

【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 17 年 12 月 22 日 (2005.12.22)

【公開番号】特開 2000-319589 (P2000-319589A)
 【公開日】平成 12 年 11 月 21 日 (2000.11.21)
 【出願番号】特願 平 11-130803
 【国際特許分類第 7 版】

C 0 9 D 183/04
 C 0 8 L 27/12
 C 0 8 L 29/10
 C 0 8 L 33/00
 C 0 8 L 83/04
 C 0 9 D 133/00

【F I】

C 0 9 D 183/04
 C 0 8 L 27/12
 C 0 8 L 29/10
 C 0 8 L 33/00
 C 0 8 L 83/04
 C 0 9 D 133/00

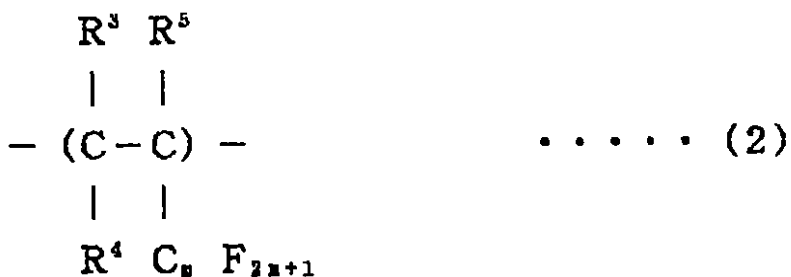
【手続補正書】
 【提出日】平成 17 年 10 月 31 日 (2005.10.31)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 下記一般式 (1)

$$(R^1)_n Si (OR^2)_{4-n} \cdots (1)$$

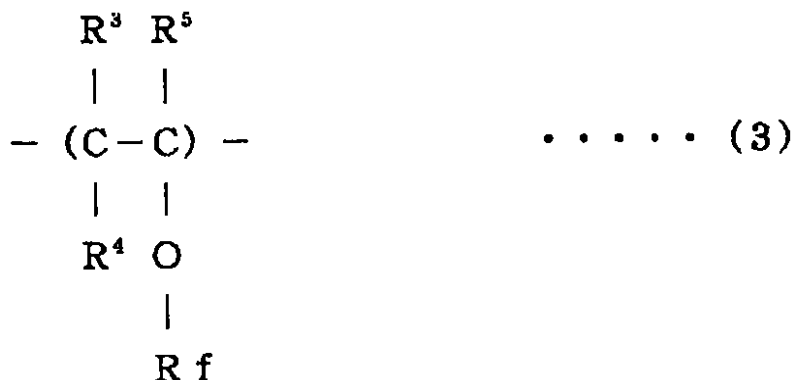
(式中、 R^1 は、2 個存在するときは同一または異なり、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 6 のアシル基を示し、 n は 0 ~ 2 の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種、ならびに

(b) (b - 1) 下記一般式 (2) で表される構成単位



(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2m+1}$ 、 $m = 0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、F、H および Cl から選ばれる。) および / または

(b - 2) 下記一般式 (3) で表される構成単位



[式中、Rf はフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 $R^3 \sim R^5$ は一般式 (2) と同義であり、同義の範囲内で、一般式 (2) の $R^3 \sim R^5$ と異なってもよい。]

を有し、かつ、

加水分解性基および / または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体の群から選ばれる少なくとも 1 種

を含有することを特徴とするスプレー用コーティング組成物。

【請求項 2】 (b - 1) 構成単位の含有量が (b) 成分中に 0 . 5 ~ 70 モル %、(b - 2) 構成単位の含有量が (b) 成分中に 0 . 5 ~ 70 モル %、(b - 1) 構成単位と (b - 2) 構成単位の合計含有量が (b) 成分中に 1 ~ 80 モル % である請求項 1 記載のスプレー用コーティング組成物。

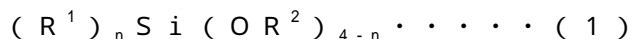
【請求項 3】 (b) 成分の使用量が、(a) 成分中の $(R^1)_n SiO_{(4-n)/2}$ [R^1 および n は、上記式 (1) と同じ] で表される構造単位 100 重量部に対して、20 ~ 500 重量部である請求項 1 記載のスプレー用コーティング組成物。

【請求項 4】 さらに、(b') 水および / または有機溶剤が配合された請求項 1 ~ 3 いずれかに記載のスプレー用コーティング組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 いずれかに記載のスプレー用コーティング組成物が充填されたエアゾール缶。

【請求項 6】 基材上に、下記 (i) または (ii) の組成物からなる塗膜を形成し、その上に、請求項 5 記載のエアゾール缶を用いて塗膜を形成することを特徴とする、塗膜の形成方法。

(i) (a) 下記一般式 (1)



