

【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 4 月 27 日 (2006.4.27)

【公開番号】特開 2000-234072(P2000-234072A)
 【公開日】平成 12 年 8 月 29 日 (2000.8.29)
 【出願番号】特願 平 11-145594

【国際特許分類】

C 0 9 D 5/16 (2006.01)
B 0 5 D 5/00 (2006.01)
B 0 5 D 7/14 (2006.01)
C 0 9 D 7/12 (2006.01)
C 0 9 D 133/02 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 5/16
 B 0 5 D 5/00 H
 B 0 5 D 7/14 M
 C 0 9 D 7/12
 C 0 9 D 133/02

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 1 月 19 日 (2006.1.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 10】

上記有機防汚剤(c)が、金属ピリチオン類、N，N - ジメチルジクロロフェニル尿素、2，4，6 - トリクロロフェニルマレイミド、2 - メチルチオ - 4 - tert - ブチルアミノ - 6 - シクロプロピルストリアジン、4，5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2，4，5，6 - テトラクロロイソフタロニトリルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 9 に記載の防汚塗料組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 13

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 13】

上記有機防汚剤(c)が、4，5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンである請求項 9 に記載の防汚塗料組成物。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 14

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 14】

上記有機防汚剤(c)が、金属ピリチオン類と 4，5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンの組合せである請求項 9 に記載の防汚塗料組成物。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明においては、上記有機防汚剤(c)が、金属ピリチオン類、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルストリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリルからなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、さらには、上記有機防汚剤(c)が金属ピリチオン類および/または4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンであることが好ましく、とくに上記有機防汚剤(c)が、銅ピリチオンおよび/または4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンであることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

、テトラメチルチウラムジサルファイド、カーバメート系の化合物(例:ジンクジメチルジチオカーバメート、マンガニ-2-エチレンビスジチオカーバメート)、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルストリアジン等を挙げることができる。

【手続補正6】

【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】

上記有機防汚剤のうちでは、銅ピリチオン(式[II]中、M=Cu)、ジンクピリチオン(式[II]中、M=Zn)、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルストリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリルが好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

これらの有機防汚剤(c)の内では、金属ピリチオン類および/または4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンが好ましく、さらにはこれらを併用すると防汚性能が優れるので好ましく、特に銅ピリチオンおよび/または4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを用いることが好ましく、これらを併用することがいっそう好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 1 】

このように固形分濃度調整された(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(B)含有液を以下の実施例、比較例で用いた。

(3) 亜鉛原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(C) : メタクリル酸亜鉛($Zn(MAA)_2$ 、浅田化学社製) 8重量部、メタクリル酸メチル(MMA) 4重量部、アクリル酸エチル(EA) 28重量部(これら共重合性モノマー合計40重量部)を溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、重合開始剤t-BPOの存在下に100 で7時間に亘って共重合反応させることにより、分子量(MW)が約1万の共重合体(C)の含有液(固形分(NV) : 40重量%)を得た。

(4) 亜鉛原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(D) : メタクリル酸亜鉛($Zn(MAA)_2$ 、浅田化学社製) 10重量部、メタクリル酸メチル(MMA) 0重量部、アクリル酸エチル(EA) 30重量部(これら共重合性モノマー合計40重量部)を溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、重合開始剤t-BPOの存在下に100 で7時間に亘って共重合反応させることにより、分子量(MW)が約1万の共重合体(D)の含有液(固形分(NV) : 40重量%)を得た。

(5) (メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(E) : パーサチック酸亜鉛メタクリレート[$(CH_2=C(CH_3)-COO-)((C_3H_7)_3C-COO-)Zn$] 10重量部、アクリル酸エチル(EA) 30重量部(これらの共重合モノマー合計40重量部)を溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、100 で7時間にわたって共重合反応させることにより、分子量(MW)が約1万の共重合体(E)の含有液(固形分(NV) : 約40重量%)を得た。

(6) アクリル酸銅塩共重合体(F)

キシロール30重量部、n-ブタノール30重量部の混合溶液を90 に保ち、この溶液中にアクリル酸エチル(EA) 27.3重量部、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA) 6重量部、アクリル酸(AAc) 6.7重量部、重合開始剤AIVN1重量部の混合溶液を3時間に亘り滴下し、滴下後2時間保温させて分子量(MW)が約8000の共重合体(f)含有液(固形分40%)を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 2 】

分子量(MW)が約8000の共重合体(f) 100重量部、酢酸銅24重量部、ナフテン酸33重量部、キシロール100重量部を加え、130 に加熱し、溶剤と共に酢酸を除去し、青色透明な液体であるアクリル酸銅塩共重合体(F)含有液を得た。得られた青色透明液体にキシロールを追加して固形分濃度NV40%に調整した。

(7)アクリル酸銅塩共重合体(G)

アクリル酸銅[$Cu(AAc)_2$] 7重量部、パーサチック酸銅メタクリレート[$(CH_2=C(CH_3)-COO-)((C_3H_7)_3C-COO-)Cu$] 10重量部、アクリル酸エチル23重量部(これら共重合性モノマー合計40重量部)を溶剤(酢酸ブチル40重量部、n-ブタノール20重量部)に溶解(合計100重量部)し、重合開始剤t-BPOの存在下に100 で7時間に亘って共重合反応させることにより、分子量(MW)が約1万の共重合体(G)の含有液(固形分(NV) : 40重量%)を得た。

(8)塩素化パラフィン : 商品名「トヨパラックス150」(平均炭素数 : 14.5、塩素

含有率(量) 50%、粘度：12ポイズ/25、比重：1.25/25、東ソー(株)製)

(9)酸化亜鉛：商品名「亜鉛華3号」(九州白水(株)製)

(10)可溶性無水石膏：商品名「CaSO₄D-1」(ノリタケ(株)製)

(11)チタン白：商品名「チタン白 R-5N」(堺化学工業(株)製)

(12)4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン：商品名「シーナイン211」、(ロームアンドハース社製、固形分30重量%)

(13)2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩：商品名「銅ピリチオン」(オーリン(株)製)

(14)N'-(3,4-ジクロロフェニル)-N,Nジメチル尿素：商品名「プリベントールA6」(バイエル(株)製)

(15)2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル：商品名「マリンサイドC」(サンノブコ(株)製)

(16)N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド：商品名「IT-354」(イハラケミカル(株)製)

(17)2-メチルチオ-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルストリアジン：商品名「イルガロール1051」(日本チバガイキー(株)製)

(18)亜酸化銅A：平均粒径 19 μm、商品名「LO LO TINT 97」(AMERICAN CHEMETEXPORT Co.製)

(19)亜酸化銅B：平均粒径 13 μm、商品名「PURPLE COPP」(AMERICAN CHEMETEXPORT Co.製)

(20)亜酸化銅C：平均粒径 6 μm、商品名「RED COPP 97N PREMIUM」(AMERICAN CHEMETEXPORT Co.製)

(21)亜酸化銅D：平均粒径 8 μm、商品名「亜酸化銅GG」(古河機械金属(株)製)

(22)亜酸化銅E：平均粒径 3 μm、商品名「NC303」(日進ケムコ(株)製)

注 上記各亜酸化銅(A)~(E)の平均粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置((株)島津製作所製)を用い測定し、その平均値とした。

(23)2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩：商品名「ジンクオマジン」(オーリン(株)製)

なお、上記亜酸化銅(A)~(E)の粒子径(μm)と相対粒子量(Q₃%)との関係を、それぞれ図1~図5に示す。