



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110494518 B

(45)授权公告日 2020.10.20

(21)申请号 201780088997.2

(72)发明人 佐藤正树 铃木成寿 杉田修一

(22)申请日 2017.04.13

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110494518 A

代理人 温剑 陈英俊

(43)申请公布日 2019.11.22

(51)Int.Cl.

C09D 183/04(2006.01)

(30)优先权数据

B32B 15/08(2006.01)

2017-065925 2017.03.29 JP

C09D 133/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 167/00(2006.01)

2019.09.25

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 1637098 A,2005.07.13

PCT/JP2017/015055 2017.04.13

CN 1659248 A,2005.08.24

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 104169368 A,2014.11.26

W02018/179453 JA 2018.10.04

US 2002115763 A1,2002.08.22

(73)专利权人 日铁日新制钢株式会社

JP 2002186900 A,2002.07.02

地址 日本东京

审查员 宋雪

权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

涂装金属板用涂料

(57)摘要

本发明的目的在于，提供能够制作保存稳定性高、污染加热装置的情况较少、并且不易在表面产生雨痕污垢、且耐损伤性高的涂装金属板的涂装金属板用涂料。涂料包含有机硅树脂，该有机硅树脂包含相对于Si原子的总摩尔数为5摩尔%～50摩尔%的硅烷醇基。

1. 一种涂装金属板用涂料,其包含:

有机硅树脂,包含相对于Si原子的总摩尔数为5~50摩尔%的硅烷醇基;

粘合剂树脂,包含聚酯树脂或丙烯酸树脂;以及

有机溶剂,

其中,所述有机硅树脂和所述粘合剂树脂分别在所述有机溶剂中溶解或分散,

所述有机硅树脂包含相对于Si原子的总摩尔数为50~100摩尔%的来源于三烷氧基硅烷的Si原子,所述有机硅树脂的量相对于所述涂装金属板用涂料的固体成分100质量份为1质量份~10质量份,

在所述涂装金属板用涂料被涂覆于金属板之后,通过火焰处理对涂膜表面进行亲水化处理。

2. 如权利要求1所述的涂装金属板用涂料,其中,

所述有机硅树脂的与Si原子直接键合的芳基的摩尔数相对于与Si原子直接键合的烷基的摩尔数的比例为20~80%。

涂装金属板用塗料

技术领域

[0001] 本发明涉及涂装金属板用涂料。

背景技术

[0002] 在室外的建筑物或土木结构等中经常使用涂装金属板。在这样的涂装金属板中，通过汽车的废气、来自工厂的煤烟等中包含的碳系污染物质(以下，也称为“疏水性碳”)的附着而产生的污垢会成为问题。污垢之中，特别是沿着雨痕附着的污垢(以下，也称为“雨痕污垢”)容易显眼。以往的涂装金属板不能避免这样的雨痕污垢在比较短的时间内变得显眼的情况，因而需要使雨痕污垢不易产生的涂装金属板。

[0003] 近年来，提出了通过使涂膜的对于水的接触角成为60°以下，也就是使涂膜具有亲水性，以防止雨痕污垢的方案。可以认为，在对于水的接触角低的亲水性的涂膜表面，疏水性碳易于在雨水上浮起，从而浮起的疏水性碳被冲走。作为使涂装金属板表面亲水化的方法之一，可举出将包含四烷氧基硅烷或其缩合物(以下，也将这些称为“有机硅酸盐”)的涂料，涂覆在金属板表面上的方法(专利文献1)。另外，还提出将包含含乙烯基的聚硅氧烷树脂等的涂料涂覆在金属板上，并对该涂膜实施电晕放电处理的方法(专利文献2)。并且，还提出将包含聚酯树脂的涂料涂覆在金属板上，并对该涂膜实施200W/m²/分钟以上的电晕放电处理的方法(专利文献3)等。并且，还提出将包含有机硅酸盐等的涂料涂覆在金属板上，并对该涂膜实施火焰处理、等离子处理、电晕放电处理等(专利文献4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第1994/6870号

[0007] 专利文献2:日本特开平5-59330号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2000-61391号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2006-102671号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在上述专利文献1中，记载有:将包含硅酸甲酯或硅酸乙酯等有机硅酸盐的涂料涂覆在金属板表面。可以认为:若将该涂料涂覆在金属板表面，则有机硅酸盐移动至表面侧，而且，在该涂料的固化膜(涂膜)的表面，有机硅酸盐与空气中的水分等进行反应，从而在涂膜表面产生硅烷醇基或硅氧烷键，由此，涂膜表面亲水化。

[0012] 但是，硅酸甲酯与涂料中包含的树脂等的相溶性高。因此，在涂覆涂料时，硅酸甲酯难以移动至表面侧，涂膜表面的亲水性难以充分提高。另外在该情况下，涂膜表面的硬度也难以充分提高。另一方面，硅酸乙酯与涂料中包含的树脂等的相溶性低。因此，若将涂料涂覆在金属板表面上，则硅酸乙酯易于移动至表面侧。但是，硅酸乙酯难以在涂膜表面被水解，因而为了使涂膜表面亲水化要花费时间。因此，在直至涂膜充分地亲水化为止的期间，

会产生雨痕污垢。

[0013] 也就是说,无论通过哪种有机硅酸盐,都难以充分抑制雨痕污垢的产生。

[0014] 并且,包含上述有机硅酸盐(硅酸甲酯或硅酸乙酯)的涂料还存在以下问题:在使涂料固化时,有机硅酸盐容易与溶剂一起蒸发,容易污染加热装置。

[0015] 另一方面,即使是通过上述的专利文献2~4的技术,也难以充分防止雨痕污垢。例如,在专利文献2的技术中,在将包含聚硅氧烷树脂的涂料涂覆在金属板表面之后,进行电晕放电处理。但是,仅对该涂料的涂膜进行电晕放电处理,难以使涂膜表面均匀地亲水化。若对包含聚硅氧烷树脂的涂膜进行电晕放电处理,则涂膜表面形成亲水性的区域及疏水性的区域。而且,疏水性碳牢固地附着于疏水性的区域。另一方面,在亲水性的区域中,疏水性碳通过雨水浮起。但是,浮起的疏水性碳向附着于疏水性的区域的疏水性碳靠拢,疏水性碳以疏水性的区域为基点逐渐堆积。因此,在专利文献2的技术中,也难以得到耐雨痕污垢性高的涂装金属板。

[0016] 另外,在专利文献3中,对包含聚酯树脂等的涂料的涂膜表面进行电晕放电处理,但在该情况下也形成疏水性及亲水性的区域,难以使涂膜表面均匀地亲水化。并且,在专利文献4中,对包含硅酸乙酯的涂料的涂膜实施火焰处理、等离子处理、或电晕放电处理。如上所述,在包含硅酸乙酯的涂料中,在对由涂料构成的膜进行加热干燥时,硅酸乙酯容易与溶剂一起蒸发,容易产生加热装置的污染。

[0017] 另外,在专利文献1或专利文献4中记载的涂料中包含的有机硅酸盐与水的反应性高。因此,还存在以下问题:容易因涂料中的水分而水解,涂料的保存稳定性低。

[0018] 本发明是鉴于这样的情况而完成的。即,本发明的目的在于,提供能够制作保存稳定性高、污染加热装置的情况较少、并且不易产生雨痕污垢、且耐损伤性高的涂装金属板的涂料。

[0019] 解决问题的方案

[0020] 本发明涉及以下的涂装金属板用涂料。

[0021] [1]一种涂装金属板用涂料,其中,包含有机硅树脂,该有机硅树脂包含相对于Si原子的总摩尔数为5摩尔%~50摩尔%的硅烷醇基。

[0022] [2]如[1]所述的涂装金属板用涂料,其中,所述有机硅树脂包含相对于Si原子的总摩尔数为50摩尔%~100摩尔%的来源于三烷氧基硅烷的Si原子。

[0023] [3]如[1]或[2]所述的涂装金属板用涂料,其中,所述有机硅树脂的与Si原子直接键合的芳基的摩尔数相对于与Si原子直接键合的烷基的摩尔数的比例为20%~80%。

[0024] [4]如[1]~[3]中任意一项所述的涂装金属板用涂料,其中,还包含聚酯树脂或丙烯酸树脂。

[0025] 本发明的一个方式的涂装金属板用涂料包含:有机硅树脂,包含相对于Si原子的总摩尔数为5~50摩尔%的硅烷醇基;粘合剂树脂,包含聚酯树脂或丙烯酸树脂;以及有机溶剂,其中,所述有机硅树脂和所述粘合剂树脂分别在所述有机溶剂中溶解或分散,所述有机硅树脂包含相对于Si原子的总摩尔数为50~100摩尔%的来源于三烷氧基硅烷的Si原子,在所述涂装金属板用涂料被涂覆于金属板之后,通过火焰处理对涂膜表面进行亲水化处理。

[0026] 发明效果

[0027] 本发明的涂装金属板用涂料的保存稳定性高，并且污染加热装置的情况较少。另外，根据该涂装金属板用涂料，能够制作在表面上不易产生雨痕污垢，并且耐损伤性高的涂装金属板。

