

【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 2000-351940 (P2000-351940A)

【公開日】平成 12 年 12 月 19 日 (2000.12.19)

【出願番号】特願 平 11-162818

【国際特許分類】

C 0 9 D 183/04 (2006.01)

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 5/16 (2006.01)

C 0 9 D 127/12 (2006.01)

C 0 9 D 129/10 (2006.01)

C 0 9 D 143/04 (2006.01)

B 6 5 D 83/00 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 183/04

B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 127/12

C 0 9 D 129/10

C 0 9 D 143/04

B 6 5 D 83/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 11 月 22 日 (2005.11.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒を噴霧し、住宅設備、内装材などの各種部材に防汚性を付与することのできる、スプレー用コーティング組成物およびこのコーティング組成物が充填されたエアゾール缶および塗膜の形成方法に関する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、耐候性、耐汚染性、耐薬品性に優れ、しかも硬度の高い塗膜を形成させることのできるコーティング用組成物が求められており、さらに今後は汎用性の高いものが求められる。これまでには、シリル基含有ビニル系樹脂とオルガノシラン化合物からなる組成物として、特開平 01-69673 号公報や特開平 01-69674 号公報があるが、いずれも、基材が限定されている。また、特開平 04-108172 号公報や特開平 04-1

17473号公報などがあるが、いずれも、対象基材は広いが、具体的な塗装仕様については述べられていない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコーティング用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコン変性アクリル樹脂を配合した組成物（特開昭60-135465号公報）、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物（特開昭64-1769号公報）、オルガノシランの縮合物、コロイド状アルミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配成した組成物（米国特許第4,904,721号明細書）などが提案されている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

さらに、本願特許出願人は、既にオルガノシランの加水分解物および／またはその部分縮合物、加水分解性および／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有するビニル系樹脂、金属キレート化合物ならびに - ジケトン類および／または - ケトエステル類を含有するコーティング用組成物（特開平5-345877号公報）を提案しており、該組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている上記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能についても、さらなる改善が求められている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の技術的課題を背景になされたもので、光触媒を噴霧し、住宅設備、内装材などの各種部材に防汚性を付与することのできる、硬度、透明性に優れたスプレー用コーティング組成物、このコーティング組成物が充填されたエアゾール缶および塗膜の形成方法を提供することを目的とする。

【手続補正6】

【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】

一般式(1)において、 R^1 の炭素数1～8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基

、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアネート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

【手続補正 7】

【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】

R^1 の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアネート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる R^1 の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。

一般式(1)中に、 R^1 が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

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-ブチルトリエトキシシラン、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-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、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-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネ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-ペ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-

ヘブチルジメトキシシラン、ジ - n - ヘブチルジエトキシシラン、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 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

また、(a)成分の市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、コルコート社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、ダウコーニング・アジア(株)製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ(株)製のシリコ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 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

本発明において、(c)成分は、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。

(c)成分の使用量は、(a)成分中の $(R^1)_nSiO_{(4-n)/2}$ で表される構造単位100重量部に対して、固形分換算で、通常、1~500重量部、好ましくは、5~400重量部である。1重量部未満では、光触媒反応による防汚効果が不足する場合があります。一方、500重量部を超えると、得られるコーティング組成物の成膜性が低下する場合があります。

【手続補正 11】

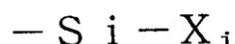
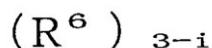
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】



(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、チオアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、 R^6 は水素原子、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。)

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

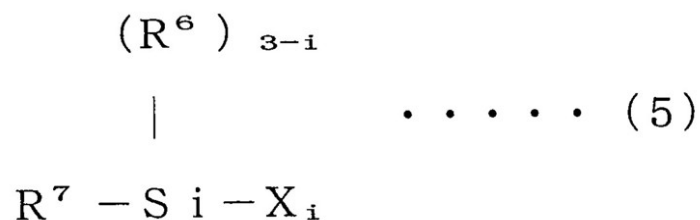
【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

(ロ) 下記一般式(5)



〔式中、 X 、 R^6 、 i は一般式(4)におけるそれぞれ X 、 R^6 、 i と同義であり、 R^7 は重合性二重結合を有する有機基を示す。〕で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物(ロ)」という)と、他のビニル系単量体とを共重合する方法。

