

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6851995号
(P6851995)

(45) 発行日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月12日(2021.3.12)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 201/00	(2006.01) C09D 201/00
C09D 5/03	(2006.01) C09D 5/03
C09D 175/06	(2006.01) C09D 175/06
C09D 167/00	(2006.01) C09D 167/00
C09D 133/14	(2006.01) C09D 133/14

請求項の数 17 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-566291 (P2017-566291)
(86) (22) 出願日	平成28年6月20日 (2016.6.20)
(65) 公表番号	特表2018-524443 (P2018-524443A)
(43) 公表日	平成30年8月30日 (2018.8.30)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/038323
(87) 國際公開番号	W02016/209758
(87) 國際公開日	平成28年12月29日 (2016.12.29)
審査請求日	令和1年6月20日 (2019.6.20)
(31) 優先権主張番号	14/746,313
(32) 優先日	平成27年6月22日 (2015.6.22)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	300045352 アームストロング ワールド インダスト リーズ インコーポレーテッド アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ラン カスター コロンビア アベニュー 25 OO
(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(74) 代理人	100142907 弁理士 本田 淳
(74) 代理人	100152489 弁理士 中村 美樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】土汚れ付着防止粉末コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材と、

前記基材に施されている粉末コーティングと
を備える汚れ付着防止パネルであって、前記粉末コーティングは、
フッ化炭素基を実質的に含まず少なくとも 2 つの官能基を有するポリマー樹脂を含有する結合剤と、

前記ポリマー樹脂の前記官能基と反応する架橋剤と、

溶媒を実質的に含まず、かつフッ素系陰イオン界面活性剤を含有する界面活性剤組成物とを混ぜたものを含んだ混合物から形成されており、

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は、粉末コーティング組成物の総重量を基準にして 0 . 0 5 重量 % から 4 重量 % までの範囲の量で存在する、汚れ付着防止パネル。

【請求項 2】

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は、前記粉末コーティングの総重量を基準にして 0 . 7 重量 % から 3 . 0 重量 % までの範囲の量で存在する、請求項 1 に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項 3】

前記フッ素系陰イオン界面活性剤はリン酸基置換基を含む、請求項 1 に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項 4】

10

20

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は1から6までの範囲のpHを有する、請求項3に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項5】

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は50から70までの範囲の融点を有する、請求項1に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項6】

前記ポリマー樹脂は、45から90までの範囲のガラス転移温度を有する、請求項1に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項7】

前記混合物は、揮発性有機溶媒を含まず、100%の固形分を有する、請求項1に記載の汚れ付着防止パネル。 10

【請求項8】

前記粉末コーティングは、45μmから120μmまでの範囲の厚さを有する、請求項1に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項9】

金属基材と、

前記基材に施されている粉末コーティングと

を備える汚れ付着防止パネルであって、前記粉末コーティングは、溶媒を実質的に含まない混合物から形成されており、前記混合物は、

フッ化炭素基を実質的に含まず少なくとも2つの官能基を有するポリマー樹脂を含有する結合剤と、 20

前記ポリマー樹脂の前記官能基と反応する架橋剤と、

顔料と

を含み、前記顔料は、フッ素系陰イオン界面活性剤で前処理されている、汚れ付着防止パネル。

【請求項10】

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は、リン酸基置換基及びC₆～C₁₆ペルフルオロアルキルエチル基を含む、請求項9に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項11】

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は1から6までの範囲のpHを有する、請求項10に記載の汚れ付着防止パネル。 30

【請求項12】

前記顔料は、前記粉末コーティングの総重量を基準にして10重量%から30重量%までの範囲の量で存在する、請求項9に記載の汚れ付着防止パネル。

【請求項13】

汚れ付着防止パネルを形成するための方法であって、その方法は、

a) 顔料をフッ素系陰イオン界面活性剤で前処理して、前処理済みの顔料を形成するステップと、

b) 前記前処理済みの顔料を少なくとも2つの官能基を有するポリマー結合剤及び架橋剤と混合して、溶媒を実質的に含まない粉末コーティング前駆体混合物を形成するステップと、 40

c) 前記粉末コーティング前駆体混合物を金属基材に塗布するステップと、

d) 前記架橋剤を前記ポリマー結合剤の前記官能基と反応させることにより前記粉末コーティング前駆体混合物を硬化させて、汚れ付着防止パネルを形成するステップとを含み、前記ポリマー結合剤は、フッ化炭素基を実質的に含まず、前記フッ素系陰イオン界面活性剤は、前記顔料の総重量を基準にして10重量%から25重量%までの範囲の量で存在する、方法。

【請求項14】

ステップb)の間に、前記ポリマー結合剤及び前記前処理済みの顔料は、90から110までの範囲の温度で押出機において混合される、請求項13に記載の汚れ付着防止 50

パネルを形成するための方法。

【請求項 1 5】

ステップ b) の後でかつステップ c) の前に、前記粉末コーティング混合物はペレット化される、請求項 1 3 に記載の汚れ付着防止パネルを形成するための方法。

【請求項 1 6】

前記フッ素系陰イオン界面活性剤は、前記粉末コーティング前駆体混合物の総重量を基準にして約 0 . 0 5 重量%から約 4 重量%までの範囲の量で存在する、請求項 1 3 に記載の汚れ付着防止パネルを形成するための方法。

【請求項 1 7】

前記ポリマー結合剤は、4 5 から 8 0 までの範囲のガラス転移温度を有する、請求項 1 4 に記載の汚れ付着防止パネルを形成するための方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、フッ素系陰イオン界面活性剤を含む土汚れ付着防止粉末コーティングに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ある種のフッ化炭素含有ポリマー及びシロキサン含有ポリマーは、塗料及び他の溶媒系コーティングに耐汚れ特性を付与することができる場合があることが知られている。しかしながら従来は、得られるコーティングに所望の耐汚れ特性を付与するためには、調製物全体がそのようなフッ化炭素及びシロキサン含有ポリマーを大量に含むことが必要であった。そのため、コーティングの露出表面の耐汚れ特性とコーティングが下地基材に付着する能力との間で得られるバランスが損なわれていた。したがって、下地基材との結合強度を損なわずに所望とする露出表面の撥汚性を達成する耐汚れコーティング、特に土汚れ付着防止コーティングを提供する必要性が存在する。粉末コーティング系はそのような耐汚れ特性には有利であるが、典型的な塗料及びコーティングとは異なり、無溶媒系が望ましいという更なる制約がある。 20

【発明の概要】

【0 0 0 3】

本発明の幾つかの実施形態は、基材と、基材に施された粉末コーティングとを備える汚れ付着防止パネルを含む。幾つかの実施形態では、粉末コーティングは、ポリマー樹脂と架橋剤と界面活性剤組成物を混ぜたものを含んだ混合物から形成される。幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、フッ化炭素基を実質的に含まない。界面活性剤組成物は、無溶媒であってもよく、フッ素系陰イオン界面活性剤を含んでいてもよい。幾つかの実施形態によると、フッ素系陰イオン界面活性剤は、粉末コーティング組成物の総重量を基準にして 0 . 0 5 重量%から 4 重量%までの範囲の量で存在してもよい。