附图说明

[0028] 图1A是火焰处理用燃烧器的燃烧器头部的侧视图，图1B是该燃烧器头部的主视图，图1C是该燃烧器头部的仰视图。

[0029] 图2A是火焰处理用燃烧器的燃烧器头部的侧视图，图2B是该燃烧器头部的仰视图。

具体实施方式

[0030] 1. 关于涂料

[0031] 本发明的涂装金属板用涂料是涂覆在金属板表面而使用的。此外，在将该涂料涂覆在金属板表面之后，通过火焰处理对由该涂料构成的涂膜表面进行亲水化处理。

[0032] 如上所述，以往，尝试在金属板的表面上涂覆包含有机硅酸盐的涂料，从而防止雨痕污垢。可以认为：有机硅酸盐若被涂覆在金属板表面上，则移动至表面侧，而且，有机硅酸盐被水解而产生硅烷醇基或硅氧烷键，由此体现耐雨痕污垢性。但是，有机硅酸盐在涂料的加热干燥时容易与溶剂一起蒸发。因此，存在以下问题：若使用包含有机硅酸盐的涂料，则容易污染加热装置。另外，有机硅酸盐的反应性高，容易因涂料中的水分而水解，从而高分子量化。因此，还存在包含有机硅酸盐的涂料的保存稳定性低的问题。

[0033] 相对于此，本发明的涂料包含特定的有机硅树脂。在此，本说明书中的“有机硅树脂”是指，使烷氧基硅烷部分水解缩合而成的化合物，其虽然以三维状的交联型结构为主体，但还不至于凝胶化，是可溶于有机溶剂的聚合物。对于有机硅树脂包含的三维状的交联型结构，不特别地进行限制，例如也可以是笼状、梯子状、以及随机状中的任意一者。此外，在本说明书中，有机硅树脂不包含四烷氧基硅烷、以及仅使四烷氧基硅烷水解缩合而成的缩合物(有机硅酸盐)。

[0034] 有机硅树脂包含三维状的交联型结构，因此若将涂料涂覆在金属板表面上，则容易转移至膜的表面侧，并且容易沿着该膜的表面均匀地排列。而且，若对这样的涂膜进行火焰处理，则有机硅树脂包含的有机基(例如，甲基、苯基等)被均匀地除去，而在涂膜表面导入硅烷醇基或硅氧烷键。其结果，涂装金属板的表面的亲水性均匀地提高，耐雨痕污垢性变得非常良好。另外，有机硅树脂在涂膜表面均匀地排列，从而涂膜的耐损伤性也良好。

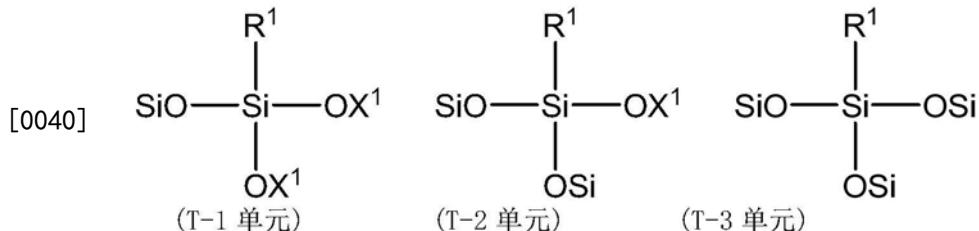
[0035] 另外，本发明的涂料中包含的有机硅树脂中，包含相对于有机硅树脂中的Si原子的总摩尔数为5摩尔%～50摩尔%的硅烷醇基。硅烷醇基量相对于Si原子的总摩尔数为5摩尔%～50摩尔%的有机硅树脂的反应性适度，不易因涂料中包含的水分而过度地缩合。因此，有机硅树脂在涂料中不易进行反应，涂料的保存稳定性非常良好。另外，硅烷醇基与涂料的其他成分适度地氢键合，因此在涂覆涂料后使膜加热干燥时，有机硅树脂不易蒸发。因此，本发明的涂料不易污染加热装置。

[0036] 在此，在本发明的涂料中只要包含上述有机硅树脂即可，但在涂料中也可以进一步包含树脂或各种添加剂等。以下，对本发明的涂料中包含的各成分详细地进行说明。

[0037] (1) 有机硅树脂

[0038] 如上所述,有机硅树脂是使烷氧基硅烷部分水解缩合而成的化合物,其分子链中通常包含由下述通式表示的、来源于三烷氧基硅烷的T-1单元~T-3单元(也将这些总称为“T单元”)中的任意一个或两个以上。

[0039] [化学式1]



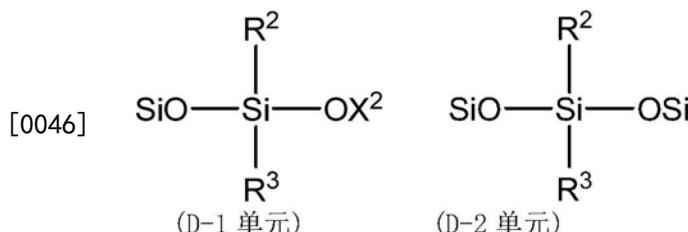
[0041] 在上述通式中, R^1 表示可具有取代基的烃基。另外, X^1 表示氢原子或烃基。有机硅树脂中也可以包含上述 R^1 或 X^1 的种类不同的多个种类的T单元。

[0042] R^1 优选为碳数1~12的烃基,其具体例包括:甲基、乙基、丙基、己基、辛基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;环己基、环丁基、环戊基等环烷基等。这些当中,特别优选为甲基及苯基。

[0043] 另一方面, X^1 优选为氢原子或碳数1~8的烃基,该烃基的例子包括:甲基、乙基、丙基、己基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基;环己基、环丁基、环戊基等环烷基等。这些当中,特别优选为甲基及乙基。

[0044] 另外,在有机硅树脂的分子链中,也可以包含由下述通式表示的、来源于二烷氧基硅烷的D-1单元及D-2单元(也将这些总称为“D单元”)中的任意一者或两者。

[0045] [化学式2]

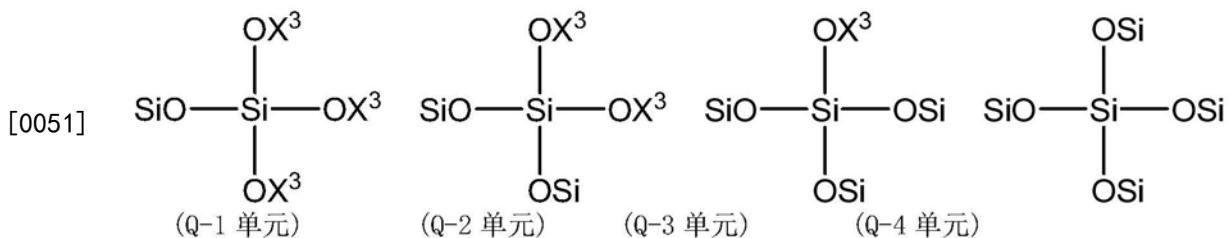


[0047] 在上述通式中, R^2 和 R^3 分别独立表示可具有取代基的烃基。另外, X^2 表示氢原子或烃基。此外,有机硅树脂中也可以包含上述 R^2 、 R^3 、 X^2 的种类不同的多个种类的D单元。

[0048] R^2 和 R^3 分别优选为碳数1~12的烃基,其具体例中包括与上述的T单元的 R^1 相同的基。另一方面, X^2 优选为氢原子或碳数1~8的烃基,其具体例中包括与上述的T单元的 X^1 相同的基。

[0049] 并且,在有机硅树脂的分子链中,也可以包含由下述通式表示的来源于四烷氧基硅烷的Q-1单元~Q-4单元(也将这些总称为“Q单元”)中的任意一个或两个以上。

[0050] [化学式3]



[0052] 在上述通式中, X^3 表示氢原子或烃基。此外, 有机硅树脂中也可以包含上述 X^3 的种类不同的多个种类的Q单元。

[0053] X^3 优选为氢原子或碳数1~8的烃基,其具体例中包括与上述的T单元的 X^1 相同的基。

[0054] 有机硅树脂具有至少由上述T单元三维地结合而成的结构,该结构中也可以结合有上述D单元和/或上述Q单元。如上所述,本发明的涂料中包含的有机硅树脂中的硅烷醇基的量(摩尔数)相对于Si原子的总摩尔数为5摩尔%~50摩尔%,更优选为15摩尔%~40摩尔%。若硅烷醇基的量相对于Si原子的总摩尔数超过50摩尔%,则有机硅树脂的反应性较高,涂料的保存稳定性容易变低。另一方面,若硅烷醇基的量相对于Si原子的总摩尔数小于5摩尔%,则有机硅树脂与涂料中的其他成分(例如,环氧树脂等)难以氢键合,在涂料的固化时,有机硅树脂容易蒸发。并且,若硅烷醇基的量小于5摩尔%,则在使涂料固化时,有时有机硅树脂难以充分地交联,涂膜的耐损伤性不能充分地提高。

[0055] 相对于此,若有机硅树脂中的硅烷醇基量为上述范围,则如上所述,不仅涂料的保存稳定性提高,且在由涂料构成的膜的固化时,有机硅树脂不易蒸发。并且,由涂料构成的涂膜的耐损伤性良好。

