

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6483595号  
(P6483595)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月22日(2019.2.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C09D 183/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 183/08	
<b>C09D 7/61</b>	<b>(2018.01)</b>	C09D 7/61	
<b>C09D 183/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 183/04	
<b>B32B 27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/00	101
<b>D06F 23/04</b>	<b>(2006.01)</b>	D06F 23/04	

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-237582 (P2015-237582)	(73) 特許権者	399048917 日立アプライアンス株式会社 東京都港区西新橋二丁目15番12号
(22) 出願日	平成27年12月4日(2015.12.4)	(74) 代理人	110001807 特許業務法人磯野国際特許商標事務所
(65) 公開番号	特開2017-101204 (P2017-101204A)	(72) 発明者	近藤 剛賢 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
(43) 公開日	平成29年6月8日(2017.6.8)	(72) 発明者	佐々木 洋 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
審査請求日	平成30年2月21日(2018.2.21)	(72) 発明者	川崎 昌宏 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物及び塗装部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アミノ基含有アルコキシシランとシクロヘキサンカルボン酸との塩と、  
前記塩を分散させるシリカゾルと、  
を含むことを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の塗料組成物において、  
前記アミノ基含有アルコキシシランは、下記式(1)で示されることを特徴とする塗料組成物。



(但し、前記式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又は1価の炭化水素基、R<sup>2</sup>はアルキル基、R<sup>3</sup>は互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基、Xは2価の炭化水素基である)

【請求項3】

請求項1に記載の塗料組成物において、  
前記アミノ基含有アルコキシシランは、下記式(2)で示されることを特徴とする塗料組成物。



(但し、前記式(2)中、R<sup>1</sup>は水素原子又は1価の炭化水素基、R<sup>3</sup>は互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基、Xは2価の炭化水素基である)

【請求項4】

請求項 1 に記載の塗料組成物を基材上に塗布して第 1 塗膜を形成する工程と、  
前記第 1 塗膜上に炭素数 3 ~ 18 のフッ素含有有機基を有するアルコキシシラン、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を有するジアルコキシシランを含む塗料を塗布して第 2 塗膜を形成する工程と、

第 2 塗膜の表面を塩基性溶液で洗浄する工程と、  
を有することを特徴とする塗装部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料組成物、塗装部品、塗装部品の製造方法及び洗濯機に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、洗濯機の洗濯槽、排水管などの洗濯水が触れる部分には、洗濯物から脱離した人間の皮脂や食べ溢しなどの有機物が付着しやすい。そのため洗濯水が触れる部分には、細菌やかびが繁殖しやすい。

従来、除菌を目的に、次亜塩素酸の発生装置を備えた洗濯機が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、この洗濯機の次亜塩素酸の発生装置は、塩水の調整機構やこの塩水の電気分解機構を別途要するだけでなく、定期的に塩を補充する必要もある。そのためこの洗濯機においては、イニシャルコストのみならずランニングコストも増大する。

そこで、洗濯水が触れる部品に抗菌性塗料（例えば、特許文献 2 参照）の塗膜を形成することが考えられる。このような抗菌性塗料によれば、洗濯機の構造を大きく変えることもなく洗濯機に抗菌性能を付与することができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 90813 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 277686 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の抗菌性塗料の塗膜は、基剤中に抗菌成分が分散しているために、細菌やかびが繁殖しやすい洗濯機などの部品に使用しても十分な抗菌効果が得られない課題がある。

30

【0005】

そこで、本発明の課題は、従来よりも抗菌効果に優れた塗膜を形成することができる塗料組成物及び塗装部品の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決した本発明の塗料組成物は、アミノ基含有アルコキシシランとシクロヘキサカルボン酸との塩と、前記塩を分散させるシリカゾルと、を含むことを特徴とする。

