

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-534601

(P2015-534601A)

(43) 公表日 平成27年12月3日(2015.12.3)

| | | |
|-------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C09D 133/00 (2006.01) | C09D 133/00 | 4D075 |
| C09D 7/12 (2006.01) | C09D 7/12 | 4G059 |
| C09D 183/04 (2006.01) | C09D 183/04 | 4J038 |
| B05D 7/24 (2006.01) | B05D 7/24 3O2L | |
| C03C 17/30 (2006.01) | B05D 7/24 3O2Y | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2015-542079 (P2015-542079)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年2月26日 (2015.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2013/003262
 (87) 国際公開番号 W02014/004840
 (87) 国際公開日 平成26年1月3日 (2014.1.3)
 (31) 優先権主張番号 201210229101.7
 (32) 優先日 平成24年6月29日 (2012.6.29)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性且つ疎油性コーティング組成物

(57) 【要約】

本開示は、以下の成分：0.1～15重量%のフルオロシロキサンと、1～30重量%のポリアクリル酸樹脂と、0.1～15重量%のシランカップラーと、33～98重量%の有機溶媒と、0.05～15重量%の酸とを含む、疎水性且つ疎油性コーティング組成物を提供する。ポリアクリル酸樹脂と、疎水性を示すフルオロシロキサンとを組み合わせることにより、本組成物は、ポリアクリル酸樹脂の良好な接着力のおかげで、良好な疎水性をもたらすだけでなく、コーティングの疎水性の耐久性が確保される。コーティング組成物は、比較的低温下で高い光沢度及び高い透明度を有し、115～120°の接触角を有する硬質コーティングを形成することができる。このコーティング組成物は、自動車塗料、金属、プラスチック、及びガラス等の基材の表面上において用いることができ、数カ月間屋外に置かれた場合でさえも長期間疎水性且つ疎油性を保持することができ、また、基材の表面に引っ掻き傷がつくのを防ぐことができる。

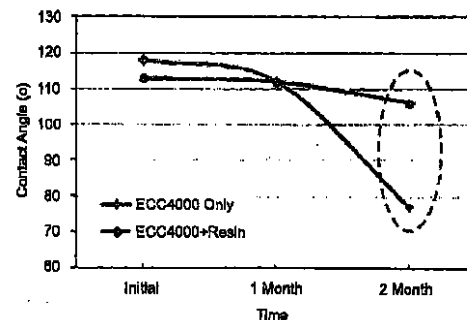


FIG. 6

【特許請求の範囲】

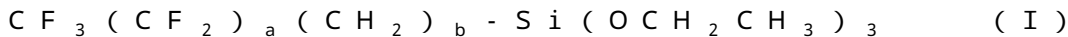
【請求項 1】

以下の成分：

- 0.1～15重量%のフルオロシロキサンと、
- 1～30重量%のポリアクリル酸樹脂と、
- 0.1～15重量%のシランカップラーと、
- 0.05～15重量%の酸と、
- 33～98重量%の有機溶媒と、を含むコーティング組成物。

【請求項 2】

前記フルオロシロキサンが、式 (I)：



10

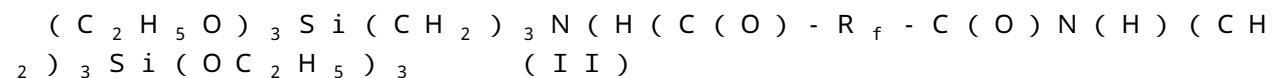
(式中、aは、3～10であり、bは、1～7である)によって表されることを特徴とする、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記フルオロシランが、ペルフルオロポリエーテルシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記フルオロシランが、式 (II)：



20

(式中、 R_f は、 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2$ であり、n及びmは、独立して、1～20である)によって表されるペルフルオロポリエーテルシロキサンであることを特徴とする、請求項 3 に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

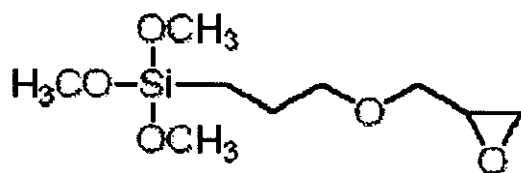
n及びmが、独立して、9～10であることを特徴とする、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記シランカップラーが、以下の化合物：

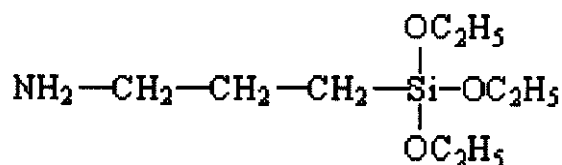
【化 1】

30



,

40



及び

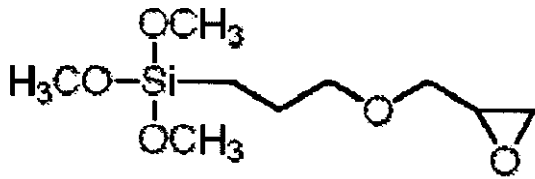
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ からなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

50

【請求項 7】

前記シランカップラーが、

【化 2】



10

であることを特徴とする、請求項 6 に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記ポリアクリル酸樹脂が、ヒドロキシ修飾ポリアクリル酸樹脂エマルジョンの形態であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

