用触媒 (c) からラジカルが発生することにより、重合体 (a) および単量体 (b) の重合反応が進行し、組成物の硬化を開始することが可能である。

[0036] 前記硬化用触媒 (c) は、オルガノボラン-アミン錯体 (c-1) または遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物 (c-2) である。以下、順に説明する。

[0037] (オルガノボラン-アミン錯体 (c-1))

オルガノボラン-アミン錯体 (c-1) とは、オルガノボランとアミンとから形成される錯体である。オルガノボラン-アミン錯体 (c-1) を構成

するオルガノボランとしては、例えば、 BR_3 で表される化合物が挙げられる。前記式中、Rはそれぞれ独立に、炭素数1～8の、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基を表す。

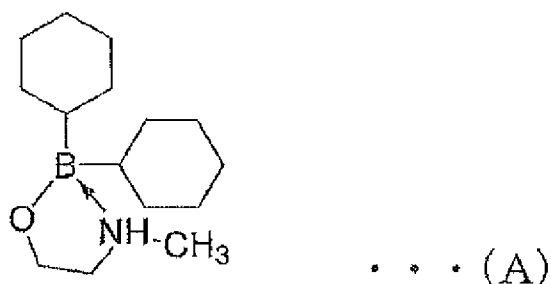
[0038] オルガノボランとしては、例えば、トリエチルボラン、トリブチルボラン、トリヘキシルボラン、モノメトキシジエチルボランが挙げられる。オルガノボランとしては、アルキルボランが大気中での良好な硬化性や基材密着性が得られるため好ましい。

[0039] オルガノボランーアミン錯体のアミンは、分子内に少なくとも1つのアミノ基を有していればよく、好ましくは2または3のアミノ基を有している。

アミンとしては、例えば、ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、メトキシプロピルアミン等のモノアミン；1, 3-ジアミノプロパン、ジエチレントリアミン等のポリアミンが挙げられる。

[0040] オルガノボランーアミン錯体は、前述のオルガノボランとアミンとから形成される錯体だけではなく、同一分子内に、オルガノボランとアミンとを有し、かつ同一分子内で錯体を形成している錯体であってもよい。このようなオルガノボランーアミン錯体としては、例えば、下記式(A)で表される化合物が挙げられる。

[0041] [化1]



式(A)において、NからBに向かう矢印は、配位結合を表す。

オルガノボランーアミン錯体の具体例としては、トリエチルボランー1, 3-ジアミノプロパン錯体、トリエチルボランージエチレントリアミン錯体、トリノルマルブチルボランー3-メトキシ-1-プロピルアミン錯体等が挙げられる。

オルガノボランーアミン錯体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0042] (遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物(c-2))

本発明では、硬化用触媒(c)として、オルガノボランーアミン錯体(c-1)に換えて、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物(c-2)を用いてもよい。

[0043] 前記遷移金属のカルボン酸塩を構成する遷移金属としては、例えば、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロムが挙げられ、鉄または銅が好ましい。すなわち、遷移金属のカルボン酸塩としては、カルボン酸鉄、カルボン酸銅が好ましい。

[0044] 遷移金属のカルボン酸塩を構成する金属の価数としては、通常は2価以下であり、好ましくは1価または2価である。前記金属が鉄である場合には2価、銅である場合には1価が好ましい。

[0045] 遷移金属のカルボン酸塩としては、例えば、遷移金属の酢酸塩、遷移金属のギ酸塩、遷移金属のシュウ酸塩、遷移金属のステアリン酸塩、遷移金属の2-エチルヘキサン酸塩、遷移金属のナフテン酸塩、遷移金属の安息香酸塩が挙げられ、遷移金属の酢酸塩、遷移金属のギ酸塩が好ましく、遷移金属の酢酸塩がより好ましい。

なお、遷移金属のカルボン酸塩は、水和物の形で接着剤組成物中に含まれていてもよい。

[0046] 遷移金属のカルボン酸塩としては、具体的には、酢酸鉄(11)、酢酸銅(1)、ギ酸鉄(11)、ギ酸銅(1)、シュウ酸鉄(11)、シュウ酸銅(1)、ステアリン酸鉄(11)、ステアリン酸銅(1)、ビス(2-エチルヘキサン酸)鉄(11)、ビス(2-エチルヘキサン酸)銅(1)、ナフテン酸鉄(11)、ナフテン酸銅(1)等が挙げられ、酢酸鉄(11)、酢酸銅(1)、ギ酸鉄(11)が好ましく、酢酸鉄(11)、酢酸銅(1)がより好ましい。

