

【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 17 年 11 月 4 日 (2005.11.4)

【公開番号】特開 2000-204319 (P2000-204319A)

【公開日】平成 12 年 7 月 25 日 (2000.7.25)

【出願番号】特願 平 11-9356

【国際特許分類第 7 版】

C 0 9 D 183/08

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 127/12

C 0 9 D 129/04

C 0 9 D 143/04

【F I】

C 0 9 D 183/08

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 127/12

C 0 9 D 129/04

C 0 9 D 143/04

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 9 月 15 日 (2005.9.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】コーティング用組成物およびこれより形成される塗膜

【手続補正 2】

【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】

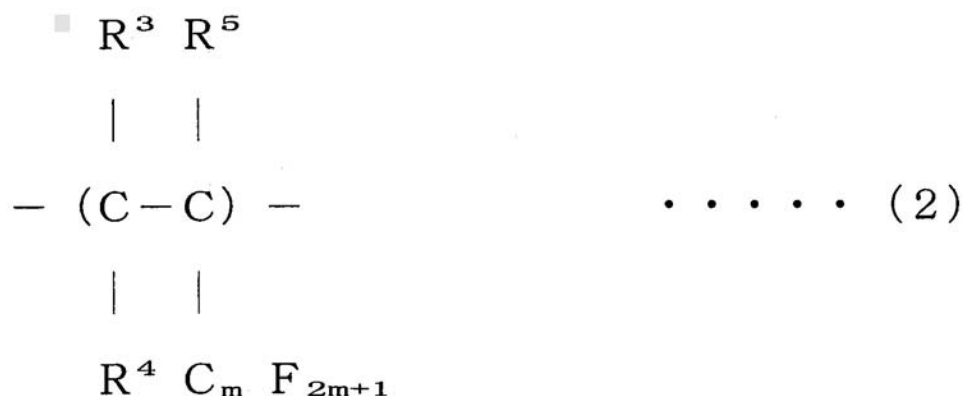
【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1)

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

(式中、 R^1 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、 R^2 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。)

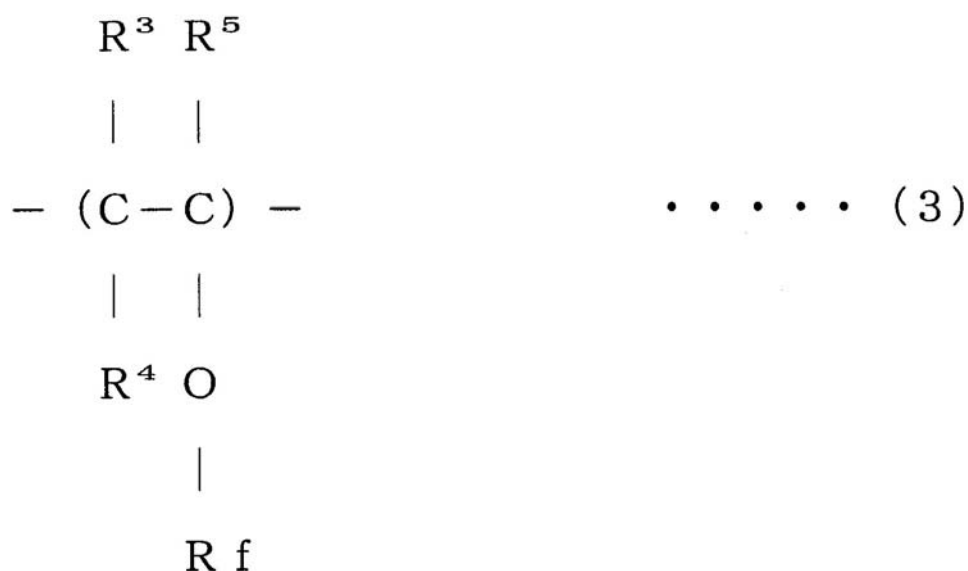
で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種、ならびに

(B) (b - 1) 下記一般式 (2) で表される構成単位および



(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は $\text{C}_m \text{Y}_{2m+1}$ 、 $m = 0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、 F 、 H および Cl から選ばれる。)

(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、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 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。)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共重合体を

含有することを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項2】 前記オルガノシランが、トリアルコキシシラン類またはジアルコキシシラン類である請求項1記載のコーティング用組成物。

【請求項3】 (B)成分における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の含有量が、ケイ素原子の量に換算して、0.1～60モル%である請求項1または2記載のコーティング用組成物。

【請求項4】 前記(b-1)単量体がフルオロエチレン類、フルオロプロペン類または炭素数4以上のフルオロオレフィン類である請求項1～3いずれか記載のコーティング用組成物。