前記有機溶媒が、 $C_2 \sim 3$ アルコール類、 $C_2 \sim 3$ ケトン類、及び $C_2 \sim 3$ エステル類からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

前記有機溶媒が、エタノール及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 9 に記載のコーティング組成物。

20

【請求項 11】

前記有機溶媒が、アセトン及びメチルエチルケトンからなる群から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 10 に記載のコーティング組成物。

【請求項 12】

前記酸が、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、及び乳酸からなる群から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のコーティング組成物を調製する方法であって、以下の工程：

30

a) 前記有機溶媒、前記ポリアクリル酸樹脂、前記シランカップラー、及び前記フルオロシロキサンを混合して透明な混合物を得る工程と、

b) 前記酸を前記混合物に添加し、前記混合物が透明になるまでそれを攪拌する工程と、

c) 工程 b) で得られた前記混合物を熟成のために放置する工程と、を含む、方法。

【請求項 14】

工程 b) において、前記混合物を 1 ~ 3 時間攪拌することを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

40

【請求項 15】

工程 c) において、前記混合物を少なくとも 1 日間熟成させることを特徴とする、請求項 13 又は 14 に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のコーティング組成物を調製する方法であって、前記フルオロシロキサンと酸とを混合して第 1 の混合物を得る工程と、前記有機溶媒、前記ポリアクリル酸樹脂、及び前記シランカップラーを混合して第 2 の混合物を得る工程と、次いで、前記第 1 の混合物と前記第 2 の混合物とを混合した後、攪拌及び熟成する工程と、を含む、方法。

【請求項 17】

50

【請求項 18】

【請求項 19】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

10

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

20

【 0 0 0 3 】

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

30

【課題を解決するための手段】

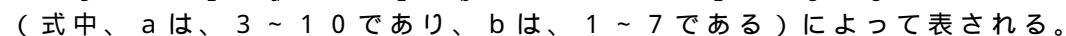
【 0 0 0 5 】

【 0 0 0 6 】

40

【 0 0 0 7 】

特定の実施形態によれば、フルオロシロキサンは、式（Ⅰ）：



【 0 0 0 8 】

特定の実施

ある。

【 0 0 0 9 】

特定の実施形態によれば、フルオロシロキサンは、式 (II) :



$2) {}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (II)

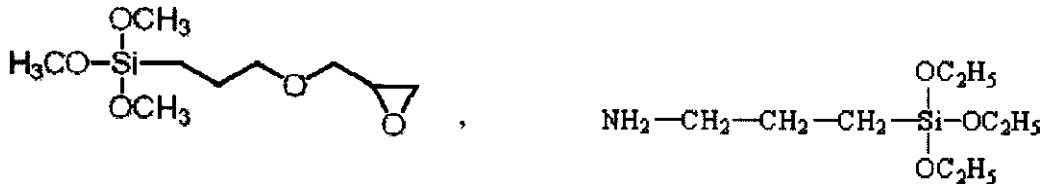
(式中、 R_f は、 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2$ であり、 n 及び m は、独立して、1～20である)によって表されるペルフルオロポリエーテルシロキサンである。より好ましくは、 n 及び m は、独立して、9及び10である。

【0010】

特定の実施形態によれば、シランカップラーは、以下の化合物：

【0011】

【化1】



10

及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ からなる群から選択される少なくとも1つである。

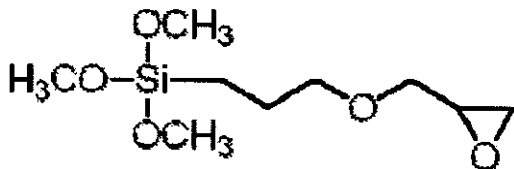
【0012】

特定の実施形態によれば、シランカップラーは、

20

【0013】

【化2】



30

である。

【0014】

特定の実施形態によれば、ポリアクリル酸樹脂は、ヒドロキシ修飾ポリアクリル酸樹脂エマルジョンの形態である。

【0015】

特定の実施形態によれば、有機溶媒は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ アルコール類、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ ケトン類、又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ エステル類から選択される。

【0016】

特定の実施形態によれば、有機溶媒は、エタノール又はイソプロパノールである。

40

【0017】

特定の実施形態によれば、有機溶媒は、アセトン又はメチルエチルケトンである。

【0018】

特定の実施形態によれば、酸は、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、及び乳酸からなる群から選択される1つ以上である。

【0019】

本開示の別の目的は、上記コーティング組成物を調製する方法を提供することである。方法は、以下の工程：

有機溶媒、ポリアクリル酸樹脂、シランカップラー、及びフルオロシロキサンを混合して透明な混合物を得る工程と、

50

酸を混合物に添加し、混合物が透明になるまでそれを撈拌する工程と、混合物を熟成のために放置する工程と、を含む。

【0020】

特定の実施形態によれば、上記調製方法では、酸を混合物に添加した後、混合物を1～3時間撈拌する。

【0021】

特定の実施形態によれば、上記調製方法では、撈拌後、混合物を熟成のために少なくとも1日間放置する。

【0022】

特定の実施形態によれば、上記コーティング組成物を調製する方法は、フルオロシロキサンと酸とを混合して第1の成分を得る工程と、有機溶媒、ポリアクリル酸樹脂、及びシランカップラーを混合して第2の成分を得る工程と、次いで、第1の成分と第2の成分とを混合した後、それが透明になるまで撈拌及び熟成する工程と、を含む。