[0047] 遷移金属のカルボン酸塩は、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

前記3級アミノ基を有するポリアミンは、分子内にアミンを2つ以上有する。

3級アミノ基を有するポリアミンは、分子内に2つ以上のアミンを有するが、通常は分子内に2～6、好ましくは2～4、より好ましくは2または3のアミンを有する。ポリアミンが分子内に有するアミンの数が前記範囲内であると、十分な硬化性および良好な接着性を発現できるため好ましい。

[0048] 3級アミノ基を有するポリアミンは、少なくとも一つの3級アミノ基を有し、より好ましくは、少なくとも二つの3級アミノ基を有し、さらに好ましくは少なくとも二つの3級アミノ基を有し、かつ1級および2級のアミノ基を有さない。

[0049] 3級アミノ基を有するポリアミンとしては、例えば、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス [2 - (ジメチルアミノ) エチル] アミン、N, N - ジメチルー 1, 2 - エタンジアミン、1, 1, 4, 7, 10, 10 - ヘキサメチルトリエチレントトラミン、1, 4, 8, 11 - テトラメチルー 1, 4, 8, 11 - テトラアザシクロテトラデカン、トリス (2 - ピリジルメチル) アミン、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ピリジルメチル) エチレンジアミンが挙げられ、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス [2 - (ジメチルアミノ) エチル] アミンが好ましい。

[0050] 3級アミノ基を有するポリアミンは、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

遷移金属のカルボン酸塩および3級アミノ基を有するポリアミンの組み合わせは特に制限されないが、混合物 (c - 2) としては、例えば、酢酸鉄 (I I) と、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミンとの混合物、酢酸鉄 (I I) と、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリ

アミンとの混合物、酢酸鉄（Ⅰ）とトリス〔2-（ジメチルアミノ）エチル〕アミンとの混合物、酢酸銅（Ⅰ）とN，N，N'，N''，N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンとの混合物、酢酸銅（Ⅰ）とトリス〔2-（ジメチルアミノ）エチル〕アミンとの混合物が挙げられる。

[0051] 〔酸基を有する化合物（d）〕

本発明のコーティング用硬化性組成物は、前記重合体（a）の酸価が0.1 mg-KOH/g未満であり、重合性不飽和基を有する単量体（b）が酸基を有さず、かつ硬化用触媒（c）がオルガノボラン-アミン錯体（c-1）である場合（X）（以下、「条件（X）を満たす場合」とも記す）には、酸基を有する化合物（d）を必須成分として含む。

[0052] なお、本発明のコーティング用硬化性組成物は、前記重合体（a）の酸価が0.1 mg-KOH/g未満であり、重合性不飽和基を有する単量体（b）が酸基を有さず、かつ硬化用触媒（c）がオルガノボラン-アミン錯体（c-1）である場合（X）、以外の場合（以下、「条件（X）を満たさない場合」とも記す）には、任意成分として酸基を有する化合物（d）を含んでもよい。

[0053] 前記酸基を有する化合物（d）とは、その分子内に酸基を有する化合物であり、前記（a）、（b）および（c）に該当しない化合物を意味する。

化合物（d）としては、有機酸、無機酸として知られている化合物であれば、広く用いることができる。

[0054] 本発明において酸基とは、酸性を示す基であればよく、例えばカルボキシル基、リン酸基、スルホ基、酸無水物基として知られる無水カルボン酸基、ジスルホン酸無水物基、ピロリン酸基が挙げられる。

[0055] 化合物（d）は、その分子内に少なくとも1つの酸基を有していればよく、分子内に好ましくは1～6個の酸基を有しており、より好ましくは1～4個の酸基を有している。

化合物（d）としては、酢酸、クエン酸、ギ酸、乳酸、グルタル酸、フタル酸、コハク酸、リシノレイン酸等のカルボン酸含有化合物、無水酢酸、無

水フタル酸、無水コハク酸等のカルボン酸無水物含有化合物、スルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸含有化合物、リン酸、リン酸モノアルキルエステル、リン酸ジアルキルエステル等のリン酸含有化合物が挙げられる。

