

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819688.3

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/12 (2006.01)

C09D 185/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100376646C

[22] 申请日 2003.8.7 [21] 申请号 03819688.3

[30] 优先权

[32] 2002.8.21 [33] JP [31] 241028/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010066 2003.8.7

[87] 国际公布 WO2004/018579 日 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.21

[73] 专利权人 捷时雅株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 金森太郎 能村仲笃 西川昭

[56] 参考文献

JP61-26637A 1986.2.5

WO9941322A1 1999.8.19

JP2000-336313A 2000.12.5

JP63-12671A 1988.1.20

JP11-262669A 1999.9.28

JP2001-192616A 2001.7.17

JP2002-161238A 2002.6.4

审查员 韩 涛

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 胡 烨

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

涂料组合物

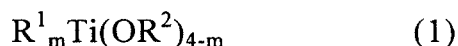
[57] 摘要

本发明的涂料用组合物，是含有 (a) 金属微粒及/或金属氧化物颗粒、(b) 具特定结构的钛化合物及/或 (d) 具特定结构的有机硅氧烷低聚物以及 (c) 具特定结构的硅烷化合物的涂料用组合物，即使微粒 (a) 有高浓度也可得到分散性良好、且具高透明性的涂膜的硅烷类涂料用组合物。

1. 涂料用组合物, 其特征在于, 含有

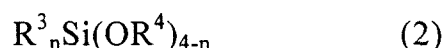
(a)一次粒径在 200nm 以下的金属微粒及/或一次粒径在 200nm 以下的金属氧化物微粒;

(b)选自下式(1)

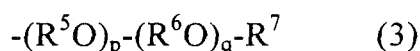


表示的烷氧基钛、该烷氧基钛的水解物、该烷氧基钛的缩合物、该烷氧基钛的螯合物以及该烷氧基钛的螯合物的缩合物, 和上式(1)表示的酰氧基钛、该酰氧基钛的水解物、该酰氧基钛的缩合物、该酰氧基钛的螯合物以及该酰氧基钛的螯合物的缩合物中至少一种的钛化合物;

(c)选自下式(2) 表示的有机硅烷、该有机硅烷的水解物以及该有机硅烷的缩合物中至少一种的硅烷化合物; 以及



(d)具有 Si-O 键、重均分子量 300~100000 且含有下式(3) 表示的结构有机硅氧烷低聚物;



式中 R^1 表示碳原子数 1~8 的有机基, 多个存在时可相同, 也可不同; R^2 表示选自碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的酰基及苯基中的有机基, 多个存在时可相同, 也可不同; m 为 0~3 的整数; R^3 表示碳原子数 1~8 的 1 价有机基, 多个存在时可相同, 也可不同; R^4 表示碳原子数 1~5 的烷基或碳原子数 1~6 的酰基, 多个存在时可相同, 也可不同; n 为 0~3 的整数; R^5 和 R^6 表示碳原子数 1~5 的烷基, 多个存在时可相同, 也可不同; R^7 表示氢原子或碳原子数 1~5 的烷基, p 和 q 是使 $p+q$ 的值等于 2~50 的数;

所述钛化合物(b)的量, 相对于上述微粒(a)的固体成分 100 重量份, 折算成完全水解缩合物, 为 1~50 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的涂料用组合物, 其特征在于, 还含有促进上述硅烷化合物(c)的水解反应及缩合反应的催化剂(f)。

3. 涂膜, 其特征在于, 由权利要求 1 所述的涂料组合物得到。

4. 涂膜, 其特征在于, 由权利要求 2 所述的涂料组合物得到。

涂料组合物

技术领域

本发明涉及微粒分散性良好且具高透明性的涂膜，以及用于得到其涂膜的硅烷类涂料用组合物。

背景技术

含有金属微粒及/或金属氧化物微粒的涂布材料，可广泛用于光学材料、催化剂材料、电子材料、传感器材料等。硅烷类粘合剂与有机粘合剂比较，由于其具有优良的耐久性，特别在紫外线和高温下等适合使用作为金属微粒和金属氧化物微粒的粘合剂。含有这种金属氧化物微粒等的硅烷类涂布材料的制造方法可以列举：

(1) 使金属微粒及/或金属氧化物微粒在相溶性好的溶剂中微粒化、分散，形成溶胶状态后，与硅烷类粘合剂混合的方法(日本特许公开公报平 6-25600号)。

(2) 将作为硅烷类粘合剂的原料的水解性硅烷与金属微粒及/或金属氧化物微粒混合后，在金属微粒及/或金属氧化物存在下使水解性硅烷高分子量化的方法(日本特许公开公报 2000-246114 号)等。

然而用这些方法，特别在金属微粒及/或金属化合物微粒含量多时，常会使分散稳定性变差，粒子凝集，而使涂膜的透明性下降，不能适用于必须具透明性的用途。特别在金属微粒及/或金属氧化物微粒的含量超过 25%时，透明性显著低下。

发明目的

本发明是要解决伴随上述以往的技术而产生的问题，其目的是提供含有金属微粒及/或金属氧化物微粒、且这些粒子的分散性良好，可得到具高透明性的涂膜的硅烷类涂料用组合物，以及由该涂料用组合物得到的涂膜。

发明内容

本发明者为解决上述问题而进行了深入研究，发现使用含有水解性硅烷、具特定结构的钛化合物及/或具特定结构的有机硅烷氧烷低聚物的涂料用组合物，高含量的金属微粒及/或金属氧化物微粒分散良好，由该涂料用组合物得到的膜厚 0.2 μ m 的干燥涂膜具有总透光率 80% 以上的高透明性，最终完成了发明。

即，本发明第一项的涂料用组合物的特征在于含有下列成分：

(a) 金属微粒及/或金属氧化物微粒、

(b) 选自下式(1)



表示的烷氧基钛（チタンアルコレート）及其衍生物、和上式(1)表示的酰氧基钛（チタンアシレート）及其衍生物中至少 1 种的钛化合物(式中 R^1 表示碳原子数 1~8 的有机基，多个存在时可相同或不同； R^2 表示选自碳原子数 1~6 的烷基，碳原子数 1~6 的酰基及苯基中的有机基，多个存在时可相同或不同； m 为 0~3 的整数)，以及

(c) 选自下式(2)



表示的有机硅烷及其衍生物中至少 1 种的硅烷化合物(式中 R^3 表示碳原子数 1~8 的 1 价有机基，多个存在时可相同或不同； R^4 表示碳原子数 1~5 的烷基或碳原子数 1~6 的酰基，有多个存在时可相同或不同； n 为 0~3 的整数)。

本发明第二项的涂料用组合物的特征在于含有下列成分：

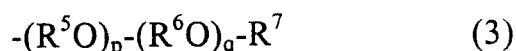
(a) 金属微粒及/或金属氧化物微粒、

(c) 选自下式(2)



表示的有机硅烷及其衍生物中至少 1 种的硅烷化合物(式中 R^3 表示碳原子数 1~8 的 1 价有机基，有多个存在时可相同或不同； R^4 表示碳原子数 1~5 的烷基或碳原子数 1~6 的酰基，有多个存在时可相同或不同； n 为 0~3 整数)，以及

(d) 具有 Si-O 键、重均分子量 300~100000、且含下式(3)