【0023】

本開示の更に別の目的は、自動車塗料、金属、プラスチック、及びガラス等の基材の表面上における上記コーティング組成物の使用を提供することである。

【0024】

本開示に係る疎水性且つ疎油性コーティングは、フルオロシロキサン、ポリアクリル酸樹脂、シランカップラー、有機溶媒、及び酸触媒を使用する。ポリアクリル酸樹脂と、疎水性を生じさせる(performances)フルオロシロキサンとを組み合わせると、ポリアクリル酸樹脂の良好な結合のおかげで、良好な疎水性をもたらすだけでなく、長続きする疎水性も確保される。特に、ペルフルオロポリエーテルシロキサンを用いると、コーティング組成物は、115～120°の接触角を有する、比較的低温下で高い光沢度及び高い透明度を有する硬質コーティングを形成することができる。このコーティング組成物は、自動車塗料、金属、プラスチック、及びガラス等の基材の表面上において用いることができ、数カ月間屋外に置かれた場合でさえも長期間疎水性及び疎油性を保持することができ、また、基材の表面に引っ掻き傷がつくのを防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本開示に係るコーティング組成物から形成されたコーティングでコーティングされた塗面とコーティングされていない塗面との外観の比較である。

【図2】シランカップラーを含有する本開示に係るコーティングでコーティングされたガラス板とシランカップラーを含まないコーティングでコーティングされたガラス板との透明度の比較である。

【図3】本開示に係るコーティングでコーティングされた基材表面及びコーティングされていない基材表面上の水滴の静置状態を示す。

【図4】コーティング組成物のサンプルの一例について、ロールオフ角測定プロセスを示す概略図である。

【図5】コーティング組成物のサンプルの一例について、疎水性の測定結果を示す図である。

【図6】ポリアクリル酸樹脂を含有するコーティング及び含有しないコーティングについての疎水性の耐久性結果を示す。

【図7】コーティング組成物のサンプルの一例について、防汚(乾燥灰)試験結果を示す。

【図8(a)】コーティング組成物のサンプルの一例について、防汚(湿潤灰)試験結果を示す。

【図8(b)】コーティング組成物のサンプルの一例について、防汚(湿潤灰)試験結果を示す。

【図8(c)】コーティング組成物のサンプルの一例について、防汚(湿潤灰)試験結果を示す。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0026】

コーティング組成物は、以下の幾つかの具体例を参照することによって例示される。本明細書の文脈において、別途記載のない限り、全ての含量の単位は、重量パーセントである。

【0027】

本開示によれば、疎水性且つ疎油性コーティング組成物は、以下の成分：0.1～15重量%のペルフルオロポリエーテルシロキサン、1～30重量%のポリアクリル酸樹脂、0.1～15重量%のシランカップラー、33～98重量%の有機溶媒、及び0.05～15重量%の酸を含む。

10

【0028】

本開示に係る疎水性且つ疎油性コーティングは、ペルフルオロポリエーテルシロキサン、ポリアクリル酸樹脂、シランカップラー、有機溶媒、及び酸触媒を使用する。ポリアクリル酸樹脂と、疎水性を生じさせるペルフルオロポリエーテルシロキサンとを組み合わせると、ポリアクリル酸樹脂とペルフルオロポリエーテルシロキサンの良好な結合のおかげで、良好な疎水性をもたらすだけでなく、コーティングの疎水性が長続きすることも保証される。このコーティング組成物は、115～120°の接触角を有する、比較的低温下で高い光沢度及び高い透明度を有する硬質コーティングを形成することができる。

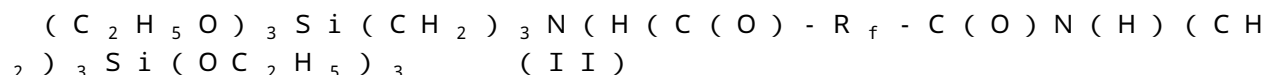
【0029】

コーティング組成物で用いられるペルフルオロポリエーテルシロキサンは、疎水性を示し、低温下で透明コーティングを形成することができる。コーティング組成物では、ペルフルオロポリエーテルシロキサンの量は、0.1～15%である。この量が0.1%未満である場合、透明度が望ましくなく、この量が15%を超える場合、疎水性が影響を受ける。

20

【0030】

特定の実施形態によれば、用いられるペルフルオロポリエーテルシロキサンは、式(I)：

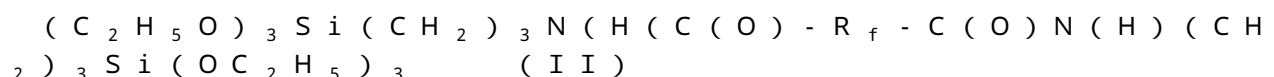


(式中、 R_f は、 $CF_2O(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_mCF_2$ であり、 n 及び m は、独立して、1～20である)によって表されるペルフルオロポリエーテルシロキサンである。

