

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4914112号

(P4914112)

(45) 発行日 平成24年4月11日 (2012. 4. 11)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012. 1. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 175/06 (2006. 01)

C O 9 D 175/06

C O 9 D 175/04 (2006. 01)

C O 9 D 175/04

C O 9 D 167/00 (2006. 01)

C O 9 D 167/00

C O 9 D 127/12 (2006. 01)

C O 9 D 127/12

C O 9 D 5/16 (2006. 01)

C O 9 D 5/16

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-128331 (P2006-128331)
(22) 出願日 平成18年5月2日 (2006. 5. 2)
(65) 公開番号 特開2007-297551 (P2007-297551A)
(43) 公開日 平成19年11月15日 (2007. 11. 15)
審査請求日 平成21年5月1日 (2009. 5. 1)

(73) 特許権者 000000077
アキレス株式会社
東京都新宿区大京町2番地の5
(74) 代理人 100083301
弁理士 草間 攻
(72) 発明者 溝口 郁夫
栃木県足利市沼田町1015-5

審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗膜形成組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光触媒作用を有する粒子を含有するポリエステル樹脂及び／又はフッ素樹脂の有機溶媒分散液と架橋剤とからなり、炭素数2～9のアルキレングリコール（短鎖ジオールA）及びジメチルシロキサングリコール（ジオールB）のそれぞれを、ジイソシアネート化合物により末端イソシアネート基を導入したプレポリマーとし、該イソシアネート基をオキシム化合物でブロックすることにより潜在的にイソシアネート基を有する化合物とし、両者を混合し架橋剤として使用することを特徴とする塗膜形成組成物。

【請求項 2】

アルキレングリコール（短鎖ジオールA）及びジメチルシロキサングリコール（ジオールB）の混合モル比率が、99/1～80/20の範囲である請求項1に記載の塗膜形成組成物。

【請求項 3】

オキシム化合物が、アセトキシム又は2-ブタノンオキシムである請求項1に記載の塗膜形成組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パソコン、ゲーム機、携帯電話、ATM機等の表示画面、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等における防汚性及び付着汚染物質の除去性を有する塗膜

10

20

を形成する組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、各種計器類、各種表示装置、或いは各種家庭用電気製品等における表面の汚染を防止し、また、付着した汚染物質の除去を容易にする表面塗膜技術が種々提案されている。

例えば、フッ素系樹脂塗膜に光触媒作用を有する微粒子を含有させ、更にフッ素オイルを含有させることで、塗膜表面の防汚性を高めることが行われている（特許文献1）。これは、塗膜に含有されたフッ素オイルが膜表面に染み出すことで付着した汚染の除去を容易にすることから成立する技術であり、含有されたフッ素オイルは約2～3年間の内に塗膜からの溶出が完了し、その効果は失効するものであった。

10

【0003】

また、フッ素系樹脂粉末をシリコン系バインダーに分散させた塗膜も提案されており（特許文献2）、例えば、シリコン系バインダーとしてポリオルガノシロキサン樹脂バインダーを使用し、そこにフッ素系樹脂粒子を分散させた塗膜は、接触角が初期に150°と高い撥水効果を示すが、表面の滑性が著しく、また性能劣化後の重ね塗りがそれほど良いものではないという問題がある。

【0004】

更に、有機バインダーと撥水性を有する樹脂粉末と前記有機バインダーを酸化分解する微量の光触媒材粉末とを混合した撥水性を持たせた塗膜の提案もなされている（特許文献3）。この提案にあっては、有機バインダーと撥水材樹脂とのエネルギー差によって生じる隙間を埋めるための添加剤としてフッ素オイル（例えば、パーフルオルエーテル）を添加することで効果が増大するとされているが、実際には塗膜表面にフッ素オイルがブリードしてくるため、長期安定性はないと言われている。

20

【0005】

ところで、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂等をイソシアネート架橋により表面強度の向上を図り、添加剤、例えばフッ素樹脂粉末、ワックス成分、フッ素樹脂オリゴマー、シリコン樹脂粉末、シリコンオイル等を組み合わせて添加することにより樹脂塗膜表面の防汚性を高めることが行われている。