表示的结构的有机硅氧烷低聚物(式中 R^5 和 R^6 表示碳原子数 1~5 的烷基，有多个存在时可相同或不同； R^7 表示氢原子或碳原子数 1~5 的烷基， p 及 q 为使 $p+q$ 的值等于 2~50 的数)。

本发明第三项的涂料用组合物是特征在于含有下列成分的涂料用组合物：

(a)金属微粒及/或金属氧化物微粒、

(b)选自下式(1)



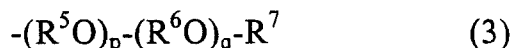
所示的烷氧基钛及其衍生物、和上式(1)表示的酰氧基钛及其衍生物中至少1种的钛化合物(式中 R^1 表示碳原子数1~8的有机基,有多个存在时可相同或不同; R^2 表示选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的酰基及苯基中的有机基,有多个存在时可相同或不同; m 为0~3的整数)、

(c)选自下式(2)



表示的有机硅烷及其衍生物的至少1种硅烷化合物(式中 R^3 表示碳原子数1~8的1价有机基,有多个存在时可相同或不同; R^4 表示碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~6的酰基,有多个存在时可相同或不同; n 为0~3整数),以及

(d)具有 Si-O 键、重均分子量 300~100000、且含下式(3)



表示的结构的有机硅氧烷低聚物(式中 R^5 和 R^6 表示碳原子数1~5的烷基,有多个存在时可相同或不同; R^7 表示氢原子或碳原子数1~5的烷基, p 及 q 为使 $p+q$ 的值等于2~50的数)。

本发明第一至第三项的涂料用组合物,较好是再含有(f)催化剂。

本发明的涂膜可由上述涂料用组合物得到。

具体实施方式

首先对本发明的涂料用组合物的各成分作详细说明。

(a)金属微粒和金属氧化物微粒：

本发明所用的金属微粒和金属氧化物微粒(以下总称为“微粒(a)”),可以是粉末,也可以是分散于水中的水性溶胶或胶体、或者分散于醇等极性溶剂和甲苯等非极性溶剂中的有机溶剂性溶胶或胶体等的形态。微粒(a)是有机溶剂性溶胶或胶体的场合,根据其分散性可再用水或有机溶剂稀释,并对微粒(a)的表面进行处理使其分散性提高使用。微粒(a)的形态,可根据涂膜所希望的特性适当决定。微粒(a)是溶胶或胶体的形态时,固体成分的浓度较好在40重量%以下。

微粒(a)的一次粒径希望在 200nm 以下, 较好在 100nm 以下。一次粒径如超过上述范围, 涂膜的透明性低下, 形成膜厚 0.2 μ m 的干燥涂膜时的总透光率可能未满 80%。

作为本发明所用的微粒(a), 具体可列举下述化合物。例如可列举 SrTiO₃、FeTiO₃、WO₃、SnO₂、Bi₂O₃、In₂O₃、ZnO、Fe₂O₃、RuO₂、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO₃、MoS₂、LaRhO₃、GaN、CdP、ZnS、ZnSe、ZnTe、Nb₂O₅、ZrO₂、InP、GaAsP、InGaAlP、AlGaAs、PbS、InAs、PbSe、InSb、SiO₂、Al₂O₃、AlGaAs、Al(OH)₃、Sb₂O₅、Si₃N₄、Sn-In₂O₃、Sb-In₂O₃、MgF₂、CeF₃、CeO₂、3Al₂O₃·2SiO₂、BeO、SiC、AlN、Fe、Co、Co-FeOx、CrO₂、Fe₄N、BaTiO₃、BaO-Al₂O₃-SiO₂、铁酸 Ba、SmCO₃、YCO₃、CeCO₃、PrCO₃、Sm₂CO₁₇、Nd₂Fe₁₄B、Al₄O₃、 α -Si、SiN₄、CoO、Sb-SnO₂、Sb₂O₅、MnO₂、MnB、Co₃O₄、Co₃B、LiTaO₃、MgO、MgAl₂O₄、BeAl₂O₄、ZrSiO₄、ZnSb、PdTe、GeSi、FeSi₂、CrSi₂、CoSi₂、MnSi_{1.73}、Mg₂Si、 β -B、BaC、BP、TiB₂、ZrB₂、HfB₂、Ru₂Si₃、TiO₂、(金红石型、锐钛矿型)、TiO₃、PbTiO₃、Al₂TiO₅、Zn₂SiO₄、Zr₂SiO₄、2MgO₂-Al₂O₃-5SiO₂、Nb₂O₅、Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂、铁酸 Mg、铁酸 Ni、铁酸 Ni-Zn、铁酸 Li、铁酸 Sr。这些化合物可单独或 2 种以上混合使用, 也可使用将这些化合物复合化而成的物质。也可使用载持铂等其他金属到这些化合物上而成的物质, 或用其他元素变性而成的物质。

这些化合物中, 锐钛矿型 TiO₂ 适用于形成光催化剂涂膜, 它们通过有机物分解性能或超亲水化而具有防污功能。

微粒(a), 在涂料用组合物中, 对该组合物的总固体成分含有 1 重量%~90 重量%, 较好为 15~85 重量%, 更好为 25~80 重量%的量。微粒(a)的总量相对于涂料用组合物的总固体成分, 如不到上述下限, 微粒(a)的特性往往不能表现, 如超过上述上限, 形成涂膜时往往使塑料表面白粉化, 成膜性差。

(b)钛化合物:

本发明所用的钛化合物(b)是选自下式(1)



表示的烷氧基钛及其衍生物、和上式(1)表示的酰氧基钛及其衍生物中至少 1 种的钛化合物(式中 R¹ 表示碳原子数 1~8 的有机基, 有多个存在时可相同或不同, R² 表示选自碳原子数 1~6 的烷基, 碳原子数 1~6 的酰基及苯基中的有机基, 有多个存在时可相同或不同; m 为 0~3 的整数)。

作为烷氧基钛的衍生物,可列举上述烷氧基钛的水解物、上述烷氧基钛的缩合物、上述烷氧基钛的螯合物、上述烷氧基钛的螯合物的水解物,以及上述烷氧基钛的螯合物的缩合物。

而作为酰氧基钛的衍生物,可列举上述酰氧基钛的水解物、上述酰氧基钛的缩合物、上述酰氧基钛的螯合物、上述酰氧基钛的螯合物的水解物,以及上述酰氧基钛的螯合物的缩合物。

这些钛化合物可以是单独的化合物,也可以是任意2种以上的混合物。

上式(1)中, R^1 是碳原子数1~8的有机基具体可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基等烷基;乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、甲苯甲酰基、己酰基等酰基;乙烯基、烯丙基、环己基、苯基、环氧基、缩水甘油基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基、酰胺基、氟乙酰胺基、异氰酸酯基等。

而且,作为 R^1 可列举上述有机基的取代衍生物。 R^1 的取代衍生物的取代基,例如可列举卤素原子、取代或未取代的氨基、羟基、巯基、异氰酸酯基、环氧丙氧基、3,4-环氧环己基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基、铵盐基等。但这些取代衍生物构成的 R^1 的碳原子数,包括取代基中的碳原子较好在8个以下。