【0 0 0 4】

幾つかの実施形態によると、本発明は、基材と、基材に施された粉末コーティングとを備える汚れ付着防止パネルに関する。粉末コーティングは、溶媒を実質的に含まない混合物から形成されてもよい。幾つかの実施形態では、前記混合物は、結合剤及び顔料を含む。幾つかの実施形態では、前記混合物は、フッ化炭素基を実質的に含まないポリマー樹脂を含む。幾つかの実施形態では、顔料は、フッ素系陰イオン界面活性剤で前処理されている。

【0 0 0 5】

幾つかの実施形態において、本発明は、汚れ付着防止パネルを形成するための方法に関する。その方法は、ポリマー結合剤と顔料とフッ素系陰イオン界面活性剤とを含む粉末コーティングを調製する第 1 のステップを含んでもよい。上記方法は、粉末コーティングを基材に塗布する第 2 のステップを更に含んでもよい。上記方法は、粉末コーティングを硬 40 50

化させて汚れ付着防止パネルを形成する第3のステップを更に含んでもよい。幾つかの実施形態において、汚れ付着防止コーティングが塗布される基材は、天井タイル又は天井パネルである。本発明の幾つかの実施形態によると、ポリマー結合剤は、フッ化炭素基を実質的に含まず、フッ素系陰イオン界面活性剤は、単一の顔料の総重量を基準にして10重量%から25重量%までの範囲の量で存在する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明は、基材と、基材に施された粉末コーティング層とを含む土汚れ付着防止パネルに関する。上記粉末コーティングは、陰イオン性フッ化化合物を含むことにより土汚れ付着防止特徴を示す。上記粉末コーティングは、結合剤組成物及び架橋剤のハイソリッド前駆体混合物から形成される。本明細書で考察されているように、前駆体混合物を高温度で反応させて、完全に硬化した粉末コーティング組成物を形成することができる。幾つかの実施形態では、前駆体混合物は、100%の固形分を有し、溶媒を実質的に含まない。

10

【0007】

本明細書で考察されているように、結合剤組成物は、硬化中に架橋剤と反応することができるポリマー樹脂を含むことにより、完全に硬化したマトリックス組成物を形成することができる。幾つかの実施形態によると、本発明のポリマー樹脂は、ガラス転移温度、分子量、官能性、溶融粘度、並びに膜形成及び均展特性を含む特定の材料特性を有することになる。上記の参照されている材料特性を適切に考慮せず、望ましくないポリマー樹脂を選択すると、得られる前駆体混合物が、不良な保存寿命及び不適切な処理中の流動特性を示す場合があり、得られる粉末コーティングが、コーティングを施行不能にする不適切な膜形成特徴を示す場合があるため、粉体コーティングに適さない組成物がもたらされる場合がある。

20

【0008】

本発明によると、ポリマー樹脂は、室温よりも高いガラス転移温度(T_g)、好ましくは少なくとも約50のガラス転移温度(T_g)を有する少なくとも1つのポリマー組成物を含むべきである。本発明の幾つかの実施形態によると、ポリマー樹脂は、約50の T_g を有していてもよい。本発明の幾つかの実施形態によると、ポリマー樹脂は、約60の T_g を有していてもよい。本発明の幾つかの実施形態によると、ポリマー樹脂は、約70の T_g を有していてもよい。本発明の目的では、用語「約」は、+/-5%を意味する。

30

【0009】

ポリマー樹脂のガラス転移温度を正しく選択することは、粉末コーティングの塗布にとって重要な検討事項である。 T_g が低すぎると、混合物の焼結並びに保管及び/又は輸送中の凝集に耐えることができない前駆体混合物がもたらされるため、前駆体混合物の保存寿命が損なわれる。反対に、粉末コーティングは固形分が高いため、高過ぎる T_g を有するポリマー樹脂を選択すると、処理中の流動性又は塗布後の均展特性が不適切な前駆体混合物がもたらされ、それにより粉末コーティング組成物が不均一に塗布される場合がある。ポリマー樹脂の T_g は、本明細書で考察されているように、分子量、ポリマー骨格のタイプ、及び結晶化度を含むがそれらに限定されない幾つかのパラメーターを選択することにより制御することができる。

40

【0010】

ポリマー樹脂の流動特性は、溶融粘度により測定される。固形分が高い場合(好ましくは、固形物100%、無溶媒)、低い溶融粘度を得ることは、処理中にポリマー樹脂の最大流動性を確保するための検討事項である。混合及び硬化中、ポリマー樹脂は、処理されると共に(本明細書で考察されているように)、前駆体混合物に存在する架橋剤とも呼ばれる硬化剤と反応し始める。そのため、完全に硬化した粉末コーティングになると共に、前駆体混合物の粘性が著しく増加する。したがって、低い溶融粘度を示すポリマー樹脂を使用することは、完全に硬化した粉末コーティングに近づく架橋度に反応する前に、処理ユニット(本明細書で考察されているような)で前駆体混合物が混合及び流動するのに十

50

分な時間を確保するための基準である。ポリマー樹脂の溶融粘度は、本明細書で考察されているように、分子量、官能性、及びポリマー骨格のタイプを含む幾つかの要因の結果である。ここで、ポリマー樹脂及び前駆体混合物全体の具体的な溶融粘度を考察する。

【0011】

本発明によると、ポリマー樹脂は、約1,500から15,000までの範囲の重量平均(M_w)分子量を有する少なくとも1つのポリマー組成物を含むべきである。本発明の幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、約15,000から30,000までの範囲の重量平均(M_w)を有していてもよい。ポリマー樹脂の分子量は、粉末コーティングの柔軟性、衝撃強度、及び加工性(つまり、溶融粘度)に影響を及ぼす。より大きな分子量(M_w)を有するポリマー樹脂は、より低い重量(M_w)のポリマー樹脂と比較して、より大きな溶融粘度を示す。10

【0012】

好ましい実施形態では、約1,500から約15,000までの範囲の分子量(M_w)を有するポリマー樹脂は、約1の多分散性を有する。多分散性は、ポリマー組成物の数平均(M_n)分子量に対する重量平均(M_w)分子量の比である。約1の多分散性を有することにより、処理中の前駆体混合物の所望の低溶融粘度を犠牲にせずに、得られる粉末コーティングの物理的特性(つまり、柔軟性、衝撃強度)が最大化される。本発明の幾つかの実施形態による粉末コーティングに必要とされる場合があるように、高い固体分(好ましくは、無溶媒)の前駆体混合物を処理する場合、低溶融粘度が好ましい。20

