

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5163888号
(P5163888)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098
CO9D 183/04 (2006.01)	CO9D 183/04
CO9D 5/02 (2006.01)	CO9D 5/02
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 1 O 1

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-173284 (P2008-173284)
 (22) 出願日 平成20年7月2日(2008.7.2)
 (65) 公開番号 特開2010-13524 (P2010-13524A)
 (43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)
 審査請求日 平成22年6月22日(2010.6.22)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 大澤 芳人
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料
 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノシリコンレジンエマルジョン組成物、二液性コーティング剤、その硬化被膜の形成方法及び該硬化被膜が形成された物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m [R_2SiO]_n$ (ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、mは0.2~1.0、nは0~0.8である。)で示されるオルガノシリコンレジン：100質量部、

(B) 乳化剤：1~50質量部、

(C) 有機ビスマス化合物：0.01~10質量部、

(D) 水：25~2,000質量部

を含有してなるオルガノシリコンレジンエマルジョン組成物。

【請求項2】

更に、(A)成分100質量部に対し1~50質量部のSP値が8.0~11.0である水混和性有機溶剤(E)を含有する請求項1記載のオルガノシリコンレジンエマルジョン組成物。

【請求項3】

(A) 平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m [R_2SiO]_n$ (ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、mは0.2~1.0、nは0~0.8である。)で示されるオルガノシリコンレジン：100質量部、

(B) 乳化剤： $0.9999 \sim 49.9999$ 質量部、

(D) 水： $24.9975 \sim 1,999.9975$ 質量部

を含有してなるオルガノシリコンレジンエマルジョンと、

(C) 有機ビスマス化合物：0.01～10質量部、

(B) 乳化剤：0.0001～5質量部、

(D) 水：0.0025～200質量部

を含有してなる有機ビスマス化合物エマルジョンと

からなり、上記オルガノシリコンレジネマルジョン成分と有機ビスマス化合物エマルジョン成分の合計が

(A) 成分：100質量部、

(B) 成分：1～50質量部、

(C) 成分：0.01～10質量部、

(D) 成分：25～2,000質量部

であることを特徴とする二液性コーティング剤。

【請求項4】

上記オルガノシリコンレジネマルジョン及びノ又は有機ビスマス化合物エマルジョンに、(A)成分100質量部に対して合計で1～50質量部のSP値が8.0～11.0である水混和性有機溶剤(E)を配合してなる請求項3記載の二液性コーティング剤。

【請求項5】

上記オルガノシリコンレジネマルジョンに(E)成分を1～50質量部配合すると共に、有機ビスマス化合物エマルジョンに(E)成分を0～10質量部配合してなる請求項4記載の二液性コーティング剤。

【請求項6】

基材に請求項1又は2記載のオルガノシリコンレジネマルジョン組成物を塗布した後、乾燥して硬化させることを特徴とする硬化被膜の形成方法。

【請求項7】

請求項3～5のいずれか1項記載の二液性コーティング剤におけるオルガノシリコンレジネマルジョンと有機ビスマス化合物エマルジョンとを混合し、これを基材に塗布した後、乾燥して硬化させることを特徴とする硬化被膜の形成方法。

【請求項8】

請求項6又は7記載の硬化被膜の形成方法により基材に硬化被膜が形成された物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種基材の保護コーティング剤として好適に用いられるシリコンレジネマルジョン組成物、二液性コーティング剤、硬化被膜の形成方法及びその方法により硬化してなる被膜を有する物品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境汚染及び安全な作業環境確保の観点から、塗料あるいはコーティング剤分野において、有機溶剤から水系へと分散媒の変更が求められている。この要求に基づき、アクリル樹脂に代表されるラジカル重合性ビニルモノマーを乳化重合したエマルジョン系塗料が、優れた被膜形成性及び耐薬品性の良さからコーティング剤の基本材料として幅広く採用されている。しかしながら、この種の塗料は本質的に耐水性及び耐候性に劣るといった欠点を有している。