式(1)中 R^1 存在多个的场合,它们各自可相同或者不同。

作为碳原子数1~6个的烷基的 R^2 ,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基等。

作为碳原子数1~6个的酰基的 R^2 ,可列举乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基等。

式(1)中 R^2 存在多个的场合,它们各自可相同或者不同。

烷氧基钛的螯合物,可由上述烷氧基钛与选自 β -二酮类、 β -酮酸酯类、羧基酸、羧基酸盐、羧基酸酯、酮醇和氨基醇中至少1种的化合物(以下也称螯合剂)反应而得。而酰氧基钛的螯合物可由上述酰氧基钛与上述螯合剂反应而得。这些螯合剂中,较好可用 β -二酮类或 β -酮酸酯类。具体说可用乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸正丙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丁酯、乙酰乙酸仲丁酯、乙酰乙酸叔丁酯、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、2,4-壬二酮、5-甲基己二酮等。

作为烷氧基钛和烷氧基钛的螯合物,具体可列举四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四叔丁氧基钛、二异丙氧基·双(乙酰乙酸乙酯)钛、二异丙氧基·双(乙

酰乙酸根)钛、二异丙氧基·双(乳酸根)钛、二异丙氧基·双(乙酰丙酮根)钛、二正丁氧基·双(三乙醇胺根)钛、二正丁氧基·双(乙酰丙酮根)钛、四(2-乙基己氧基)钛等。

其中,较好的是四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四叔丁氧基钛、二异丙氧基·双(乙酰丙酮根)钛、二正丁氧基·双(乙酰丙酮根)钛。

作为酰氧基钛及酰氧基钛的螯合物,具体可列举二羟基·二丁酰氧基钛、二异丙氧基·二乙酰氧基钛、双(乙酰丙酮根)·二乙酰氧基钛、双(乙酰丙酮根)·二丙酰氧基钛、二异丙氧基·二丙酰氧基钛、二异丙氧基·二丙二酰氧基钛、二异丙氧基·二苯甲酰氧基钛、二正丁氧基·二乙酰氧基钛、二异丙基一丙二酰氧基铝等。其中较好是二羟基·二丁酰氧基钛、二异丙氧基·二乙酰氧基钛。

烷氧基钛的水解物、烷氧基钛的螯合物的水解物、酰氧基钛的水解物、或酰氧基钛的螯合物的水解物,可以是烷氧基钛或酰氧基钛所含的 OR^2 基的至少 1 个被水解,例如可以是 1 个 OR^2 基被水解,2 个以上 OR^2 基被水解,或者是它们的混合物。

烷氧基钛的缩合物、烷氧基钛的螯合物的缩合物、酰氧基钛的缩合物、以及酰氧基钛的螯合物的缩合物,分别是烷氧基钛、烷氧基钛的螯合物、酰氧基钛、以及酰氧基钛的螯合物经水解生成的水解物中的 Ti-OH 基缩合而形成 Ti-O-Ti 键的产物。本发明中该 Ti-OH 基不必都缩合,上述缩合物还包括仅一部分 Ti-OH 基缩合的产物、大部分(包括全部)Ti-OH 基缩合的产物,以及混有 Ti-OR 基和 Ti-OH 基的缩合物的混合物等。

本发明中,为控制反应性,抑制其胶凝化,钛化合物(b)较好使用上述缩合物,该缩合物的缩合度特别好是 2 聚体至 10 聚体。该缩合物可使用将选自烷氧基钛、烷氧基钛的螯合物、酰氧基钛以及酰氧基钛的螯合物中 1 种的钛化合物或者 2 种以上的钛化合物的混合物,预先水解、缩合的产物,或者可使用市售的缩合物。烷氧基钛或酰氧基钛的缩合物可直接使用,也可使用该缩合物中所含的一部分或全部 OR^2 基水解而成的产物,或者将该缩合物与上述螯合剂反应得到的烷氧基钛或酰氧基钛的螯合物的缩合物而使用。

市售的烷氧基钛的缩合物(2 聚体至 10 聚体)可列举日本曹达(株)制的 A-10、B-2、B-4、B-7、B-10 等。

这样的钛化合物(b)可以 1 种单用,或者 2 种以上混合使用。

本发明所用的钛化合物(b)的量,相对于微粒(a)的固体成分 100 重量份,折算成完全水解缩合物,为 1~50 重量份,较好是 2~40 重量份,更好是 5~30 重量份。这里,完全水解缩合物是指式(1)中的 OR^2 基 100%水解形成 Ti-OH,而且 Ti-OH 基完全缩合形成具 Ti-O-Ti 结构的产物。

一般认为这些钛化合物(b)吸附、结合于微粒(a)的表面,具有减少微粒(a)的分散粒径的作用和提高分散性的作用。

(c) 硅烷化合物:

本发明所用的硅烷化合物(c)是选自下式(2)



表示的有机硅烷(以下称“有机硅烷(2)”)及其衍生物中至少 1 种的硅烷化合物(式中 R^3 表示碳原子数 1~8 的 1 价有机基,有多个存在时可相同或不同, R^4 表示碳原子数 1~5 的烷基或碳原子数 1~6 的酰基,有多个存在时可相同或不同, R^3 和 R^4 可相同或不同, n 是 0~3 的整数)。

作为有机硅烷(2)的衍生物,可列举有机硅烷(2)的水解物或有机硅烷(2)的缩合物。

本发明所用的硅烷化合物(c)是选自有机硅烷(2)、有机硅烷(2)的水解物和有机硅烷(2)的缩合物中至少 1 种的硅烷化合物,这 3 种硅烷化合物中,可只使用 1 种硅烷化合物,可混合使用任意 2 种硅烷化合物,或者混合使用所有 3 种硅烷化合物。

上式(2)中, R^3 是碳原子数 1~8 的 1 价有机基,具体可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基等烷基;乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、甲苯甲酰基、己酰基等酰基;乙烯基、烯丙基、环己基、苯基、环氧基、缩水甘油基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基、酰胺基、氟乙酰胺基、异氰酸酯基等。

此外,作为 R^3 可列举上述有机基的取代衍生物。作为 R^3 的取代衍生物的取代基,例如可列举卤素原子、取代或未取代的氨基、羟基、巯基、异氰酸酯基、环氧丙氧基、3,4-环氧环己基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基、铵盐基等。但这些取代衍生物构成的 R^3 的碳原子数,包括取代基中的碳原子数较好是 8 个以下。

式(2)中有多个 R^3 存在时,它们可各自相同或不同。

作为碳原子数 1~5 的烷 R^4 ,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等,作为碳原子数 1~6 的酰基可列举乙酰基、

丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基等。

式(2)中存在多个 R^4 时，它们可各自相同或不同。

这样的有机硅烷基(2)，具体可列举四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷等四烷氧基硅烷类；

甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正戊基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正庚基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-羟基乙基三甲氧基硅烷、2-羟基乙基三乙氧基硅烷、2-羟基丙基三甲氧基硅烷、2-羟基丙基三乙氧基硅烷、3-羟基丙基三甲氧基硅烷、3-羟基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷等三烷氧基硅烷类；