[0056] 能够通过 ^{29}Si -NMR (^{29}Si nuclear magnetic resonance, ^{29}Si -核磁共振) 分析、以及 ^1H -NMR (^1H nuclear magnetic resonance, ^1H -核磁共振) 分析, 确定有机硅树脂包含的Si的摩尔数、以及有机硅树脂包含的硅烷醇基的量。另外,能够根据T单元、D单元及Q单元的投料比、或缩合反应的程度,调整有机硅树脂中的硅烷醇基的量。例如,在使用三烷氧基硅烷来制备有机硅树脂的情况下,通过增长缩合反应时间等,从而T-3单元增多,硅烷醇基的量减少。

[0057] 另外,相对于有机硅树脂包含的Si原子的总摩尔数,有机硅树脂优选包含50摩尔%~100摩尔%的来源于三烷氧基硅烷的Si原子,即,构成T单元的Si原子,更优选包含60摩尔%~100摩尔%的上述来源于三烷氧基硅烷的Si原子。若T单元量小于50摩尔% (特别是D单元量比50摩尔%多),则有机硅树脂容易形成胶束结构,有机硅树脂容易在涂膜表面浓化成海岛状。其结果,难以均匀地提高涂膜表面的亲水性和硬度,在涂膜的耐损伤性和耐雨痕污垢性上容易产生不均。此外,能够通过对火焰处理后的涂膜表面以AFM (atomic force microscope, 原子力显微镜) 进行分析,确认有机硅树脂在涂膜表面浓化成海岛状的情况。例如,火焰处理所带来的蚀刻深度在涂膜表面的海部分与岛部分不同。因此,能够通过涂膜表面的凹凸,确认有机硅树脂的海岛分布。

[0058] 相对于此,若T单元量为50摩尔%以上,则有机硅树脂不易形成胶束结构,有机硅树脂容易在涂膜表面均匀地浓化。其结果,涂覆涂料而得到的涂装金属板的耐雨痕污垢性良好,涂膜的耐损伤性良好。能够通过²⁹Si-NMR分析,确定构成T单元的Si原子的量。

[0059] 另外,有机硅树脂的与Si原子直接键合的芳基的摩尔数相对于有机硅树脂的与Si

原子直接键合的烷基的摩尔数、即芳基/烷基的比例,优选为20%~80%,更优选为30%~70%。芳基的摩尔比越多,则有机硅树脂越容易溶解于涂料中的其他成分。但是,若芳基的比例过剩,则有时涂膜形成时的反应速度大幅降低,难以得到充分的交联密度。能够通过¹H-NMR分析,确定上述烷基与芳基之比。

[0060] 在此,有机硅树脂的重量平均分子量优选为700~50000,更优选为1000~10000。若有机硅树脂的重量平均分子量小于700,则在涂料(膜)的固化时,有机硅树脂容易蒸发,而污染加热装置,或所得到的涂膜表面的有机硅树脂量较少。另一方面,若重量平均分子量超过50000,则涂料的粘度容易增高,保存稳定性变低。另外,上述有机硅树脂的重量平均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC, gel permeation chromatography)测定的聚苯乙烯换算量。

[0061] 在涂料中,相对于其固体成分100质量份,优选包含1质量份~10质量份的有机硅树脂,更优选包含2质量份~6质量份。通过在涂料中包含该范围的有机硅树脂,能够充分提高所得到的涂膜表面的亲水性,不易产生雨痕污垢。另外,涂膜表面的硬度也提高。

[0062] 能够使三烷氧基硅烷等水解重合而制备上述的有机硅树脂。具体而言,使三烷氧基硅烷等烷氧基硅烷或其部分缩合物分散于水或乙醇等溶剂。而且,优选将该分散液的pH调整为1~7,更优选调整为2~6,并使烷氧基硅烷等水解。之后,使水解物彼此脱水缩合,从而得到有机硅树脂。能够通过脱水缩合时间等,调整所得到的有机硅树脂的分子量等。水解物的缩合能够与上述水解连续地进行,并能够将由水解而生成的乙醇或水蒸馏去除,由此促进缩合反应。

[0063] 另外,对于有机硅树脂的制备中所使用的烷氧基硅烷,可以根据所希望的有机硅树脂的结构适当选择。三烷氧基硅烷化合物的例子包括:甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十八基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三硅烷醇、苯基三硅烷醇等。

[0064] 二烷氧基硅烷的例子包括:甲基氢二甲氧基硅烷、甲基氢二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、甲基丙基二甲氧基硅烷、甲基丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷等。

[0065] 并且,四烷氧基硅烷的例子包括:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等。

[0066] 在制备有机硅树脂时,也可以将上述三烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷、四甲氧基硅烷的部分缩合物作为原料使用。

[0067] (2) 树脂

[0068] 如上所述,涂料中也可以包含树脂。在此,树脂是成为涂覆涂料而得到的涂膜的粘合剂的成分。该树脂的例子包括:聚酯树脂、聚酯聚氨酯树脂、氨基-聚酯树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸聚氨酯树脂、氨基-丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚乙烯醇树脂、酚醛树脂、氟树脂等高分子化合物。这些当中,由于污垢附着性较低,而优选为聚酯树脂、聚酯聚氨酯树脂、氨基-聚酯树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸聚氨酯树脂、氨基-丙烯酸树脂、

聚偏氟乙烯树脂,由于耐气候性较高,而特别优选为聚酯树脂或丙烯酸树脂。

[0069] 聚酯树脂可以设为使多元羧酸及多元醇缩聚而成的公知的树脂。多元羧酸的例子包括:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸等芳香族二羧酸类及它们的酐;琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸等脂肪族二羧酸类及它们的酐;γ-丁内酯、ε-己内酯等内酯类;偏苯三甲酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸等3价以上的多元羧酸类等。聚酯树脂可以仅包含一种来源于上述多元羧酸的结构,也可以包含两种以上。

[0070] 多元醇的例子包括:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,3-戊二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、1,5-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十八烷二醇、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A烯化氧加合物、双酚S烯化氧加合物等二醇类;三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇等3价以上的多元醇类等。聚酯树脂可以仅包含一种来源于上述多元醇的结构,也可以包含两种以上。

[0071] 在上述树脂为聚酯树脂的情况下,利用GPC测定的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为2,000~8,000。若数均分子量小于2,000,则涂装金属板的加工性有时会降低,有时容易产生涂膜破裂。另外,若数均分子量大于8,000,则所得到的涂膜的交联密度变低。因此,涂膜的耐气候性有时会降低。从加工性与耐气候性的平衡的观点来看,数均分子量特别优选为3,000~6,000。

[0072] 另一方面,丙烯酸树脂只要是将(甲基)丙烯酸酯作为单体成分包含的树脂即可,也可以将其他单体成分与(甲基)丙烯酸酯一起包含在其一部分。在本说明书中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。构成丙烯酸树脂的单体成分的例子包括:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、异丁酯、或叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯等具有碳数为1~18的酯基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸环烷基酯;(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸羟基丁基酯等具有碳数为2~8的羟烷基酯基的(甲基)丙烯酸羟基酯;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等N-取代(甲基)丙烯酰胺系单体;苯乙烯、乙烯基甲苯、2-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯等芳香族乙烯基单体;(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。丙烯酸树脂可以仅包含一种这些单体成分,也可以包含两种以上。

[0073] 在上述树脂是丙烯酸树脂的情况下,对于利用GPC测定的数均分子量(聚苯乙烯换算),不特别地进行限制,但从得到涂膜硬度及耐气候性优异的涂膜的观点来看,优选为1,000~200,000,更优选为5,000~100,000,进一步优选为10,000~50,000。

[0074] 对于涂料中包含的树脂的量,可以根据涂料的用途或树脂的种类适当选择。从所得到的涂膜的强度等的观点来看,在涂料中,相对于其固体成分100质量份,优选包含25质量份~60质量份的上述树脂,更优选包含30质量份~50质量份的上述树脂。

[0075] 另一方面,在涂料中也可以包含固化剂。固化剂是用于调整涂膜的性质和物理性能(例如涂膜表面硬度和耐久性)等的成分,作为固化剂的一例,可举出能够将上述树脂交联的化合物。可以根据树脂的种类适当选择固化剂。例如,在上述树脂是聚酯树脂的情况下

下,固化剂优选为三聚氰胺系固化剂。三聚氰胺系固化剂的例子包括:羟甲基三聚氰胺甲醚等甲基化三聚氰胺系树脂固化剂;羟甲基三聚氰胺丁醚等正丁基化三聚氰胺系树脂固化剂;以及甲基与正丁基的混合醚化三聚氰胺树脂固化剂等。

[0076] 对于涂膜中包含的固化剂的量,可以根据涂料的用途或树脂的种类适当选择。在涂料中,相对于上述树脂100质量份,优选包含5质量份~20质量份的上述固化剂,更优选包含7质量份~15质量份的上述固化剂。若固化剂的量为上述范围,则由涂料得到的涂膜的固化性良好。