40

また、前記課題を解決した本発明の塗装部品の製造方法は、前記塗料組成物を基材上に塗布して第 1 塗膜を形成する工程と、前記第 1 塗膜上に炭素数 3 ~ 18 のフッ素含有有機基を有するアルコキシシラン、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を有するジアルコキシシランを含む塗料を塗布して第 2 塗膜を形成する工程と、第 2 塗膜の表面を塩基性溶液で洗浄する工程と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、従来よりも抗菌効果に優れた塗膜を形成する塗料組成物及び塗装部品の製造方法を提供することができる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施形態に係る洗濯機の構成説明図である。

【図2】図1の洗濯機に使用される塗装部品の断面図である。

【図3】図2の塗装部品の製造工程図である。

【図4】本発明の他の実施形態に係る塗装部品の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

次に、本発明の実施形態について適宜図面を参照しながら詳細に説明する。

本発明の塗装部品は、基材上に形成した塗膜（後記の撥水性塗膜）の内側よりも塗膜の表面に抗菌効果を発揮するアミノ基を多く有していることを主な特徴とする。言い換えればアミノ基は、基材上で塗膜の表面に局在化している。

以下では、洗濯機に使用される塗装部材を例にとって説明した後に、この塗装部品に使用する塗料組成物、及びこの塗料組成物を使用した塗装部品の製造方法について説明する。

【0010】

&lt;洗濯機&gt;

図1は、本発明の実施形態に係る洗濯機の構成説明図である。

図1に示すように、本実施形態に係る洗濯機Lは、筐体1の内部に、洗濯槽としての外槽2と内槽3とを備え、洗濯槽の上部に内蓋4が設けられている。また、筐体1には、内蓋4の上方に外蓋5が設けられている。

【0011】

内槽3内の底部には、衣料品を洗濯水とともに攪拌する攪拌翼6が設けられている。

攪拌翼6は、モーター7によって回転駆動される。

内槽3への水の供給は給水機構8にて行われる。洗濯後の洗濯水の排水及び脱水時の排水は、外槽2から排水管9を介して図示しない下水口に導かれる。

【0012】

このような洗濯機Lにおいて、外槽2の内側や内槽3の外側には洗濯水が残りやすい。また排水管9の内面にも洗濯水が残りやすい。そして、洗濯水には、前記のように洗濯物から脱離した人間の皮脂や食べ溢しなどの有機物が含まれる。そのため、これらの洗濯水が触れる部材の表面には、一般に細菌、かび（真菌類）が繁殖しやすい。

本実施形態に係る洗濯機Lにおいては、このような細菌、かび（真菌類）が繁殖しやすい箇所に、次に説明する塗装部品が配置されている。

【0013】

&lt;塗装部品&gt;

図2は、図1の洗濯機Lに使用される塗装部品20を模式的に示す断面図である。

図2に示すように、本実施形態に係る塗装部品20は、基材10と、基材10上に形成されている撥水性塗膜11とを備えている。

【0014】

基材10としては、従来の洗濯機において細菌などが繁殖しやすい部品、例えば前記の外槽、内槽、排水管などがこれに対応する。本実施形態に係る塗装部品20は、これらの部品に撥水性塗膜11が形成されて構成される。

したがって、本実施形態での基材10の材質及び形状は、従来の洗濯機における外槽、内槽、排水管などに対応する。

【0015】

撥水性塗膜11は、基材10上に形成される第1塗膜11aと、この第1塗膜11a上に形成される第2塗膜11bとを備えている。

第1塗膜11aは、後に詳しく説明するように、基材10上に後記の第1塗料が塗布されて形成される。なお、この第1塗料は、本発明の塗料組成物に相当する。

10

20

30

40

50

また、第2塗膜11bは、後に詳しく説明するように、第1塗膜11a上に第2塗料が塗布されて形成される。

【0016】

本実施形態での第1塗膜11aには、アミノ基含有ポリシロキサンと、第1塗膜11a内でアミノ基含有ポリシロキサンを分散させている高分子化合物と、を含んでいる。

アミノ基含有ポリシロキサンのポリシロキサン構造は、後記する第1塗料に含まれる塩を形成するアルコキシシランが縮重合して形成される。

また、アミノ基含有ポリシロキサンのアミノ基は、後に詳しく説明するように、第1塗膜11aを形成する第1塗料に含まれる塩が塩基性溶液で洗浄されて生成する。

【0017】

このアミノ基は、抗菌性を示す官能基であり、前記のように、撥水性塗膜11の内側よりも撥水性塗膜11の表面に多く偏在するように生成している。つまり、アミノ基含有ポリシロキサンは、第1塗膜11aの構成成分でありながら、そのアミノ基部分は、第1塗膜11a上に形成される後記の第2塗膜11bの表面に局在化して形成される。