30

【0031】

更なる実施形態によれば、ペルフルオロポリエーテルシロキサンは、式(II)：



(式中、 R_f は、 $CF_2O(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_mCF_2$ であり、 n 及び m は、独立して、9及び10であり、分子量は、約2400である)によって表されるペルフルオロポリエーテルシロキサンである。

40

【0032】

コーティング組成物で用いられるポリアクリル酸樹脂は、非常に良好な接着力及び光沢度を有し、ペルフルオロポリエーテルシロキサンとの化学的結合を通して基材上のコーティングの接着を促進し、それによって疎水性の耐久性を改善する。一方、ペルフルオロポリエーテルシロキサンに関する、紫外線下で疎水性が失われるという問題点を有効に低減する。本開示に係るコーティング組成物では、ポリアクリル酸樹脂の量は、1～30%である。ポリアクリル酸樹脂の量が1%未満である場合、コーティングの疎水性の耐久性が望ましくなく、この量が30%を超える場合、疎水性が低下する。

【0033】

コーティング組成物で用いられるシリコンカップラーは、最終的に十分透明なコーティングを得るために、ポリアクリル酸樹脂とペルフルオロポリエーテルシロキサンの相

50

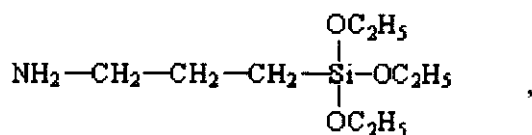
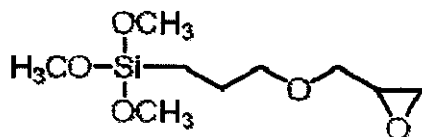
溶性を明らかに改善することができる。コーティング組成物では、シリコンカップラーの量は、0.1～15%である。この量が0.1%未満である場合、コーティング組成物の透明度が望ましくなく、この量が15%を超える場合、コーティングの疎水性が低下する。

【0034】

特定の実施形態によれば、シランカップラーは、以下の化合物：

【0035】

【化3】



10

20

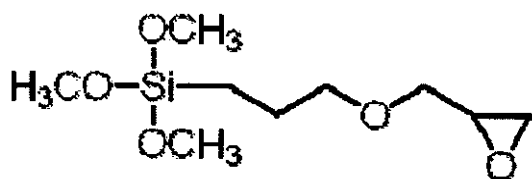
及び $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ からなる群から選択される少なくとも1つである。

【0036】

更なる実施形態によれば、シランカップラーは、

【0037】

【化4】



30

である。

【0038】

コーティング組成物で用いられる有機溶媒は、コーティング組成物に良好なレベリング性を付与する。コーティング組成物では、有機溶媒の量は、33～98%である。この量が33%未満である場合、レベリング性が望ましくなく、コーティングの外観及び透明度に影響を与え、この量が98%を超える場合、塗布プロセスにおいて弛みが生じる。

40

【0039】

特定の実施形態によれば、有機溶媒は、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルコール、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ ケトン、又は $\text{C}_2 - \text{C}_3$ エステルである。

【0040】

更なる実施形態によれば、有機溶媒は、エタノール又はイソプロパノール、アセトン又はメチルエチルケトンである。更なる実施形態によれば、有機溶媒は、エタノールである。コーティング組成物で用いられる酸は、主に、ペルフルオロポリエーテルシロキサン及びシランカップラーを加水分解するための触媒として作用する。コーティング組成物では、酸の量は、0.05～15%である。この量が0.05%未満である場合、触媒の効果

50

が明らかではなく、コーティングの透明度に影響を与え、この量が 15 % を超える場合、疎水性が低下する。

【0041】

特定の実施形態によれば、用いられる酸は、以下の酸：塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、及び乳酸のうちの 1 つ以上である。更なる実施形態によれば、酸は、塩酸である。

【0042】

上記コーティング組成物は、以下の方法：

有機溶媒、ポリアクリル酸樹脂、シランカップラー、及びペルフルオロポリエーテルシロキサンを混合して透明な混合物を得る工程と、

酸を混合物に添加し、混合物が透明になるまでそれを撹拌する工程と、

混合物が完全に透明になるまで、混合物を熟成のために放置する工程と、を通して調製することができる。

10

【0043】

コーティング組成物は、以下の方法：

第 1 の成分としてペルフルオロポリエーテルシロキサンと酸とを混合する工程と、第 2 の成分として有機溶媒、ポリアクリル酸樹脂、及びシランカップラーを混合する工程と、次いで、第 1 の成分と第 2 の成分とを混合した後、それが完全に透明になるまで撹拌及び熟成する工程と、を通して調製することができる。

【実施例】

【0044】

表 1 は、以下の実施例で用いた出発材料を示す。

20

【0045】

【表 1】

表 1

| 出発材料 | 化学名 | メーカー |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| ECC4000 | ペルフルオロポリエーテルシロキサン | 3M |
| F8261 | フルオロシロキサン | Evonik |
| KH560 | γ-(2, 3-エポキシプロポキシ) プロピルトリメトキシシラン | Sinopharm |
| KH550 | γ-アミノプロピルトリエトキシシラン | Sinopharm |
| KH570 | γ-(メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン | Sinopharm |
| Carbaset (登録商標) GA1594 [CST1594] | ヒドロキシ修飾ポリアクリル 酸樹脂エマルジョン | Lubrizol |
| HC1 | HC1 | 従来品 |
| 硫酸 | 硫酸 | 従来品 |
| クエン酸 | クエン酸 | 従来品 |
| 酢酸 | 酢酸 | 従来品 |