【請求項5】 前記(b-2)単量体が(イ)(フルオロアルキル)ビニルエーテル、または、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類；(ロ)パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類または(ハ)パーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類である請求項1～4いずれか記載のコーティング用組成物。

【請求項6】 (B)成分中に、(b-1)構成単位の含有量が、0.5～60モル

%、(b-2)構成単位の含有量が0.1～60モル%であり、(b-1)構成単位と(b-2)構成単位との合計含有量が80モル%以下である請求項1～5いずれか記載のコーティング用組成物。

【請求項7】 さらに(c)として、水および/または有機溶剤を含有する請求項1～6いずれか記載のコーティング用組成物。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載のコーティング用組成物から形成しうる塗膜。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、撥水性および撥油性による防汚性機能を有するコーティング用組成物に関し、詳しくは、シリル基を有するフッ素系重合体を含有するオルガノシラン系のコーティング組成物およびこれより形成しうる塗膜に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

特に、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められているが、これは、汚染回復性(洗浄性)の向上を目的としてなされる処理であり、汚染物質の付着量に対して汚染回復性が上回った場合のみ、耐汚染性の効果が得られる。これに対し、塗膜に撥水・撥油性を持たせる方法によれば、汚染物質が親水性、親油性のいずれの物質であっても、塗膜への付着性を低減せたりすることができ、従来、塗膜への撥水・撥油性の付与は、オイルや界面活性剤の添加によって行われているが、このような方法では、長期にわたって耐汚染性を維持することは困難である。

【手続補正5】

【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】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有し、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。

また、本発明は、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する高硬度の塗膜を形成することができるコーティング組成物を提供することにある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

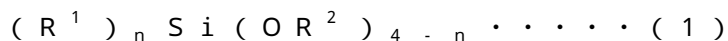
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】

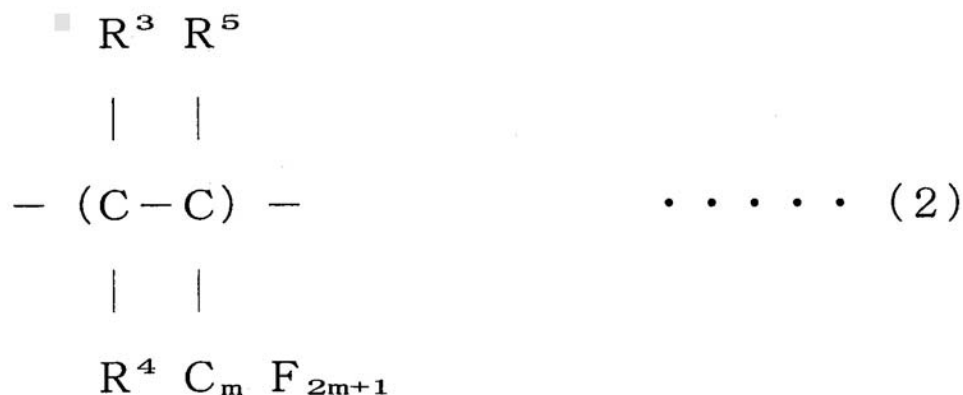
本発明は、(A)下記一般式(1)



(式中、 R^1 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、 R^2 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。)

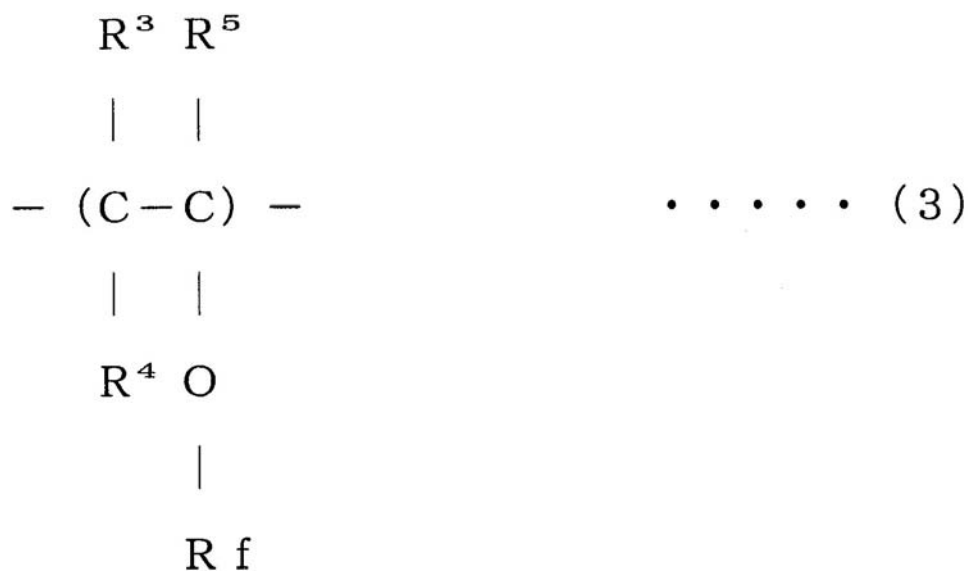
で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種 (以下「(A) 成分」ともいう)、ならびに