なお、アミノ基が撥水性塗膜11の内側よりも表面に多く形成される発明原理については、塗装部品の製造方法とともに後に詳しく説明する。

このような第1塗膜11aの厚さは、10～100nmが望ましい。

【0018】

本実施形態での第2塗膜11bは、撥水性化合物を含んで構成されている。この撥水性化合物は、後記する第2塗料に含まれるアルコキシシランが縮重合して形成される。この撥水性化合物としては、例えば炭素数3～18のフッ素含有有機基を有するポリシロキサン、炭素数1～5のアルキル基を有するポリジアルキルシロキサンが挙げられるが、これに限定されるものではない。

また、本実施形態での第2塗膜11bは、前記のアルコキシシランが縮重合したポリシロキサン（ポリオルガノシロキサンを含む）などの撥水性化合物からなる層を想定しているが、本発明における第2塗膜11bとしては、第1塗膜11aを構成する高分子化合物に第2塗料に含まれるアルコキシシランが化学的に結合して形成されるシロキサンの単分子膜も許容される。つまり、本発明における第2塗膜11bとしては、第1塗膜11aの高分子化合物に化学的に結合して後記の撥水性官能基を導入することができるものであれば特に制限はない。

本発明における第2塗膜11bの厚さは、1～10nmが望ましい。

【0019】

<塗料組成物>

前記のように、第1塗膜11aは、基材10上に次の第1塗料（本発明の塗料組成物）が塗布されて形成され、第2塗膜11bは、第1塗膜11a上に次の第2塗料が塗布されて形成される。

【0020】

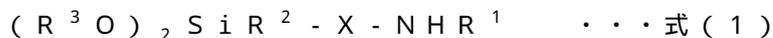
第1塗料

第1塗料は、アミノ基含有アルコキシシランと炭化水素基含有モノカルボン酸又は炭化水素基含有スルホン酸との塩と、前記塩を分散させる高分子化合物と、を含んでいる。

【0021】

（塩）

前記の塩を構成するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、下記式（1）及び下記式（2）で示されるものなどが挙げられる。



（但し、前記式（1）中、 $R^1$ は水素原子又は1価の炭化水素基、 $R^2$ はアルキル基、 $R^3$ は互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基、 $X$ は2価の炭化水素基である）



（但し、前記式（2）中、 $R^1$ 、 $R^3$ 及び $X$ は、前記式（1）の $R^1$ 、 $R^3$ 及び $X$ と同義である）

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

前記式(1)及び前記式(2)の $R^1$ で示される1価の炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

$R^1$ で示されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、デシルなどが挙げられる。また、炭素-炭素間に酸素原子を有する基、例えば、メチルオキシメチル、エチルオキシメチル、プロピルオキシメチル、ブチルオキシメチル、プロピルオキシエチル、プロピルオキシプロピルなどであっても構わない。

10

## 【 0 0 2 4 】

$R^1$ で示されるアルキニル基としては、例えば、エチニル、2-プロピニル、ブチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、デシニル、ウンデシニル、ドデシニル、トリデシニル、テトラデシニル、ペンタデシニル、ヘキサデシニル、ヘプタデシニル、オクタデシニルなどが挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

$R^1$ で示されるアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アズレニル、ピフェニルなどが挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