30

40

【0046】

ECC4000 は、式 (II) (式中、n 及び m は、それぞれ 9 ~ 10 である) によって表されるペルフルオロポリエーテルシロキサンを表す。

【0047】

F8261 は、式 (I) (式中、a は、3 ~ 10 であり、b は、1 ~ 7 である) によって表されるフルオロシロキサンを表す。

【0048】

表 2 は、コーティング組成物の幾つかの例の組成物である。

50

【 0 0 4 9 】

【 表 2 】

表 2 組成物の例 (重量%)

| 番号 | エタノール | ポリアクリル酸樹脂 | KH560 | ECC4000 | HCl |
|-----|-----------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|--|
| 1-a | 97.85 | 1 | 1 | 0.1 | 0.05 |
| 1-b | 77.6 | 14 | 7 | 0.7 | 0.7 |
| 1-c | 68.6 | 30 | 1 | 0.2 | 0.2 |
| 1-d | 54.6 | 14 | 30 | 0.7 | 0.7 |
| 1-e | 33 | 30 | 7 | 15 | 7 |
| 2 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | H ₂ SO ₄ (0.05%~7%) |
| 3 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | 酢酸 (0.1%~15%) |
| 4 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | クエン酸 (0.01%~2%) |
| 5 | イソプロパノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | HCl (0.05%~7%) |
| 6 | アセトン (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | HCl (0.05%~7%) |
| 7 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH550 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | HCl (0.05%~7%) |
| 8 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH570 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | HCl (0.05%~7%) |
| 9 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (1%~30%) | F8261 (0.1%~5%) | HCl (0.05%~7%) |
| 10 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (0%) | KH560 (1%~30%) | ECC4000 (0.1%~15%) | HCl (0.05%~7%) |
| 11 | エタノール (33%~98%) | Carbaset (1%~30%) | KH560 (0%) | ECC4000 (0.1%~15%) | HCl (0.05%~7%) |

【 0 0 5 0 】

Carbaset : Lubrizol によって Carbaset (登録商標) GA15

10

20

30

40

50

94 [CST1594]として提供されたヒドロキシ修飾ポリアクリル酸樹脂エマルジョン。

【0051】

No. 10及び11は、比較例であり、No. 10は、ポリアクリル酸樹脂を含まない場合であり、No. 11は、シランカップラーを含まない場合である。

【0052】

ポリアクリル酸樹脂を添加しない場合、疎水性の耐久性及び磨耗耐性を確保することができず、シランカップラーの量が十分ではないか又は添加しない場合、フィルムの透明度が大きく低下する。

【0053】

【表3】

10

表3 実施例のコーティングの試験結果

| | 外観 | レベリング性 | 透明度 | 接触角 | 疎油性 | 長続きする疎水性 | 防汚性 | 磨耗耐性 |
|-----|----|--------|-----|-----|-----|----------|-----|------|
| 1-a | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | △ | ○ |
| 1-b | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-c | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1-d | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 1-e | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7 | × | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 8 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 9 | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | × |
| 11 | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