しかしながら、得られた塗膜表面の防汚性は不十分なものであって、いまだ満足のいく塗膜が得られていないのが現状である。

30

【特許文献1】特開平10-88061号公報

【特許文献2】特許第3165114号公報

【特許文献3】特開2000-267575号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって本発明は、上記現状を鑑み、光触媒作用による酸化分解機能を維持しながら表面の接触角を著しく高めることで撥水性、撥油性を高め、その結果、生活空間内で、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等における人的な接触に起因する汚染を防止すると共に、その汚染の除去を容易にする塗膜を形成する塗膜形成組成物を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる課題を解決するための基本的態様である請求項1に記載の本発明は、光触媒作用を有する粒子を含有するポリエステル樹脂及び/又はフッ素樹脂の有機溶媒分散液と架橋剤とからなり、アルキレングリコール（短鎖ジオールA）及びジメチルシロキサングリコール（ジオールB）のそれぞれを、ジイソシアネート化合物により末端イソシアネート基を導入したプレポリマーとし、該イソシアネート基をオキシム化合物でブロッックすることにより潜在的にイソシアネート基を有する化合物とし、両者を混合し架橋剤として使用

50

することを特徴とする塗膜形成組成物である。

【 0 0 0 8 】

より具体的な請求項 2 に記載の発明は、アルキレングリコール（短鎖ジオール A）が炭素数 2 ～ 9 のアルキレングリコールである塗膜形成組成物である。

【 0 0 0 9 】

また、より具体的な請求項 3 に記載の本発明は、ジメチルシロキサングリコール（ジオール B）が、片末端ジオール型又は両末端ジオール型ジメチルシロキサングリコールであり、その分子量が 5 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲内にある塗膜形成組成物である。

【 0 0 1 0 】

更にまた、請求項 4 に記載の本発明は、アルキレングリコール（短鎖ジオール A）及びジメチルシロキサングリコール（ジオール B）の混合モル比率が 9 9 / 1 ～ 8 0 / 2 0 の範囲である塗膜形成組成物である。

10

【 0 0 1 1 】

また、請求項 5 に記載の本発明は、オキシム化合物が、アセトキシム又は 2 - ブタノンオキシムである塗膜形成組成物である。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明により、例えば、パソコン、ゲーム機、携帯電話、A T M 機等の表示画面、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等における防汚性及び付着汚染物質の除去性を有する塗膜を形成する組成物が提供される。

20

本発明が提供する塗膜形成組成物は、各種製品の表面に塗布され、透明性があり、防汚性、光触媒作用に優れるものであり、また塗膜表面の接触角が高いものであり、撥水性、撥油性に優れている。

【 0 0 1 3 】

特に本発明が提供する塗膜形成組成物は、ポリエステル樹脂及び / 又はフッ素樹脂と光触媒作用を有する粒子の隙間を、最後に反応し固定化される架橋剤として使用するジメチルシロキサングリコール（ジオール B）のプレポリマーが塗膜全体の耐薬品性を向上させるものであり、その結果、接着障害の主要因となり、油性ペンの筆記性低下や払拭性に多大な効果を発揮する。

【 0 0 1 4 】

30

更に、架橋剤として使用する比較的低分子量のジメチルシロキサングリコール（ジオール B）が架橋密度を向上させ、その結果塗膜の表面強度を高めているものである。

したがって、生活空間内で、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等における汚染を抑制し、また容易に除去し得るものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

本発明は、その基本的態様は、光触媒作用を有する粒子を含有するポリエステル樹脂及び / 又はフッ素樹脂の有機溶媒分散液と架橋剤とからなる塗膜形成組成物である。

樹脂の有機分散溶液中に含有される光触媒作用を有する粒子としては、酸化チタンを挙げることができる。

40

従来からフッ素系の樹脂塗膜が撥水性、撥油性に優れたものであるが、長期使用により排気ガス、粉塵等が付着し、撥水性の低下が生じるが、本発明は光触媒作用を有する粒子を含有させることにより、塗膜表面に付着した汚れを光分解し、除去するものである。

この場合の本発明は光触媒作用を有する粒子の平均粒径は、1 0 0 n m 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の塗膜組成物で使用される、樹脂の有機溶媒分散液と架橋する架橋剤は、アルキレングリコール（短鎖ジオール A）及びジメチルシロキサングリコール（ジオール B）のそれぞれを、ジイソシアネート化合物により末端イソシアネート基を導入したプレポリマーとし、そのイソシアネート基をオキシム化合物でブロッックすることにより潜在的にイ