【0013】

幾つかの実施形態によると、本発明の粉末コーティングを形成する三次元架橋ポリマーネットワークを形成するには、ポリマー樹脂が、架橋剤に存在する官能基と反応するのに平均で少なくとも2つの官能基が利用可能であるポリマーを含むことが必要である。幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、官能基の平均数が、2から10個の官能基の平均範囲であってもよい。幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、直鎖又は分岐の骨格を有していてもよく、官能基の位置は、ポリマー樹脂の骨格のタイプに依存するだろう。幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、ポリマーの末端に位置する2~4個の官能基を有する直鎖ポリマーである。ポリマー樹脂の官能基は、ヒドロキシル基、カルボン酸基、イソシアネート基、エポキシ基、アクリル基、及びそれらの組み合わせから選択してもよい。幾つかの実施形態では、ポリマー結合剤の官能基は、本明細書で考察されているように、一時的にブロックされていてもよい。30

【0014】

本発明の幾つかの実施形態によると、ポリマー樹脂は、エステル基、ウレタン基、炭酸基、エポキシ基、及びそれらの組み合わせから選択される部分を有する骨格を有するポリマーを含んでいてもよい。

【0015】

幾つかの実施形態では、結合剤組成物は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、及びポリエステル-ウレタンアクリレート樹脂から選択されるポリマー樹脂を含む。好適なポリエステル樹脂は、ヒドロキシル官能性(OH)又はカルボキシル官能性(COOH)であってもよい。ポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸及びポリオールの反応産物であってもよい。本発明の目的では、用語「ポリカルボン酸」は、少なくとも2つのカルボン酸基を有する化合物を含む。本発明の目的では、用語「ポリオール」は、少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物を含む。ヒドロキシル官能性ポリエステルの場合、ポリオールは、ポリカルボン酸に対して、OH:COOHが2:1から6:1までの範囲の化学量論的過剰量で存在する。ポリオールが過剰であると、エステル化反応中に遊離カルボン酸基は全て消費されるが、過剰ヒドロキシル基は消費されずに残ることになる。ヒドロキシル基は、ポリエステルの末端に存在してもよい。カルボキシル官能性ポリエステルの場合、ポリカルボン酸は、ポリオールに対して、COOH:OHが2:1から6:1までの範囲の化学量論的過剰量で存在する。ポリカルボン酸が過剰であると、エステル化反応中に、遊離ヒドロキシル基は全て消費されるが、過剰カルボン酸基が消費され4050

ずに残ることになる。カルボン酸基は、ポリエステルの末端に存在してもよい。

【0016】

ポリエステル樹脂を形成するヒドロキシル官能性化合物及びカルボキシル官能性化合物の縮合反応は、触媒により支援することができる。幾つかの非限定的な実施形態では、触媒は、N-メチルイミダゾール、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、及びペントメチルジエチレントリアミン、及びそれらの混合物から選択してもよい。好適なエステル化触媒の他の例としては、テトラブチル-o-チタネート、オクタン酸第一スズ、p-トルエンスルホン酸、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

【0017】

非限定的な実施形態では、ポリオールは、ジオール、トリオール、又は4~8つのヒドロキシル基を有する高級官能性ポリオール(例えば、テトロール)であってもよい。幾つかの実施形態では、ポリオールは、芳香族、脂環式、脂肪族、又はそれらの組み合わせであってもよい。幾つかの実施形態では、カルボキシル官能性化合物は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、4~8つのカルボン酸基を有する高級官能性ポリカルボン酸、又はそれらの組み合わせである。幾つかの実施形態では、ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族、又はそれらの組み合わせであってもよい。

【0018】

幾つかの実施形態では、ポリオールは、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、トリエチレンギリコール、トリプロピレンギリコール、ヘキシレンギリコール、ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、及びネオペンチルグリコール等のアルキレンギリコール；水素化ビスフェノールA；シクロヘキサンジオール；1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、及び2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールを含むプロパンジオール；1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、及び2-エチル-1,4-ブタンジオールを含むブタンジオール；トリメチルペンタンジオール及び2-メチルペンタンジオールを含むペンタンジオール；シクロヘキサンジメタノール；1,6-ヘキサンジオールを含むヘキサンジオール；ヒドロキシアルキル化ビスフェノール；ポリエーテルグリコール、例えばポリ(オキシテトラメチレン)グリコールから選択されるジオールを含んでいてもよい。幾つかの実施形態では、ポリオールは、トリメチロールプロパン、ペントエリトリトール、ジペントエリトリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、ジメチロールシクロヘキサン、及びグリセロール等から選択されるトリオール又は高級ポリオールであってもよい。

【0019】

幾つかの実施形態では、ポリカルボン酸は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、デカン二酸、ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テレフタル酸ジメチル、2,5-フランジカルボン酸、2,3-フランジカルボン酸、2,4-フランジカルボン酸、3,4-フランジカルボン酸、2,3,5-フラントリカルボン酸、2,3,4,5-フランテトラカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、並びにそれらの無水物及びそれらの混合物から選択されるジカルボン酸を含んでいてもよい。幾つかの実施形態では、ポリカルボン酸は、トリメリト酸及びその無水物等のトリカルボン酸から選択してもよい。

【0020】

幾つかの実施形態では、粉末コーティング組成物に好適なポリウレタン樹脂は、例えば、米国特許第4,404,320号明細書及び米国特許第4,246,380号明細書に開示されている。好適なポリエステル-ウレタンアクリレートは、例えば米国特許第6,284,321号明細書に開示されている。粉末コーティング組成物に好適なエポキシ化

10

20

30

40

50

合物は、例えば、米国特許第5,732,052号に開示されている。

【0021】

ポリエステル樹脂を生成するために使用される反応物の特定のタイプ及び量は、ポリマー樹脂の溶融粘度、結晶化度、及びTgに著しい影響を及ぼす。特に、芳香族及び/又は脂環式モノマーは、高いTgのポリマーに結びつき、より長鎖の脂肪族モノマーは、より低いTgのポリマーに結びつく。例えば、テレフタル酸/イソフタル酸に由来するエステル基を骨格中に著しいレベルで有するポリエステル樹脂は、ある量のテレフタル酸/イソフタル酸をアジピン酸に置換することにより、そのTgを低下させることができ、それにより、より柔軟性があり、より低い温度で流動する可能性がより高いポリエステル樹脂が作製される。しかしながら、アジピン酸を多量に置換し過ぎると、粉末コーティング調製物で使用するには低すぎるTgを有するポリエステルがもたらされることになる。10

【0022】

非限定的な実施形態では、ポリマー樹脂は、100%の固形分を有し(つまり、溶媒を含まない)、200にて、2,000mPa/sから5,000mPa/sまでの範囲(その部分範囲及びその間の整数を全て含む)の溶融粘度を有する。非限定的な実施形態では、ポリマー樹脂は、約50から約70の範囲のTgを有していてもよい。幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、ヒドロキシル官能性であってもよく、約40から約30の範囲のヒドロキシル価を有していてもよい。好適なヒドロキシル官能性ポリマー樹脂の非限定的な例としては、市販のPolymac 3110及び/又はRucote 102等の、ヒドロキシル官能性ポリエステル樹脂が挙げられる。幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、カルボキシル官能性であってもよく、30から50までの範囲の酸価を有していてもよい。20