○：良好、△：比較的良好、×：不良

20

30

【0054】

実験プロセス

1) エチルアルコールで基材の表面を清浄にする。

2) エタノール、ポリアクリル酸樹脂、シランカップラー、HCl、ECC4000を連続して添加し、1～3時間攪拌する。

40

3) 混合物を熟成のために1時間放置し、次いで、混合物が透明な状態になる。

4) サンプルを基材に塗布し、基材をオープンに入れて30～40℃で2～24時間放置する。80℃の条件下で、15～20分間かけてフィルムに硬化させる。

【0055】

試験例1：コーティング変形例の外観

コーティングの最終的な外観に密接に関連する2つの重要な要因が存在した：サンプルのレベリング性及び硬化後のコーティングの透明度。

【0056】

レベリング性、硬化後のコーティングの色及び透明度についてサンプルを目測し、各実

50

施例の評価結果を表 3 に示した。

【 0 0 5 7 】

評価方法：

1．レベリング性

良好：基材の表面上におけるサンプルの展延性が良好であり、弛みがなく、収縮孔（shrinkage cavity）がない。「☐」によって表される。

比較的良好：基材の表面上におけるサンプルの展延性が良好であり、明らかな弛みがなく、収縮孔が少ない。「☐」によって表される。

不良：基材の表面上におけるサンプルの展延性が不良であり、明らかな弛みがあり、重大な収縮孔がある。「☒」によって表される。

10

【 0 0 5 8 】

2．透明度

良好：硬化コーティングが、無色のガラスとしての透明度を示し、曇りもブランチング現象もない。「☐」によって表される。

比較的良好：硬化コーティングが、無色のガラスとしての透明度を示し、軽微な曇り及びブランチング現象がある。「☐」によって表される。

不良：硬化コーティングが、マット且つ不透明である。「☒」によって表される。

【 0 0 5 9 】

3．外観

良好：硬化コーティングが、平坦、平滑であり、収縮孔がなく、ブランチング現象がない。「☐」によって表される。

比較的良好：硬化コーティングが、平坦、平滑であり、収縮孔が少なく、軽微なブランチング現象がある。「☐」によって表される。

不良：硬化コーティングが、平坦でなく、粗く、不透明で、収縮孔がある。「☒」によって表される。

20

【 0 0 6 0 】

幾つかの例の特性試験結果を、図を参照することによって以下の通り示す。

【 0 0 6 1 】

図 1 は、コーティング組成物の一例（実施例 1 b）のコーティング組成物から形成されたコーティングでコーティングされた塗面とコーティングされていない塗面との外観の比較である。コーティング前後の塗装金属板の外観であって、左の板は、コーティング前の塗装金属板であり、右の板は、コーティング後の塗装金属板である。図 1 から分かる通り、コーティングは、塗面の色の深さを高め、塗面をより黒く且つ輝いて見えるようにする。

30

【 0 0 6 2 】

コーティング組成物の 1 つの特徴は、シランカップラー、特に K H 5 6 0 の添加が、コーティングの透明度を大きく改善することである。図 2 に示すガラス基材については、ガラス板（a）は、シランカップラーを含まない組成物（実施例 1 1）でコーティングされたコーティングが白色且つ不透明であることを示した。ガラス板（b）は、シランカップラーを含有する組成物（実施例 1 b）でコーティングされたコーティングが非常に透明であることを示した。理由は、恐らく以下の通りである：シランカップラーの添加により、ポリアクリル酸樹脂とフルオロシロキサン（例えば、E C C 4 0 0 0）との間の相溶性が変化した。

40

【 0 0 6 3 】

試験例 2：接触角

接触角解析機 D S A 1 0 0 E を用いて、各サンプルの接触角を測定した。各実施例の測定結果を表 3 に示した。

【 0 0 6 4 】

図 3 は、本発明の一例（実施例 1 b）のコーティングの疎水性及び疎油性試験結果を示す。

50

【 0 0 6 5 】

図 3 に示す通り、水滴の形状は、塗面及びガラス上における静置状態が異なる。基材の右側の水滴は、コーティングの存在により、 $115^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の接触角を有するビーズ形状を有しており、これは、良好な疎水性を示すものである。しかし、左の水滴の形状は、ブランク基材に対して大きな接触角を有しており、接触角は $45 \sim 60^{\circ}$ であった。これは、疎水性が低いことを示す。

【 0 0 6 6 】

試験例 3 : ロールオフ角

接触角の他に、ロールオフ角が、疎水性の別の重要な指標である。ロールオフ角は、基材の表面に添加された水滴が、基材を傾けたときに転がり始める角度である。各実施例の測定結果を表 3 に示した。

【 0 0 6 7 】

図 6 は、ロールオフ角測定プロセスを示す概略図及びコーティング組成物の一例（実施例 1 b）についての結果である。異なる重量の水滴を、本発明のコーティング組成物でコーティングされた（右側）及びコーティングされていない（左側）、基材の 2 つの部分に添加し、次いで、塗装基材を水平状態から徐々に傾ける。右半分のコーティングされた側の水滴は、基材を 10 度傾斜させると直ちに転がり落ちる。しかし、右側部分の滴が全て転がり落ちたとき、左のコーティングされていない部分の最初の滴が滑り落ち始めたのは、 45 度の直前であった。基材を 90 度まで直立させたときでさえも、コーティングされていない部分の滴はまだ残っていた。この証明により、本開示に係るコーティング組成物によって形成されるコーティングが優れた疎水性を有することが示された。

【 0 0 6 8 】

試験例 4 : 疎油性

コーティングされたガラス板及びコーティングされていないガラス板上に油性マーカーで印を付けることによって、疎油性を測定する。各実施例の評価結果を表 3 に示した。評価方法：

良好：本質的に跡が残らない。「☐」によって表される。

比較的良好：明らかな跡は残らない。「☐」によって表される。

不良：明らかな跡が残る。「☒」によって表される。

【 0 0 6 9 】

図 5 は、本発明の一例（実施例 1 b）の試験結果を示す。図 5 に示す通り、左部分はコーティングされていないガラス板であり、右部分は、コーティング組成物でコーティングされたものである。油性マーカーを用いて、コーティングされたガラス板及びコーティングされていないガラス板上に任意の印を付ける。図から分かる通り、油性マーカーで右のコーティングされた部分に印を付けるのは非常に困難であり、これは、コーティングが実際に疎油性効果をもたらすことができると証明するものであるが、一方、左のコーティングされていないガラス板上に油性マーカーで印を付けるのは容易であった。

【 0 0 7 0 】

試験例 5 : 疎水性の耐久性

測定方法：コーティングされた基材を、紫外線、雨、及び塵埃等の自然環境下で屋外に置き、定期的に接触角測定を実施する。定期的に測定するためにサンプルを屋外に置く。疎水性が完全に失われた時間を記録する。各実施例の評価結果を表 3 に示した。