【0003】

一方、シラン化合物を加水分解、縮合して得られるシリコンレジンは、高硬度で耐候性、耐水性、耐熱性、撥水性に優れた被膜を形成する能力があるため、コーティング剤として注目されている。しかしながら、シリコンレジンをモノマーからエマルジョン中で重合する乳化重合法は製造方法が確立されていない。

【0004】

このため、トルエンやキシレンといった有機溶剤系で製造されたシリコンレジン溶液をそのまま乳化する方法が一般的である。しかしながら、このような有機溶剤含有シリコ

10

20

30

40

50

ーンレジエンマルジョンは安定性が劣るといった問題があった。更に、トルエンやキシレンといった有機溶剤は環境問題から使用を抑制する必要がある。

【0005】

そこで、本発明者は、特定の水混和性有機溶剤を少量使用することで、実質的にそれ以外の有機溶剤を含有しないシリコーンレジエンマルジョン組成物を提案した（特開2006-225629号公報：特許文献1）。ところが、このシリコーンレジエンマルジョン組成物は、含有している水混和性有機溶剤の沸点が高いため、長時間加熱硬化させる必要があり、また、硬化時間を短縮させる目的でアルカリ金属のような縮合触媒を併用すると、硬化被膜が均一にならずユズ肌状となる場合があった。

【0006】

また、水酸基やアルコキシ基を含有したシリコーンに有機ビスマス化合物を併用して湿気硬化、室温硬化するシリコーンゴム組成物が提案されている（特開2001-342363号公報、特開2003-119387号公報：特許文献2,3）が、エマルジョンに関する記載はない。更に、水酸基を含有したシリコーンエマルジョンを硬化させる際の触媒としてビスマス化合物を使用できるとの提案もある（特開平6-49210号公報、特開平6-73291号公報、特開平6-345972号公報、特開平7-179762号公報：特許文献4~7）が、ビスマス化合物に関する具体的記載はなく、シリコーンレジンの硬化に関する記載もない。

【0007】

【特許文献1】特開2006-225629号公報

【特許文献2】特開2001-342363号公報

【特許文献3】特開2003-119387号公報

【特許文献4】特開平6-49210号公報

【特許文献5】特開平6-73291号公報

【特許文献6】特開平6-345972号公報

【特許文献7】特開平7-179762号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、比較的短時間で硬化可能であり、しかも硬化被膜の表面均一性に優れたオルガノシリコーンレジエンマルジョン組成物、二液性コーティング剤、その硬化被膜の形成方法、及びその方法による該硬化被膜が形成された物品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、(A)平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m[R_2SiO]_n$ （ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、mは0.2~1.0、nは0~0.8である。）で示されるオルガノシリコーンレジエン、(B)乳化剤、(C)有機ビスマス化合物、(D)水、及び、好ましくは更に(E)SP値が8.0~11.0である水混和性有機溶剤の特定量を含有してなるオルガノシリコーンレジエンマルジョン組成物を基材に塗布した後、乾燥、好ましくは40~300の温度で加熱乾燥することにより、比較的短時間で表面均一性に優れた硬化被膜が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】

従って、本発明は、下記に示すオルガノシリコーンレジエンマルジョン組成物、二液性コーティング剤、その硬化被膜の形成方法及び該硬化被膜が形成された物品を提供する。

〔請求項1〕

(A)平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m[R_2SiO]_n$ （ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、mは0.2~1.0、nは0~0.8である。）で示されるオルガノシリコーンレジエン：100質量部、

10

20

30

40

50

- (B) 乳化剤：1～50質量部、
 (C) 有機ビスマス化合物：0.01～10質量部、
 (D) 水：25～2,000質量部

を含有してなるオルガノシリコンレジンエマルジョン組成物。

〔請求項2〕

更に、(A)成分100質量部に対し1～50質量部のSP値が8.0～11.0である水混和性有機溶剤(E)を含有する請求項1記載のオルガノシリコンレジンエマルジョン組成物。