[0077] (3) 其他的成分

[0078] 另外,涂料中也可以包含无机颗粒或有机颗粒。若涂料中包含这些,则容易调整所得到的涂膜的表面粗糙度等。在此,无机颗粒或有机颗粒的平均粒径优选为4μm~80μm,更优选为10μm~60μm。无机颗粒或有机颗粒的平均粒径是通过库尔特计数法测定的值。此外,对于无机颗粒或有机颗粒的形状,不特别地进行限制,但从容易调整所得到的涂膜的表面状态的观点来看,优选为大致球状。

[0079] 无机颗粒的例子包括:二氧化硅、硫酸钡、滑石、碳酸钙、云母、玻璃珠粒、玻璃薄片。另外,有机颗粒的例子包括由丙烯酸树脂或聚丙烯腈树脂构成的树脂珠粒。这些树脂珠粒可以使用公知的方法制造,也可以是市场销售品。市场销售的丙烯酸树脂珠粒的例子包括:东洋纺株式会社制的“TAFTIC AR650S(平均粒径18μm)”、“TAFTIC AR650M(平均粒径30μm)”、“TAFTIC AR650MX(平均粒径40μm)”、“TAFTIC AR650MZ(平均粒径60μm)”、“TAFTIC AR650ML(平均粒径80μm)”。另外,市场销售的聚丙烯腈树脂珠粒的例子包括:东洋纺株式会社制的“TAFTIC A-20(平均粒径24μm)”、“TAFTIC YK-30(平均粒径33μm)”、“TAFTIC YK-50(平均粒径50μm)”及“TAFTIC YK-80(平均粒径80μm)”等。

[0080] 对于涂膜中包含的无机颗粒和/或有机颗粒的量,可以根据所希望的涂膜的表面状态等适当选择。通常,相对于涂料的固体成分100质量份的、无机颗粒和/或有机颗粒的合计量可以设为1质量份~40质量份。

[0081] 另外,涂料也可以根据需要而包含着色颜料。着色颜料的平均粒径例如可以设为0.2μm~2.0μm。这样的着色颜料的例子包括:氧化钛、氧化铁、黄色氧化铁、酞菁蓝、炭黑、钴蓝等。另外,在涂料中包含着色颜料的情况下,相对于涂料的固体成分100质量份,其量优选为20质量份~60质量份,更优选为30质量份~55质量份。

[0082] 另外,涂料中也可以根据需要而包含有机溶剂。对于该有机溶剂,只要能够使上述有机硅树脂或树脂、固化剂、无机颗粒或有机颗粒等充分地溶解、或分散即可,不特别地进行限制。有机溶剂的例子包括:甲苯、二甲苯、Solvesso(注册商标)100(商品名、埃克森美孚公司制)、Solvesso(注册商标)150(商品名、埃克森美孚公司制)、Solvesso(注册商标)200(商品名、埃克森美孚公司制)等烃系溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、异佛尔酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单乙醚乙酸酯等酯系溶剂;甲醇、异丙醇、正丁醇等醇系溶剂;乙二醇单乙醚、二甘醇单丁醚等醚醇系溶剂;等。涂料中可以仅包含这些中的一种,也可以包含两种以上。这些当中,从与树脂的相溶性等观点来看,优选为二甲苯、Solvesso(注册商标)100、Solvesso(注册商标)150、环己酮、正丁醇。

[0083] (4) 涂料的制备方法

[0084] 不特别地限制涂料的制备方法。可以与公知的涂料同样地,通过将上述材料混合、

搅拌或者分散,进行制备。此外,有机硅树脂也可以与其他成分预先混合。另外,也可以预先混合有机硅树脂以外的材料,之后再混合有机硅树脂。

[0085] 2.涂料的用途

[0086] 上述的涂装金属板用涂料被涂覆在金属板上。在此,对于涂覆涂料的金属板,可以使用一般用作建筑板的金属板。这样的金属板的例子包括:热浸镀Zn-55%Al合金钢板等镀层钢板;普通钢板或不锈钢钢板等钢板;铝板;铜板等。在不阻碍本发明的效果的范围内,也可以在金属板的表面上形成化学转化处理皮膜或底涂涂膜等。并且,在不损害本发明的效果的范围内,也可以对该金属板进行压花加工、深拉成型加工等凹凸加工。

[0087] 对于金属板的厚度,不特别地进行限制,能根据涂装金属板的用途适当选择。例如,在将涂装金属板用作金属壁板材料的情况下,可以将金属板的厚度设为0.15mm~0.5mm。

[0088] 对于在金属板的表面上涂覆上述的涂料的方法,不特别地进行限制,能够从公知的方法中适当选择。涂料的涂覆方法的例子包含:辊涂法、幕流法、旋涂法、空气喷涂法、无空气喷涂法及浸渍提拉法。这些当中,从容易高效地得到具有所希望的厚度的涂膜的观点来看,优选为辊涂法。

[0089] 另外,根据涂料中的树脂的种类等,适当选择涂料的固化方法,例如可以是通过加热进行的焙烧等。从防止涂料中的树脂等的分解、且得到均匀的涂膜的观点来看,焙烧处理时的温度优选为120℃~300℃,更优选为150℃~280℃,进一步优选为180℃~260℃。对于焙烧处理时间,不特别地进行限制,从与上述相同的观点来看,优选为3秒~90秒,更优选为10秒~70秒,进一步优选为20秒~60秒。

[0090] 另外,在涂料的焙烧时,也可以为了在短时间内使涂料固化,以板面风速为0.9m/s以上的方式吹送风。在上述的涂料中,有机硅树脂与其他成分氢键合。因此,即使一边吹送风一边使涂料固化,有机硅树脂也不易蒸发,不易污染加热装置。

[0091] 在此,形成在金属板上的涂膜的厚度可以根据涂装金属板的用途等适当选择,通常在3μm~30μm的范围内。该厚度是通过重量法根据焙烧涂膜的比重、以及除去涂膜前后的涂装金属板的重量差求得的值,该涂膜的除去是通过喷砂等进行的。在涂膜过薄的情况下,涂膜的耐久性及隐蔽性有时会不充分。另一方面,在涂膜过厚的情况下,有时制造成本增大,并且在焙烧时容易产生起泡。

[0092] 对于本发明的涂料,在上述涂膜的形成后,通过进行火焰处理,将其表面亲水化。若对上述的涂料的涂膜进行火焰处理,则涂膜表面的有机硅树脂的烃基(例如甲基或苯基等)被分解,产生硅烷醇基或硅氧烷键。由此,涂膜表面的亲水性提高,显现耐雨痕污垢性。

[0093] 可以将火焰处理设为,将形成有涂膜的金属板载置于带式输送机等输送机上,一边使其沿一定方向移动,一边利用火焰处理用燃烧器对涂膜发出火焰的方法等。

[0094] 在此,火焰处理量优选为30kJ/m²~1000kJ/m²,更优选为100kJ/m²~600kJ/m²。另外,本说明书中的“火焰处理量”,是指以液化石油气(liquefied petroleum gas)等可燃气体的供给量为基准计算的涂装金属板的单位面积的热量。该火焰处理量可以通过火焰处理用燃烧器的燃烧器头部与涂膜表面之间的距离、涂膜的输送速度等调整。在火焰处理量小于30kJ/m²时,有时会发生处理不均,因而难以使涂膜表面均匀地亲水化。另一方面,若火焰处理量超过1000kJ/m²,则涂膜有时氧化而变黄。

[0095] 以下,对能够用于本发明的涂料的涂膜的火焰处理的火焰处理用燃烧器的一例进行说明,但火焰处理方法不限于该方法。

[0096] 火焰处理用燃烧器具有:用于供给可燃性气体的气体供给管、使从该气体供给管供给的可燃性气体燃烧的燃烧器头部、以及用于支撑这些的支撑部件。在图1A、图1B及图1C中示出火焰处理用燃烧器的燃烧器头部的示意图。图1A是燃烧器头部的侧视图,图1B是该燃烧器头部的主视图,图1C是该燃烧器头部的仰视图。此外,为了便于理解,图1A及图1B中以粗线强调地示出对应于火焰口22b的部分,但实际上不能从侧面及正面对火焰口22b进行目视确认。

[0097] 燃烧器头部22具有与气体供给管23连接的大致四棱柱状的壳体22a和配置于该壳体的底面的火焰口22b,使从气体供给管23供给的可燃性气体在火焰口22b燃烧。

[0098] 燃烧器头部22的壳体22a内部的结构可以设为与一般的火焰处理用燃烧器相同的结构,例如也可以形成用于使从气体供给管23供给的可燃性气体流动到火焰口22b的流路等。另外,对于从正面看时的壳体22a的宽度,可配合要进行火焰处理的涂膜的宽度适当选择。另外,对于从侧面看时的壳体22a的宽度,可配合火焰口22b的涂膜的输送方向的宽度(图1A中以L表示的宽度)等适当选择。

[0099] 另一方面,火焰口22b是设置于壳体22a的底面的通孔。对火焰口22b的形状不特别地进行限制,可以设为矩形或圆孔形状。但是,从在涂膜的宽度方向上均匀地进行火焰处理的观点来看,特别优选为矩形。另外,火焰口22b的与涂膜的输送方向垂直的方向上的宽度(图1B中以W表示的宽度),只要等于或者大于进行火焰处理的涂膜的宽度即可,例如可以设为50cm~150cm左右。另一方面,对于火焰口22b的涂膜的输送方向上的宽度(图1A中以L表示的宽度),可以根据可燃性气体的喷出稳定性等适当设定,例如可以设为1mm~8mm左右。