[0056] 〔他の成分〕

本発明の組成物は、さらに必要に応じて、他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、例えば、可塑剤、滑剤、硬化促進剤、硬化剤、増粘剤、被膜形成助剤、剥離剤、充填剤、消泡剤、耐熱性付与剤、難燃性付与剤、帯電防止剤、導電性付与剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、防曇剤、抗菌・防カビ剤、光触媒、染料、顔料、カップリング剤、チクソ性付与剤、可撓性付与剤、補強材（繊維、布、不織布等）、（メタ）アクリルモノマー以外の硬化性モノマー・オリゴマー、溶媒等が挙げられる。

[0057] 《組成物の組成、製造方法、用途等》

本発明の組成物は、上述の重合体（a）、単量体（b）および硬化用触媒（c）を含有する組成物である。

[0058] 本発明の組成物は、重合体（a）を25～95質量部、単量体（b）を5～75質量部含有する。但し、重合体（a）および単量体（b）の合計を100質量部とする。

重合体（a）および単量体（b）の合計100質量部に対する重合体（a）の配合量は、好ましくは25～93質量部であり、より好ましくは27～93質量部であり、特に好ましくは30～90質量部である。また、単量体（b）の配合量は、好ましくは7～75質量部であり、より好ましくは7～73質量部であり、特に好ましくは10～70質量部である。前記範囲内では、大気中での良好な硬化性が得られ、低表面エネルギー素材から形成される基材に対する密着性に優れるため好ましい。

[0059] 本発明の組成物が含有する硬化用触媒（c）の量は、硬化用触媒（c）の種類によって異なる。

本発明の組成物は、硬化用触媒（c）が、オルガノボランーアミン錯体（

c-1)である場合には、前記重合体(a)と単量体(b)との合計100gあたり、オルガノボラン-アミン錯体(c-1)を0.001~0.1mol、好ましくは0.002~0.1mol、より好ましくは0.003~0.08mol、最も好ましくは、0.004~0.08molを含む。前記範囲では、大気中での硬化性と基材への密着性を発現しながら、良好なコーティング液のポットライフを確保できるため好ましい。

[0060] 本発明の組成物は、硬化用触媒(c)が、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物(c-2)である場合には、前記重合体(a)と単量体(b)との合計100gあたり、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとを合計で、0.001~0.1mol、好ましくは0.002~0.09mol、より好ましくは0.002~0.08mol、特に好ましくは0.004~0.08molを含む。前記範囲では、大気中での硬化性と基材への密着性を発現しながら、良好なコーティング液のポットライフを確保できるため好ましい。また、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとのモル比(遷移金属のカルボン酸塩:3級アミノ基を有するポリアミン)は、1:0.05~1:5、好ましくは1:0.1~1:4であり、より好ましくは1:0.15~1:3.5である。前記範囲では、大気中での硬化性と基材への密着性を発現しながら、良好なコーティング液のポットライフを確保できるため好ましい。

[0061] 本発明の組成物は、前述のように条件(X)を満たす場合には、化合物(d)を必須成分として含む。条件(X)を満たす場合には、本発明の組成物は化合物(d)を、前記オルガノボラン-アミン錯体(c-1)と、化合物(d)とのモル比(c-1:d)が1:0.01~1:5の範囲、好ましくは1:0.03~1:4.5の範囲、より好ましくは1:0.05~1:4の範囲で含有する。前記範囲では、大気中での硬化性と基材への密着性を発現しながら、良好なコーティング液のポットライフを確保できるため好ましい。

[0062] 本発明の組成物は、条件（X）を満たさない場合には、化合物（d）を任意成分として含んでもよい。条件（X）を満たさない場合であり、かつ、硬化用触媒（c）が、オルガノボランーアミン錯体（c-1）である場合には、本発明の組成物は化合物（d）を、前記オルガノボランーアミン錯体（c-1）と、化合物（d）とのモル比（c-1 : d）が、通常は1 : 0 ~ 1 : 5の範囲、好ましくは1 : 0 ~ 1 : 4.5の範囲、より好ましくは1 : 0 ~ 1 : 4で含有する。前記範囲では、大気中での硬化性と基材への密着性を発現しながら、良好なコーティング液のポットライフを確保できるため好ましい。また、条件（X）を満たさない場合であり、かつ、硬化用触媒（c）が、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物（c-2）である場合には、本発明の組成物は化合物（d）を、前記遷移金属のカルボン酸塩と、化合物（d）とのモル比（遷移金属のカルボン酸塩 : d）が、通常は1 : 0 ~ 1 : 5の範囲、好ましくは1 : 0 ~ 1 : 4.5の範囲、より好ましくは1 : 0 ~ 1 : 4で含有する。前記範囲では、大気中での硬化性と基材への密着性を発現しながら、良好なコーティング液のポットライフを確保できるため好ましい。