〔請求項3〕

(A)平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m[R_2SiO]_n$ (ここで、Rは同一又は異種の炭素数1～20の1価有機基であり、mは0.2～1.0、nは0～0.8である。)で示されるオルガノシリコンレジン：100質量部、

(B) 乳化剤：0.9999～49.9999質量部、

(D) 水：24.9975～1,999.9975質量部

を含有してなるオルガノシリコンレジンエマルジョンと、

(C) 有機ビスマス化合物：0.01～10質量部、

(B) 乳化剤：0.0001～5質量部、

(D) 水：0.0025～200質量部

を含有してなる有機ビスマス化合物エマルジョンと

からなり、上記オルガノシリコンレジンエマルジョン成分と有機ビスマス化合物エマルジョン成分の合計が

(A) 成分：100質量部、

(B) 成分：1～50質量部、

(C) 成分：0.01～10質量部、

(D) 成分：25～2,000質量部

であることを特徴とする二液性コーティング剤。

〔請求項4〕

上記オルガノシリコンレジンエマルジョン及び/又は有機ビスマス化合物エマルジョンに、(A)成分100質量部に対して合計で1～50質量部のSP値が8.0～11.0である水混和性有機溶剤(E)を配合してなる請求項3記載の二液性コーティング剤。

〔請求項5〕

上記オルガノシリコンレジンエマルジョンに(E)成分を1～50質量部配合すると共に、有機ビスマス化合物エマルジョンに(E)成分を0～10質量部配合してなる請求項4記載の二液性コーティング剤。

〔請求項6〕

基材に請求項1又は2記載のオルガノシリコンレジンエマルジョン組成物を塗布した後、乾燥して硬化させることを特徴とする硬化被膜の形成方法。

〔請求項7〕

請求項3～5のいずれか1項記載の二液性コーティング剤におけるオルガノシリコンレジンエマルジョンと有機ビスマス化合物エマルジョンとを混合し、これを基材に塗布した後、乾燥して硬化させることを特徴とする硬化被膜の形成方法。

〔請求項8〕

請求項6又は7記載の硬化被膜の形成方法により基材に硬化被膜が形成された物品。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、シリコンレジンエマルジョン組成物又は二液性コーティング剤を比較的短時間で硬化させ、表面均一性に優れた被膜を形成することができ、耐水性、耐候性等の特性に優れた被膜を有する物品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明のオルガノシリコーンレジンエマルジョン組成物は、

(A) 平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m [R_2SiO]_n$ (ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、mは0.2~1.0、nは0~0.8である。)で示されるオルガノシリコーンレジン：100質量部、

(B) 乳化剤：1~50質量部、

(C) 有機ビスマス化合物：0.01~10質量部、

(D) 水：25~2,000質量部、

好ましくは更に、

(E) SP値が8.0~11.0である水混和性有機溶剤：1~50質量部を含有してなる。

10

【0013】

(A) 成分であるオルガノシリコーンレジン、平均組成式： $[RSiO_{3/2}]_m [R_2SiO]_n$ (ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、mは0.2~1.0、nは0~0.8である。)で示されるものである。

【0014】

ここで、Rは同一又は異種の炭素数1~20の1価有機基であり、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどのアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリール基、ビニル、アリルなどのアルケニル基などが挙げられる。

20

【0015】

また、水素原子の一部(1個又はそれ以上)がエポキシ基、メルカプト基、メタクリル基、アクリル基、カルボキシル基、アミノ基などの反応性基で置換されたものも含まれる。反応性基で置換された有機基としては、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、3-メルカプトプロピル、3-メタクリロキシプロピル、3-アクリロキシプロピル、3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-アミノプロピル、N-フェニル-3-アミノプロピル、3-ウレイドプロピル、3-クロロプロピル、10-カルボキシデシル、2-カルボキシエチル、3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル、 $-C_2H_4-CHO$ 、 $-C_3H_6-S-C_2H_4-CONH-C(CH_3)_2-CH_2COCH_3$ などが挙げられる。本発明においては、Rの30モル%以上がメチル基であることが望ましい。