50

ソシアネート基を有する化合物とし、その両者を混合したものである。

【 0 0 1 7 】

この場合に使用される短鎖ジオール A としてのアルキレングリコールは、炭素数が 2 ~ 9 のアルキレングリコールが好ましく使用される。

そのようなアルキレングリコールとしては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ペンタンジオール、3 - メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール)、ジメチロールヘプタン (2, 2 - ジヒドロキシ - 1, 3 - プロパンジオール)、ノナンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、オクタンジオール、2 - エチルヘキサジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール等を挙げることができる。

10

【 0 0 1 8 】

そのなかでも、特にエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、3 - メチルペンタンジオールが好ましい。

炭素数が 10 を越えると、塗膜組成物の凝集力の中心的存在となるウレタン結合濃度が小さくなり、表面強度の低下を招き、好ましいものではない。

【 0 0 1 9 】

一方、ジオール B としてのジメチルシロキサジオールは、形成される塗膜の表面の耐油性を向上させるために使用されるものであり、ジメチルシロキサン鎖が表面に濃縮されていることが肝要である。

20

ジオール B としてのジメチルシロキサジオールを、ジイソシアネート化合物により末端イソシアネート基を導入したブロックプレポリマーとするためのジメチルシロキサジオールにおける水酸基の結合部位は、両末端 (両末端ジオール型) または片末端 (片末端ジオール型) に局在していても良い。

【 0 0 2 0 】

その分子量としては、500 ~ 5000 の範囲にあるのが好ましく、とくに 1000 ~ 3000 程度が好ましい。これらの市販のものを使用することができる。

【 0 0 2 1 】

上記のアルキレングリコール (ジオール A) 及びジメチルシロキサグリコール (ジオール B) の両者の混合モル比率は、99 / 1 ~ 80 / 20 の範囲で使用するのが好ましい。ジメチルシロキサジオールのモル比率が 20 % 以上になると塗膜強度が低下し、耐久性に優れた塗膜を得ることが難しい。

30

【 0 0 2 2 】

ジオール A としてのアルキレングリコール及びジオール B としてのジメチルシロキサジオールの両者は、ジイソシアネート化合物により末端イソシアネート基を導入したプレポリマーとする。

この場合に使用するジイソシアネート化合物としては、ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物が好ましく使用される。芳香族系のジイソシアネート化合物は、塗膜の耐候性の点で好ましくない。

40

【 0 0 2 3 】

かくして得られ末端イソシアネート基を導入したプレポリマーは、その末端イソシアネート基を、オキシム化合物でブロックすることにより潜在的にイソシアネート基を有する化合物へ変換する。

ここにいう「潜在的にイソシアネート基を有する」とは、例えば、加熱等の操作を加えることにより、ブロックしたオキシム化合物が脱離し、架橋反応する反応性を有するイソシアネート基が末端に再生することを意味する。

【 0 0 2 4 】

そのような末端イソシアネート基をブロックするオキシム化合物としては、一般的には、2 - ブタノンオキシム (メチルエチルケトオキシム) 或いはアセトキシム (アセトンオ

50

キシム)が適切であるが、2-ブタノンオキシムは塗膜中に残留して潜在的な揮発成分となりやすいので、環境対策上や光触媒性能の発現機構からみて、塗膜中への残留を最小化することが必要であり、より低分子のアセトキシム(アセトンオキシム)も好ましい。

【0025】

以上により、アルキレングリコール(短鎖ジオールA)及びジメチルシロキサングリコール(ジオールB)のそれぞれを、ジイソシアネート化合物により末端イソシアネート基を導入したプレポリマーとし、そのイソシアネート基をオキシム化合物でブロックすることにより潜在的にイソシアネート基を有する化合物とし、その両者を混合することにより、本発明の塗膜形成組成物を構成する、光触媒作用を有する粒子を含有するポリエステル樹脂及び/又はフッ素樹脂の有機溶媒分散液に対する架橋剤が得られる。

10

【0026】

したがって、本発明が提供する塗膜形成組成物は、光触媒作用を有する粒子を含有するポリエステル樹脂及び/又はフッ素樹脂の有機溶媒分散液(樹脂バインダー)、及び上記で得られた架橋剤の混合物であり、例えば、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等表面に塗布され、加熱乾燥することにより、硬化反応(架橋反応)を促進させ、透明で、防汚性があり、光触媒性に優れる塗膜が形成される。