(式中、 R^1 は、2 個存在するときは同一または異なり、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 6 のアシル基を示し、n は 0 ~ 2 の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも 1 種、ならびに

(b') 水および / または有機溶剤
を含有するコーティング組成物。

(ii) 上記 (a) 成分、ならびに (b'') 加水分解性基および / または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体を含有するコーティング組成物。

【請求項 7】 (i) の組成物において、(b') 水の使用量が、(a) 成分を構成するオルガノシラン 1 モルに対し、0 . 5 ~ 3 モルである請求項 6 記載の塗膜の形成方法。

【請求項 8】 (ii) の組成物において、(b'') シリル基を含有する重合体の使用量が、(a) 成分中の $(R^1)_n SiO_{(4-n)/2}$ [R^1 および n は、上記式 (1) と同じ]

〕で表される構成単位 1 0 0 重量部に対して、2 ~ 9 0 0 重量部である請求項 6 記載の塗膜の形成方法。

【請求項 9】 (i i) の組成物において、さらに (b ') 水および / または有機溶剤が配合された請求項 6 または 8 記載の塗膜の形成方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、撥水性および撥油性を有し、かつ硬度および耐摩擦摩耗性に優れ、住宅設備、内外装などの各種部材に防汚性を付与することのできる、スプレー用コーティング組成物、およびこのコーティング組成物が充填されたエアゾール缶を提供することを目的とする。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(I) (a) 下記一般式 (1)

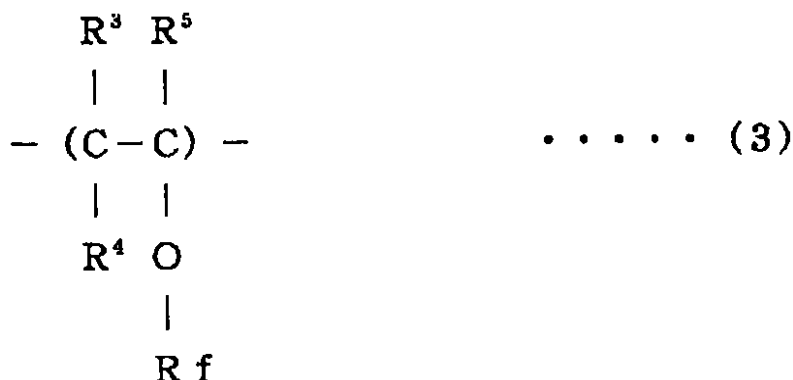
$(R^1)_n Si(OR^2)_{4-n} \cdots (1)$

(式中、 R^1 は、2 個存在するときは同一または異なり、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の有機基を示し、 R^2 は、同一または異なり、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 6 のアシル基を示し、 n は 0 ~ 2 の整数である。)

で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種、ならびに (b) (b - 1) 下記一般式 (2) で表される構成単位 (以下「(b - 1) 構成単位」ともいう)、



(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2m+1}$ 、 $m = 0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、 F 、 H および Cl から選ばれる。) および / または (b - 2) 下記一般式 (3) で表される構成単位 (以下「(b - 2) 構成単位」ともいう)



〔式中、Rfはフッ素原子を含むアルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、R³～R⁵は一般式(2)と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)のR³～R⁵と異なってもよい。〕

を有し、かつ、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体(以下「シリル基含有フッ素系重合体」ともいう)の群から選ばれる少なくとも1種

を含有することを特徴とするスプレー用コーティング組成物を提供するものである。

次に、本発明は、上記スプレー用コーティング組成物が充填されたエアゾール缶を提供するものである。

次に、本発明は、基材上に、下記(i)または(ii)の組成物からなる塗膜を形成し、その上に、上記スプレー用コーティング組成物からなる塗膜を形成することを特徴とする塗膜の形成方法を提供するものである。

(i)上記(a)成分、ならびに(b')水および/または有機溶剤を含有するコーティング組成物(以下「組成物(i)」ともいう)。

(ii)上記(a)成分、ならびに(b'')加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体(以下「シリル基含有重合体」ともいう)を含有するコーティング組成物(以下「組成物(ii)」ともいう)。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、(a)成分の市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、コルコート製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコーンレジン、東芝シリコーン(株)製のシリコーンレジン、信越化学工業(株)製のシリコーンレジン、日本ユニカー(株)製のシリコーンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

(ホ)(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；

(ヘ)塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステルなどのビニル化合物；

(ト) 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ネオペンチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、2 - シアノ - 1, 3 - ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン；