【手続補正13】

【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】

(イ-2)官能基()を有するラジカル重合開始剤(例えば、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸など)を使用し、あるいは、ラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に官能基()を有する化合物(例えば、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸とジチオグリコール酸など)を使用して、ビニル系単量体を(共)重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する官能基()を有する(共)重合体を合成したのち、該(共)重合体中の官能基()に、官能基()と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造する方法。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

(ニ)(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；

(ホ)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；

(ヘ)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、イソプレン、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；

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

また、上記(ロ)の方法に使用される不飽和シラン化合物(ロ)の具体例としては、

$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHSiCl}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

(b3-2) 単量体；

(b3-2) 単量体は、下記一般式(3)'で表される。

$\text{R}^3 \text{R}^5$

| |

$\text{C}=\text{C}$

| |

$\text{R}^4 \text{O}-\text{Rf}$

..... (3)'

〔式中、Rf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、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、一般式(2)'と同義であり、同義の範囲内で、一般式(2)の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ と異なってもよい。〕

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

(b3)成分を構成する(b3-1)構成単位と(b3-2)構成単位との合計含有量は、(b3)成分中に、通常、0.5~80モル%、好ましくは、1~70モル%である。0.5モル%未満では、透明性、密着性などに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 3 - 1) 構成単位の含有量は、(b 3) 成分中に、好ましくは、0.5 ~ 70 モル%である。また、(b 3 - 2) 構成単位の含有量は、(b 3) 成分中に、好ましくは、0.5 ~ 70 モル%である。

さらに、(b 3 - 3) 構成単位の含有量は、特定シリル基の含有量として、(b 3) 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 3 - 4) 単量体からなる構成単位[(b 3 - 4) 構成単位]は、(b 3) 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 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

組成物(IV)に用いられる水系分散体は、(a) ポリオルガノシロキサンと(b 2) シリル基含有重合体とからなる特定重合体が水系媒体中に分散しているものである。この特定重合体は、例えば、粒子状あるいは水性ゾル状に分散しており、粒子状体の平均粒子径は、通常、0.001 ~ 100 μm 、好ましくは、0.001 ~ 1 μm である。水系分散体における水系媒体は、本質的に水からなるが、場合により、アルコールなどの有機溶媒が数重量%程度まで含まれていてもよい。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

上記の方法において反応生成物を水系媒体中に分散させる際には、乳化調整剤などを使用することができる。

上記乳化調整剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩などのカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテルなどのノニオン系界面活性剤；カルボン酸型（例えば、アミノ酸型、ペタイン型など）、スルホン酸型などの両性界面活性剤などの何れでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独でまた上を混合して使用することができる。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

上記の方法に使用される有機溶媒としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。これらの有機溶媒、反応溶液を水系媒体中に分散させる前に反応溶液から除去しておくこともできる。

上記の方法における加水分解および/または部分縮合時の反応条件は、通常、40 ~ 70 であり、反応時間は、通常、1 ~ 8 時間である。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 5 】

上記の方法において、(b2)シリル基含有重合体がカルボキシル基やカルボン酸無水物基などの酸性基を有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。また、(b2)シリル基含有重合体が、アミノ基やアミンイミド基などの塩基性基を有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に、少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましい。さらに、(b2)シリル基含有重合体が、酸性基と塩基性基とを有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得られる特定重合体の親水性を高めて、該特定重合体の乳化分散性を向上させることができる。

【手続補正22】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 8 】

以上、本発明の組成物(I)~(IV)からは、防汚性、耐久性、透明性に優れ、光触媒機能を有するフィルムが得られるが、光触媒による基材(フィルム)の劣化を防止し、長期耐久密着性にも優れたコーティングフィルムを得るために、フィルム上に、上記組成物(i)~(iv)の群から選ばれたいずれか1種を下塗りすることが望ましい。

ここで、組成物(i)は組成物(I)に、組成物(ii)は組成物(II)に、組成物(iii)は組成物(III)に、組成物(iv)は組成物(IV)にそれぞれ対応し、いずれも、後者の組成物[(I)~(IV)]から(c)成分を除いた組成物である。そして、これらの組成物(i)~(iv)において、各成分の種類・配合量も、(c)成分を含まない以外、組成物(I)~(IV)と同様であるので、省略する。