[0063] 本発明の組成物が、前述の他の成分を含む場合には、本発明の効果を奏する限り、その量については特に限定は無い。他の成分（但し、溶媒を除く）の量としては、通常は重合体（a）および単量体（b）の合計を100質量部とすると、0.01 ~ 50質量部の範囲で含まれる。

[0064] また、本発明の組成物が、溶媒を含む場合には、通常は重合体（a）および単量体（b）の合計を100質量部とすると、10 ~ 1900質量部の範囲で含まれる。

本発明の組成物の製造方法としては、特に制限は無い。前記組成物は、通常は組成物を構成する成分、すなわち、重合体（a）、単量体（b）、硬化用触媒（c）並びに、必要に応じて、化合物（d）、および他の成分を混合することにより得ることができる。

[0065] 前記組成物は、重合体（a）、単量体（b）、必要に応じて化合物（d）

と、硬化用触媒（c）とが混合等により接触すると、重合反応が開始、すなわち、硬化反応が開始するため、使用の直前に各成分を混合してコーティング用硬化性組成物を得るか、重合体（a）、単量体（b）、必要に応じて化合物（d）と、硬化用触媒（c）とが接触しないように二液型または多成分型（一部の成分が固形、粉体でも良い）の接着剤として調製して保存し、使用直前に両者あるいは全ての成分を混合することが好ましい。

[0066] 本発明の組成物を、硬化させる際の温度としては、通常は $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。本発明の組成物は、常温（例えば、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）であっても、硬化することが可能であるため、本発明の組成物は、コーティング用常温硬化型組成物として用いることができる。このため、コーティング膜を基材上に形成することが容易であり、基材として、熱に弱い素材を使用することも可能である。

[0067] 本発明の組成物は、様々な基材にコーティングすることが可能であり、組成物を硬化させることによりコーティング膜を得ることが可能である。すなわち、本発明の積層体は、基材と、前記基材に隣接して形成されたコーティング用硬化性組成物のコーティング膜とを有する。

[0068] また、本発明の組成物は硬化させることによりコーティング膜が得られるが、本発明の組成物は、従来のコーティング用硬化性組成物と比べて、硬化養生時間の短縮が可能である。さらに本発明の組成物は、常温・大気雰囲気下での安全性のコントロール、組成物調製後の液ポットライフのコントロールが容易なことから、取扱い性にも優れる。

[0069] 本発明の積層体は、基材が低表面エネルギー素材の基材であっても、コーティング膜と、基材との密着性に優れ、コーティング膜の表面硬化性にも優れるため、様々な用途に用いることができる。

[0070] 基材としては、様々な素材からなる基材を用いることが可能であり、素材としては例えばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ナイロン、ポリアセタール、炭素繊維強化熱可塑性プラスチック（CFRTP）等が挙げられる。

[0071] 本発明の組成物は低表面エネルギー素材の基材をコーティングする際に好適に用いることが可能であり、低表面エネルギー素材としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、シリコン、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

[0072] 本発明の積層体は、基材の形状、二次加工の条件等を適宜選択することにより、様々な用途、例えば電気機器、自動車、車輛、船舶、住宅設備機器等、様々な構造物を構成する部品、部材として用いることができる。

実施例

[0073] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

〔実施例 1 ～ 25、比較例 1 ～ 12〕

各実施例、比較例は、それぞれ表 1 ～ 4 に記載の処方となるように、各成分を計量し、混合を行った。なお、表 1 ～ 4 において、部は質量部を意味する。

[0074] また、表 1 ～ 4 において、硬化触媒 (C) および化合物 (D) における「mol」は、重合体 (A) および単量体 (B) の合計を 100g とした場合の硬化触媒 (C) および化合物 (D) の mol (量) を表す。

[0075] 具体的には、重合体 (A)、単量体 (B)、溶媒を計量してガラス容器に投入し、各成分が均一に溶解するまで (10 分程度) 混ぜたものをコーティング剤主剤とした。