【0023】

本発明の幾つかの実施形態によると、架橋剤は、少なくとも2つの官能基を有する少なくとも1つの低分子量化合物を含む。架橋剤は、2~6つの官能基を含んでいてもよい。別の実施形態では、架橋剤は、2~4つの官能基を含んでいてもよい。架橋剤の官能基は、ヒドロキシル基、カルボン酸基、イソシアネート基、エポキシ基、及びそれらの組み合わせから選択してもよい。

【0024】

幾つかの非限定的な実施形態では、好適な架橋剤としては、前述のポリオール化合物、ポリカルボン酸化合物、並びにグリシジル官能性アクリルコポリマー等のポリイソシアネート化合物及びエポキシ官能性化合物を挙げることができる。幾つかの実施形態では、架橋剤の官能基は、本明細書で考察されているように、一時的にブロックされていてもよく、それにより保管及び輸送中の前駆体混合物の保存寿命が増強される。特定の官能基は、得られる粉末コーティングの所望の組成に依存するだろう。30

【0025】

架橋剤の特定の選択は、ポリマー樹脂のタイプ及び所望の最終マトリックス組成物に依存するだろう。例えば、ヒドロキシル官能性ポリエステルは、ポリカルボン酸架橋剤で硬化してもよく、それにより三次元ポリエステルマトリックスがもたらされる。この場合、架橋剤に対するポリエステル樹脂のOH:COOH化学量論比は、エステル化架橋反応中にポリマー樹脂及び架橋剤の官能基が両方とも全て消費されるように約1:1にする。40

【0026】

或いは、ヒドロキシル官能性ポリエステルは、ポリイソシアネート架橋剤で硬化してもよく、それによりポリエステル-ポリウレタンマトリックスがもたらされる。ポリイソシアネート架橋剤に対するポリエステル樹脂のOH:NCO比は、ポリマー樹脂及び架橋剤の両方の官能基が全て、ウレタン形成架橋反応中に消費されるように、実質的に1:1にする。本発明の目的では、用語「ポリイソシアネート」は、ジイソシアネート、イソシアヌレート、ビウレット、イソシアヌレートアロファネート等の少なくとも2つのイソシアネート官能基を有するイソシアネート官能性化合物を指す。好ましい実施形態では、ポリマー樹脂は、ポリエステル-ポリウレタン樹脂である。50

【0027】

本発明のポリイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート(I P D I)、4 , 4' -ジシクロヘキシルメタン - ジイソシアネート、及びトリメチル - ヘキサメチレン - ジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、オクタデシレンジイソシアネート、及び1 , 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート；メチレンジフェニルジイソシアネート；テトラメチルキシレンジイソシアネート、及びそれらのイソシアヌレート、ビウレット、アロファネート、並びにそれらの混合物、並びにそれらの付加物、イソシアヌレート、ビウレット、及びアロファネート等の化合物から選択してもよい。1つの実施形態では、ポリイソシアネートは、I P D I を含む。

10

【0028】

本発明の幾つかの実施形態によると、架橋剤に存在する遊離イソシアネート基の各々は、ヒドロキシル基及びイソシアネート基が最終硬化前に早期反応しないように一時的にブロック剤でブロックされていてもよく、それにより、保管及び輸送中の前駆体混合物の保存寿命が延長される。好適なブロッキング剤としては、例えば、イソプロパノール又はtert - ブタノール等の二級又は三級アルコール；マロン酸ジアルキルエステル、アセチルアセトン、及びアセト酢酸アルキルエステル等のC - H 酸性化合物、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、又はジエチルグリオキシム等のオキシム、又は - カプロラクタム、 - バレロラクタム、 - ブチロラクタム等のラクタム、フェノール、o - メチルフェノール等のフェノール；N - メチルアセトアミド等のN - アルキルアミド、フタルイミド等のイミド、ジイソプロピルアミン、イミダゾール、ピラゾール、及び1 , 2 , 4 - トリアゾール等の二級アミンを挙げることができる。好ましい実施形態では、架橋剤は、 - カプロラクタムでブロックされているI P D I である。

20

【0029】

ブロッキング剤は、架橋剤に存在する遊離イソシアネート基が全て一時的にブロックされるように、遊離イソシアネート基に対して約1 : 1 の化学量論比で使用してもよい。ブロッキング剤は、イソシアネート基が水分又は架橋剤と室温で早期反応することを防止するが、170 以下の高度でイソシアネート基から脱ブロッキングされることになり、それにより、遊離イソシアネート基が架橋剤と反応し、完全に硬化したマトリックスを形成することが可能になる。

30

【0030】

他の実施形態では、ブロックドポリイソシアネートは、ウレトジオン修飾ポリイソシアネートの形態であってもよい。ウレトジオン修飾ポリイソシアネートは、2つの遊離イソシアネート基並びに2つの内部的にブロックされているイソシアネート基を含む。イソシアネート基の内部ブロッキングは、 - カプロラクタム等の外部ブロッキング剤を必要とせずに生じる。高温でウレトジオン環が壊れ、2つの内部的にブロックされていたイソシアネート基が、ウレタン成形反応におけるヒドロキシル基等のイソシアネート反応基との反応に利用可能となる。本発明によると、ウレトジオンでブロックされたポリイソシアネートは、上述のポリイソシアネート化合物、例えばI P D I 等から形成することができる。脱ブロッキング後、ジイソシアネートに基づくウレトジオンは、4つのイソシアネート基の当量を含むことになる。

40

【0031】

幾つかの実施形態では、触媒を加えて、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのウレタン形成反応を支援してもよい。触媒は、ジラウリン酸ジブチルスズ若しくはオクタン酸スズ等の有機金属触媒、又はトリエチルアミン、ピリジン、N , N - ジメチルアミノシクロヘキサン、若しくは1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン等の三級アミンから選択してもよい。他の触媒を、金属イオンジアクリリオジウム塩(diacryliodium salt)から選択してもよい。触媒は、前駆体混合物の総重量を基準にして約0 . 001重量%から約1重量%までの範囲の量で存在していてもよい。この範囲は、前駆体混合物の総重量

50

を基準にして 0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、及び 0.8 重量% 等の、その間の特定の値及び部分範囲を全て含む。

【0032】

幾つかの実施形態では、ポリマー樹脂は、イソシアネート末端ウレタン - ポリエステルプレポリマーであってもよい。プレポリマーは、ヒドロキシル末端ポリエステル樹脂に対して 2 : 1 から 6 : 1 までの範囲の NCO : OH 比の化学量論的に過剰なポリイソシアネートの反応産物であってもよい。イソシアネートが過剰であると、ポリウレタンプレポリマーの形成中に、遊離ヒドロキシル基が全て消費されるが、遊離イソシアネート基はプレポリマーに残ることになる。プレポリマー形成後に残留する過剰なポリイソシアネートは全て、低圧真空により除去することができる。プレポリマーに存在する遊離イソシアネート基は、プレポリマーに存在する遊離イソシアネート基が全て一時的にブロックされるように、遊離イソシアネートに対するブロッキング剤の化学量論比が約 1 : 1 である上記で考察したイソシアネートブロッキング剤でブロックされていてもよい。その後、ブロックドイソシアネート末端ポリエステルプレポリマーをポリオール架橋剤と混合して、保管安定性前駆体混合物を形成することができる。ポリオール架橋剤は、ポリエステル樹脂の形成に関して列挙したものと同じ低分子量ポリオール化合物を含む。10

