

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年3月23日(2006.3.23)

【公開番号】特開2000-328001(P2000-328001A)

【公開日】平成12年11月28日(2000.11.28)

【出願番号】特願平11-142428

【国際特許分類】

C 09 D 183/04	(2006.01)
B 32 B 27/00	(2006.01)
C 08 J 7/04	(2006.01)
C 08 L 83/10	(2006.01)
C 08 K 5/541	(2006.01)
C 08 G 77/442	(2006.01)

【F I】

C 09 D 183/04	
B 32 B 27/00	1 0 1
C 08 J 7/04	S
C 08 L 83/10	
C 08 K 5/541	
C 08 G 77/442	

【手続補正書】

【提出日】平成17年12月7日(2005.12.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記一般式(1)

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

(式中、R¹は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、R²は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、nは0～2の整数である。)

で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに

(b) (b-1) 下記一般式(2)で表される構成単位

$$\begin{array}{c}
 R^3 \quad R^5 \\
 | \quad | \\
 - (C - C) - \dots \dots \dots (2) \\
 | \quad | \\
 R^4 \quad C m F_{2m+1}
 \end{array}$$

(式中、R³～R⁵はC_mY_{2m+1}、m=0～5の整数、Yはそれぞれ独立に、F、HおよびC₁から選ばれる。)

および / または (b - 2) 下記一般式 (3) で表される構成単位



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

を有し、かつ、加水分解性基および / または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含む重合体の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするフィルム用コーティング組成物。

【請求項2】 (b-1) 構成単位の含有量が (b) 成分中に 0.5～70モル%、(b-2) 構成単位の含有量が (b) 成分中に 0.5～70モル%、(b-1) 構成単位と (b-2) 構成単位の合計含有量が (b) 成分中に 1～80モル% である請求項1記載のフィルム用コーティング組成物。

【請求項3】 (b) 成分の使用量が、(a) 成分中の (R¹)_nSiO_(4-n) / / (R¹ および n は、一般式(1)に同じ) で表される構成単位 100 重量部に対し、10～500 重量部である請求項1または2記載のフィルム用コーティング組成物。

【請求項4】

請求項1～3いずれかに記載のフィルム用コーティング組成物からなる塗膜を有するコーティングフィルム。

【請求項5】

下記(i)または(ii)の組成物からなる塗膜を有し、その上に、請求項1～3いずれかに記載のフィルム用コーティング組成物からなる塗膜を有することを特徴とするコーティングフィルム。

(i) (a) 下記一般式(1)

(R¹)_nSi(O R²)_{4-n} · · · · (1)

(式中、R¹は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、R²は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、nは0～2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに

(b') 水および / または有機溶剤

を含有するコーティング組成物。

(i i) 上記(a)成分、ならびに

(b'') 加水分解性基および / または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を含有する重合体

を含有するコーティング組成物。

【請求項6】 (i) の組成物において、(b') 水の使用量が、(a) 成分中の (R¹)_nSiO_(4-n) / / (R¹ および n は、一般式(1)に同じ) で表される構成単位 1 モルに対し、0.5～3 モルである請求項5記載のコーティングフィルム。

【請求項7】 (i i) の組成物において、(b'') 成分の使用量が (a) 成分中の (R¹)_nSiO_(4-n) / / (R¹ および n は、一般式(1)に同じ) で表される

構成単位 100 重量部に対し、2~900 重量部である請求項 5 記載のコーティングフィルム。

【請求項 8】 塗膜の膜厚が、乾燥膜厚として、0.05~40 μm である請求項 4~7 いずれかに記載のコーティングフィルム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

このようなオルガノシラン(1)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘプチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ベンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

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

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

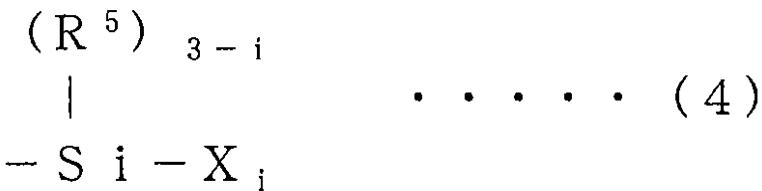
【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

特定シリル基は、好ましくは下記一般式(4)



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、チアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、R⁶は水素素子、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のアラルキル基を示し、iは1~3の整数である)で表される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

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

(ヘ)塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステルなどのビニル化合物;

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

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

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

(b)成分を構成する(b-1)構成単位と(b-2)構成単位との合計含有量は、(

b) 成分中に、通常、1 ~ 80 モル%、好ましくは、1 ~ 70 モル%である。1 モル%未満では、撥水、撥油性を有しつつ、透明性、密着性などにも優れたバランスの良い塗膜を得るのが難しい場合がある。一方、80 モル%を超えると、得られる塗膜が基板との密着性に劣るものとなる場合がある。このうち、(b - 1) 構成単位の含有量は、(b) 成分中に、好ましくは、0.5 ~ 70 モル%である。また、(b - 2) 構成単位の含有量は、(b) 成分中に、好ましくは、0.5 ~ 70 モル%である。