得られたコーティング剤主剤に硬化触媒 (C) を計量・投入して、均一に溶解もしくは分散するまで 1 分混ぜてコーティング用硬化性組成物を調製した。コーティング用硬化性組成物の液ポットライフを下記方法で評価した。

[0076] なお、化合物 (D) を用いた実施例、比較例においては、重合体 (A)、単量体 (B)、化合物 (D)、溶媒を計量・混合して得られたコーティング主剤に硬化触媒 (C) を計量・投入して 1 分混ぜてコーティング用硬化性組成物を調製した。

[0077] 得られたコーティング用硬化性組成物をポリプロピレンシート (25mm

×100mm×1.6mm厚) にバーコーターを利用して塗工を行った。塗工後は23℃・大気雰囲気下で20hr静置して、硬化養生を行った。硬化養生後の塗工表面の評価、および基材とコーティング膜との密着性の評価を以下の基準で行った。

[0078] (液ポットライフ)

調製したコーティング用硬化性組成物を密閉したガラス製容器内で23℃にて保管した。

調製後、1時間保管後の液の増粘の様子を目視観察して液ポットライフの評価を行った。なお、以下の表1～4では、「液ポットライフ」を「液ライフ」と記す。

◎：液増粘・外観変化が無い

○：液増粘が僅かに見られるが塗工可能

△：液増粘が見られ、塗工後に表面筋や表面荒れが発生する

×：液が硬化してしまい、塗工不可

(塗工表面)

硬化養生後の塗工表面のタック・ベトツキ感を指触にて確認、評価した。

◎：タック・ベトツキ感が無い

○：タック・ベトツキ感が僅かにある

△：タック・ベトツキ感があり、指触後の指に付着物がある

×：タック・ベトツキ感が明らかにあり、未反応物の臭気がする

[0079] (密着性)

硬化養生後の塗工サンプルの塗工面(コーティング膜)に粘着テープを貼りつけて23℃/50%RH雰囲気下で1hr静置した。

静置後、島津製作所オートグラフAG-Xにて10kNロードセルを用いて引張速度1cm/minにて粘着テープを剥離し、ポリプロピレンシート上のコーティング膜残渣を目視にて確認、評価した。

◎：コーティング剤が剥がれず、残渣が面積で100%残っている

○：コーティング剤が少し剥がれ、残渣が面積で100%未満～80%以

上である

△：コーティング剤が剥がれ、残渣が面積で80%未満～50%以上である

×：コーティング剤が剥がれ、残渣が面積で50%未満～0%である

各実施例、比較例の結果を表1～4に示す。

[0080]

[表1]

表1 実施例

	重合体(A)	単量体(B)	硬化用触媒(C)	化合物(D)	硬化剤	溶媒	液ライフ	表面硬化性	密着性
実施例1	エビカ 8510 70 部	St 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	◎	◎
実施例2	DG-774-E 70 部	St 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例3	DN281 70 部	St 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	GluOH 2.84 部/0.02mol	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例4	DN281 70 部	St 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	無水コハク酸 2.00 部/0.02mol	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例5	エビカ 8510 30 部	St 70 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	◎	◎
実施例6	エビカ 8510 50 部	St 50 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	◎	◎
実施例7	エビカ 8510 90 部	St 10 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	◎	◎
実施例8	エビカ 8510 70 部	St 20 部 n-pmid 10 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	◎	◎
実施例9	エビカ 8510 70 部	MMA 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例10	エビカ 8510 70 部	THF-MA 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例11	エビカ 8510 70 部	THF-MA 15 部 THF-A 15 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例12	エビカ 8510 70 部	DMAA 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例13	エビカ 8510 70 部	BZMA 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎
実施例14	DN281 70 部	MMA 25 部 MAA 5 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	◎

[0081] [表2]

表2 実施例(続き)