【0033】

幾つかの実施形態では、カルボキシル官能性ポリエステル樹脂を、ポリオール架橋剤で硬化してもよく、それによりポリエステルマトリックスがもたらされる。カルボキシル官能性ポリエステル樹脂に存在する遊離カルボキシル基は、架橋剤に存在するカルボキシル基に対して、約 1 : 1 の COOH : OH 化学量論比で存在してもよく、それによりポリエステル樹脂及び架橋剤の両方に存在する官能基が全てエステル化架橋反応中に消費されることになる。ポリオール架橋剤は、ポリエステル樹脂の形成に関して列挙したものと同じ低分子量ポリオール化合物を含む。20

【0034】

また、カルボキシル官能性ポリエステル樹脂は、エポキシ官能性化合物で硬化してもよい。幾つかの非限定的な実施形態では、エポキシ官能性化合物は、飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族、又はヘテロ環式であってもよいエポキシ樹脂を含んでいてもよい。

【0035】

本発明での使用に好適なエポキシ樹脂の例としては、多価化合物のポリグリシジルエーテル、臭素化工ポキシ、エポキシノボラック又は同様のポリヒドロキシフェノール樹脂、グリコール又はポリグリコールのポリグリシジルエーテル、及びポリカルボン酸のポリグリシジルエステルが挙げられる。好ましくは、エポキシ樹脂は、多価フェノールのポリグリシジルエーテルである。多価フェノールのポリグリシジルエーテルは、例えば、アルカリの存在下でエピハロヒドリンを多価フェノールと反応させることにより生成することができる。好適な多価フェノールの例としては、以下のものが挙げられる。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A; 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)プロパン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシターシャリブチルフェニル)プロパン; ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン; 1,5-ジヒドロキシルナフタレン; 及び 1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-アルキルフェニル)エタン等。3040

【0036】

本発明によると、結合剤組成物は、水分を含む以外は、揮発性溶媒を実質的に含まない。本発明の目的では、用語「実質的に含まない」は、基準要素の総重量を基準にして 0.05 重量% 未満であることを意味する。非限定的な例では、実質的に溶媒を含まない、結合剤、架橋剤、及び充填材を含む混合物は、混合物の総重量を基準にして 0.05 重量% 未満の量、好ましくは 0.01 重量% 未満の量の溶媒を含む。好ましい実施形態によると、本発明の結合剤組成物は、100% 固形物を有し、揮発性有機溶媒を含んだ溶媒を含まない。更に、本発明の更なる実施形態によると、結合剤組成物は、フルオロ修飾ポリウレthane。50

タン、フルオルポリマー、例えば、P V D F 又は P T F E 等のフッ化炭素基を含むポリマー樹脂を実質的に含まない。別に記載のない限り、本発明の結合剤組成物を構成するポリマー樹脂は、フッ化炭素基を実質的に含まない。

【 0 0 3 7 】

幾つかの実施形態によると、本発明の粉末コーティングは、添加剤、充填剤、コーティング性能増強剤を更に含んでいてもよい。そのような充填剤及び添加剤としては、これらに限定されないが、不活性充填剤、酸化防止剤、安定化剤、顔料、補強剤、補強ポリマー、潤滑剤、殺真菌剤、脱気剤、界面活性剤、流動添加剤、分散剤、チキソトロープ剤、接着促進剤、光安定剤、難燃剤、防蝕剤、阻害剤、均展剤、クレーター防止剤 (anti-cratering agent)、及びそれらの混合物を挙げることができる。幾つかの実施形態では、殺真菌剤は、粉末コーティング組成物の総重量を基準にして約 6 重量% から約 10 重量% までの範囲の量で存在してもよい。非限定的な例では、殺真菌剤は、ホウ酸亜鉛、2 - (4 - チアゾリル) ベンズイミダゾールを含んでいてもよい。10

【 0 0 3 8 】

幾つかの実施形態では、前駆体組成物は、結合剤に存在する官能基と反応可能な官能基を更に含むアクリルコポリマー等の補強ポリマーを更に含んでいてもよい。非限定的な例では、補強ポリマーは、グリシジル官能性アクリルポリマーを含んでいてもよい。以前に考察したように、グリシジル基はカルボン酸基と反応可能である。

【 0 0 3 9 】

また更なる添加剤としては、例えば、酸化クロム、クロム、酸化亜鉛、酸化銅、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼、アルミニウム、二酸化チタン、酸化スズ、鉄、及び酸化鉄等の金属及び金属酸化物が挙げられる。そのような金属は、例えば、耐摩耗性の充填剤、相溶化剤として、又は顔料としての役割を果たすことができる。顔料は、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、又はそれらの組み合わせ等の化合物を更に含んでいてもよい。本発明の幾つかの実施形態では、顔料は、180 nm から 220 nm までの範囲の平均粒子サイズを有していてもよく、好ましい実施形態では、顔料は、約 200 nm の平均粒子サイズを有する。幾つかの実施形態では、本発明による粉末コーティングは、約 15 重量% ~ 約 30 の重量% の顔料を含んでいてもよい。幾つかの実施形態によると、本発明による粉末コーティングは、約 20 重量% の二酸化チタンを含んでいてもよい。20

【 0 0 4 0 】

本発明による界面活性剤は、本明細書で考察されているように、最終処理及び硬化前に、界面活性剤組成物の前駆体混合物に添加してもよい。本発明による界面活性剤組成物は、溶媒を実質的に含まず、好ましくは 100 % の固体分を有し、揮発性有機溶媒を含む溶媒を実質的に含まない。本発明による界面活性剤組成物は、室温で粉末形態である。界面活性剤組成物は、少なくとも 1 つのフッ素系界面活性剤を含む。30

【 0 0 4 1 】

本発明によるフッ素系界面活性剤は、約 50 から約 70 までの範囲の融解温度を有していてもよい。幾つかの実施形態では、本発明のフッ素系界面活性剤は、約 1 から約 6 までの範囲（その間の値及び部分範囲を全て含む）の低い pH 値を有する。幾つかの実施形態では、フッ素系界面活性剤は、フッ素系陰イオン界面活性剤であってもよい。本発明によるフッ素系界面活性剤の陰イオン性部分は、硫酸部分、スルホン酸部分、リン酸部分、又はカルボン酸部分から選択され、リン酸部分が好ましい。幾つかの実施形態によると、本発明のフッ素系界面活性剤は、下記式の少なくとも 1 つを有していてもよい：40



式中、 R_f は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ 直鎖又は分岐ペルフルオロアルキルであり、任意選択で、1 つ、2 つ、又は 3 つのエーテル酸素原子により中断されていてもよい。