二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二正丁基二乙氧基硅烷、二正戊基二甲氧基硅烷、二正戊基二乙氧基硅烷、二正己基二甲氧基硅烷、二正己基二乙氧基硅烷、二正庚基二甲氧基硅烷、二正庚基二乙氧基硅烷、二正辛基二甲氧基硅烷、二正辛基二乙氧基硅烷、二正环己基二甲氧基硅烷、二正环己基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷等二烷氧基硅烷类；

三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷等单烷氧基硅烷类；

甲基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷等。

其中,较好是三烷氧基硅烷类、二烷氧基硅烷类,更好是三烷氧基硅烷类的甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷,二烷氧基硅烷类的二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷。

用于本发明的有机硅烷(2),可单用上述有机硅烷(2)的1种,也可混合使用2种以上。例如,可单用三烷氧基硅烷,或者特别好是用40~95摩尔%的三烷氧基硅烷和60~5摩尔%的二烷氧基硅烷的混合物。通过并用二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷,可使所得的涂膜柔软化、耐碱性提高。

本发明中,作为硅烷化合物(c)可直接使用有机硅烷(2),也可使用有机硅烷(2)的水解物及/或缩合物。

有机硅烷(2)的水解物,可以是有机硅烷(2)所含的2~4个 OR^4 基中的至少1个水解而成的产物,例如可以是1个 OR^4 基水解的产物、2个以上 OR^4 基水解的产物,或者是它们的混合物。

有机硅烷(2)的缩合物,是有机硅烷(2)水解生成的水解物中的硅烷醇基缩合形成 Si-O-Si 键的产物。本发明中硅烷醇基不必全部缩合,上述缩合物还包括仅一部分硅烷醇基缩合的产物、大部分(包括全部)硅烷醇基缩合的产物,以及它们的混合物等。

这些有机硅烷(2)的水解物及/或缩合物,可使有机硅烷(2)预先水解、缩合而制得。而且可如下所述,在调制涂料用组合物时,使有机硅烷(2)与水水解、缩合,调制有机硅烷(2)的水解物及/或缩合物而制得。并且可独立添加这些水,也可使用微粒(a)或下述(e)水或有机溶剂中所含的水。上述水的量,相对于1摩尔的有机硅烷(2),通常为0.5~3摩尔,较好为0.7~2摩尔。

这样的有机硅烷(2)的缩合物,折算成聚苯乙烯的重均分子量(以下以“ M_w ”表示)较好用300~100000,更好用400~70000,特别好用500~50000的缩合物。

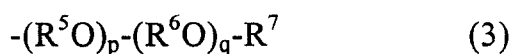
本发明中的硅烷化合物(c),可调制上述硅烷化合物,也可用市售的硅烷化合物,作为市售的硅烷化合物,可列举三菱化学(株)制的MKC硅酸酯、コルコート公司制的硅酸乙酯、东レ・ダウコーニング公司制的硅树脂、东芝シリコン(株)制的硅树脂、信越化学工业(株)制的硅树脂、ダウコーニング・アジア(株)制的含羟基的聚二甲基硅氧烷、日本ユニカ(株)制的硅低聚物等。这些市售的硅烷化合物,可直接使用,也可缩合后使用。

这样的硅烷化合物(c)可1种单用,也可2种以上混用。

本发明中,硅烷化合物(c),相对于从涂料用组合物除去微粒(a)的物质中的固体成分,折算成完全水解缩合物,希望用2重量%以上,较好是5重量%以上,更好是10重量%以上的量。这里,完全水解缩合物是指式(2)中的 OR^4 基100%水解形成 Si-OH 基, Si-OH 基再完全缩合形成硅氧烷结构的产物。硅烷化合物(c)的含有率如未满足上述下限,所形成的涂膜发脆,往往发生白粉化等。

(d)有机硅氧烷低聚物:

本发明所用的有机硅氧烷低聚物(d),具有 Si-O 键,重均分子量300~100000,且其侧链及/或末端具有下式(3)



表示的结构(式中 R^5 和 R^6 各自独立、表示碳原子数1~5的烷基; R^7 表示氢原子或碳原子数1~5的烷基, p 和 q 各自独立,是使 $p+q$ 的值等于2~50的数)。

作为上式(3)表示的官能团,可列举聚氧亚乙基、聚氧亚丙基、聚(氧亚乙基/氧亚丙基)等聚氧亚烷基。由于有机硅氧基低聚物(d)含有这样的官能团,官能团中的聚氧亚烷基部分容易吸附于微粒(a),可提高微粒(a)的分散稳定性。

有机硅氧烷低聚物(d)的主链也可被包括羟基、卤素原子、或碳原子数1~15的有机基的官能团取代。

上述卤素原子可列举氟、氯等。

碳原子数1~15的有机基,可列举烷基、酰基、烷氧基、烷氧基甲硅烷基、乙烯基、烯丙基、乙酰氧基、乙酰氧基甲硅烷基、环烷基、苯基、缩水甘油基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基、酰胺基、氟乙酰胺基、异氰酸酯基等。

碳原子数1~15的烷基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、2-乙基己基等。

碳原子数1~15的酰基,可列举乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、甲苯甲酰基等。

碳原子数1~15的烷氧基,可列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

碳原子数1~15的烷氧基甲硅烷基,可列举甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基、丙氧基甲硅烷基、丁氧基甲硅烷基等。

这些基,可以是经部分水解、缩合的基,也可以是取代衍生物。作为取代衍生物的取代基,可列举卤素原子、取代或未取代的氨基、羟基、巯基、异氰

酸酯基、环氧丙氧基、3,4-环氧环己基、(甲基)丙烯酰氧基、脲基、铵盐基、酮酸酯基等。

其中较好是使用具有甲硅烷基的硅原子与水解性基及/或羟基结合的结构有机硅氧烷低聚物(d)，例如使用氯硅烷的缩合物或烷氧基硅烷的缩合物。这样的有机硅氧烷低聚物(d)，在使本发明的涂料缩合物固化时，由于钛化合物(b)和硅烷化合物(c)共缩合而被固定，可得到稳定的涂膜。并且，有机硅氧烷低聚物(d)如有缩水甘油基，可提高与基材和底涂层的粘附性。特别是使用1个分子中具有甲硅烷基的硅原子与水解性基及/或羟基结合的结构以及缩水甘油基的有机硅氧烷低聚物(d)时，所得的涂膜变得强韧，与基材的粘附性进一步提高。

有机硅氧烷低聚物(d)的折算成聚苯乙烯的重均分子量(以下也称“ M_w ”)为300~100000，较好为600~50000，特别好是1000~20000。重均分子量不到上述下限，所得涂膜的柔软性不足，如超过上述上限，所得涂料缩合物的贮存稳定性下降。

本发明中，有机硅氧烷低聚物(d)可单用，也可2种以上混合使用。作为2种以上混合而成的有机硅氧烷低聚物(d)，可列举 $M_w=400\sim 2800$ 的有机硅氧烷低聚物与 $M_w=3000\sim 50000$ 的有机硅氧烷低聚物的混合物，或具有不同官能团的2种有机硅氧烷低聚物的混合物。

本发明中，作为有机硅氧烷低聚物(d)，可用市售的有机硅氧烷低聚物，例如可列举东レ・ダウコーニング公司制的变性硅油、东芝シリコーン(株)制的变性硅油、信越化学工业(株)制的变性硅油、日本ユニカ(株)制的变性硅低聚物等。这些有机硅氧烷低聚物，可直接使用，或缩合后使用。