【手続補正23】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 4 】

$M(OR^8)_r(R^9COCHCOR^{10})_s \cdots (6)$

〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 R^8 および R^9 は、同一または異なって、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 R^{10} は、 R^8 および R^9 と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1~16のアルコキシ基を示し、rおよびsは0~4の整数で、 $(r+s) = (Mの原子価)$ である。〕

【手続補正24】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 7 】

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２５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１２８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１２８】

硬化体

本発明の組成物から得られる硬化体の構成としては、例えば、

(１) 基材／本発明の組成物(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれか

(２) 基材／組成物(ⅰ)～(ⅱ)のいずれか／組成物(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれか

(３) 基材／プライマー／組成物(ⅰ)～(ⅱ)のいずれか／組成物(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかなどが挙げられる。本発明のコーティング組成物を塗布する際には、本発明のエアゾール缶を用いてスプレー塗装を行う。また、上記下塗り用組成物(ⅰ)～(ⅱ)の塗布方法としては、スプレー塗装であってもよく、そのほか、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スクリーンプロセス、電着、蒸着などであってもよい。

【手続補正２６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１３２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１３２】

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

【手続補正２７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 3 7 】

(1) M w

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、オルガノシランの縮合物 1 g またはシリル基含有ビニル系樹脂 0 . 1 g を、それぞれ 1 0 0 c c のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム

(モデル 1 5 0 - C A L C / G P C)

カラム：昭和電工 (株) 製の S H O D E X A - 8 0 M (長さ 5 0 c m)

測定温度： 4 0

流速： 1 c c / 分

(2) 密着性 J I S K 5 4 0 0 による碁盤目テスト (ます目 1 0 0 個) により、テープ剥離試験を 3 回実施し、その平均に拠った。

(3) 硬度

J I S K 5 4 0 0 による鉛筆硬度に拠った。

(4) 耐アルカリ性

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に 6 0 日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(5) 耐有機薬品性塗膜上にイソプロピルアルコールを 2 c c 滴下し、5 分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(6) 耐湿性試験片を、温度 5 0 、湿度 9 5 % の環境下に、連続 1 , 0 0 0 時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(7) 耐候性 J I S K 5 4 0 0 により、サンシャインウェザーメーターで 3 , 0 0 0 時間照射試験を実施して、塗膜の外観 (割れ、はがれなど) を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(8) 耐水性

試験片を、水道水中に常温で 6 0 日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

(9) 耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック / 灯油 = 1 / 2 (重量比) の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で 2 4 時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

： 汚染なし

： 少し汚染されている

× : 汚染が著しい

(1 0) 透明性試験片の可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

； 透過率が 8 0 % を超える。

； 透過率が 6 0 ~ 8 0 %

； 透過率が 6 0 % 未満

【手続補正 2 8 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 4 5 】

実施例 1' ~ 27'〔スプレー用コーティング組成物の調製〕

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、表 2 ~ 7 に記載した各成分（アセチルアセトン以外）を加えて混合し、攪拌下、60 で 4 時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、アセチルアセトン 10 部（（ I I I ） - 1 ~ （ I I I ） - 9 では 5 部）を後添加して、固形分濃度約 20 % の組成物を得た。得られた組成物 100 部に、i - プロピルアルコール 100 部を加えてよく混合し、本発明のスプレー用コーティング組成物（ I - 1 ） ~ （ I - 9 ）、（ I I - 1 ） ~ （ I I - 9 ）および（ I I I - 1 ） ~ （ I I I - 9 ）を得た。

【 手 続 補 正 2 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 4 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 4 6 】

【表 2】

実施例	1'	2'	3'	4'	5'
組成物名称	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5
<u>混合成分 (部)</u>					
(a) 成分					
テトラエトキシシラン		30	30		
メチルシリケート (MS51)				30	
メチルトリメトキシシラン	70	70	40	70	70
メチルシリコーンレジン*1					30
ジメチルジメトキシシラン	30		30		
(b1) 成分					
水	200	200	200	200	200
i-プロピルアルコール	70	70	70	70	70
ジエチルグリコールモノエチル	70	70	70	70	70
エーテル					
(c) 成分					
水分散TiO ₂ *3	250	250	250	250	250
(d) 成分					
ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10	10
<u>後添加成分 (部)</u>					
(e) 成分					
アセチルアセトン	10	10	10	10	10