【 0 0 4 2 】

A は、以下のものから選択される。 $(\text{CH}_2 \text{CF}_2)_m (\text{CH}_2)_n$ 、 $(\text{CH}_2)_n \text{S}$
 $\text{O}_2 \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p$ 、 $\text{O}(\text{CF}_2)_q (\text{CH}_2)_r$ 、又は $\text{OCHFCF}_2 \text{OE}$ 50

。

【0043】

mは、0～4である。

n、o、p、及びrは、各々独立して2～20である。

qは2である。

【0044】

Eは、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子により任意選択で中断されているC₂～C₂₀直鎖又は分岐アルキル基；環式アルキル基、又はC₆～C₁₀アリール基である。

Mは、第I族金属又はアンモニウム陽イオン(NH_x(R₂)_y)⁺であり、式中、R₂はC₁～C₄アルキルであり、xは1～4であり、yは0～3であり、x+yは4である。 10

【0045】

好ましい実施形態では、フッ素系界面活性剤は、式IIIのフッ素系陰イオン界面活性剤からなっていてもよい。

式III：(R_fCH₂CH₂O)P(O)(ONH₄)₂

式中、R_fは、式：F[CF₂-CF₂]_{3～8}を有するC₄～C₈ペルフルオロアルキル基である。好ましい実施形態では、フッ素系界面活性剤は、無溶媒のフッ素系陰イオン界面活性剤である。好適なフッ素系陰イオン界面活性剤は市販されている。

【0046】

幾つかの実施形態では、本発明による界面活性剤組成物は、フッ素系陽イオン界面活性剤を少なくとも実質的に含まないか又は含まない。幾つかの実施形態によると、フッ素系界面活性剤は、粉末コーティングの総重量を基準にして約0.05重量%から約4重量%まで範囲の量で存在していてもよい。好ましい実施形態では、フッ素系界面活性剤は、粉末コーティングの総重量を基準にして約0.7重量%から3重量%までの範囲の量で存在していてもよい。幾つかの実施形態では、フッ素系界面活性剤は、粉末コーティングの総重量を基準にして約1.5重量%から3重量%までの、或いは約0.1重量%から0.3重量%までの範囲の量で存在していてもよい。幾つかの実施形態によると、フッ素系界面活性剤は、顔料の総重量を基準にして10重量%から25重量%までの範囲（その間の部分範囲及び整数を全て含む）の量に存在していてもよい。 20

【0047】

本発明の幾つかの実施形態によると、顔料、例えば二酸化チタンは、前駆体混合物に添加される前に、界面活性剤組成物で前処理されてもよい。好ましい実施形態では、顔料は、以下のステップに従ってフッ素系陰イオン界面活性剤で前処理される。本発明のフッ素系陰イオン界面活性剤組成物を、50から70までの範囲（その間の整数及び部分範囲を全て含む）であってもよい高温に加熱して、フッ素系陰イオン界面活性剤を融解させ、その後酸化チタンを添加するステップ。その後、フッ素系陰イオン界面活性剤及び顔料を混合し、それにより前処理済みの二酸化チタン顔料が生成される。幾つかの実施形態では、上記高温は、55であってもよい。前処理済みの顔料を室温に冷却してから、結合剤及び架橋剤と混合し、本明細書で考察されているような前駆体混合物を形成することができる。好ましい実施形態では、顔料は、式IIIのフッ素系陰イオン界面活性剤で前処理された二酸化チタンである。コーティング組成物の他の成分を添加してコーティング組成物混合物を生成する前に、フッ素系界面活性剤で顔料を前処理することにより、フッ素系界面活性剤がコーティング組成物中に均一に分散することが判明した。 40

【0048】

本発明の幾つかの実施形態によると、結合剤、架橋剤、並びに添加剤及び充填剤を組み合わせて、単一の前駆体混合物としてもよい。前駆体混合物は、ある期間にわたって室温で乾式ブレンダーにより軽く混合することにより、結合剤、架橋剤、及び添加剤／充填剤を前駆体混合物に均質に分布させることができる。乾式混合した後、前駆体混合物を、本明細書での考察に従って融解混合及びペレット化することができる。

【0049】

50

30

40

50

本発明の幾つかの実施形態によると、前駆体混合物は、融解押出機で処理してもよい。融解押出機は、一軸又は二軸押出機であってもよい。融解押出機は、3つの区画、(1)供給区画、(2)融解区画、及び(3)分散区画を備えていてもよい。供給区画は、前駆体混合物による閉塞を防止するために、室温以下の温度で保持されていてもよい。溶融区画は、一般的に、前駆体混合物の最大T_gを超える温度だが、前駆体混合物の脱ブロッキング及び反応温度未満の温度に加熱される。T_gを超える温度～脱ブロッキング／反応温度未満で操作することにより、早期脱ブロッキング及び反応を起こさずに、前駆体混合物が押出機内部で融解及び流動することが可能になる。分散区画では、温度は、T_gを超える温度で脱ブロッキング温度未満に維持され、それにより前駆体混合物を均一にすることが可能になる。幾つかの実施形態では、融解区画及び分散区画は、約90から150までの範囲(その間の部分範囲及び整数を全て含む)の温度で操作される。幾つかの実施形態では、融解区画及び分散区画は、100から110までの範囲の温度で操作される。押出機は、種々の区画が適切な温度範囲内に維持されるように、加熱手段及び冷却手段を備えているだろう。

【0050】

分散区画を通過した後、融解混合した前駆体混合物は、押出機出口金型を通過する。出口金型には、複数の開口部が幾つかの異なる構成で設けられていてもよい。幾つかの実施形態では、出口金型の代わりに、その前後の圧力低下を可能にする他のデバイスが設けられていてもよい。例えば、そのような圧力低下は、特定のスクリュー構成を使用して達成することができる。いずれの場合でも、融解押出機中の前駆体混合物の平均滞留時間は、一般的には5分未満であり、より典型的には30から120秒までの範囲だろう。融解前駆体混合物は、金型を通過すると共に冷却され、ペレット化される。ペレットを粉碎した後、得られた前駆体粉末を収集する。幾つかの非限定的な実施形態では、前駆体混合物は、グラインダー又は低温グラインダー等の機械により粉碎することができる。得られた前駆体粉末は、100μm未満の、典型的には30から50μmまでの範囲の平均粒子サイズを有していてもよい。

【0051】

幾つかの実施形態によると、その後、所定量の前駆体粉末を容器に入れ、それを保管所に置くか、又は本明細書で考察されているような最終処理を行うために別の場所に移送するかのいずれかを行う。他の実施形態では、前駆体粉末は、融解混合した場所と同じ場所で最終的に処理してもよい。本発明によると、最終処理は、前駆体粉末を基材にスプレーコーティング又は静電コーティングすることを含む。スプレーコーティングは、静電場でのスプレーガンにより、又は粉末が摩擦により荷電される摩擦電気ガンにより塗布することができる。本発明による基材は、金属基材、セラミック基材、複合基材、又はそれらの組み合わせであってもよい。幾つかの実施形態では、金属基材は、アルミニウムパネル又は鋼パネル(亜鉛めっき鋼を含む)であってもよい。幾つかの実施形態によると、金属基材は、鉄、鋼、アルミニウム、スズ、及びそれらの合金等の材料から選択してもよい。基材は、天井パネル応用に好適な任意の好適な寸法を有していてもよい。