【 0 0 7 1 】

評価方法：

良好：接触角が 100 度超である。「☐」によって表される。

比較的良好：接触角が 90 度超である。「☐」によって表される。

不良：接触角が 90 度未満である。「☒」によって表される。

【 0 0 7 2 】

図 6 には、アクリル酸樹脂を含まないコーティング（実施例 1 0）及びポリアクリル酸樹脂及び E C C 4 0 0 0 を含むサンプル（実施例 1 b）の比較結果を示す。

【0073】

図6に示す通り、ECC4000は、UV耐性ではないので、ポリアクリル酸樹脂を含まないサンプルは、2ヶ月後に疎水性を完全に失う。しかし、ポリアクリル酸樹脂を含有するサンプルについては、疎水性をより長く維持することができる。これは、ポリアクリル酸樹脂がECC4000の構造的安定性を促進し、特に、UV耐性能を改善することを示す。

【0074】

試験例6：防汚性

標準汚れの入った密閉缶にサンプルを入れ、100回上下に振った後、取り出した。風塵を振り払った後、表面上の灰染色効果を観察した。各実施例の評価結果を表3に示した。

10

【0075】

評価方法：

良好：明らかな汚れの印がない。「」によって表される。

比較的良好：少量の汚れの印がある。「」によって表される。

不良：明らかな汚れの印がある。「×」によって表される。

【0076】

図7は、コーティング（実施例1b）でコーティングされた塗装基材とコーティングされていない塗装基材との比較結果を示す。

【0077】

20

図7から分かる通り、左のコーティングでコーティングされた基材では、付着した灰の量が、右のコーティングされていない基材よりも遥かに少なかった。これは、疎水性コーティングが明らかに乾燥灰耐性効果を有することを示した。

【0078】

試験例7：湿潤汚れ防汚性

付着汚れは、常に、実際の環境では水と塵埃との混合物であるので、疎水性コーティングの防汚性を更に評価するために湿潤汚れ噴霧法を開発した。

【0079】

14gの標準汚れと700gの水とを混合し、基材に噴霧し、基材を10分間放置した後、それをオープンに入れ、50℃で10分間保管した。このプロセスを3回繰り返した後、基材を冷却し、水道水で洗浄した。洗浄後の表面の付着汚れの接着状態に基づいて、防汚性を評価した。標準汚れは、Gorecki Manufacture (USA) から市販されている。各実施例の評価結果を表3に示した。

30

【0080】

評価方法：

良好：明らかな汚れの印がない。「」によって表される。

比較的良好：少量の汚れの印がある。「」によって表される。

不良：明らかな汚れの印がある。「×」によって表される。

【0081】

図8は、コーティングされたラッカー板とコーティングされていないラッカー板との比較結果を示す。

40

【0082】

図8(a)に示す通り、噴霧前、左のコーティングは、右のものよりも明らかにより黒く且つより明るかった。湿潤汚れの噴霧を3回行った後、コーティングされていない基材の汚れ付着量は、図8(b)に示す通り、コーティングされた基材のものよりも明らかに多かった。同じ期間清浄水で洗浄した後でさえも、コーティングされていない基材は、図8(c)に示す通り、依然としてより多くの汚れが堆積していた。全体的に、コーティングは、非常に優れた防汚性を有していた。

【0083】

試験例8：磨耗耐性

50

REF903（摩擦機）において湿式磨耗試験を実施した。摩擦後、撥水角の変化を測定した。各実施例の評価結果を表3に示した。

【0084】

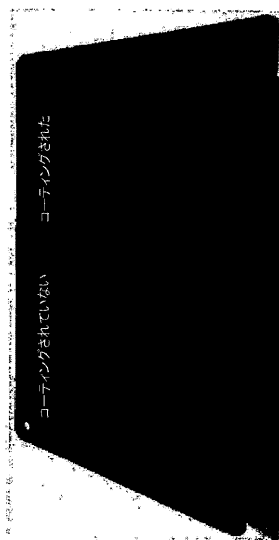
摩擦回数を増やすにつれて、コーティングの撥水角は、緩やかな増加傾向を示す。5000回摩擦後、コーティング組成物から形成されたコーティングは、撥水角が100度まで減少した。コーティングされていない基材と比べて、特定の疎水効果は依然として保持されていた。

【0085】

疎水性且つ疎油性コーティング組成物は、ペルフルオロポリエーテルシロキサン、ポリアクリル酸樹脂、シランカップラー、有機溶媒、及び酸触媒を使用した。ポリアクリル酸樹脂と、疎水性を生じさせるペルフルオロポリエーテルシロキサンとを組み合わせると、ポリアクリル酸樹脂の良好な接着力のおかげで、良好な疎水性を確保するだけでなく、コーティングの疎水性を確実に長続きさせる。コーティング組成物は、比較的低温下で高い光沢度及び高い透明度を有し、115～120°の接触角を有し、良好な疎水性及び磨耗耐性を示す硬質コーティングを形成することができる。このコーティング組成物は、自動車塗料、金属、プラスチック、及びガラス等の基材の表面上において用いることができ、数カ月間屋外に置かれた場合でさえも長期間疎水性及び疎油性を保持することができ、また、基材の表面に引っ掻き傷がつくのを防ぐことができる。