	重合体(A)	単量体(B)	硬化用触媒(C)	化合物(D)	硬化剤	溶媒	液ライフ	表面硬化性	密着性
実施例15	DN281 70部	MMA 25部 無水マレイン酸 5部	TEB-DAP 4.3部/0.025mol	—	—	MEK 400部	◎	○	◎
実施例16	ユビカ 8510 70部	St 30部	TEB-DAP 0.653部 /0.0038mol	—	—	MEK 400部	◎	○	○
実施例17	ユビカ 8510 70部	St 30部	TEB-DAP 1.7部/0.01mol	—	—	MEK 400部	◎	○	◎
実施例18	ユビカ 8510 70部	St 30部	TEB-DAP 13.8部/0.08mol	—	—	MEK 400部	○	◎	◎
実施例19	ユビカ 8510 70部	St 30部	TEB-DAP 13.8部/0.08mol	—	L-45 8部	MEK 400部	○	◎	◎
実施例20	ユビカ 8510 70部	St 30部	TEB-DAP 13.8部/0.08mol	—	TPA-100 8部	MEK 400部	○	◎	◎
実施例21	ユビカ 8510 70部	St 30部	TEB-DAP 13.8部/0.08mol	—	TD-75 8部	MEK 400部	○	◎	◎
実施例22	ユビカ 8510 70部	St 30部	Fe(Ac) ₂ 1.74部/0.01mol TMEDA 2.32部/0.02mol	—	—	MEK 400部	◎	◎	◎
実施例23	ユビカ 8510 70部	St 30部	Fe(Ac) ₂ 0.348部/0.002mol TMEDA 0.465部/0.004mol	—	—	MEK 400部	◎	○	○
実施例24	ユビカ 8510 70部	St 30部	Fe(Ac) ₂ 5.22部/0.03mol TMEDA 6.96部/0.06mol	—	—	MEK 400部	◎	◎	◎
実施例25	ユビカ 8510 70部	THF-MA 15部 THF-A 15部	Fe(Ac) ₂ 1.74部/0.01mol TMEDA 2.32部/0.02mol	—	—	MEK 400部	◎	○	◎

[0082] [表3]

表3 比較例

	重合体(A)	単量体(B)	硬化用触媒(C)	化合物(D)	硬化剤	溶媒	液ライフ	表面硬化性	密着性
比較例1	なし	St 100 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	×	×
比較例2	GV150 70 部	St 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	GluOH 2.64 部 /0.02mol	—	MEK 400 部	◎	○	×
比較例3	GV150 70 部	St 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	△	×
比較例4	S400 70 部	MMA 30 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	GluOH 2.64 部 /0.02mol	—	MEK 400 部	◎	△	×
比較例5	エポキシ 85:10 100 部	なし	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	△
比較例6	エポキシ 85:10 99 部	St 1 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	○	△
比較例7	エポキシ 85:10 10 部	St 90 部	TEB-DAP 4.3 部/0.025mol	—	—	MEK 400 部	◎	△	△
比較例8	エポキシ 85:10 70 部	St 30 部	なし	—	—	MEK 400 部	◎	×	×
比較例9	エポキシ 85:10 70 部	St 30 部	TEB-DAP 0.1 部/0.0006mol	—	—	MEK 400 部	◎	×	×
比較例10	エポキシ 85:10 70 部	St 30 部	TEB-DAP 20.8 部/0.12mol	—	—	MEK 400 部	×	塗工不可	塗工不可

[0083] [表4]

表4 比較例(続き)

	重合体(A)	単量体(B)	硬化用触媒(C)	化合物(D)	硬化剤	溶媒	液ライフ	表面硬化性	密着性
比較例11	コピカ 8510 70 部	St 30 部	Fe(Ac) ₂ 0.0174 部/0.0001mol TMEDA 0.0232 部/0.0002mol	—	—	MEK 400 部	◎	△	×
比較例12	コピカ 8510 70 部	St 30 部	Fe(Ac) ₂ 6.96 部/0.04mol TMEDA 13.96 部/0.12mol	—	—	MEK 400 部	◎ 凝集物多い	凝集物、 表面荒れ	×

[0084] 表1～4において、硬化用触媒（C）、化合物（D）のmolは、重合体（A）および単量体（B）の合計100gあたりの、硬化用触媒（C）、化合物（D）のmol数を意味する。

表1～4に記載した、各成分の詳細を以下に示す。

[0085] （重合体（A））

ユピカ8510：日本ユピカ社製 ユピカ8510（不飽和ポリエステル樹脂）、 $M_w 20000$ 、 $M_w/M_n 4.10$ 、酸価 18.5 mg-KOH/g

DG774-E：大立高分子工業社製 DG774-E（不飽和ポリエステル樹脂）、 $M_w 4000$ 、 $M_w/M_n 2.00$ 、酸価 43.0 mg-KOH/g