【0052】

前駆体粉末を基材にスプレーコーティングした後、得られたスプレーコーティングは、前駆体混合物の脱ブロッキング及び反応温度を超える硬化温度のオーブンで加熱することにより硬化される。幾つかの実施形態では、硬化温度は、約160から210までの範囲である。硬化は、結合剤及び架橋剤が完全に反応するのに十分な期間にわたって生じてもよく、それにより完全に硬化した粉末コーティングが形成される。幾つかの実施形態では、硬化は、約160から190までの範囲の温度の場合、15から30分の範囲の期間にわたって生じる。幾つかの実施形態では、硬化は、約190から210までの範囲の温度の場合、約6～15分の範囲の期間にわたって生じてもよい。得られた硬化した粉末コーティング及び基材は、本発明の汚れ及び/又は土付着防止パネルを形成する。幾つかの実施形態では、得られた粉末コーティングは、40μmから120μmまでの範囲(その間の部分範囲及び整数を全て含む)の厚さを有する。

【0053】

幾つかの実施形態によると、本発明の粉末コーティングは、上述のアクリレート官能性ポリマーを含むことにより放射線硬化性であってもよい。本発明は、熱硬化性粉末コーティング組成物を用いて例示されている。しかしながら、熱可塑性粉末コーティング組成物を使用することもできる。

【0054】

以下の例は、本発明に従ってなされている。本発明は、本明細書に記載されている例に限定されない。

実施例

本発明による例は、ポリエステル粉末コーティング及びポリウレタン粉末コーティングに基づく。各粉末コーティングは、幾つかの結合剤及び架橋剤の反応産物である。本例で使用されている具体的な反応物は以下の通りである。

【0055】

i . 結合剤 1 : 固形分が 100 % であり（室温で顆粒形態）、溶融粘度が 200 で約 5 , 000 mPa / s であり（200 で 4 , 400 ~ 5 , 700 mPa / s ）、Tg が約 70 （67）であり、酸価が約 33 であり、Cry coat 2441 - 2 として市販されているカルボキシル化ポリエステル樹脂、

ii . 結合剤 2 : 固形分が 100 % であり（室温で薄片状粉末）、軟化点が 120 ~ 135 であり、Isocryl EP - 540 として市販されているグリシジル官能性アクリルコポリマー、

iii . 結合剤 3 : 固形分が 100 % であり、溶融粘度が 200 にて 2 , 100 から 3 , 000 mPa / sまでの範囲であり、Tg が約 50 （48 ~ 53）であり、OH 値が約 290 であり、酸価が約 11 であり、Polymac 3110 として市販されているヒドロキシル末端ポリエステル樹脂、

iv . 結合剤 4 : 固形分が 100 % であり、溶融粘度が 200 にて 4 , 000 mPa / s であり、Tg が約 60 （59）であり、OH 値が 40 であり、酸価が 13 であり、Rucote 102 として市販されているヒドロキシル末端ポリエステル樹脂；

v . 架橋材 1 : 固形分が 100 重量 % であり、融点が 120 ~ 124 であり、OH 値が 620 ~ 700 であり、Primid XL - 552 として市販されている - ヒドロキシアルキルアミド (HAA) 、及び

vi . 架橋剤 2 : 固形分が 100 % であり、Tg が約 60 （58）であり、NC O 当量が 280 であり、Alcure 4402 として市販されている - カプロラクタムでブロックされている IPDI。

【0056】

本発明によると、ポリエステル (PE) 及びポリウレタン (PU) 調製物は、下記の表 1 に示されている通りである。

【0057】

【表1】

	P E 調製物 1	P U 調製物 1
結合剤 1	8 0 . 5 重量%	—
結合剤 2	1 7 重量%	—
結合剤 3	—	2 8 . 8 重量%
結合剤 4	—	2 0 . 5 重量%
結合剤 5	—	—
架橋剤 1	2 . 5 重量%	—
架橋剤 2	—	5 0 . 7 重量%
合計	1 0 0 重量%	1 0 0 重量%

P E 調製物 2 は、従来の二酸化チタン粒子を含むエポキシ官能性架橋剤と混合されているポリエステル樹脂であり、Interpon D 1 0 3 6 としてAkzoNobel社から市販されている。

【0058】

P E 調製物 3 は、従来の二酸化チタン粒子を含むエポキシ官能性架橋剤と混合されているポリエステル樹脂であり、Interpon EC 5 4 4 としてAkzoNobel社から市販されている。

【0059】

本発明の例では、界面活性剤で前処理された顔料並びに界面活性剤で前処理されていない顔料が比較されており、前処理済みの顔料は、界面活性剤フッ素系陰イオン界面活性剤、並びに他の界面活性剤との関連する比較を含む。具体的な前処理済みの顔料は、以下の通りである。

【0060】

i . 界面活性剤組成物 1 は、1 0 0 % の固形物を有し、化粧用成分としてUnipure(商標) LC 9 8 1 の商品名でSensient社から入手可能であるフッ素系陰イオン界面活性剤アンモニウム C₆ ~ C₁₆ ペルフルオロアルキルエチルリン酸を含む。

【0061】

i i . 界面活性剤組成物 2 は、1 0 0 % の固形物を有し、リン酸基を有するフッ素系陰イオン界面活性剤を含む。このフッ素系陰イオン界面活性剤は、5 0 ~ 7 0 の融解温度及び1 ~ 5 のpH値を有する。例示的で好適なフッ素系陰イオン界面活性剤は、Capstone(登録商標) FS - 6 6 の商品名でDuPont社から市販されている。

【0062】

i i i . 界面活性剤組成物 3 は、フッ素系非イオン界面活性剤を含む。界面活性剤組成物 2 は、1 0 0 % の固形分及び7 ~ 8 . 5 の範囲のpHを有する。例示的な非イオン界面活性剤は、市販のCapstone(登録商標) FS - 3 1 0 0 である。

【0063】

i v . 界面活性剤組成物 4 は、1 0 0 % の固形物を有し、式：C₄F₉ - CH = CH₂ を有するフッ素系单量体界面活性剤を含む。フッ素系单量体界面活性剤は、5 8 の沸点及び2 5 にて7 MPa / s の粘性を有する。例示的なフッ素系单量体界面活性剤は、市販のCapstone(登録商標) 4 2 - U である。

【0064】

v . 界面活性剤組成物 5 は、1 0 0 % の固形分を有し、シロキサン系非イオン界面活性剤を含む。シロキサン含有界面活性剤は、Air Products社から市販されて

いる Dynol (登録商標) 960である。

【0065】

その後、界面活性剤組成物1のフッ素系界面活性剤以外の界面活性剤を使用して、以下の方法により酸化チタン粉末を前処理する。界面活性剤組成物の各々を、別々に55℃に加熱した後、ある期間にわたってある量の二酸化チタン粒子と混合する。その期間の後、前処理済みの二酸化チタン粒子を室温に冷却し、下記の表2に示されているような種々のPU調製物又はPE調製物と混合し、それにより前駆体混合物を生成する。PU調製物又はPE調製物と前処理済みチタンとの混合は、追加のステップであり、必須ではないが、得られる系の均一性が増強される。