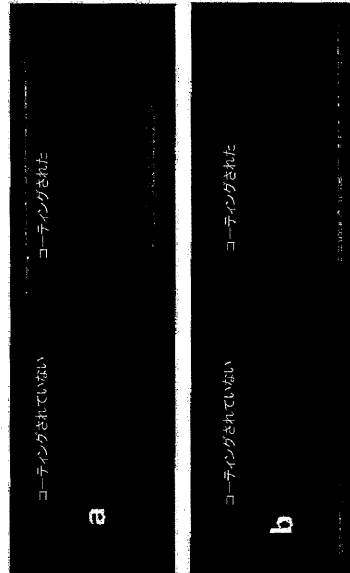
10

【図1】



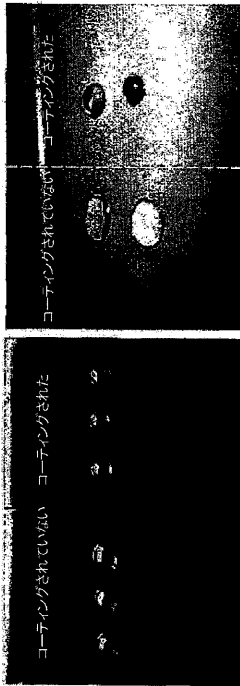
1

【図2】



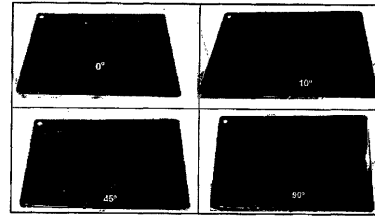
2

【図 3】



3

【図 4】



4

【図 5】

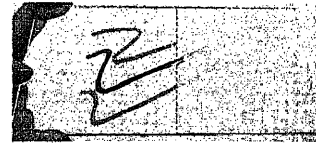


FIG. 5

【図 6】

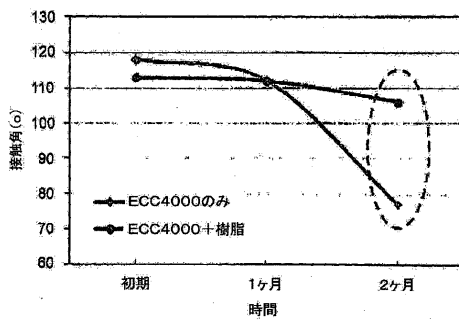


FIG. 6

【図 7】



FIG. 7

【図 8 (a)】



8 (a)

【図 8 (c)】



8 (c)

【図 8 (b)】



8 (b)

【国際調査報告】

61551080002



| | | |
|---|--|--|
| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US 2013/048205 |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09D 133/08 (2006.01)</i> <i>C09D 183/08 (2006.01)</i> <i>C09D 183/12 (2006.01)</i> <i>C03C 17/30 (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) C09D 133/08, 183/08, 183/12, C03C 17/30 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, Information Retrieval System of FIPS (http://www.fips.ru) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | EP 1555249 A1 (NANO GATE COATING SYSTEMS GMBH) 20.07.2005, abstract, claims 1, 2, 7, 10, par. [0024-[0026], [0037], examples 1-4 | 1-12, 19 |
| A | example 1 | 13-18 |
| Y | RU 2447113 C2 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 10.04.2012, claim 1, p. 9, lines 32-41, p.11, lines 27-32 | 1-12, 19 |
| Y | US 2012/0029127 A1 (ICHIA TECHNOLOGIES, INC.) 02.02.2012, par. [0031] | 3-5 |
| Y | Performance Coatings. Carboset Acrylic Polymers. Lubrizol, 27.09.2010 [online]. Retrieved from the Internet: <URL: http://lubrizol.com/Coatings/Carboset/default.htm > | 8 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 "I" 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 20 September 2013 (20.09.2013) | | Date of mailing of the international search report 24 October 2013 (24.10.2013) |
| Name and mailing address of the ISA/ FIPS Russia, 123995, Moscow, G-59, GSP-5, Berezhkovskaya nab., 30-1 Facsimile No. +7 (499) 243-33-37 | | Authorized officer N. Khrustaleva Telephone No. 8-499-240-25-91 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 3 C 17/30 B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 リャン シンユ

中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 3 3 6, シン イ ロード, 8, マクスド センター 3 8 / エフ

(72)発明者 ハオ リフェイ

中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 3 3 6, シン イ ロード, 8, マクスド センター 3 8 / エフ

(72)発明者 ヤン ユ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ソン ミンハオ

中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 3 3 6, シン イ ロード, 8, マクスド センター 3 8 / エフ

(72)発明者 シア ケフェン

中華人民共和国, シャンハイ 2 0 0 3 3 6, シン イ ロード, 8, マクスド センター 3 8 / エフ

F ターム(参考) 4D075 BB16X CA34 CA36 CA37 DB01 DB13 DB31 DC12 EA07 EB16

EB22 EB43 EC30 EC45

4G059 AA01 AC22 FA11 FA22 FB03 FB05

4J038 CG001 CG011 CH121 DL031 GA03 GA15 HA366 JA35 JA37 JC30

JC34 JC35 KA04 MA10 NA07 PB05 PB07 PC01 PC02 PC03

PC08