30

【0016】

シリコーンレジン中の $[RSiO_{3/2}]$ 単位のモル比率(m)は0.2~1.0であり、好ましくは0.3~1.0であり、より好ましくは0.4~1.0である。0.2より小さい場合には被膜硬度が軟らかくなり、耐久性が低下してしまう。また、シリコーンレジン中の $[R_2SiO]$ 単位のモル比率(n)は0~0.8であり、好ましくは0~0.7であり、より好ましくは0~0.6である。0.8より大きい場合には被膜硬度が軟らかくなり、耐久性が低下してしまう。

【0017】

このようなオルガノシリコーンレジン、公知の方法で製造することが可能である。例えば、該当する単位のクロロシランやアルコキシシランを加水分解、縮合反応することにより得ることができる。なお、これらオルガノシリコーンレジン、 $[RSiO_{3/2}]$ 単位の含有率が高い場合には固体状であること、あるいは縮合反応性が高い場合にはゲル化しやすいことから、通常はトルエンやキシレンといった有機溶剤に希釈された状態で取り扱われるが、本発明においては、このような有機溶剤を後述する(E)成分である水混和性有機溶剤溶液に置き換えて使用することができ、更には(E)成分である水混和性有機溶剤溶液をオルガノシリコーンレジン製造時の溶剤として使用することが可能である。

40

【0018】

上記方法で製造されたオルガノシリコーンレジン、末端基として少量の水酸基や、場合により更にアルコキシ基(好ましくは炭素数1~6)を含有する。この水酸基やアルコ

50

キシ基が脱水縮合、脱アルコール縮合することでオルガノシリコンレジンが被膜硬化する。なお、水酸基の量は0.1～10質量%、アルコキシ基量は0.1～10質量%であり、水酸基とアルコキシ基の合計量は0.1～15質量%である。

【0019】

また、本発明の(A)成分中に硬化性や被膜特性を損なわない範囲で $[R_3SiO_{1/2}]$ 単位(Rは上記の通り)及び/又は $[SiO_2]$ 単位を微量含んでも構わない。この場合、 $m+n$ は0.8～1.0、特に0.9～1.0であることが好ましく、 $m+n=1.0$ でない場合、残部は $[R_3SiO_{1/2}]$ 単位、 $[SiO_2]$ 単位であり、それらの総計が1.0となるものである。

【0020】

(B)成分である乳化剤は、オルガノシリコンレジン在水中へ乳化分散させるためのものであれば特に制限はないが、例えば、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プロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル燐酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩、アルキルアミン酢酸塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤等を挙げることができる。

【0021】

中でも安定性の面から、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プロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのようなノニオン系界面活性剤が好ましい。

これらの具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルなどが挙げられる。これらの乳化剤は、単独あるいは2種以上を併用して使用することができる。

【0022】

(B)成分の添加量としては、(A)成分100質量部に対して1～50質量部である必要があり、1質量部より少ないとエマルジョン化が困難であり、50質量部より多いと被膜の硬度や透明性、基材との密着性が低下してしまう。好ましくは2～30質量部、より好ましくは3～20質量部である。

【0023】

(C)成分である有機ビスマス化合物は、(A)成分であるオルガノシリコンレジンに架橋硬化させるための触媒であり、一般式： $Bi(OCOR')_3$ (式中、 R' は炭素数1～20の1価炭化水素基である。)で示される。式中の R' として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-メチルプロピル、ペンチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどのアルキル基が挙げられる。中でも2-エチルヘキシル基が好ましい。

【0024】

(C)成分の添加量としては、(A)成分100質量部に対して0.01～10質量部である必要があり、0.01質量部より少ないとオルガノシリコンレジンの架橋硬化に長時間要してしまい、10質量部より多くても触媒効果は変わらないため、不経済となる。好ましくは0.03～8質量部、より好ましくは0.05～5質量部である。