本发明所用的有机硅氧烷低聚物(d)的量，相对于微粒(a)的固体成分100重量份，为1~200重量份，较好为5~100重量份，更好为10~60重量份。有机硅氧烷低聚物(d)的量如未满足上述下限，往往分散稳定性变差，如超过上述上限，则形成的涂膜发脆，往往发生白粉化等。

(e) 水及/或有机溶剂：

本发明的涂料用组合物，含有(e)水及/或有机溶剂。作为有机溶剂，可使用公知的有机溶剂，可列举醇类、芳香烃类、醚类、酮类、酯类。

更具体可列举醇类的甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇、正辛醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙基单甲醚乙酸酯、双丙

酮醇等。

作为芳香族烃类，可用苯、甲苯、二甲苯等。

作为醚类，可用四氢呋喃、二噁烷等。

作为酮类，可用丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮等。

作为酯类，可用乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、碳酸丙烯酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸异丙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等。

这些有机溶剂，可1种单用，或2种以上混合使用。

(f) 催化剂：

本发明的涂料组合物，较好含有催化剂(f)。作为本发明所用的催化剂(f)，可列举酸性化合物、碱性化合物、盐类化合物、胺化合物、有机金属化合物及/或它们的部分水解物(以下总称有机金属化合物及/或它们的部分水解物为“有机金属化合物类”)。

上述酸性化合物，可列举乙酸、盐酸、硫酸、磷酸、烷基钛酸、对甲苯磺酸、苯二甲酸等，其中乙酸较好。

上述碱性化合物，可列举氢氧化钠、氢氧化钾等，其中氢氧化钠较好。

上述盐类化合物，可列举环烷酸、辛酸、亚硝酸、亚硫酸、铝酸、碳酸等的碱金属盐等。

上述胺化合物，可列举乙二胺、己二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、哌啶、哌嗪、间苯二胺、对苯二胺、乙醇胺、三乙胺、3-氨基丙基·三甲氧基硅烷、3-氨基丙基·三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基·三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基·三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基·甲基·二甲氧基硅烷、3-苯胺基丙基·三甲氧基硅烷、烷基胺盐类、季铵盐类。也可使用用作环氧树脂固化剂的各种变性胺等。其中，3-氨基丙基·三甲氧基硅烷、3-氨基丙基·三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基·三甲氧基硅烷较好。

作为上述有机金属化合物类，可列举下式(4)



表示的化合物(以下称“有机金属化合物(4)”)，(式中，M表示选自锆、钛和铝中至少1种的金属原子， R^8 和 R^9 各自独立，表示乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、苯基等的有1~6个碳原子的1价烃基； R^{10} 表示上述有1~6个碳原子的1价烃基、或甲氧基、乙氧

基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、十二烷氧基、十八烷氧基等碳原子数 1~16 个的烷氧基；r 和 s 各自独立，是 0~4 的整数，并满足 $(r+s)=(M \text{ 的原子价})$ 的关系)；1~2 个碳原子数为 1~10 的烷基结合于 1 个锡原子的 4 价锡的有机金属化合物(以下称“有机锡化合物”)；或它们的部分水解物等。

作为有机金属化合物类，可使用上述钛化合物(b)。

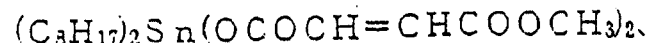
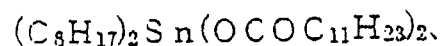
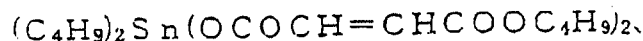
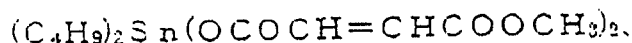
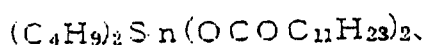
作为有机金属化合物(4)，可列举四正丁氧基锆、三正丁氧基·乙酰乙酸乙酯锆、二正丁氧基·双(乙酰乙酸乙酯)锆、正丁氧基·三(乙酰乙酸乙酯)锆、四(乙酰乙酸正丙酯)锆、四(乙酰基乙酰乙酸根)锆、四(乙酰乙酸乙酯)锆等有机锆化合物；

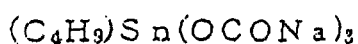
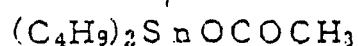
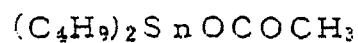
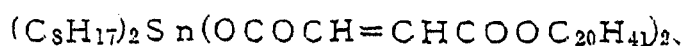
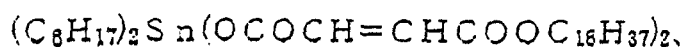
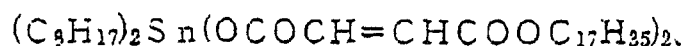
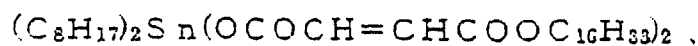
四异丙氧基钛、二异丙氧基·双(乙酰乙酸乙酯)钛、二异丙氧基·双(乙酰基乙酸根)钛、二异丙氧基·双(乙酰丙酮)钛等有机钛化合物；

三异丙氧基铝、二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝、二异丙氧基·乙酰丙酮根铝、异丙氧基·双(乙酰乙酸乙酯)铝、异丙氧基·双(乙酰丙酮根)铝、三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮根)铝、单乙酰丙酮根·双(乙酰乙酸乙酯)铝等有机铝化合物。

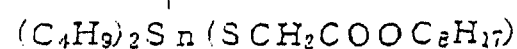
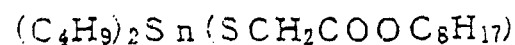
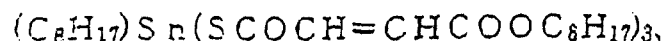
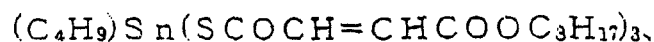
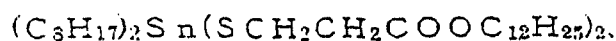
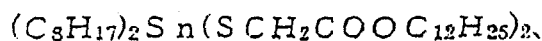
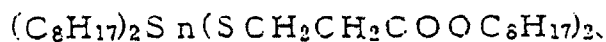
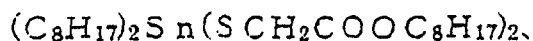
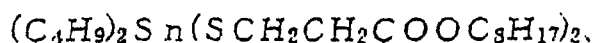
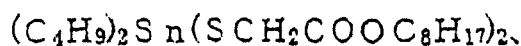
这些有机金属化合物(4)及其部分水解物中，较好是使用三正丁氧基·乙酰乙酸乙酯锆、二异丙氧基·双(乙酰丙酮根)钛、二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝、三(乙酰乙酸乙酯)铝、或它们的部分水解物。

作为有机锡化合物可列举下列羧酸型有机锡化合物：

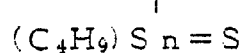
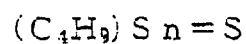
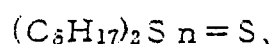




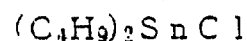
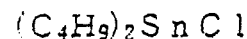
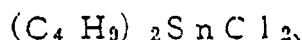
下列硫醇盐类有机锡化合物:



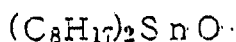
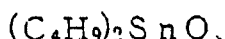
下列硫化物类有机锡化合物:



下列氯化物类有机锡化合物：



下列有机锡氧化物：



这些有机锡氧化物和硅酸酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯等酯类化合物的反应产物。

这些催化剂(f)可1种单用，或2种以上混合使用，也可与锌化合物和其他反应阻滞剂混合使用。

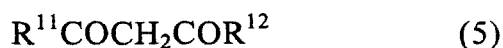
催化剂(f)可在调制本发明的涂料用组合物的工序中配合，也可在形成涂膜的工序中配合于涂料用组合物，并可在调制涂料用组合物的工序以及涂膜形成工序两个工序中配合。

本发明所用催化剂(f)的量，相对于1摩尔的硅烷化合物(c)中所含的 OR^4 基，通常在10摩尔以下，较好在0.001~7摩尔，更好是0.001~5摩尔。如催化剂(f)的量超过上述上限，涂料用缩合物的贮存稳定性下降，有时涂膜易发生裂缝。

催化剂(f)促进硅烷化合物(c)、有机硅氧烷低聚物(d)等的水解、缩合反应。因此通过使用催化剂(f)可使硅烷化合物(c)和有机硅氧烷低聚物(d)的缩聚反应，所生成的聚硅氧烷树脂的分子量变大，提高所得的涂膜的固化速度，同时可得到强度和持久性等优良的涂膜，且可使涂膜变厚，涂装作业变得容易。

(g) 稳定性增强剂：

本发明的涂料用缩合物中可根据需要含有稳定性增强剂(g)。本发明所用的稳定性增强剂(g)是选自下式(5)



表示的β-二酮类、β-酮酸酯类、羧酸化合物、二羟基化合物、胺化合物和羟基

醛化合物中至少 1 种的化合物，式中 R^{11} 表示乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、苯基等碳原子数 1~6 的 1 价烃基； R^{12} 表示上述碳原子数 1~6 的 1 价烃基，或甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、十二烷氧基、十八烷氧基等碳原子数为 1~16 的烷氧基。

这样的稳定性增强剂(g)可列举乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸正丙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丁酯、乙酰乙酸仲丁酯、乙酰乙酸叔丁酯、己-2,4-二酮、庚-2,4-二酮、庚-3,5-二酮、辛-2,4-二酮、壬-2,4-二酮、5-甲基己-2,4-二酮、丙二酸、草酸、邻苯二甲酸、乙醇酸、水杨酸、甘氨酸、亚氨基乙酸、乙二胺四乙酸、乙二醇、邻苯二酚、乙二胺、2,2-联吡啶、1,10-菲绕啉、二乙三胺、2-乙醇胺、二甲基乙二肼、二苯基硫卡巴腓、甲硫氨酸、水杨醛等。其中，乙酰丙酮和乙酰乙酸乙酯较好。

这样的稳定性增强剂(g)在使用钛化合物(b)或作为催化剂(f)的有机金属化合物类时特别好。而且稳定性增强剂(g)可以单用 1 种，或 2 种以上混合使用。

通过使用稳定性增强剂(g)，稳定性增强剂(g)配位于有机金属化合物类的金属原子，这种配位可适当调节有机金属化合物类促进烷化合物(c)和有机硅氧烷低聚物(d)的共缩合反应的作用，一般认为能进一步提高所得涂料用缩合物的贮存稳定性。

本发明所用的稳定性增强剂(g)的量，相对于 1 摩尔的上述有机金属化合物类的有机金属化合物，通常是 2 摩尔以上，较好是 3~20 摩尔。稳定性增强剂(g)的量如不到上述下限，对于固定成分浓度高的涂料用缩合物，有时提高所得缩合物的贮存稳定性的效果变得不充分。

(h)填充剂

在本发明的涂料用缩合物中，为使所得的涂膜着色、形成厚膜等，必要时可添加、分散填充剂。

本发明所用的填充剂可列举非水溶性有机颜料和无机颜料；粒状、纤维状或鳞片状的颜料之外的陶瓷、金属或合金，以及这些金属的氧化物、氢氧化物、碳化物、氮化物和硫化物等。

具体可列举铁、铜、铝、镍、银、锌、纯粒铁、炭黑、不锈钢、二氧化硅、颜料用二氧化钛、氧化铝、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化锆、氧化钴、合成多铝红柱石、氢氧化铝、氢氧化铁、碳化硅、氮化硅、氮化硼、粘土、硅藻土、

消石灰、石膏、滑石、碳酸钡、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、膨润土、云母、锌绿、铬绿、钴绿、维利迪安颜料、吉勒特绿、钴铬绿、杀尔绿、绿土、锰绿、颜料绿、群青、普鲁士蓝、石青、钴蓝、赛璐里安蓝、硼酸铜、钼蓝、硫化铜、钴紫、马尔斯紫、锰紫、颜料紫、低氧化铅、铅酸钙、锌黄、硫化铅、铬黄、黄土、镉黄、锑黄、钛黄、一氧化铅、颜料黄、氧化亚酮、镉红、硒红、铬朱砂、氧化铁红、锌白、锑白、碱式硫酸铅、钛白、锌钡白、硅酸铅、氧化锆、钨白、铅、锌白、バンチソン白、邻苯二酸铅、锰白、硫酸铅、黑铅、骨炭、金刚黑、ナーマトミック黒、植物性黒、钛酸钾晶须、二硫化钼等。

这些填充材料可单独使用或2种以上混合使用。

填充材料的使用量，相对于涂料组合物的总固体成分100重量份，较好在300重量份以下。

(i) 其他添加剂：

本发明的涂料用组合物中根据需要可配合：

原甲酸甲酯、原乙酸甲酯、四乙氧基甲硅烷等公知的脱水剂；

聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯基醚、聚氧亚乙基脂肪酸酯、聚羧酸型高分子表面活性剂、聚羧酸盐、多磷酸盐、聚丙烯酸盐、聚酰胺酯盐、聚乙二醇等分散剂；

甲基纤维素、乙基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素等纤维素类；

蓖麻油衍生物、铁硅酸盐等增粘剂；

碳酸铵、碳酸氢铵、亚硝酸铵、硼氢化钠、叠氮化钙等无机发泡剂；

偶氮双异丁腈等偶氮化合物、二苯基砷-3,3'-二磺酰肼等肼化合物、氨基脲化合物、三唑化合物、N-亚硝基化合物等有机发泡剂；

表面活性剂；染料等。

为进一步提高本发明的组合物的涂膜性(也称成膜性)可配合匀涂剂。这样的匀涂剂可列举：BM-CHMIE公司的BM1000(商品名，下同)，BM1100；エフカケミカルズ公司的エフカ772、エフカ777；共荣社化学(株)のフローレン系列；住友スリーエム(株)のFC系列；东邦化学(株)のスルオナールTF系列等的氟系匀涂剂；