$R^1$ で示されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、ジフェニルメチル、o-メチルベンジル、m-メチルベンジル、p-メチルベンジル、o-エチルベンジル、m-エチルベンジル、p-エチルベンジル、o-イソプロピルベンジル、m-イソプロピルベンジル、p-イソプロピルベンジル、o-(tert-ブチル)ベンジル、m-(tert-ブチル)ベンジル、p-(tert-ブチル)ベンジル、2,3-ジメチルベンジル、2,4-ジメチルベンジル、2,5-ジメチルベンジル、2,6-ジメチルベンジル、3,4-ジメチルベンジル、3,5-ジメチルベンジル、2,3,4-トリメチルベンジル、2,3,4-トリメチルベンジル、3,4,5-トリメチルベンジル、2,4,6-トリメチルベンジル、5-イソプロピル-2-メチルベンジル、2-イソプロピル-5-メチルベンジル、2-メチル-5-(tert-ブチル)ベンジル、2,4-ジイソプロピルベンジル、2,5-ジイソプロピルベンジル、3,5-ジイソプロピルベンジル、3,5-ジ(tert-ブチル)ベンジル、1-(2-メチルフェニル)エチル、1-(3-イソプロピルフェニル)エチル、1-(4-イソプロピルフェニル)エチル、1-(2-(tert-ブチル)ベンジル)エチル、1-(4-(tert-ブチル)ベンジル)エチル、1-(2-イソプロピル-4-メチルフェニル)エチル、1-(4-イソプロピル-2-メチルフェニル)エチル、1-(2,4-ジメチルフェニル)エチル、1-(2,5-ジメチルフェニル)エチル、3,5-ジメチルフェニル)エチル、1-(3,5-ジ-(tert-ブチル)フェニル)エチルなどが挙げられる。

20

30

## 【 0 0 2 7 】

前記式(1)の $R^2$ 、前記式(1)及び前記式(2)の $R^3$ で示されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられる。

40

前記式(1)及び前記式(2)のXで示される2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピリデン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレンなどが挙げられる。また、炭素-炭素間に酸素原子を有する基、例えば、メチレンオキシメチレン、エチレンオキシメチレン、プロピレンオキシメチレン、ブチレンオキシメチレン、プロピレンオキシエチレン、プロピレンオキシプロピレンなどであっても構わない。

## 【 0 0 2 8 】

塩を構成する炭化水素基含有モノカルボン酸又は炭化水素基含有スルホン酸における炭

50

化水素基としては、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基が望ましく、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基がより望ましい。

【 0 0 2 9 】

このような炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、2 - ペンチル、tert - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、イソオクチル、2 - エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシルなどが挙げられる。

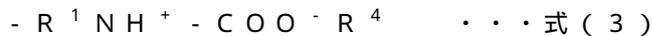
10

【 0 0 3 0 】

本実施形態での塩は、炭化水素基含有モノカルボン酸又は炭化水素基含有スルホン酸の 1 化学当量当たり、アミノ基含有アルコキシシランの 0.9 ~ 1.1 化学当量を加えて得ることができる。

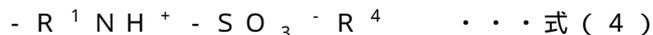
【 0 0 3 1 】

そして、このようなアミノ基含有アルコキシシランと、炭化水素基含有モノカルボン酸又は炭化水素基含有スルホン酸との塩は、次式 (3) 又は次式 (4) で示されるイオン結合を含む官能基を有することとなる。



(但し、式 (3) 中、 $R^1$  は、前記式 (1) 及び (2) のと同義であり、 $R^4$  は、前記炭化水素基含有モノカルボン酸又は前記炭化水素基含有スルホン酸における炭化水素基である)

20



(但し、式 (4) 中、 $R^1$  及び  $R^4$  は、前記式 (3) の  $R^1$  及び  $R^4$  と同義である)

【 0 0 3 2 】

(高分子化合物)

第 1 塗料に含まれる高分子化合物は、第 1 塗料中で前記の塩を分散させるとともに、基材 10 上の第 1 塗膜 11 a においては、アミノ基含有アルコキシシランを保持する。

本実施形態での高分子化合物としては、例えば、ポリアルコキシシラン、側鎖にエステル結合を有する炭化水素樹脂、主鎖にウレタン結合を有する樹脂、主鎖にエーテル結合を有する樹脂などが挙げられる。これらの高分子化合物は、1 種又は 2 種以上を組み合わせで使用することもできる。