10

20

30

40

50

【0025】

(A)成分のオルガノシリコーンレジンとは固体状から粘稠液状であるために、そのままでは乳化が困難である。そこでこのオルガノシリコーンレジンの乳化性を改良する目的で、(E)成分としてSP値が8.0~11.0である水混和性有機溶剤を使用することが好ましい。この(E)成分であるSP値が8.0~11.0である水混和性有機溶剤は、(A)成分であるオルガノシリコーンレジンに乳化する際に流動性を持たせるために使用されるものであり、SP値(溶解度パラメーター)が8.0~11.0で、水混和性のものである。

【0026】

ここでいうSP値とは溶解パラメーターのことであり、溶解度係数ともいう、Hildebrandにより提唱された液体間の混合性の尺度となる特性値である。SP値が8.0より小さい場合にはオルガノシリコーンレジンに均一溶解することができず、11.0より大きい場合には、乳化した際のエマルジョンの安定性が低下してしまうことから、SP値は8.0~11.0である。好ましくは8.5~10.5である。また、この有機溶剤は水混和性であり、水混和性がない場合には乳化した際のエマルジョンの安定性が低下してしまう。水混和性としては20における水100gへの溶解度が1g以上のものであり、好ましくは2g以上のものである。

【0027】

このような水混和性有機溶剤としては、アルコール系化合物、ケトン系化合物、エステル系化合物、エーテル系化合物などがある。具体的には、セロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルカルビトール、カルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸カルビトール、酢酸ブチルカルビトール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレートなどが例示される。中でもブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレートが好ましい。

【0028】

(E)成分を配合する場合の添加量としては、(A)成分100質量部に対して1~50質量部であることが好ましく、1質量部より少ないとオルガノシリコーンレジン溶液の粘度が高く、エマルジョン化が困難であり、乳化安定性も劣るおそれがある。50質量部より多いとエマルジョンの乾燥に長時間要してしまう場合がある。より好ましくは3~40質量部であり、更に好ましくは5~30質量部である。

【0029】

本発明において、(E)成分の水混和性有機溶剤溶液は、上述したように(A)成分のオルガノシリコーンレジンに希釈する際に用いることができ、上記水混和性有機溶剤により希釈されたオルガノシリコーンレジン溶液の粘度は、25において500~200,000mPa・s、特に1,000~100,000mPa・sであることが好ましい。なお、粘度は回転粘度計により測定することができる。

【0030】

本発明のエマルジョン組成物は、(D)成分として水が配合され、上述したオルガノシリコーンレジンに水混和性有機溶剤溶液、乳化剤、有機ビスマス化合物と水とを混合し、常法に準じて乳化分散させることにより調製することができる。

【0031】

この場合、(D)成分の水の含有量は、(A)成分100質量部に対して25~2,000質量部であり、50~1,000質量部であることが好ましい。

【0032】

また、得られたエマルジョン組成物の不揮発分(固形分)は、5~80質量%、特に1

10

20

30

40

50

0 ~ 70 質量%であることが好ましい。

【0033】

更に、得られたエマルジョン組成物の平均粒径は、50 ~ 1,000 nm、特に100 ~ 800 nmであることが好ましい。なお、本発明において、平均粒径はコールター社製、粒度分布測定装置N4 Plusにより測定することができる。

【0034】

ここで、上記したオルガノシリコーンレジネマルジョン組成物は一液性であるが、好ましくはこれを二液性として下記のようなオルガノシリコーンレジネマルジョンと有機ビスマス化合物エマルジョンとからなる二液性コーティング剤として用いることが保存安定性の点から好ましい。なお、オルガノシリコーンレジンの水混和性有機溶剤溶液、乳化剤、水のオルガノシリコーンレジネマルジョンと、有機ビスマス化合物、乳化剤、水との有機ビスマス化合物のエマルジョンとを別々に製造した後に、それらを均一混合して本発明のエマルジョン組成物を得ることも可能である。