ビツクケミー公司的BYK系列；Sshmegmann公司的Sshmeggo系列；エフカケミカルズ公司的エフカ30、エフカ31、エフカ86、エフカ88等硅酮系匀

涂剂；

日信化学工业(株)のカーフィノール；花王(株)のエマルゲン、ホモゲノール等醚系或酯系匀涂剂。

通过配合这样的匀涂剂，可在改善涂膜的精加工外观的同时，调制均匀的薄膜。

本发明中匀涂剂、相对于整个组合物，较好用 0.01～5 重量%，更好用 0.02～3 重量%的量。

配合匀涂剂的方法，可在调制本发明的涂料用缩合物的工序中配合，或在形成涂膜的工序中配合进涂料用组合物，也可在调制涂料用组合物的工序和形成涂膜的工序两个工序中配合。

<涂料用组合物>

本发明的涂料用组合物是含有微粒(a)、钛化合物(b)、及/或有机硅氧烷低聚物(d)、硅烷化合物(c)的组合物。这样的涂料用组合物可至少在微粒(a)、钛化合物(b)及/或有机硅氧烷低聚物(d)的存在下，通过硅烷化合物(c)的水解、缩合而制得。具体可列举以下的方法。

(1)微粒(a)为溶胶的场合：

在微粒(a)中，添加钛化合物(b)及/或有机硅氧烷低聚物(d)，搅拌后，再添加硅烷化合物(c)，必要时还添加(e)水及/或有机溶剂，及/或催化剂(f)，使其水解、缩合。

(2)微粒(a)为粉末的场合：

在微粒(a)中，添加(e)水及/或有机溶剂、钛化合物(b)及/或有机硅氧烷低聚物(d)，例如用分散机分散后，添加硅烷化合物(c)，必要时添加(e)水及/或有机溶剂、及/或催化剂(f)，使其水解、缩合。

上述制造方法(1)和(2)中，成分(b)～(f)可各自一次添加，或者分次添加。特别是对于与微粒(a)相溶性低的成分，分次添加较好。这里“一次添加”是指某种成分在一个时间添加，“分次添加”是指花任意时间添加某种成分。而成分(b)～(d)各自一次添加的场合，可将成分(b)～(d)在一个时间一次添加，也可以考虑与微粒(a)的相溶性，将各成分独立地添加。

上述制造方法(2)所用的分散机，可列举超声分散机、球磨机、砂磨机(珠磨机)、匀浆机、超声匀浆机、纳米级分散机(nanomizer)、推进式混合器、高剪切混合器等。

在微粒(a)中添加钛化合物(b)及/或有机硅氧烷低聚物(d),可使钛化合物(b)及/或有机硅氧烷低聚物(d)吸附于及/或与微粒(a)反应,确保微粒(a)的分散稳定性。特别是微粒(a)的凝聚力强、难于分散的场合,较好是合用钛化合物(b)和有机硅氧烷低聚物(d)。

在上述制造方法(2)中,在钛化合物(b)的存在下将微粒(a)用分散机分散,可降低微粒(a)的二次粒径。由于有机硅氧烷低聚物(d)具上式(3)表示的结构以及吸附作用,可使微粒(a)固定在有机硅氧烷低聚物(d)上,确保分散稳定性。

而且由于添加硅烷化合物(c),硅烷化合物(c)发挥粘合剂的作用,即使微粒(a)的含量多,也可制成不白粉化的膜。

本发明的涂料用缩合物中总固体成分浓度,通常是1~50重量%,较好是3~40重量%,如总固体成分浓度超过上述上限,往往使贮存稳定性下降。

本发明的涂料用缩合物,可根据使用目的进一步适当调制,例如可用作在基材上制膜的涂膜材料,或者劣化的涂膜的再涂装用材料。

<涂膜>

本发明的涂膜是将上述涂料用组合物在例如下述基材上制膜而形成。

(基材)

作为上述基材,可列举铁、铝、不锈钢等金属;水泥、混凝土、轻量混凝土(ALC)、柔性板、砂浆、石板、石膏、陶瓷、砖等的无机陶瓷材料;酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)、热塑性降冰片烯类树脂等塑料成型品;聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚乙二醇对苯二甲酸酯、聚氨酯、聚酰亚胺、聚丙烯酸类、聚氯乙烯、热塑性降冰片烯类树脂等塑料膜;硅薄片、石英玻璃、玻璃等无机材料,和木材、纸等。

这些基材可预先进行表面处理,达到调整底子、提高粘合性、多孔质基材的填隙、光滑化、加工图案等的目的。

金属类基材的表面处理,可列举研磨、脱脂、镀层处理、铬酸盐处理、火焰处理、偶联处理等;

塑料基材的表面处理,可列举喷砂处理、药品处理、脱脂、火焰处理、氧化处理、蒸气处理、电晕放电处理、紫外线辐射处理、等离子处理、离子处理等;

无机陶瓷基材的表面处理,可列举研磨、填隙、加工图案等;

木质基材的表面处理，可列举研磨、填隙、防虫处理等；

纸质基材的表面处理，可列举填隙、防虫处理等；

劣化涂膜的表面处理，可列举铲掉旧涂膜等。

为确保与基材的粘合性，可使用各种底涂料。

<涂膜形成方法>

本发明的涂膜形成方法，可列举上述的涂料用缩合物在基材上制膜后，将该涂膜干燥的方法。

在基材上将上述涂料用组合物制膜的方法，可列举用毛刷、辊涂机、棒涂机、淋涂机、离心涂机、超声波涂机、(小型)雕刻滚筒涂布机等涂布；浸渍涂布；浇涂；喷雾；丝网法；电极淀积；蒸镀等方法。

用这些方法在基材上以涂料用组合物制膜后，经常温干燥，或于 30~200℃左右的温度通常加热 1~60 分钟干燥，可形成稳定的涂膜。

如用本发明的涂料用组合物制膜，涂布 1 次可形成干燥膜厚 0.05~20μm 左右、涂布 2 次可形成干燥膜厚 0.1~40μm 左右的涂膜。

实施例

以下按实施例说明本发明，但本发明并不受这些实施例限制。实施例和比较例中的份和%，如无特别说明，均以重量计算。涂料用组合物按下述方法评价。

(1)贮存稳定性：

将涂料用组合物于聚乙烯制的容器内常温密塞保存 1 个月，由目视判定有无胶凝化。对于无胶凝化的样品，用东京计器(株)制的 BM 型粘度计进行粘度测定。根据以下标准，评定涂料用组合物的贮存稳定性。

◎：密闭保存前后的粘度变化率在 20%以下的样品

○：密闭保存前后的粘度变化率超过 20%的样品

×：密闭保存后生成凝胶的样品

(2)透明性：

将涂料用组合物用异丙醇稀释至固体成分浓度为 5%，在石英玻璃上用 ROD.No.3 的棒涂机(日本シーダースサービス制)涂布，使干燥膜厚为 0.2μm，然后于 150℃干燥 1 小时，用 GARDNER 公司制的浊度试验器(haze-gard plus illuminant (IE-c))测定涂膜的总透光率。依下述标准评价涂膜的透明性。

◎：总透光率超过 80% 的样品

○：总透光率为 60~80% 的样品

×：总透光率未满 60% 的样品

(3) 粘合性：

对上述透明性试验中制作的涂膜，按 JIS K5400 的方格试验(数量 100 个)，进行 3 次带状剥离试验，按未剥离的方格数的平均值进行评价。

(4) 经光催化作用的超亲水化：

在上述透明性试验中制作的涂膜上，用 $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 的黑光荧光灯照射 72 小时后，测定水的接触角。