[0100] 气体供给管23是一方与燃烧器头部22连接、另一方与气体混合部(未图示)连接的气体流路。气体混合部是与可燃气体气瓶等可燃气体供给源(未图示)、以及空气瓶、氧气瓶、空气压缩机、鼓风机等供给空气的助燃气体供给源(未图示)连接,且用于预先混合可燃气体和助燃气体的部件。此外,优选从气体混合部向气体供给管23供给的可燃性气体(可燃气体和助燃气体的混合气体)中的氧的浓度是一定的,优选气体混合部根据需要而具备用于向气体供给管23供给氧的氧供给器。

[0101] 上述可燃气体的例子包括:氢气、液化石油气(liquefied petroleum gas, LPG)、液化天然气(liquefied natural gas, LNG)、乙炔气体、丙烷气体、以及丁烷等。这些当中,从易于形成所希望的火焰的观点来看,优选为LPG或LNG,特别优选为LPG。另一方面,上述助燃气体的例子包括空气或氧气,从可操作性等方面来看,优选为空气。

[0102] 对于通过气体供给管23向燃烧器头部22供给的可燃性气体中的可燃气体与助燃气体的混合比,可根据可燃气体及助燃气体的种类适当设定。例如,在可燃气体为LPG、助燃气体为空气的情况下,相对于体积为1的LPG,优选将空气的体积设为24~27,更优选设为25~26,进一步优选设为25~25.5。另外,在可燃气体为LNG、助燃气体为空气的情况下,相对于体积为1的LNG,优选将空气的体积设为9.5~11,更优选设为9.8~10.5,进一步优选设为10~10.2。

[0103] 在该火焰处理用燃烧器中,一边使涂膜移动,一边进行涂膜的火焰处理。这时,可以通过从燃烧器头部22的火焰口22b向涂膜喷出可燃性气体,并使该可燃性气体燃烧而进

行上述火焰处理。对于燃烧器头部22与涂膜之间的距离,如上所述,可根据火焰处理量适当选择,通常可以设为10mm~120mm左右,优选设为25mm~100mm,更优选设为30mm~90mm。在燃烧器头部与涂膜之间的距离过近的情况下,有时由于金属板的翘曲等,导致涂膜与燃烧器头部接触。另一方面,在燃烧器头部与涂膜之间的距离过远的情况下,火焰处理需要大量能量。此外,在火焰处理时,可以从火焰处理用燃烧器向涂膜表面垂直地发出火焰,但也可以以与涂膜表面成一定角度的方式,从火焰处理用燃烧器向涂膜表面发出火焰。

[0104] 另外,对于涂膜的移动速度,可以根据上述的火焰处理量适当选择,通常优选为5m/分钟~70m/分钟,更优选为10m/分钟~50m/分钟,进一步优选为20m/分钟~40m/分钟。通过使涂膜以5m/分钟以上的速度移动,能够高效地进行火焰处理。另一方面,在涂膜的移动速度过快的情况下,易于因涂膜的移动而产生气流,有时无法充分地进行火焰处理。

[0105] 另外,上述中,示出了在壳体22a上仅具有一个火焰口22b的燃烧器头部22,但燃烧器头部22的结构不限于上述结构。例如,如图2A及图2B所示,燃烧器头部22也可以具有与火焰口22b平行的辅助火焰口22c。图2A是燃烧器头部的侧视图,图2B是该燃烧器头部的仰视图。此外,为了便于理解,在图2A中以粗线强调地示出对应于火焰口22b和辅助火焰口22c的部分,但实际上,不能从侧面对火焰口22b和辅助火焰口22c进行目视确认。在此,火焰口22b与辅助火焰口22c之间的间隔优选为2mm以上,例如可以设为2mm~7mm。这时,壳体22a具有供非常微量的可燃性气体从辅助火焰口22c通过的结构。从辅助火焰口22c喷出的可燃性气体的量优选为从火焰口22b喷出的可燃性气体的5%以下,更优选为3%以下。在辅助火焰口22c产生的火焰对涂膜的表面处理几乎不带来影响,但由于具有辅助火焰口22c,从火焰口22b喷出的可燃性气体的直进性增加,并形成波动小的火焰。

[0106] 另外,也可以在上述的火焰处理前,进行将涂膜表面加热至40℃以上的预热处理。若将火焰照射到形成于导热率高的金属板(例如,导热率为10W/mK以上的金属板)表面的涂膜,则因可燃性气体的燃烧而产生的水蒸气被冷却而变成水,并暂时积聚在涂膜的表面。然后,该水吸收火焰处理时的能量而成为水蒸气,因此有时会阻碍火焰处理。相对于此,通过预先加热涂膜表面(金属板),能够抑制火焰照射时的水的产生。

[0107] 对预热涂膜的方法不特别地进行限定,可以使用一般被称为干燥炉的加热装置。例如,可以使用间歇式的干燥炉(也称为“金库炉”),其具体例包括:株式会社五十铃制作所公司制的低温恒温器(型号MINI CATALINA MRLV-11)、株式会社东上热学公司制的自动排出型干燥器(型号ATO-101)、以及株式会社东上热学公司制的简易防爆规格干燥器(型号TNAT-1000)等。

[0108] 如上所述,根据本发明的涂料,能够使有机硅树脂在涂膜表面均匀地浓化,能够均匀地提高所得到的涂装金属板的亲水性。另外,本发明的涂料的保存稳定性较高,并且污染加热装置的情况较少。因此,根据本发明的涂料,能够高效地制造能够适用于各种建筑物的外装建材等、且不易产生雨痕污垢等的涂装金属板。

[0109] [实施例]

[0110] 以下,参照实施例对本发明进行详细说明,但本发明不限于这些实施例。

[0111] 1.涂料的制备

[0112] 通过以下的方法,制备了各涂料。

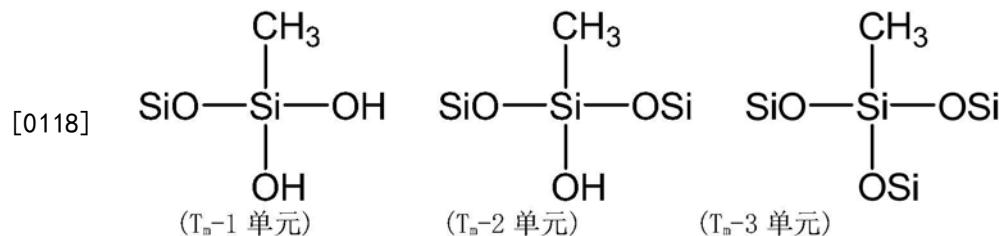
[0113] 1-1.甲基系有机硅树脂的合成1

[0114] 在2L的烧瓶中装入甲基三甲氧基硅烷408g(3.0摩尔),在10℃以下添加水800g,充分混合。接下来在冰浴冷却下,在5℃~25℃下用20分钟~40分钟,将0.05N的盐酸水溶液180g~216g(10.0摩尔~12.0摩尔)滴下。滴下结束后,以5℃~25℃搅拌0.6小时~6小时,使水解及脱水缩合完成。由此,得到了硅烷醇基的含量不同的7种包含甲基系有机硅树脂A~G的制备液。此外,通过调整上述反应时间(搅拌时间)及反应温度、以及盐酸水溶液的添加量,调整了甲基系有机硅树脂A~G的硅烷醇基量和构成单元量。

[0115] 之后,从该制备液中,将通过水解而生成的甲醇,以70℃、60mmHg减压蒸馏1小时而去除。蒸馏去除甲醇后的制备液是混浊的,通过静置一晚而分离为两层。下层是不溶于水而沉降的有机硅树脂。在该制备液中添加甲基异丁基甲酮(MIBK)469g,以室温搅拌1小时。由此,使沉降的有机硅树脂完全溶解于MIBK。然后,静置该制备液,使水层与MIBK层分离。之后,利用带栓塞的烧瓶去掉下层的水层,得到了固体成分为50质量%、且无色透明的有机硅树脂溶液。

[0116] 以²⁹Si-NMR对所得到的甲基系有机硅树脂A的结构进行了测定,结果观测到两条宽的信号。这些信号的化学位移为(1) $\delta = -54\text{ppm} \sim -58\text{ppm}$ 、(2) $\delta = -62\text{ppm} \sim -68\text{ppm}$ 。该化学位移分别归属于由以下的化学式表示的T_n单元中的、T_n-2单元及T_n-3单元的硅原子。也就是说,在该甲基系有机硅树脂A中不包含T_n-1单元。另外,对甲基系有机硅树脂A进行了¹H-NMR分析,结果为:来源于甲基三甲氧基硅烷的甲氧基已全部水解成为羟基。

[0117] [化学式4]



[0119] 并且,按以下的条件进行GPC分析(聚苯乙烯换算),测定了有机硅树脂A的重量平均分子量M_w和分子量分布M_w/M_n。

[0120] 测定机种: TOSOH公司制HLC-8320GPC

[0121] 管柱: Shodex K-G+K-805L×2根+K-800D

[0122] 洗脱液: 氯仿

[0123] 温度: 管柱恒温槽40.0℃

[0124] 流速: 1.0mL/min

[0125] 浓度: 0.2质量/体积%

[0126] 注入量: 100μl

[0127] 溶解性: 完全溶解

[0128] 前处理: 利用0.45μm过滤器过滤

[0129] 检测器: 示差折射仪(RI)