【0035】

オルガノシリコーンレジネマルジョン

(A) オルガノシリコーンレジネ：100 質量部、

(B) 乳化剤：0.9999 ~ 49.9999 質量部、特に1.995 ~ 29.995 質量部、

(D) 水：24.9975 ~ 1,999.9975 質量部、特に49.99 ~ 999.99 質量部

有機ビスマス化合物エマルジョン

(C) 有機ビスマス化合物：0.01 ~ 10 質量部、好ましくは0.03 ~ 8 質量部、より好ましくは0.05 ~ 5 質量部、

(B) 乳化剤：0.0001 ~ 5 質量部、特に0.005 ~ 5 質量部、

(D) 水：0.0025 ~ 200 質量部、特に0.01 ~ 200 質量部

【0036】

この場合、上記(A) ~ (D)成分は、上述した通りであり、また二液性コーティング剤におけるこれら(A) ~ (D)成分の合計量が、上述した通り、

(A)成分：100 質量部、

(B)成分：1 ~ 50 質量部、好ましくは2 ~ 30 質量部、より好ましくは3 ~ 20 質量部、

(C)成分：0.01 ~ 10 質量部、好ましくは0.03 ~ 8 質量部、より好ましくは0.05 ~ 5 質量部、

(D)成分：25 ~ 2,000 質量部、好ましくは50 ~ 1,000 質量部

となるように使用する。

【0037】

また、上記(E)成分を上記オルガノシリコーンレジネマルジョン及び/又は上記有機ビスマス化合物エマルジョンに配合することが好ましく、特にオルガノシリコーンレジネマルジョンに(E)成分が1 ~ 50 質量部、特に3 ~ 40 質量部、上記有機ビスマス化合物エマルジョンに(E)成分が0 ~ 10 質量部、特に0 ~ 8 質量部となり、二液性コーティング剤として(E)成分の合計量が(A)成分100 質量部に対して1 ~ 50 質量部、より好ましくは3 ~ 40 質量部、更に好ましくは5 ~ 30 質量部となるように配合することが好ましい。

【0038】

更に、上記オルガノシリコーンレジネマルジョン及び有機ビスマス化合物エマルジョンの不揮発分(固形分)は、それぞれ5 ~ 80 質量%、特に10 ~ 70 質量%であり、これら両エマルジョンを混合した際の混合物における不揮発分量も5 ~ 80 質量%、特に10 ~ 70 質量%となることが好ましい。また、上記各エマルジョンの平均粒径は、それぞれ50 ~ 1,000 nm、特に100 ~ 800 nmであり、これら両エマルジョンを混合した際の混合物におけるエマルジョンの平均粒径も50 ~ 1,000 nm、特に100 ~

10

20

30

40

50

800 nmであることが好ましい。

【0039】

本発明のオルガノシリコーンレジンエマルジョン組成物は、金属、セラミック系無機材料、ガラス、木材、紙製品、プラスチック、ゴム等の透明又は不透明な基材表面に塗布し、乾燥することで硬化保護被膜を形成することができるが、この際に加熱処理することも可能である。

二液性コーティング剤の場合は、上記オルガノシリコーンレジンエマルジョンと有機ビスマス化合物エマルジョンとを均一に混合して混合物とし、これを同様に基材表面に塗布、乾燥、硬化させることができる。

【0040】

なお、基材への塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、はけ塗り法等、従来公知の各種塗装法が可能である。また、オルガノシリコーンレジンエマルジョン組成物の塗布量は特に制限されないが、通常、乾燥後の被膜厚さが0.1~1,000 μm、特に1~100 μmとなる量である。

【0041】

硬化被膜を形成する際の温度としては、40~300 に加熱することが好ましい。温度が40 より低い場合には(E)成分であるSP値が8.0~11.0である水混和性有機溶剤が完全に揮発しないため、硬化反応が完全には進行しない場合がある。また、300 より高い場合にはシリコーンレジンの分解が起こる場合がある。より好ましくは50~250、更に好ましくは60~200 である。加熱時間としては、好ましくは0.5分~50時間、より好ましくは1分~24時間である。