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0147】

【表 3】

実施例	6'	7'	8'	9'
組成物名称	I-6	I-7	I-8	I-9
<u>混合成分（部）</u>				
（a）成分				
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン		30	30	30
ポリジメチルシロキサン* ²	30			
（b 1）成分				
水	200		680	32
i-プロピルアルコール	70	55	70	70
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	70	55	70	70
（c）成分				
水分散TiO ₂ * ³	250		850	40
I PA分散TiO ₂ * ⁴		250		
（d）成分				
ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10		10	10
塩酸（10 ⁻² mol/l）		30		
<u>後添加成分（部）</u>				
（e）成分				
アセチルアセトン	10	10	10	10

【手続補正 3 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 8】

【表 4】

実施例	10'	11'	12'	13'	14'
組成物名称	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5
<u>混合成分 (部)</u>					
(a) 成分					
メチルシリケート (MS51)			40		30
メチルトリメトキシシラン	70	60	60	70	40
メチルシリコーンレジン* ¹		40			
ジメチルジメトキシシラン	30				30
ポリジメチルシロキサン* ²				30	
(b 2) 成分					
(b 2-A) 固形分 40 %	50	50	50	50	
(b 2-B) 固形分 40 %					50
(c) 成分					
水分散 TiO_2 * ³	350	350	350	350	350
(d) 成分					
ジ- <i>i</i> -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10	10
水	280	280	280	280	280
<i>i</i> -プロピルアルコール	100	100	100	100	100
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	100	100	100	100	100
<u>後添加成分 (部)</u>					
(e) 成分 ; アセチルアセトン	10	10	10	10	10

【手続補正 3 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 9】

【表 5】

実施例	15'	16'	17'	18'
組成物名称	II-6	II-7	II-8	II-9
<u>混合成分（部）</u>				
（a）成分				
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30
（b 2）成分				
（b 2-A）固形分 40 %		50	50	120
（b 2-B）固形分 40 %	50			
（c）成分				
水分散 TiO_2^{*3}		850	40	350
I P A 分散 TiO_2^{*4}	350			
（d）成分				
ジ- i - プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10
水	30	680	32	280
i - プロピルアルコール	85	100	90	100
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	85	100	90	100
<u>後添加成分（部）</u>				
（e）成分				
アセチルアセトン	10	10	10	10

【手続補正 33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0150】

【表 6】

実施例	19'	20'	21'	22'	23'
組成物名称	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5
<u>混合成分 (部)</u>					
(a) 成分					
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 3) 成分					
(b 3-A) 固形分 40%	50				
(b 3-B) 固形分 40%		50			
(b 3-C) 固形分 40%			50		
(b 3-D) 固形分 40%				50	30
(b 2-A) 固形分 40%					20
(c) 成分					
水分散 TiO_2^{*5}	100	100	100	100	100
(d) 成分					
トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム	5	5	5	5	5
水	70	70	70	70	70
メチルエチルケトン	200	200	200	200	200
i-プロピルアルコール	50	50	50	50	50
<u>後添加成分 (部)</u>					
(e) 成分; アセチルアセトン	5	5	5	5	5

【手続補正 34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0151】

【表 7】

実施例	24'	25'	26'	27'
組成物名称	III-6	III-7	III-8	III-9
<u>混合成分 (部)</u>				
(a) 成分				
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	70
ジメチルジメトキシシラン	30	30	30	30
(b 3) 成分				
(b 3-A) 固形分 40%	50	50	50	50
(c) 成分				
水分散 TiO_2 * ⁵	12	50		100
トルエン分散 ZnO * ⁶			50	
(d) 成分				
トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム	5	5	5	5
<u>水</u>	8	35	10	70
メチルエチルケトン	160	185	160	200
i-プロピルアルコール	40	45	40	50
<u>後添加成分 (部)</u>				
(e) 成分				
アセチルアセトン	5	5	5	5