【実施例】

【0027】

以下に本発明を実施例等により、より詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20

【0028】

実施例1：アルキレングリコールのプレポリマーのオキシムブロック体における溶解安定性試験

〔基本反応条件〕

アルキレングリコール(短鎖グリコールA)1モル、ジイソシアネート化合物2モル、オキシム化合物2モルを酢酸エチルで50%溶液(但しプレポリマー分を不揮発分とし、オキシム化合物は揮発成分とする)として、プレポリマーを調製し、さらに末端イソシアネート基をオキシム化合物でブロックし、得られたブロック体の室温下でその経時安定性を観察した。

その結果を下記表1にまとめて示した。

30

【0029】

【表1】

試験番号	1	2	3	4	5	6	7	8
短鎖グリコール	EG	1,4BD	1,3BD	MPD	1,6HD	EG	EG	2,4DEP
イソシアネート	IPDI	NBDI	NBDI	IPDI	NBDI	NBDI	IPDI	NBDI
オキシム	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	MEK	Aceton	MEK
安定性	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎

【0030】

上記表中、各符号は以下の意味を有する。

40

EG：エチレングリコール

1,4BD：1,4-ブタンジオール

1,3BD：1,3-ブタンジオール

MPD：3-メチルペンタンジオール

1,6HD：1,6-ヘキサジオール

2,4DEP：2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール

IPDI：イソホロンジイソシアネート

NBDI：ノルボルナンジイソシアネート

MEK：メチルエチルケトオキシム

Aceton：アセトンオキシム

50

：安定性があり溶解状態。

○：安定性があり、沈殿物を生じるが、再加熱することで溶解性が復帰する。

【 0 0 3 1 】

上記の結果からも判明するように、アルキレングリコール（短鎖グリコール A）としては、最もメチレン基数の小さいエチレングリコールでも良好な溶解性を示した。

また、同様の直鎖状グリコールでも、ブタンジオール、ヘキサジオールでは結晶性が強すぎて徐々に溶解性を失い沈殿物を生じたが、再加熱することで溶解性が復帰した。

【 0 0 3 2 】

実施例 2：塗膜の形成

50 μm 厚のポリエステルフィルムにプライマーとしてイソシアネート架橋型フッ素樹脂有機溶媒溶液〔商品名：ルミフロン、固形分 30%、架橋剤（スミジュール N75；住友バイエルウレタン社製）を、樹脂見掛け 100 g 当たり 3 g で使用〕を 5 g / m^2 塗布し、120 で乾燥、硬化し、乾燥塗膜 1 μm を得た。

次いで、上記表 1 の試験番号 7 で得たアルキレングリコールのプレポリマーのオキシムブロック体に、ジメチルシロキサングリコール（両末端型、分子量 959、信越化学社製）、イソホロンジイソシアネート、メチルエチルケトオキシム〔モル比：1 / 2 / 2；50% 溶液〕の反応生成物（ジメチルシロキサングリコールのプレポリマーのオキシムブロック体）を混合し、架橋剤とし、光触媒分散液、フッ素樹脂バインダー、希釈溶剤と次の比率で混合した。

【 0 0 3 3 】

10% 酸化チタン分散液（分散媒：イソプロピルアルコール、分散粒子径：70 nm）40 g、フッ素樹脂塗料（関東電化社製）9 g、試験番号 7 で得たアルキレングリコールのプレポリマーのオキシムブロック体 7.9 g、N - メチルピロリドン 43.1 g、ジブチル錫ジラウレート 0.1 g を混合し、上記の乾燥、硬化塗膜上に 5 g / m^2 量塗布し、120 で乾燥し、硬化反応を促進し、塗膜を形成させた。

【 0 0 3 4 】

実施例 3：塗膜の形成

上記実施例 2 と同様にして、片末端型ジメチルシロキサングリコール（分子量：2953、信越化学社製）/ イソホロンジイソシアネート、メチルエチルケトオキシム〔モル比：1 / 2 / 2；50% 溶液〕の反応生成物（ジメチルシロキサングリコールのプレポリマーのオキシムブロック体）を使用し、塗膜を同一手順で作成した。