【0042】

この硬化保護被膜は、高硬度で可撓性に富み、接着性、耐候性も良好であり、更に撥水性も付与することができるので、金属、セラミック、木材等の外装建材の下地処理剤、トップコート剤等の塗料、プレコートメタル等の金属表面の保護コート剤、電子写真用キャリアの帯電調節コート剤、あるいは接着剤等に適している。

【0043】

基材が金属の場合、鉄、ステンレス製建築構造材やアルミサッシ建材等の表面保護あるいは防食処理コーティング等の下地処理、自動車あるいは電化製品用の電着塗装用コーティング、又は電子写真用キャリアに使用される磁性粉の表面保護コーティングに好適に使用することができる。基材がプラスチックの場合、プラスチック板、磁気あるいは感熱性記録用フィルム、包装用フィルム、ビニルクロス等の表面保護コーティング、あるいは機能付与用バインダーとして好適に使用することができる。基材が木材あるいは紙製品の場合、合板の表面保護コーティング、感熱記録用の表面保護、印刷表面に処理する耐水性付与コーティング等に適用できる。また、撥水性も有しているため合成皮革等の表面保護被膜としても適用することができる。耐水性印刷インキ用の水溶性バインダーとしても適用することができる。基材が無機材料の場合、モルタル、コンクリート、あるいはセメント製の外装用壁材又は窯業パネル、ALC板、サイジングボード、石膏ボード、レンガ、ガラス、陶磁器、人工大理石等の表面保護コーティング、表面処理用塗料として適用することができる。また、接着剤のベースポリマーとしても使用することができ、他の有機樹脂又はシランカップリング剤等を添加することにより、異種の基材間の接着に有効な接着剤を得ることができる。

【実施例】

【0044】

以下、製造例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、部及び%はそれぞれ質量部と質量%を示す。

【0045】

[製造例1]

平均組成式： $[(CH_3)SiO_{3/2}]_{0.67}[(C_6H_5)SiO_{3/2}]_{0.33}$ で示されるオ

10

20

30

40

50

ルガノシリコーンレジンのエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（SP値8.9）溶液（シリコーンレジン／エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート＝83／17質量比）530部、乳化剤として「ノイゲンXL40」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB10.5）25部、「ノイゲンXL400D」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB18.4の65％水溶液）38.5部、「ニューコール291M」（商品名、日本乳化剤社製、アルキルスルホコハク酸ソーダ75％液）5部及び脱イオン水401.5部を、ホモディスペーを用いて乳化分散し、150 / 3時間での不揮発分が47％、平均粒径（コールター社製粒度分布測定装置N4Plusで測定）が200nmの青白色なオルガノシリコーンレジンエマルジョン（A-1）を得た。

10

【0046】

[製造例2]

平均組成式： $[(CH_3)SiO_{3/2}]_{0.67}[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_{0.33}$ で示されるオルガノシリコーンレジンエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（SP値8.9）溶液（シリコーンレジン／エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート＝93／7質量比）530部、乳化剤として「ノイゲンXL40」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB10.5）25部、「ノイゲンXL400D」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB18.4の65％水溶液）38.5部、「ニューコール291M」（商品名、日本乳化剤社製、アルキルスルホコハク酸ソーダ75％液）5部及び脱イオン水401.5部を、ホモ

20

【0047】

[製造例3]

「オクトーブピスマス」（商品名、ホープ製薬社製、2-エチルヘキサン酸ピスマスの37％ミネラルターペン溶液）500部、乳化剤として「ノイゲンXL40」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB10.5）35部、「ノイゲンXL400D」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB18.4の65％水溶液）23部、「ニューコール291M」（商品名、日本

30

【0048】

[製造例4]（比較製造例）

「オクトーブ亜鉛」（商品名、ホープ製薬社製、2-エチルヘキサン酸亜鉛の44％ミネラルターペン溶液）500部、乳化剤として「ノイゲンXL40」（商品名、第一工業製薬社製、ポリオキシアルキレンデシルエーテル、HLB10.5）35部、「ノイゲン