さらに、(b - 3) 構成単位の含有量は、(b) 成分中に、通常、0.1 ~ 60 モル%、好ましくは、0.5 ~ 50 モル%となる量である。0.1 モル%未満では、(a) 成分との共縮合の効果が得られない。一方、60 モル%を超えると、得られるコーティング組成物の保存安定性が悪くなる傾向にある。

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

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

本発明における(b) 成分の使用量は、(a) 成分中の $(R^1)_n SiO_{(4-n)/2}$ [R^1 および n は、上記式(1)と同じ。以下、同様] で表される構造単位 100 重量部に対して、通常、10 ~ 500 重量部、好ましくは、25 ~ 400 重量部、さらに好ましくは、50 ~ 300 重量部である。この場合、(b) 成分の使用量が 10 重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、500 重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

また、(b") 成分の他の例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シリル基含有ポリエステル樹脂などを挙げることができる。上記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル、脂肪族ポリグリシジルエステルなどのエポキシ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、ビニルシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。

また、上記特定シリル基含有ポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカルボキシル基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類などを反応させることにより製造することができる。

【手続補正9】

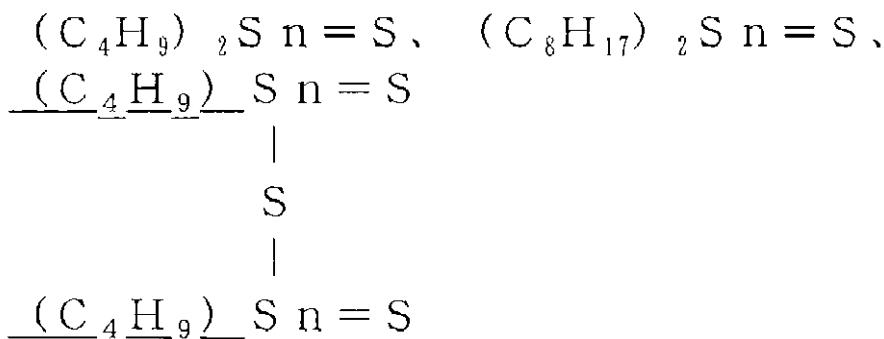
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】



などのスルフィド型有機スズ化合物；

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

(d) 成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3～20モルである。この場合、(d)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛、亜鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

【表1】

参考例	1	2	3	4	5
(b) 成分名称	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)
(b-1) 单量体； ヘキサフルオロプロピレン	20		65	10	20
(b-2) 单量体； パーフルオロ(メチルビニルエーテル)	45	65		10	45
パーフルオロ(エチルビニルエーテル)					
(b-3) 单量体； ビニルトリメトキシラン	5	5	5	50	5
(b-4) 单量体； エチルビニルエーテル メチルイソブチルケトン	30 150	30 150	30 150	30 150	30 150
固形分濃度(%)	40	40	40	40	40
Mw ($\times 10^{-4}$)	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0120】

実施例1' ~ 9'、比較例1' ~ 2'

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

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

【表2】

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

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

【表3】

実施例および比較例	実施例				比較例	
	8'	9'	10'	11'	1'	2'
組成物名	H	I	J	K	a	b
混合成分(部)						
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70	70	
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30	30	
(b) 成分 ; (B-1)	150	350	50	50	50	100
(b" - 1)						
(c) 成分 ;					5	
ジ-i-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム						
トリス(エチルアセトアセート)アルミニウム	5	5	5	5		
水	10	10	10		10	
メチルエチルケトン	160	160	160	160	160	100
イソプロピルアルコール	40	40	40	40	40	
後添加成分						
(d) 成分 ;						
アセチルアセトン	5	5	5	5	5	
(e) 成分 ; 酸化亜鉛 (*1)			25		25	
アナターゼ型 TiO_2 (*2)						
$M_w (\times 10^{-4})$	1.5	2.0	1.5	1.5	1.6	3.0
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

(*1) : トルエン分散酸化亜鉛(固体分濃度30%)

(*2) : 水分散(pH4)アナターゼ型酸化チタン(固体分30%)

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0130】

【表7】

実施例		8	9	10	11	12	13	14
組成物	下塗り 上塗り	ii-6 A	ii-7 A	ii-8 A	ii-9 A	ii-6 A	ii-6 A	ii-6 A
密着性（個数／100）	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
耐アルカリ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐有機薬品性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐湿性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐候性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐水性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐温水性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
撥油性	○	○	○	○	○	○	○	○
水の接触角（度）	110	109	109	110	109	110	110	109
油の接触角（度）	75	74	75	74	75	74	74	74
耐摩擦耗性	○	○	○	○	○	○	○	○

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0133】

実施例22～29

表10に記載した各基材に、必要に応じて表10に記載した下塗り用コーティング組成物を乾燥膜厚が2μmになるように塗布、乾燥し、次いで表10に記載した本発明のコーティング組成物を乾燥膜厚が2μmになるように塗布、乾燥し、コーティングフィルムのサンプルとした。得られたサンプルに対して密着性および耐候性の評価を行った。結果を表10に併せて示す。