【 0 0 3 5 】

比較例：

上記実施例 2、3 において、ジメチルシロキサングリコールのウレタン変性架橋剤を併用せず、短鎖グリコール A のウレタン変性架橋剤を単独使用した塗膜を形成した。

【 0 0 3 6 】

試験例：

上記の実施例 2、3 及び比較例で得た塗膜に対する油性ペン付着性、油性ペン払拭性、表面強度、耐イソプロピルアルコール性を検討した。

【 0 0 3 7 】

〔油性ペン付着性評価試験〕

市販の油性ペン（ぺんてる社製）を用い、通常の筆圧で塗膜上に文字を書き、その筆記性を判断した。

正常な文字が書ければ本発明の目的に反する結果となることより、文字が判別できないか或いは判別できても本来の筆跡と判断できないものを○で表示し、明確にも字が書けるものは×と評価した。

【 0 0 3 8 】

〔油性ペン払拭性評価試験〕

上記油性ペンを用い、通常の筆圧で塗膜上に文字を書き、文字の乾燥後、キムワイプで 10 回払拭して、塗膜上の文字が完全に拭き取れれば、一部が残存していれば○と評価

10

20

30

40

50

した。

【 0 0 3 9 】

[表面強度評価試験]

キムワイプで塗膜表面を 1 0 回擦って、表面外観に変化なければ、僅かに艶変化が認められるものは、その程度で ~ ◯ で評価した。

【 0 0 4 0 】

[耐イソプロピルアルコール (IPA) 性評価試験]

塗膜表面にイソプロピルアルコールを約 1 m L 滴下して、3 0 秒後にキムワイプで拭拭して乾燥後、塗膜表面に外観変化がなければ、極めて僅かな艶変化があれば ◯、塗膜損傷が観察された場合は × と評価した。

【 0 0 4 1 】

それらの結果をまとめて下記表 2 に示した。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

塗膜硬化条件	1 2 0 ℃ / 1 4 0 分			1 2 0 ℃ / 2 0 0 分		
	油性ペン 筆記性	油性ペン 払拭性	耐 IPA 性	油性ペン 筆記性	油性ペン 払拭性	耐 IPA 性
実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	○	○	○	◎	◎	◎
比較例	○	○	△ ~ ○	○	○	△ ~ ○

【 0 0 4 3 】

本発明の塗膜形成組成物からなる塗膜は、良好な油性ペン付着性、油性ペン払拭性、表面強度、耐イソプロピルアルコール性を示しており、短鎖グリコール及びジメチルシロキサングリコールのウレタン変性架橋剤を併用することにより、汚染の除去を容易にする塗膜を形成するものであることが理解される。

【 0 0 4 4 】

次に光触媒性塗膜の性能評価を行った結果を次に示す。

[光触媒性能試験]

塗膜表面にワセリン、ひまし油を 5 0 m g / m ² を塗布し、ブラックライト 1 m W / c m ²、または蛍光灯下 (照度 : 6 0 0 0 l x、UV 強度 : 2 0 μ W / c m ²) で照射し 2 週間後の重量変化を測定した。

[試験結果]

ひまし油 > ワセリンの傾向はあるがブランク (ほぼ 0 . 1 % 程度) に対して 1 0 ~ 3 0 % の減少を示した。ひまし油はエステル結合を有するために分解しやすく、一方のワセリンはパラフィン構造を有するために酸化分解速度が遅いと推定できる。人体に由来する脂肪分はひまし油に近いことから、皮脂分等の付着抑制、分解、易除去性等が期待できる結果を示した。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 5 】

以上記載のように、本発明により、例えば、パソコン、ゲーム機、携帯電話、ATM 機等の表示画面、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等における防汚性及び付着汚染物質の除去性を有する塗膜を形成する組成物が提供される。

本発明が提供する塗膜形成組成物は、各種製品の表面に塗布され、透明性があり、防汚性、光触媒作用に優れるものであり、また塗膜表面の接触角が高いものであり、撥水性、撥油性に優れているものであり、したがって、生活空間内で、各種計器類、各種表示装置、各種家庭用電気製品等における汚染を抑制し、また容易に除去し得るものである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 8 8 0 6 1 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 7 6 9 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 4 8 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 6 7 5 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0
1 0 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0