DN281：大立高分子工業社製 DN281（不飽和ポリエステル樹脂）、 $M_w 33000$ 、 $M_w/M_n 6.70$ 、酸価 0 mg-KOH/g

GV150：日本ユピカ社製 ユピコートGV150（飽和ポリエステル）、 $M_w 14000$ 、 $M_w/M_n 2.40$ 、酸価 6 mg-KOH/g

S400：カネカ社製 カネビニルS400（ポリ塩化ビニル）、 $M_w 62000$ 、 $M_w/M_n 2.00$ 、酸価 0 mg-KOH/g

前記ユピカ8510、DG774-E、およびDN281は、上述の重合体（a）に相当する。

[0086] （単量体（B））

St：NSスチレンモノマー社製 スチレン

n-pmid：日本触媒社製 イミレックスP（N-フェニルマレイミド）

MMA：三菱ケミカル社製 アクリエステルM（メチルメタクリレート）

THF-MA：共栄社化学社製 ライトエステルTHF（テトラヒドロフルフリルメタクリレート）

THF-A：大阪有機化学工業社製 ビスコート#150（テトラヒドロフルフリルアクリレート）

DMAA : K J ケミカルズ社製 DMAA (ジメチルアクリルアミド)

BZMA : 三菱ケミカル社製 アクリエステルBZ (ベンジルメタクリレート)

MAA : 三菱ケミカル社製 メタクリル酸

無水マレイン酸 : 東京化成工業社製 無水マレイン酸

単量体 (B) は、全て上述の単量体 (b) に相当する。

[0087] (硬化用触媒 (C))

TEB-DAP : BASF社製 TEB-DAP (トリエチルボラン-1, 3-ジアミノプロパン錯体) 分子量 : 172.12

Fe (Ac) 2 : 東京化成工業社製 Iron (II) acetate、分子量 : 173.9

TMEDA : 広栄化学工業社製 Tetramethylethylenediamine 分子量 : 116.24

TEB-DAPは、上述の (c-1) に相当し、Fe (Ac) 2およびTMEDAを組み合わせる用いることにより、上述の (c-2) に相当する。

[0088] (化合物 (D))

Gl uOH : 東京化成工業社製 Glutaric acid M : 132.12

無水コハク酸 : 東京化成工業社製 無水コハク酸 M : 100.07

Gl uOHと無水コハク酸は、上述の化合物 (d) に相当する。

(硬化剤)

L-45 : 綜研化学社製 イソシアネート系硬化剤

TPA-100 : 旭化成ケミカルズ社製 デュラネートTPA-100
イソシアネート系硬化剤

TD-75 : 綜研化学社製 イソシアネート系硬化剤

[0089] (溶媒)

MEK : 丸善石油化学社製 MEK (メチルエチルケトン)

表1~4の結果から、本発明のコーティング用硬化性組成物は、被着体 (

ポリオレフィン)への密着性に優れ、表面硬化性にも優れることが分かる。
また、本発明のコーティング用硬化性組成物は、常温・大気雰囲気下で使用が可能であるため、ポリオレフィン等をコーティング可能な、常温硬化型コーティング剤として使用することができる。

請求の範囲

[請求項1]

不飽和結合を有する重合体（a）を25～95質量部、

重合性不飽和基を有する単量体（b）を5～75質量部（但し、重合体（a）および単量体（b）の合計を100質量部とする）、および

硬化用触媒（c）を含有する組成物であり、

前記硬化用触媒（c）が、オルガノボランーアミン錯体（c-1）または遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物（c-2）であり、

前記硬化用触媒（c）が、前記オルガノボランーアミン錯体（c-1）である場合には、前記（a）と（b）との合計100gあたり、オルガノボランーアミン錯体（c-1）を0.001～0.1molを含有し、

前記硬化用触媒（c）が、前記遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとの混合物（c-2）である場合には、前記（a）と（b）との合計100gあたり、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとを合計で、0.001～0.1molを含有し、遷移金属のカルボン酸塩と、3級アミノ基を有するポリアミンとのモル比（遷移金属のカルボン酸塩：3級アミノ基を有するポリアミン）が、1：0.05～1：5であり、

前記重合体（a）の酸価が0.1mg-KOH/g未満であり、重合性不飽和基を有する単量体（b）が酸基を有さず、かつ硬化用触媒（c）がオルガノボランーアミン錯体（c-1）である場合には、前記組成物は酸基を有する化合物（d）を、前記オルガノボランーアミン錯体（c-1）と、前記酸基を有する化合物（d）とのモル比（c-1：d）が1：0.01～1：5の範囲で含有するコーティング用硬化性組成物。