(チ) (メタ) アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

(b) 成分を構成する (b - 1) 構成単位と (b - 2) 構成単位との合計含有量は、(b) 成分中に、通常、1 ~ 80 モル%、好ましくは、1 ~ 70 モル%である。1 モル%未満では、撥水、撥油性を有しつつ、透明性、密着性などにも優れたバランスの良い塗膜を得るのが難しい場合がある。一方、80 モル%を超えると、得られる塗膜が基板との密着性に劣るものとなる場合がある。このうち、(b - 1) 構成単位の含有量は、(b) 成分中に、好ましくは、0.5 ~ 70 モル%である。また、(b - 2) 構成単位の含有量は、(b) 成分中に、好ましくは、0.5 ~ 70 モル%である。さらに、(b - 3) 構成単位の含有量は、(b) 成分中に、通常、0.1 ~ 60 モル%、好ましくは、0.5 ~ 50 モル%となる量である。0.1 モル%未満では、(a) 成分との共縮合の効果が得られない。一方、60 モル%を超えると、得られるコーティング組成物の保存安定性が悪くなる傾向にある。

なお、共重合可能な他の単量体である (b - 4) 単量体からなる構成単位 [(b - 4) 構成単位] は、(b) 成分中に、通常、90 モル%以下、好ましくは、80 モル%以下程度である。

【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】

上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムパーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛、亜鉛華、パンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウイスキー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。充填材の

使用量は、組成物の全固形分 100 重量部に対して、通常、300 重量部以下である。

【手続補正 8】

【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】

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

実施例 1' ~ 11'、比較例 1' ~ 2'

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表 2 および表 3 に示す各成分（水と後添加成分を除く）を加えて混合し、水を添加後攪拌し、60 で 5 時間反応させた。次いで、後添加成分を加えて室温まで冷却し、固形分濃度 20 % の本発明のコーティング組成物（A）~（K）および比較例の組成物（a）~（b）を得た。得られた組成物の保存安定性を評価した。評価結果を表 2 および表 3 に併せて示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0123】

【表 2】

実施例	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
組成物名	A	B	C	D	E	F	G
混合成分(部)							
(a) 成分；							
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30	30	30	30
(b) 成分； (B-1)	50						10
(B-2)		50					
(B-3)			50				
(B-4)				50			
(B-5)					50	30	
(b''-1)						20	
(c) 成分；ジ- i -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム							5
(c)；トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム	5	5	5	5	5	5	
水	10	10	10	10	10	10	10
メチルエチルケトン	160	160	160	160	160	160	120
i -プロピルアルコール	40	40	40	40	40	40	30
後添加成分							
(d)；アセチルアセトン	5	5	5	5	5	5	5
Mw ($\times 10^{-4}$)	1.6	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.0
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 4】

【表 3】

	実施例				比較例	
	8'	9'	10'	11'	1'	2'
組成物名	H	I	J	K	a	b
混合成分(部)						
(a) 成分；						
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70	
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30	30	
(b) 成分；(B-1)	150	350	50	50		100
(b"-1)；					50	
(c) 成分；ジ- <i>i</i> -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム					5	
トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム	5	5	5	5		
水	10	10	10		10	
メチルエチルケトン	160	160	160	160	160	100
<i>i</i> -プロピルアルコール	40	40	40	40	40	
後添加成分						
(d) 成分；アセチルアセトン	5	5	5	5	5	
(e) 成分；酸化亜鉛(*1)			25			
アナターゼ型 TiO ₂ (*2)				25		
Mw(×10 ⁴)	1.5	2.0	1.5	1.5	1.6	3.0
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

実施例 1～23、比較例 1～2

実施例 1'～11'、比較例 1'～2' で得られた各コーティング組成物あるいは参考例で得られた各下塗り用コーティング組成物 240ml と、充填ガス(ジメチルエーテル) 240ml を缶に充填し、エアゾール缶を製造した。AES 樹脂基板表面に、必要に応じて、表 6～9 に記載した下塗り用コーティング組成物を乾燥膜厚が 2μm になるように上記エアゾール缶を用いてスプレー塗布、乾燥し、次いで本発明のコーティング組成物を乾燥膜厚が 2μm になるように上記エアゾール缶を用いてスプレー塗布、乾燥してサンプルとした。得られたサンプルに対して各種評価を行った。結果を表 6～9 に併せて示す。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0142

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0142】

【発明の効果】

本発明のスプレー用コーティング組成物は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有しているため、撥水・撥油性に優れ、防汚性を有するとともに、硬度および耐摩擦摩耗性に優れ、長期的に美観を損なわず、メンテナンスフリーの塗膜が得られる。また、本発明のエアゾール缶は、上記防汚性に優れた塗膜を、一般家庭で、もしくはハウスクリーニングなどの業者によって手軽に形成することができ、建築物の内壁・外壁、家具、電灯、レンジフード、換気扇、キッチンパネル、トイレ内装材、サニタリー用品などの各種住宅設備、車ボディー、車窓などの車両、オフィス用器具、玩具など

の他、各種成形品に対する塗装・補修などに好適に用いることができる。