(B) (b - 1) 下記一般式 (2) で表される構成単位 (以下「(b - 1) 構成単位」ともいう) および



(式中、 $R^3 \sim R^5$ は $C_m Y_{2m+1}$ 、 $m = 0 \sim 5$ の整数、 Y はそれぞれ独立に、 F , H および Cl から選ばれる。)

(b - 2) 下記一般式 (3) で表される構成単位 (以下「(b - 2) 構成単位」ともいう)



[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、 $R^3 \sim R^5$ は一般式 (2) と同義であり、同義の範囲内で、一般式 (2) の $R^3 \sim R^5$ と異なってもよい。]

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 (以下「特定シリル基」ともいう)

を含む共重合体 (以下「(B) 成分」ともいう)

を含有することを特徴とするコーティング用組成物を提供するものである。

ここで、前記オルガノシランが、トリアルコキシシラン類またはジアルコキシシラン類であることが好ましい。

上記（Ｂ）成分における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の含有量が、ケイ素原子の量に換算して、０．１～６０モル％であることが好ましい。

また、前記（ｂ－１）単量体がフルオロエチレン類、フルオロプロペン類または炭素数４以上のフルオロオレフィン類であることが好ましい。

さらに、前記（ｂ－２）単量体が（イ）（フルオロアルキル）ビニルエーテル、または、（フルオロアルコキシアルキル）ビニルエーテル類、（ロ）パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類または（ハ）パーフルオロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類であることが好ましい。

さらに、（Ｂ）成分中に、（ｂ－１）構成単位の含有量が、０．５～６０モル％、（ｂ－２）構成単位の含有量が０．１～６０モル％であり、（ｂ－１）構成単位と（ｂ－２）構成単位との合計含有量が８０モル％以下であることが好ましい。

次に、本発明は、さらに（Ｃ）として、水および／または有機溶剤を含有することが好ましい。

次に、本発明は、上記記載のコーティング用組成物から形成しうる塗膜に関する。

【手続補正７】

【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】

以下、本発明の組成物を構成する各成分について、順次説明する。

（Ａ）成分

本発明のコーティング用組成物に配合される（Ａ）成分は、上記一般式（１）で表されるオルガノシラン（以下「オルガノシラン（１）」ともいう）、オルガノシラン（１）の加水分解物、およびオルガノシラン（１）の縮合物から選択された少なくとも１種である。すなわち、（Ａ）成分は、これら３種のうちの１種だけでもよいし、任意の２種の混合物であってもよいし、３種類すべてを含んだ混合物であってもよい。

ここで、上記オルガノシラン（１）の加水分解物は、オルガノシラン（１）に２～４個含まれる OR^2 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、１個だけが加水分解されているもの、２個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。

また、上記オルガノシラン（１）の縮合物は、オルガノシラン（１）の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【手続補正８】

【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９】

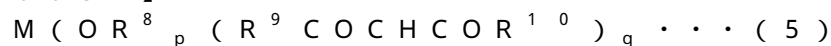
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００５７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】



〔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、pおよびqは0～4の整数で、 $(p+q) = (Mの原子価)$ である。〕

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

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、アクリルシリコーン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンや、本発明における(A)成分と(B')成分とからなる組成物、本発明における(A)成分と(B')成分と(F)成分とからなる組成物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、シリル基、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、アミド基、アミン基、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。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 8】

【表 5】

比較例	1	2	3	4	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) 成分					
(b-1) 固形分 4 0 %	50	-	-	500	10
(b-2) 固形分 4 0 %	-	50	-	-	-
(b-3) 固形分 4 0 %	-	-	50	-	-
(C) 成分					
i-プロピルアルコール	-	-	75	-	-
メチルイソブチルケトン	175	175	100	625	135
水	30	30	30	30	30
(D) 成分					
ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテート	10	10	10	10	10
トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム	-	-	-	-	-
<u>後添加成分(部)</u>					
(E) 成分					
アセチルアセトン	10	10	10	10	10
固形分濃度 (%)	30	30	30	30	30

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 3】

【発明の効果】

本発明のコーティング用組成物は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体含有しているため、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成することができる。しかも、該塗膜は、硬度が高く、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する。