<实施例 1>

将作为微粒(a)的锐钛矿型二氧化钛 60 份，作为钛化合物(b)的四正丁氧基钛 10 聚体(日本曹达(株)制，商品名：B-10)32 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 200 份和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基·三甲氧基硅烷 41 份，和作为有机溶剂(e)的异丙醇 44 份放置于容器内，加 0.3mm 氧化锆珠 300 份，用珠磨机以 1500rpm 搅拌和分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 577 份，除去珠粒后，添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 10 份、水(e)50 份，于 60℃加热搅拌 4 小时，得固体成分浓度约 20% 的涂料组合物 A。所得组合物 A 的贮存稳定性为◎，涂膜的透明性为◎、未剥离的方格数的平均值为 100 个，水的接触角为 4 度。

<实施例 2>

将作为微粒(a)的分散在异丙醇中的固体成分浓度约 20% 的金红石型氧化钛 300 份、作为有机硅氧烷低聚物(d)的含有烷氧基甲硅烷基/聚(氧亚乙基/氧亚丙基)的二甲基硅氧烷低聚物(日本ユニカー(株)制的 MAC2101)29 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 200 份和 γ -环氧丙氧基丙基·三甲氧基硅烷 19 份、以及作为有溶剂(e)的异丙醇 413 份放置于容器内，于室温搅拌 1 小时后，添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 10 份，水(e)43 份，于 60℃加热搅拌 4 小时，得固体成分浓度约 20% 的涂料组合物 B。所得组合物 B 的贮存稳定性为◎、涂膜的透明性为◎、未剥离的方格数的平均值为 100 个。

<实施例 3>

将作为微粒(a)的白色导电性二氧化钛(SnO_2/Sb 覆盖的 TiO_2)60 份、作为钛化合物(b)的四异丙氧基钛的 10 聚体(日本曹达(株)制的 A-10)32 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 200 份和二甲基二甲氧基硅烷 47 份、及作为有机溶剂(e)的异丙醇 44 份放置于容器内,加 0.3mm 氧化锆珠 300 份,用珠磨机以 1500rpm 搅拌分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 567 份,除去珠粒后,添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 10 份、水(e)50 份,于 60℃加热搅拌 4 小时,得固体成分浓度约 20%的涂料组合物 C。所得组合物 C 的贮存稳定性为◎、涂膜的透明性为◎、未剥离的方格数的平均值为 100 个。

<实施例 4>

将作为微粒(a)的氧化铈 80 份、作为钛化合物(b)的四正丁氧基钛的 7 聚体(日本曹达(株)制的 B-7)42 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 134 份、作为有机硅氧烷低聚物(d)的含有烷氧基甲硅烷基/聚(氧亚乙基/氧亚丙基)的二甲基硅氧烷低聚物(日本ユニカ(株)制的 MAC2101)36 份、及作为有机溶剂(e)的异丙醇 57 份放置于容器内,加 0.3mm 氧化锆珠 400 份,用珠磨机以 1500rpm 搅拌分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 610 份,除去珠粒后,添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 10 份、水(e)30 份,于 60℃加热搅拌 4 小时,得固体成分浓度约 20%的涂料组合物 D。所得组合物 D 的贮存稳定性为◎,涂膜的透明性为◎,未剥离的方格数的平均值为 100 个。

<实施例 5>

将作为微粒(a)的氧化锆 80 份、作为钛化合物(b)的二正丁氧基·双(乙酰丙酮根)钛 42 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 134 份、作为有机硅氧烷低聚物(d)的含有烷氧基甲硅烷基/聚(氧亚乙基)氧亚丙基)的二甲基硅氧烷低聚物(日本ユニカ(株)制的 MAC2101)36 份、及作为有机溶剂(e)的异丙醇 57 份放置于容器内,加 0.3mm 氧化锆珠 400 份,用珠磨机以 1500rpm 搅拌分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 577 份,除去珠粒后,添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 10 份、水(e)30 份,于 60℃加热搅拌 4 小时,得固体成分浓度约 20%的涂料组合物 E。所得组合物 E 的贮存稳定性为◎,涂膜的透明性为◎,未剥离的方格数的平均值为 100 个。

<实施例 6>

将作为微粒(a)的锐钛矿型二氧化钛 120 份、作为钛化合物(b)的四正丁氧基钛的 10 聚体(日本曹达(株)制的 B-10)28 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 64 份、作为有机硅氧烷低聚物(d)的含有烷氧基甲硅烷基/聚(氧亚乙基/氧亚丙基)的二甲基甲硅烷低聚物(日本ユニカー(株)制的 MAC2101)36 份、及作为有机溶剂(e)的丙二醇单丙醚 72 份放置于容器内,加 0.3mm 氧化锆珠 500 份,用珠磨机以 1500rpm 搅拌分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 660 份,除去珠粒后,添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 5 份、水(e)15 份,于 60℃加热搅拌 4 小时,得固体成分浓度约 20%的涂料组合物 F。所得组合物 F 的贮存稳定性为◎,涂膜的透明性为◎,未剥离的方格数的平均值为 100 个,水的接触角为 2 度。

<实施例 7>

将作为微粒的锐钛矿型二氧化钛 140 份、作为钛化合物(b)的四正丁氧基钛的 10 聚体(日本曹达(株)制的 B-10)28 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 31 份和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 15 份、作为有机硅氧烷低聚物(d)的含有烷氧基甲硅烷基/聚(氧亚乙基/氧亚丙基)的二甲基甲硅烷低聚物(日本ユニカー(株)制的 MAC2101)24 份、及作为有机溶剂(e)的异丙醇 72 份置于容器内,加 0.3mm 氧化锆珠 600 份,用珠磨机以 1500rpm 搅拌分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 680 份,除去珠粒后,添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 4 份、水(e)10 份,于 60℃加热搅拌 4 小时,得固体成分浓度约 20%的涂料组合物 G。所得组合物 G 的贮存稳定性为◎,涂膜的透明性为◎,未剥离的方格数的平均值为 100 个,水的接触角为 2 度。

<比较例>

将作为微粒(a)的锐钛矿型的二氧化钛 60 份、作为硅烷化合物(c)的甲基三甲氧基硅烷 200 份和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 41 份、以及作为有机溶剂(e)的异丙醇 44 份置于容器内,加 0.3mm 氧化锆珠 300 份,用珠磨机以 1500rpm 搅拌分散 1 小时。添加作为有机溶剂(e)的异丙醇 545 份,除去珠粒后,添加作为催化剂(f)的二异丙氧基·乙酰乙酸乙酯铝 10 份、水(e)50 份,于 60℃加热搅拌 4 小时,得固体成分浓度约 20%的涂料组合物 a。所得组合物 a 的贮

存稳定性非常差，静置 1 小时后即分离、沉降(贮存稳定性：×)。涂膜的透明性为×。

产业上利用的可能性

根据本发明，可得到涂料用组合物，该组合物是含有金属微粒及/或金属氧化物微粒的涂料用组合物，即使金属微粒及/或金属氧化物微粒含有高含量，也能得到分散性良好、透明性高的涂膜。

使用本发明的涂料用组合物形成的涂膜，透明性高，可利用于光学材料、催化剂材料、电子材料、传感器材料、光催化剂材料等范围广泛的领域。