【0066】

その後、各前駆体混合物を、95℃～108℃の範囲の温度にて押出機により融解混合する。得られた押出物は各々、ペレット化して粉末にする。得られた粉末は各々、アルミニウム基材の第1の主表面にスプレーコーティングする。その後、コーティングした基材を195℃の温度で熱硬化させ、それにより汚れ付着防止パネルを生産する。

【0067】

その後、各汚れ付着防止パネルの汚れ付着防止性を、以下の方法に従って比較する。表2に表示されている成分を有する汚れ組成物を調製する。

【0068】

【表2】

成分	重量%
泥炭苔	35
ポルトランドセメント	15
焼成カオリン	15
Sno-Briteクレイ	15
NaCl	5
ゼラチン	3.6
カーボンブラック	1.5
赤色酸化鉄	0.3
ステアリン酸	2.2
オレイン酸	2.2
パーム油	3.8
ラノリン	1.4

10

20

30

40

Sno-Briteクレイは、>95重量%のカオリン並びに少量のシリカ（石英、クリストバライト）、マイカ、及び二酸化チタンを含む。各汚れ付着防止パネルを、粉末コーティング表面を上向きにして配置する。その後、ある量(0.2グラム)の表2の汚れ組成物をプラスチックカップに入れ、粉末コーティング表面の上方に保持し、プラスチックカップを軽く叩いて、汚れ組成物が、上向きに配置されている汚れ付着防止パネルの粉末コーティング表面に自然に落下するようにした。粉末コーティング表面に塗布された汚れ組成物の他は、汚れ付着防止パネルはもとのままである。その後、汚した汚れ付着防止パネルを、24時間の期間にわたって静置した。

【0069】

50

24時間の期間後、汚れ付着防止パネルを上下逆さまにして(180°)、粉末コーティング表面を下向きにし、付着していない汚れ組成物を汚れ付着防止パネル粉末コーティング表面から落下させた。粉末コーティング表面の反対側の汚れ付着防止パネルの表面を20回軽く叩いて、汚れ付着防止パネルの粉末コーティング表面から更なる汚れ組成物を落下させた。その後、汚れ付着防止パネルを途中まで回転させて(90°)、汚れ付着防止パネルの粉末コーティング表面を横向きにしてから、汚れ付着防止パネルの側方を10回軽く叩く。その後、汚れ付着防止パネルを元の位置に戻し、粉末コーティング表面を上向きにして、粉末コーティング表面の明度の変化、つまり「デルタE」(ΔE)を測定する。

【0070】

10

デルタE値は、以下の計算により決定される。

$$E = [(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2]^{1/2}$$

式中、 L_1 、 a_1 、及び b_1 は各々、Minolta Corporation社のMinoltaクロマメータCR410を使用して測定された汚れ未処理の汚れ付着防止パネルの初期明度である。 L_2 、 a_2 、及び b_2 の値は、以前に考察されているように各試料を汚れ組成物で汚した後、Minolta社製クロマメータCR410により測定した明度である。試料の3つの異なる領域で種々の色測定値を得る。平均デルタEを表3に示されているように記録する。各試験品目の対照試料は、試験品目と同じ色及び構成のものである。

【0071】

20

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
PE調製物1	64.6	-	64.6	65	-	-	-	-	-
PE調製物2	-	-	-	-	-	-	-	-	65
PE調製物3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PU調製物1	-	33.7	-	-	33.7	33.7	33.9	32.8	-
界面活性剤組成物1	-	-	1	0.5	1	0.75	0.5	3	-
界面活性剤組成物2	1	1	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
二酸化チタン(g)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
追加成分*	14.4	8.1	14.4	14.5	45.3	45.55	45.6	44.2	14.5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ΔE	1.70	2.4	5.04	15.92	0.81	0.33	1.68	1.11	22.73

30

40

	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7
P E 調製物 1	64.6	65	-	64.6	65	-	-	-
P E 調製物 2	-	-	-	-	-	-	100	-
P E 調製物 3	-	-	-	-	-	-	-	100
P U 調製物 1	-	-	37.7	-	-	33.7	-	-
界面活性剤組成物 1	-	-	-	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物 3	-	-		-	-	-	-	-
界面活性剤組成物 4	1	0.5	1	-	-	-	-	-
界面活性剤組成物 5	-	-	-	1	0.5	1	-	-
二酸化チタン (g)	20	20	20	20	20	20	-	-
追加成分 *	14.4	14.5	45.3	14.5	8.1	45.3	-	-
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
ΔE	28.15	22.74	34.98	21.47	29.33	37.74	27.68	24.00

* 追加成分：流動及び均展剤、非前処理顔料、及び殺真菌剤。ポリウレタン調製

物の場合、追加成分は、有効量のジラウリン酸ジブチルスズを含む（粉末コーティングの全重量を基準にして約0.5重量%）。

表3に示されているように、フッ素系陰イオン界面活性剤（実施例1～8）に基づく粉末コーティングは、非イオン界面活性剤（実施例9）、単量体界面活性剤（実施例10～12）、及びシロキサン含有界面活性剤（実施例13～15）よりも良好に機能した。実施例16及び17は、界面活性剤で前処理されていない二酸化チタンを含む粉末コーティングである対照例である。更に、実施例5～8により示されているように、ポリウレタン系粉末コーティングを使用すると、実施例3及び4のポリエステル系粉末コーティングと比較して、性能特性が著しく向上する。更に、実施例5及び6では、実施例8のデルタEと比較して、ポリウレタン系ではフッ素系陰イオン界面活性剤が少なくともデルタEがより高いことが示されている。

【0072】

当業者であれば理解するだろうが、本明細書に記載の実施形態には、本発明の趣旨から逸脱せずに多数の変更及び改変をなすことができる。全てのそのような変更は、本発明の範囲以内にあることが意図されている。

10

20

40

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 D	7/63	(2018.01)	C 0 9 D	7/63	
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 1 A
B 0 5 D	5/00	(2006.01)	B 0 5 D	5/00	H
C 0 9 D	5/16	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 A
			B 0 5 D	7/24	3 0 3 E
			C 0 9 D	5/16	

(72)発明者 マシア、スティーブン エル.
アメリカ合衆国 17603 ペンシルバニア州 ランカスター スプリングブルック コート
128

(72)発明者 ワン、ミシェル エックス.
アメリカ合衆国 17543 ペンシルバニア州 リティツ ベルジアン ウェイ 609

(72)発明者 コールドウェル、ケネス ジー.
アメリカ合衆国 17554 ペンシルバニア州 マウントビル ロックフォード スクエア 1
44

審査官 上條 のぶよ

(56)参考文献 国際公開第2015/046262 (WO, A1)
特表2004-535485 (JP, A)
特開2013-081941 (JP, A)
特開平04-018455 (JP, A)