【手続補正 35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

表 2 ~ 7 中、* 1 ~ 7 は、次のとおりである。

* 1 : 信越化学工業 (株) 製、メチルシリコンレジン、 $Mw : 500$ * 2 : 日本ユニカー (株) 製、エトキシシラン含有ポリジメチルシロキサン、 $Mw : 5,000$

* 3 : 水分散 (pH 4) アナターゼ型酸化チタン (固形分濃度 20%)

* 4 : i-プロピルアルコール分散アナターゼ型酸化チタン (固形分濃度 20%)

* 5 : 水分散 (pH 4) アナターゼ型酸化チタン (固形分濃度 30%)

* 6 : トルエン分散酸化亜鉛 (固形分濃度 30%)

【手続補正 36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0153】

実施例 2 8 ' [スプレー用コーティング組成物の調製]

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、(c) 成分として、酸化チタンゾル〔アナターゼ型 TiO_2 20 % (固形分)、硝酸水 80 %〕350 部を入れ、メチルトリメトキシシラン 70 部、ジメチルジメトキシシラン 30 部、参考例 1 で得られた重合体溶液 (b 2 - A) 50 部および i - プロピルアルコール 180 部を滴下しながら攪拌させたのち、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 部を加え、60 で 4 時間反応させた。次いで、アセチルアセトン 5 部を添加し、全固形分濃度が 20 % の特定重合体溶液 (以下「重合体溶液 () 」ともいう) を得た。

この重合体溶液 () 100 部に、30 以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と 10 % アンモニア水を加え、よく混合して pH 7 . 5 に調節した。次いで、i - プロピルアルコール 50 部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水 250 部中に 2 時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、アジピン酸ジヒドラジド 2 部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50 以下の温度で i - プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を 20 % に調整して、本発明のスプレー用コーティング組成物 (I V - 1) を得た。

【手続補正 3 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 4】

実施例 2 9 ' ~ 3 2 ' [スプレー用コーティング組成物の調製]

表 8 に示される処方で、実施例 2 8 'と同様にして、特定重合体を調製し、その後、実施例 2 8 'と同様にして、本発明のスプレー用コーティング組成物 (I V - 2) ~ (I V - 5) を得た。

【手続補正 3 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 5】

【表 8】

実施例	28'	29'	30'	31'	32'
組成物名称	IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5
混合成分(部)					
(a) 成分					
メチルシリケート (MS51)		30			
メチルトリメトキシシラン	70	70	70	60	70
メチルシリコーンレジン*1			30		
ジメチルジメトキシシラン	30			30	30
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				10	
(b 2) 成分					
(b 2-A) 固形分 40 %	50	50	50	50	50
i-プロピルアルコール	180	180	180	180	1000
(c) 成分; TiO ₂ ゾル(固形分 20%) TiO ₂ 微粒子	350	350	350	350	250
(d) 成分					
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
(e) 成分; アセチルアセトン	5	5	5	5	5
乳化剤	2	2	2	2	2
10 %アンモニア水	5	5	5	5	5
i-プロピルアルコール	100	100	100	100	100
イオン交換水	200	200	200	200	200
アジピン酸ジヒドラジド 10 % 溶液	4	4	4	4	8
オキサゾリン誘導体 10 % 溶液					4

* 1 : 信越化学工業(株)製、メチルシリコーンレジン、Mw : 500

* 1 : 信越化学工業(株)製、メチルシリコーンレジン、Mw : 500

【手続補正 39】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0156】

実施例 33'〔スプレー用コーティング組成物の調製〕

実施例 1'において(c)成分を用いなかった以外は実施例 1'と同様にして重合体溶液を得、得られた重合体溶液 100 部に、30 以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と 10 %アンモニア水を加え、よく混合して pH 7.5 に調節した。次いで、i-プロピルアルコール 100 部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水 200 部中に 2 時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、アジピン酸ジヒドラジド 4 部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50 以下の温度で i-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を 20 %に調整した。

このエマルジョン 100 部に、pH が 7 に調整された酸化チタンゾル〔アナターゼ型酸化チタン 20 % (固形分)、水 80 %〕100 部を滴下し、良く攪拌して、全固形分濃度 20 %の本発明のスプレー用コーティング組成物(IV-6)を得た。