30

【 0 0 3 3 】

ポリアルコキシシランとしては、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシランなどのアルコキシシランを縮重合させたシリカゾルが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

側鎖にエステル結合を有する炭化水素樹脂としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシ基、グリシジル基、カルボキシ基、アミド基、オキサゾリン基などを含有するアクリレート又はメタクリレート、ブタジエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピレン、エチレン、塩化ビニリデン、メタクリロニトリル、アクリロニトリル等を重合又は共重合させて得ることができる。

40

【 0 0 3 5 】

主鎖にウレタン結合を有する樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネートとを重合させることにより得ることができる。

【 0 0 3 6 】

ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、低分子量のポリオールが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチ

50

レンイソフタレートアジペートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール、ポリブチレンサクシネートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリ- -カプロラクトンジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート)ジオール、1,6-ヘキサジオールとダイマー酸の重縮合物等が挙げられる。

【0038】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレンオキシドとブチレンオキシドとのランダム共重合体やブロック共重合体等が挙げられる。さらに、エーテル結合とエステル結合とを有するポリエーテルポリエステルポリ

10

【0039】

低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール等が挙げられる。さらに、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の低分子量多価アルコールを用いてもよい。

【0040】

ポリイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-フェニルエーテルジイソシアネート、2-トロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、テトラメチレンジイソ

20

30

【0041】

主鎖にエーテル結合を有する樹脂としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、オキサゾリン基などを含有するエポキシ樹脂を硬化剤により重合させたものが挙げられる。

40

【0042】

第1塗料には、溶媒を含めることができる。溶媒は、後記するように第1塗料を基材10上に塗布して乾燥させる際に、乾燥温度、乾燥時間、基材10に対する化学的影響などを考慮して選択することができる。

【0043】

溶媒としては、有機溶媒を1種類単独で又は2種以上を混合して使用することができる。中でもアルコールが望ましい。

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペン

50

タノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノールなどが挙げられる。

また、基材10が樹脂で形成されている場合には、その樹脂を溶解するものを若干量溶媒に加えることもできる。このような溶媒を使用することにより、基材10の表面が粗化されて基材10に対する第1塗膜の密着性を向上させることもできる。

また、第1塗料には、必要に応じて前記アルコキシシランの縮合触媒を加えることもできる。

#### 【0044】

以上のような第1塗料における塩と高分子化合物との配合割合は、質量比で塩よりも高分子化合物の配合量を多くなるように設定することが望ましい。具体的には、質量比で、

10

塩 / (塩 + 高分子化合物) の割合が、0.1 ~ 0.3 の範囲で設定することが望ましい。

#### 【0045】

##### 第2塗料

本実施形態での第2塗料は、第2塗膜11b中の撥水性化合物であるポリシロキサンを形成するアルコキシシラン、つまり前記の撥水性官能基を有するアルコキシシランを含んでいる。

このアルコキシシランとしては、例えば炭素数3 ~ 18のフッ素含有有機基を有するアルコキシシラン、炭素数1 ~ 5のアルキル基を有するジアルコキシシランなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

20

#### 【0046】

炭素数3 ~ 18のフッ素含有有機基としては、例えばパーフルオロアルキル基、パーフルオロポリエーテル基などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

なお、本発明の第2塗料としては、第1塗膜11aを構成する高分子化合物と化学的に結合する反応性官能基と、第2塗膜11bに撥水性を付与する撥水性官能基とを有するものであれば、前記のアルコキシシラン、ジアルコキシシランなどに限定されずに他のシラン化合物を含むものも許容される。

#### 【0047】

また、第2塗料には、溶媒を含めることができる。溶媒は、後記するように第1塗料を基材10上に塗布して乾燥させる際に、乾燥温度、乾燥時間、基材10に対する化学的影響などを考慮して選択することができる。