[0130] 同样地,关于甲基系有机硅B~G,也通过²⁹Si-NMR及¹H-NMR分析,确定了结构。另外,通过GPC分析,测定了重量平均分子量M_w和分子量分布M_w/M_n。甲基系有机硅A~G的分析结果如以下的表1所示。

[0131] [表1]

有机硅 树脂	重量平均 分子量	分子量 分布 (Mw/Mn)	T 单元 /D 单元	T _a 单元			相对于 Si 原子量的 硅烷醇基量 (摩尔%)	
				T _m -1 单元 (摩尔%)	T _m -2 单元 (摩尔%)	T _m -3 单元 (摩尔%)		
[0132]	A	48000	7.2	100/0	0	8	92	8
	B	2600	2.4	100/0	0	29	71	29
	C	1400	1.7	100/0	0	38	62	38
	D	790	1.4	100/0	0	48	52	48
	E	51000	11.8	100/0	0	4	96	4
	F	1300	1.3	100/0	0	52	48	52
	G	680	1.1	100/0	0	24	76	24

[0133] 1-2. 甲基系有机硅树脂的合成2

[0134] 在2L的烧瓶中装入甲基三甲氧基硅烷286g～163g(2.1摩尔～1.2摩尔)及二甲基二甲氧基硅烷108g～216g(0.9摩尔～1.8摩尔),在10℃以下添加水800g,充分混合。接下来,在冰浴冷却下,在5℃～25℃下用20分钟～40分钟,将0.05N的盐酸水溶液180g～216g(10.0摩尔～12.0摩尔)滴下。滴下结束后,以5℃～25℃搅拌0.6小时～6小时,进行了水解及脱水缩合。滴下结束后,进行与甲基系有机硅树脂的合成1同样的操作,得到了固体成分约50质量%的、包含甲基系有机硅树脂H～J的三种有机硅树脂溶液。此外,通过调整上述反应时间(搅拌时间)、反应温度、盐酸水溶液的添加量、以及装入量,调整了甲基系有机硅树脂H～J的硅烷醇基和构成单元量。

[0135] 关于所得到的甲基系有机硅H～J,通过²⁹Si-NMR及¹H-NMR分析,确定了结构。并且,通过GPC分析,测定了重量平均分子量Mw和分子量分布Mw/Mn。甲基系有机硅H～J的分析结果如以下的表2所示。另外,表2中的D_m-1单元及D_m-2单元分别是由以下的化学式表示的结构单元。

[0136] [化学式5]



[0138] [表2]

有机硅 树脂	重量 平均 分子量	分子量 分布 (Mw/Mn)	T 单元 /D 单元	T _a 单元			D _a 单元		相对于 Si 原子量的 硅烷醇基量 (摩尔%)
				T _m -1 单元 (摩尔%)	T _m -2 单元 (摩尔%)	T _m -3 单元 (摩尔%)	D _m -1 单元 (摩尔%)	D _m -2 单元 (摩尔%)	
H	2900	2.7	71/29	0	21	50	4	25	25
I	2400	1.9	55/45	0	19	36	9	36	28
J	2100	2.0	40/60	0	14	26	13	47	27

[0140] 1-3. 甲基/苯基系有机硅树脂的合成3

[0141] 在2L的烧瓶中装入甲基三甲氧基硅烷326g～41g(2.4摩尔～0.3摩尔)和苯基三甲氧基硅烷119g～535g(0.6摩尔～2.7摩尔),在10℃以下添加水800g,充分混合。接下来,在冰浴冷却下,在5℃～25℃下用20分钟～40分钟,将0.05N的盐酸水溶液180g～216g(10.0摩

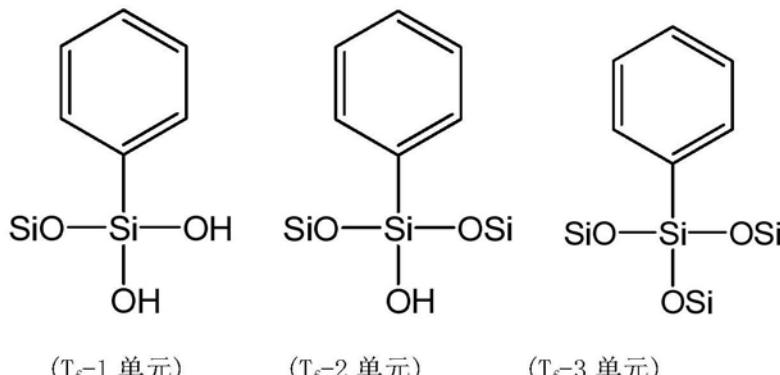
尔~12.0摩尔)滴下。滴下结束后,以5℃~25℃搅拌0.6小时~6小时,使水解及脱水缩合完成。滴下结束后,进行与甲基系有机硅树脂的合成1同样的操作,得到了固体成分约50质量%的包含甲基/苯基系有机硅树脂K~0的五种制备液。此外,通过调整上述反应时间(搅拌时间)、反应温度、盐酸水溶液的添加量、以及装入量,调整了甲基/苯基系有机硅树脂K~0的硅烷醇基量和构成单元量。

[0142] 关于所得到的甲基系有机硅K~0,通过²⁹Si-NMR及¹H-NMR分析,确定了结构。此外,以²⁹Si-NMR,对甲基/苯基系有机硅树脂L的结构进行了测定,结果观测到四条宽的信号。这些信号的化学位移为(1) $\delta = -52\text{ ppm} \sim -61\text{ ppm}$ 、(2) $\delta = -62\text{ ppm} \sim -71\text{ ppm}$ 、(3) $\delta = -67\text{ ppm} \sim -75\text{ ppm}$ 、(4) $\delta = -75\text{ ppm} \sim -83\text{ ppm}$,分别归属于由下述式表示的T_m单元及T_f单元中的、T_m-2单元、T_m-3单元、T_f-2单元、以及T_f-3单元的硅原子。另外,对该甲基/苯基系有机硅树脂L进行了¹H-NMR分析,结果为:来源于甲基三甲氧基硅烷及苯基三甲氧基硅烷的甲氧基已全部水解成为羟基。并且,通过GPC分析,测定了重量平均分子量M_w和分子量分布M_w/M_n。分析结果如表3所示。

[0143] [化学式6]



[0144]



[0145] [表3]

[0146]	有机硅树脂	重量平均分子量	分子量分布(Mw/Mn)	T单元/D单元	甲基/苯基	T _m 单元			T _f 单元			相对于Si原子量的硅烷醇基量(摩尔%)
						T _{m-1} 单元(摩尔%)	T _{m-2} 单元(摩尔%)	T _{m-3} 单元(摩尔%)	T _{f-1} 单元(摩尔%)	T _{f-2} 单元(摩尔%)	T _{f-3} 单元(摩尔%)	
K	2600	2.4	100/0	80/20	0	20	60	0	5	15	25	
L	3100	2.9	100/0	66/34	0	18	48	0	9	25	27	
M	2400	2.1	100/0	50/50	0	15	35	0	16	34	31	
N	2600	1.8	100/0	20/80	0	5	15	0	21	59	26	
O	3200	2.9	100/0	10/90	0	3	7	0	29	61	32	

[0147] 1-4. 甲基/苯基系有机硅树脂的合成4

[0148] 在2L的燒瓶中裝入甲基三甲氧基矽烷109g~27g(0.8摩爾~0.2摩爾)、苯基三甲

氧基硅烷198g(1.0摩尔)、以及二甲基二甲氧基硅烷144g~216g(1.2摩尔~1.8摩尔),在10℃以下添加水800g,充分混合。接下来,在冰浴冷却下,在5℃~25℃下用20分钟~40分钟,将0.05N的盐酸水溶液180g~216g(10.0摩尔~12.0摩尔)滴下,并以5℃~25℃搅拌0.6小时~6小时而使水解及脱水缩合完成。滴下结束后,进行与甲基系有机硅树脂的合成1同样的操作,得到了固体成分约50质量%的包含甲基/苯基系有机硅树脂P~R的三种有机硅树脂溶液。此外,通过调整上述反应时间(搅拌时间)、反应温度、盐酸水溶液的添加量、以及装入量,调整了甲基/苯基系有机硅树脂P~R的硅烷醇基量和构成单元量。

[0149] 关于所得到的甲基系有机硅P~R,通过²⁹Si-NMR及¹H-NMR分析,确定了结构。并且,通过GPC分析,测定了重量平均分子量Mw和分子量分布Mw/Mn。分析结果如表4所示。

[0150] [表4]