[請求項2]

重合体（a）が、不飽和ポリエステル樹脂である、請求項1に記載

のコーティング用硬化性組成物。

[請求項3] 基材と、前記基材に隣接して形成された、請求項 1 または 2 に記載のコーティング用硬化性組成物のコーティング膜とを有する積層体。

[請求項4] 前記基材が、低表面エネルギー素材の基材である、請求項 3 に記載の積層体。

[請求項5] 前記低表面エネルギー素材が、ポリオレフィンである請求項 4 に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D4/00 (2006.01) i, B32B27/18 (2006.01) i, B32B27/30 (2006.01) i,
B32B27/32 (2006.01) i, B32B27/36 (2006.01) i, C09D7/63 (2018.01) i,
C09D167/06 (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)

Int.Cl. C09D1/00-201/10, B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-523752 A (AKZO NOBEL N.V.) 15 July 2010, entire text & US 2010/0120977 A1, entire text & JP 2015-083680 A & WO 2008/119783 A1 & CN 101641376 A & CA 2682548 A1	1-5
A	JP 08-283355 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 29 October 1996, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 10-007936 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 13 January 1998, entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2016/133094 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 25 August 2016, entire text & US 2018/0002562 A1, entire text & EP 3260479 A1 & CA 2974933 A1	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2018 (27.07.2018)

Date of mailing of the international search report

07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019992

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-188459 A (FIBRE GLASS-EVERCOAT COMPANY, INC.) 25 July 1995, entire text & US 5374669 A, entire text & US 5371117 A & US 5373036 A & EP 0626433 A1	1-5
A	JP 51-131541 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 16 November 1976, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 10-000426 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 06 January 1998, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2010-144109 A (HITACHI, LTD.) 01 July 2010, entire text & US 2010/0156587 A1, entire text & EP 2199311 A1	1-5
A	JP 2000-510884 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 22 August 2000, entire text & US 6090865 A, entire text & WO 1997/042227 A1 & KR 10-2000-0010745 A & CN 1217725 A	1-5
A	JP 2006-206873 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 10 August 2006, entire text & CN 1807531 A	1-5
A	WO 2011/151891 A1 (RIKEN TECHNOS CORPORATION) 08 December 2011, entire text & US 2013/0078460 A1, entire text & WO 2011/152404 A1 & EP 2578650 A1 & CN 103038299 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D4/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i,
B32B27/36(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D167/06(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. C09D1/00-201/10, B32B1/00-43/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

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
A	JP 2010-523752 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノート シャップ) 2010.07.15, 全文 & US 2010/0120977 A1, 全文 & JP 2015-083680 A & WO 2008/119783 A1 & CN 101641376 A & CA 2682548 A1	1-5
A	JP 08-283355 A (株式会社日本触媒) 1996.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☑ 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

27.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

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)

田澤 俊樹

4Z

3836

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
A	JP 10-007936 A (株式会社日本触媒) 1998.01.13, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2016/133094 A1 (昭和電工株式会社) 2016.08.25, 全文 & US 2018/0002562 A1, 全文 & EP 3260479 A1 & CA 2974933 A1	1-5
A	JP 07-188459 A (ファイバー・グラスエバーコート・カンパニー・ インコーポレーテッド) 1995.07.25, 全文 & US 5374669 A, 全文 & US 5371117 A & US 5373036 A & EP 0626433 A1	1-5
A	JP 51-131541 A (日立化成工業株式会社) 1976.11.16, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-000426 A (関西ペイント株式会社) 1998.01.06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-144109 A (株式会社日立製作所) 2010.07.01, 全文 & US 2010/0156587 A1, 全文 & EP 2199311 A1	1-5
A	JP 2000-510884 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールデ ィング インコーポレーテッド) 2000.08.22, 全文 & US 6090865 A, 全文 & WO 1997/042227 A1 & KR 10-2000-0010745 A & CN 1217725 A	1-5
A	JP 2006-206873 A (関西ペイント株式会社) 2006.08.10, 全文 & CN 1807531 A	1-5
A	WO 2011/151891 A1 (リケンテクノス株式会社) 2011.12.08, 全文 & US 2013/0078460 A1, 全文 & WO 2011/152404 A1 & EP 2578650 A1 & CN 103038299 A	1-5