40

【0049】

[実施例1, 2, 比較例1~6]

上記製造例1又は2で得られたオルガノシリコーンレジンエマルジョンに、製造例3

50

で得られた有機ビスマス化合物のエマルジョン、製造例4で得られた有機亜鉛化合物のエマルジョン、20%酢酸ナトリウム水溶液を表1に示す配合で混合した後、ミガキ鋼板にワイパーを用いて15 μ m厚さに塗布し、表1に示す条件で硬化した後に、被膜表面の外観を目視にて、硬化性を指触によるタック感及び耐キシレン試験にて確認した。結果を表1に示す。

【0050】

(外観) : 均一、× : ムラ(ゆず肌)あり

(タック感) : なし、× : あり

(耐キシレン試験) 被膜上にキシレンを1滴滴下して被膜が溶解するまでの時間で評価
: 60秒以上、 : 11~59秒、× : 10秒以下

10

【0051】

表1に示す通り、有機ビスマス化合物を含有したオルガノシリコーンレジンエマルジョンを加熱硬化すると均一な硬化被膜が得られる。有機亜鉛系触媒を用いた場合、均一な被膜は得られるが、被膜は完全硬化していない。酢酸ナトリウム系触媒を用いた場合、ゆず肌の発生した不均一被膜となり、完全硬化もしていない。

【0052】

【表1】

項目		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
処理液	オルガノシリコーンレジンエマルジョン(A-1)	100	100	100	100
	オルガノシリコーンレジンエマルジョン(A-2)				
質量部	有機ビスマス化合物のエマルジョン(B-1)	2.4			
	有機亜鉛化合物のエマルジョン(B-2)			2.0	
	20%酢酸ナトリウム水溶液				2.2
組成	(A) オルガノシリコーンレジン	100	100	100	100
	(B) 乳化剤	12.5	12.2	12.5	12.2
質量部	(C) 有機ビスマス化合物	1.0	-	-	-
	(D) 水	97.0	94.6	97.0	98.6
	(E) 水混和性有機溶剤	20.5	20.5	20.5	20.5
	非ビスマス系触媒化合物	-	-	1.0	1.0
硬化条件	150°C/20分	○	○	○	○
	25°C/24時間				
硬化被膜	外観	○	○	○	×
	タック感	○	○	○	○
	耐キシレン試験	○	×	△	△

20

30

40

【0053】

【表 2】

項目		実施例2	比較例4	比較例5	比較例6
処理液	オルガノシリコンレジンをエマルジョン(A-1)				
	オルガノシリコンレジンをエマルジョン(A-2)	100	100	100	100
	有機ビスマス化合物のエマルジョン(B-1)	2.7			
質量部	有機亜鉛化合物のエマルジョン(B-2)			2.3	
	20%酢酸ナトリウム水溶液				2.5
	(A)オルガノシリコンレジンを	100	100	100	100
組成	(B)乳化剤	11.2	10.9	11.2	10.9
	(C)有機ビスマス化合物	1.0	-	-	-
	(D)水	86.9	84.5	86.9	86.7
質量部	(E)水混和性有機溶剤	7.5	7.5	7.5	7.5
	非ビスマス系触媒化合物	-	-	1.0	1.0
	硬化条件	150°C/20分	○	○	○
	25°C/24時間				
硬化被膜	外観	○	○	○	×
	タック感	○	×	○	○
	耐キレン試験	○	×	×	×

10

20

フロントページの続き

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平07 - 179762 (JP, A)
特開平10 - 101932 (JP, A)
特開平06 - 073291 (JP, A)
特開平06 - 345973 (JP, A)
特開平06 - 049210 (JP, A)
特開昭63 - 265924 (JP, A)
特開昭63 - 245466 (JP, A)
特開2008 - 231142 (JP, A)
特開2006 - 225629 (JP, A)
特開2003 - 119387 (JP, A)
特開2001 - 342363 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
C09D 1/00 - 201/10
C08G 77/00 - 77/62
B32B 1/00 - 35/00
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)