[0151]	有机硅树脂	重量平均分子量	分子量分布(Mw/Mn)	T单元/D单元	甲基/苯基	T _m 单元			T _f 单元			D单元		相对于Si原子量的硅烷醇基量(摩尔%)
						T _m -1单元(摩尔%)	T _m -2单元(摩尔%)	T _m -3单元(摩尔%)	T _f -1单元(摩尔%)	T _f -2单元(摩尔%)	T _f -3单元(摩尔%)	D _m -1单元(摩尔%)	D _m -2单元(摩尔%)	
	P	4200	3.1	60/40	66/34	0	11	15	0	14	20	0	40	25
	Q	3900	3.1	50/50	66/34	0	8	8	0	18	16	0	50	28
	R	3300	2.7	40/60	66/34	0	3	3	0	21	13	0	60	28

[0152] 1-5. 硅酸甲酯及硅酸乙酯的准备

[0153] 使用以下的市场销售品,作为硅酸甲酯及硅酸乙酯。

[0154] [硅酸甲酯S]

[0155] 硅酸甲酯53A(COLCOAT公司制、四甲氧基硅烷的缩合物)重量平均分子量(Mw):840、数均分子量(Mn):610、Mw/Mn=1.4

[0156] [硅酸乙酯T]

[0157] 硅酸乙酯48(COLCOAT公司制、四乙氧基硅烷的缩合物)重量平均分子量(Mw):1300、数均分子量(Mn):850、Mw/Mn=1.5

[0158] 1-6. 涂料的制备

[0159] 将数均分子量5,000、玻璃化转变温度30℃、羟基值28mgKOH/g的高分子聚酯树脂(DIC公司制)、与甲氧基90摩尔%甲基化三聚氰胺树脂固化剂(三井CYTEC公司制CYMEL(注册商标)303)混合,得到了作为基底的包含聚酯树脂和三聚氰胺树脂固化剂的组合物。将聚酯树脂与甲基化三聚氰胺树脂固化剂的混合比设为70/30。

[0160] 在上述组合物中,相对于上述组合物的固体成分量,添加了1质量%的十二烷基苯磺酸作为催化剂。并且,添加了二甲氨基乙醇。此外,将二甲氨基乙醇的添加量设为,使胺当量为十二烷基苯磺酸的酸当量的1.25倍的量。

[0161] 并且,如表5所示,以相对于涂料的总固体成分量分别成为5质量%的方式,添加了上述的甲基系有机硅树脂、甲基/苯基系有机硅树脂、硅酸甲酯、或硅酸乙酯。并且,针对添加了硅酸甲酯或硅酸乙酯的涂料,以相对于涂料的总固体成分量成为5质量%的方式,添加了原甲酸三乙酯。

[0162] 2. 评价

[0163] 使用上述涂料,以如下方式制作了涂装金属板。

[0164] 2-1. 金属板的准备

[0165] 准备板厚为0.27mm、A4尺寸(210mm×297mm)、单面镀层附着量90g/m²的热浸镀Zn-55%Al合金钢板作为金属板，并对表面进行碱脱脂。之后，向该表面涂覆涂覆型铬酸盐处理液(日本涂料株式会社制NRC300NS)，使得Cr的附着量成为50mg/m²。并且，利用辊涂机涂覆环氧树脂系底层涂料(日本FINE COATINGS株式会社制700P)，使得固化膜厚成为5μm。接下来，以基材的最高到达板温为215℃的方式进行焙烧，从而得到了形成有底层涂膜的镀层钢板(以下，简称为“镀层钢板”)。

[0166] 2-2.涂料的涂覆

[0167] 利用辊涂机将上述那样制备的涂料，以使固化膜厚成为18μm的方式涂覆在上述的镀层钢板，以最高到达板温225℃、板面风速0.9m/s焙烧了45秒钟。

[0168] 2-3.火焰处理

[0169] 对上述涂料的涂膜进行了火焰处理。作为火焰处理用燃烧器，使用Flynn Burner公司(美国)制的F-3000。另外，作为可燃性气体，使用通过气体混合器将液化石油气(可燃气体)和清洁干燥空气混合而成的混合气体(液化石油气：清洁干燥空气(体积比)=1:25)。另外，相对于燃烧器的火焰口的1cm²，将各气体的流量调整为如下：液化石油气(可燃气体)为1.67L/分钟，清洁干燥空气为41.7L/分钟。此外，将涂膜的输送方向上的燃烧器头部的火焰口的长度(图1A中以L表示的长度)设为4mm。另一方面，将燃烧器头部的火焰口的与输送方向垂直的方向上的长度(图1B中以W表示的长度)设为450mm。并且，根据所希望的火焰处理量，将燃烧器头部的火焰口与涂膜表面之间的距离设为50mm。并且，通过将涂膜的输送速度设为30m/分钟，将火焰处理量调整为212kJ/m²。

[0170] 2-4.试验

[0171] 针对在实施例及比较例中所制备的涂料、以及使用该涂料制作的涂装金属板，进行了以下的试验。结果如表5所示。

[0172] (1)有机硅树脂或硅酸盐的蒸发量

[0173] 在厚度0.5mm的铝板(日本工业标准JIS A5052)的表面上，以使膜厚成为18μm的方式涂覆各实施例及比较例的涂料，形成了涂膜。然后，将形成有涂膜的涂装铝板裁出10cm×10cm的方形，溶解于氢氟酸、盐酸、硝酸的混合酸溶液，进一步照射微波以进行加热分解。之后，以超纯水进行定容而制备检测液。使用岛津制作所制ICPE-9820型ICP-AES分析装置，定量分析了该检测液中的Si。

[0174] 另一方面，除了未添加有机硅树脂或硅酸盐以外，与实施例及比较例同样地制备涂料，并使用该涂料形成了涂膜。然后，与上述同样地定量分析了检测液中的Si。

[0175] 对它们进行比较，求得涂膜中的来源于有机硅树脂或硅酸盐的Si量，该涂膜是利用各实施例及比较例中所制作的涂料得到的。另外，通过计算求得在假定有机硅树脂或硅酸盐完全未蒸发的情况下、涂膜中的Si量。然后，根据完全未蒸发的情况下Si量、与利用实施例或比较例中所制作的涂料得到的涂膜的Si量之比，按以下的基准，评价了涂膜形成时的有机硅树脂或硅酸盐的蒸发量。

[0176] ×：蒸发量为20%以上

[0177] △：10%以上且小于20%

[0178] ○：3%以上且小于10%

[0179] ◎：小于3%

[0180] 其中,将△、○、◎设为合格。

[0181] (2)涂料的贮存稳定性评价

[0182] 在40℃的恒温室中保存各涂料,利用B型粘度计测定了15日后的涂料粘度。然后,对保存前后的粘度进行比较,按以下的基准进行了评价。

[0183] ×:在恒温室放置15日以内凝胶化

[0184] △:在恒温室保存前后,涂料粘度上升率为100%以上

[0185] ○:在恒温室保存前后,涂料粘度上升率为30%以上且小于100%

[0186] ◎:在恒温室保存前后,涂料粘度上升率小于30%

[0187] 其中,将△、○、◎设为合格。

[0188] (3)铅笔硬度评价方法

[0189] 依据日本工业标准JIS K5600-5-4 (ISO/DIS 15184),进行了评价涂膜表面的耐损伤性的铅笔硬度试验。按以下的基准,评价了该涂膜表面的耐损伤性。

[0190] ○:H以上

[0191] △:B~HB

[0192] ×:2B以下

[0193] 其中,将△以上评价为合格。

[0194] (4)对于水的接触角的测定

[0195] 对使用实施例及比较例中所制备的涂料制作的涂装金属板的涂膜表面的对于水的接触角进行了测定。测定方式如下:在气温为23±2℃、相对湿度为50±5%的恒温恒湿度室中形成0.01cc的净化水的水滴,使用协和界面科学株式会社制的接触角计DM901进行了测定。

[0196] (5)耐雨痕污垢性的评价

[0197] 以如下方式对耐雨痕污垢性进行了评价。

[0198] 首先,将使用实施例及比较例中所制备的涂料制作的涂装金属板分别安装于垂直暴露台。并且,将波纹板以相对于地面为角度20°的方式安装于该涂装金属板的上部。这时,以使雨水在涂装金属板表面上呈条状流动的方式设置了波纹板。在该状态下,进行了六个月的室外暴露试验,观察了污垢的附着状态。以如下方式,利用暴露前后的涂装金属板的明度差(ΔL)进行了对于耐雨痕污垢性的评价。

[0199] ×: ΔL 为2以上的情况(污垢显眼)

[0200] △: ΔL 为1以上且小于2的情况(雨痕污垢不显眼但能够目视确认)

[0201] ○: ΔL 小于1的情况(雨痕污垢几乎无法目视确认)

[0202] ◎: ΔL 小于1且雨痕污垢完全无法目视确认。

[0203] 其中,将△、○、◎设为合格。

[0204]

[表 5]

No.	亲水化剂的种类	标号	甲基/苯基比	T单元/D单元比	相对于Si原子量的硅烷醇基量(摩尔%)		分子量		表面处理方法	涂料贮存稳定性	铅笔硬度	对于水的接触角(°)	耐雨痕污垢性评价	
					Mw	Mw/Mn	蒸发声评价	贮存稳定性评价						
1	甲基系 有机硅树脂	A	100/0	100/0	8	48,000	7.2	◎	火焰	△	○	59	△	
2		B	100/0	100/0	29	2,600	2.4	○	火焰	○	○	24	◎	
3		C	100/0	100/0	38	1,400	1.7	○	火焰	○	○	23	◎	
4		D	100/0	100/0	48	790	1.4	○	火焰	△	○	39	○	
5		G	100/0	100/0	24	680	1.1	△	火焰	○	○	22	◎	
6		H	100/0	71/29	25	2,900	2.7	○	火焰	○	○	29	◎	
7		I	100/0	55/45	28	2,400	1.9	○	火焰	○	○	35	○	
8		J	100/0	40/60	27	2,100	2.0	○	火焰	○	○	48	△	
9		K	80/20	100/0	25	2,600	2.4	○	火焰	○	○	22	◎	
10		L	66/34	100/0	27	3,100	2.9	○	火焰	○	○	24	◎	
11		M	50/50	100/0	31	2,400	2.1	○	火焰	○	○	26	○	
12		N	20/80	100/0	26	2,600	1.8	○	火焰	○	○	25	○	
13		O	10/90	100/0	32	3,200	2.9	○	火焰	○	△	27	○	
14		P	66/34	60/40	25	4,200	3.1	○	火焰	○	○	29	○	
15		Q	66/34	50/50	28	3,900	3.1	○	火焰	○	○	37	○	
16		R	66/34	40/60	28	3,300	2.7	○	火焰	○	△	49	△	
1	甲基系 有机硅树脂	E	100/0	100/0	4	51,000	11.8	○	火焰	×	○	64	×	
2	硅酸甲酯	F	100/0	100/0	52	1,300	1.3	○	火焰	×	○	51	△	
3	硅酸乙酯	S	—	—	—	—	840	1.4	×	火焰	×	△	70	×
4	硅酸乙酯	T	—	—	—	—	1,300	1.5	×	火焰	×	○	44	○

[0205] 如上述表5所示,对于硅烷醇基的量(摩尔数)相对于Si原子的量(摩尔数)为5摩尔%~50摩尔%的有机硅树脂,包含该有机硅树脂的涂料的贮存稳定性良好,在膜的加热

干燥时涂料不易蒸发(实施例1~16)。并且涂覆这些涂料且进行了火焰处理的涂装金属板的耐雨痕污垢性较高,耐损伤性也较高。

[0206] 相对于此,包含硅酸甲酯或硅酸乙酯等有机硅酸盐的涂料的贮存稳定性不充分,并且在涂膜的固化时涂料容易蒸发(比较例3及4)。并且,使用包含硅酸甲酯的涂料而制作的涂装金属板的耐损伤性较低,耐雨痕污垢性也较低(比较例3)。可作出如下推测:该涂料不仅在涂覆时硅酸甲酯难以在膜表面浓化,而且在膜的固化时硅酸甲酯还蒸发了。

[0207] 另外,即使是包含有机硅树脂的涂料,在硅烷醇基的量(摩尔数)相对于Si原子的量(摩尔数)小于5摩尔%的情况下,涂料的贮存稳定性也较低,并且耐雨痕污垢性也不充分(比较例1)。可作出如下推测:若硅烷醇基的量小于5摩尔%,则有机硅树脂的分子量容易变大,通过保存过程中的些许的反应有机硅树脂就会非常高分子化。因此,贮存稳定性较低。另外,可作出如下推测:若有机硅树脂的分子量变大,则有机硅树脂难以在表面均匀地浓化,容易成为海岛状。因此,无法充分抑制雨痕污垢。

[0208] 另一方面,在硅烷醇基的量(摩尔数)相对于Si原子的量(摩尔数)超过50摩尔%的情况下,涂料的贮存稳定性较低(比较例2)。可作出如下推测:若硅烷醇基的量超过50摩尔%,则有机硅树脂的反应性较高。因此,涂料的贮存稳定性较低。另外,可作出如下推测:由于硅烷醇基的量较多,所以有机硅树脂容易胶束化,有机硅树脂容易成为海岛状。因此,有雨痕污垢性降低的趋势。

[0209] 本申请主张基于在2017年3月29日提出的日本专利申请特愿2017-65925号的优先权。将该申请说明书及附图中记载的内容全部引用到本申请说明书中。

[0210] 工业实用性

[0211] 本发明的涂料的保存稳定性较高,并且在涂膜形成时不易污染加热装置。并且,根据该涂料,能得到不易产生雨痕污垢、且耐损伤性较高的涂装金属板。因此,该涂装金属板能够适用于各种建筑物的外装建材等。

[0212] 附图标记说明

[0213] 22 燃烧器头部

[0214] 22a 壳体

[0215] 22b 火焰口

[0216] 22c 辅助火焰口

[0217] 23 气体供给管

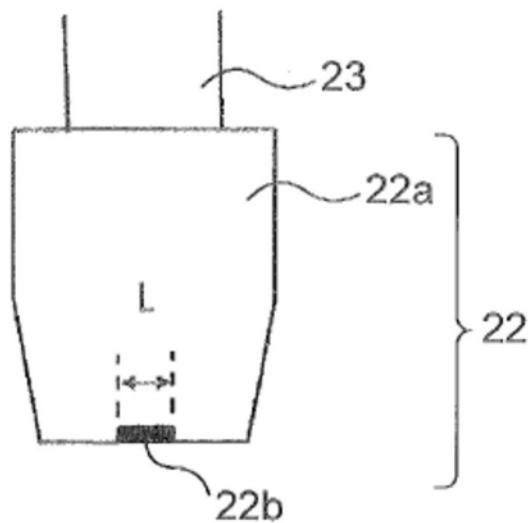


图1A

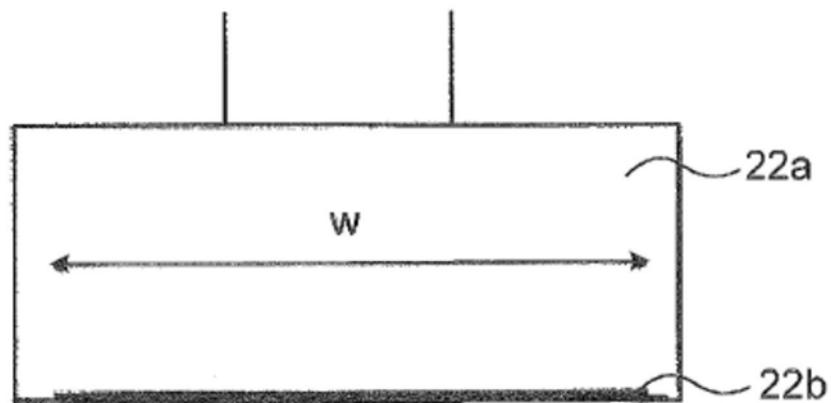


图1B

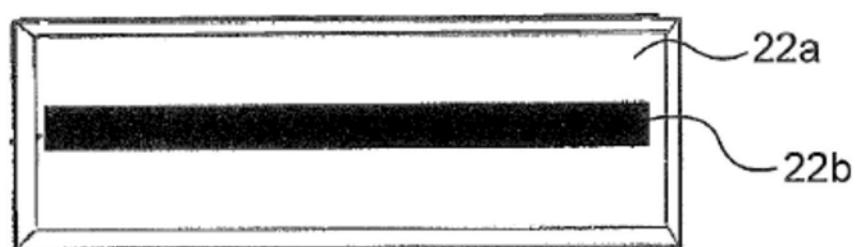


图1C

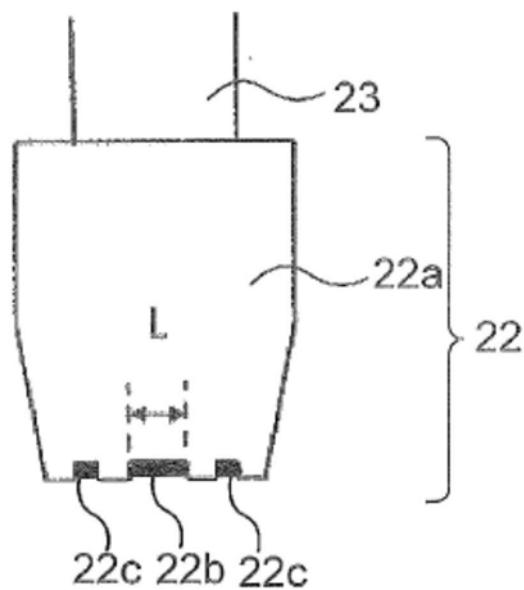


图2A

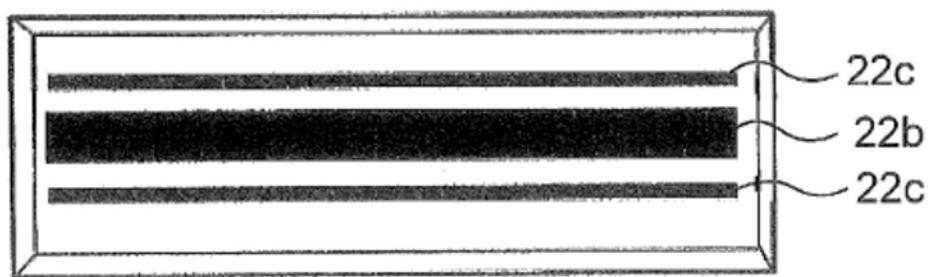


图2B