30

#### 【0048】

溶媒としては、有機溶媒を1種類単独で又は2種以上を混合して使用することができる。中でもアルコールが望ましい。

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノールなどが挙げられる。

#### 【0049】

また、第2塗料には、必要に応じて前記アルコキシシランの縮合触媒を加えることもできる。

40

第2塗料中のアルコキシシランは、0.01 ~ 1.0質量%が望ましい。

また、第2塗料中の溶媒は、99質量%以上が望ましい。

#### 【0050】

##### < 塗装部品の製造方法 >

本実施形態に係る塗装部品20 (図2参照) の製造方法は、第1塗料 (塗料組成物) を基材10 (図2参照) 上に塗布して第1塗膜11a (図2参照) を形成する工程と、第1塗膜11a上に第2塗料を塗布して第2塗膜11b (図2参照) を形成する工程と、第2塗膜11bの表面を塩基性溶液で洗浄する工程と、を有する。

50

## 【0051】

基材10上に第1塗料を塗布する方法としては、例えば、大気中でウエット塗布する方法が挙げられる。具体的には、第1塗料は、例えばディップコート、スプレーコート、スピコートなどにより基材10上に塗布されるが、塗布方法はこれらに限定されるものではない。塗布方法は、基材10の形状、材質によって適宜選択することができる。

## 【0052】

また、基材10に第1塗料を塗布する際に、基材10に表面処理を施すことができる。表面処理としては、例えば、酸素プラズマ照射、ブラスト処理、プライマ処理などが挙げられる。このような表面処理を適宜選択して基材10に施すことによって、基材10に対する第1塗膜11aの密着性、基材10上での第1塗膜11aの平坦性などが向上する。

10

## 【0053】

次いで、基材10に塗布された第1塗料に含まれる塩を構成するアルコキシシランを縮重合させてポリシロキサンを生成させるとともに溶媒を蒸発させることによって、基材10上には、第1塗膜11aが形成される。

## 【0054】

基材10上に第1塗膜11aを形成させる際に、アルコキシシランの縮重合は室温でも進行するが、溶媒の蒸発時間を考慮すると、基材10上で第1塗膜11aを加熱することが望ましい。この加熱温度としては、使用する溶媒に応じて適宜に設定することができる。例えば溶媒がエタノールの場合には、60～80程度に設定することができる。

## 【0055】

20

なお、このような第1塗膜11aでは、第1塗料の構成成分である高分子化合物中に、アミノ基含有ポリシロキサンのカルボン酸塩又はスルホン酸塩が保持される。

そして、前記式(3)又は前記式(4)で示されるイオン結合を含む官能基は、第1塗膜11aの表面に局在化する。この局在化原理については、後に詳しく説明する。

## 【0056】

第1塗膜11a上に第2塗料を塗布する方法としては、基材10上に第1塗料を塗布する方法と同様の塗布方法を使用することができる。

そして、第1塗膜11a上に塗布された第2塗料に含まれるアルコキシシランを縮重合させてポリシロキサンを生成させるとともに溶媒を蒸発させることによって、第1塗膜11a上には、第2塗膜11bが形成される。

30

## 【0057】

また、第1塗膜11a上に第2塗膜11bを形成させる際に、アルコキシシランの縮重合は室温でも進行するが、溶媒の蒸発時間を考慮すると、第1塗膜11a上で第2塗料を加熱することが望ましい。この加熱温度としては、使用する溶媒に応じて適宜に設定することができる。例えば溶媒がエタノールの場合には、60～80程度に設定することができる。

## 【0058】

なお、このような第2塗膜11bの表面には、前記式(3)又は前記式(4)で示されるイオン結合を含む第1塗膜11aの官能基が局在化する。この局在化原理については、後に詳しく説明する。

40

## 【0059】

次に、第2塗膜11bの表面が塩基性溶液で洗浄される。

塩基性溶液としては、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。塩基性溶液のpHは、9～12が望ましい。

## 【0060】

図3は、図1の塗装部品20の製造工程図のうち、塩基性溶液による第2塗膜11bの洗浄工程図である。

ここでは、第1塗膜11aに前記式(3)で示される官能基を有するポリシロキサンが含まれているものを例にとって第2塗膜11bの洗浄工程について説明する。

## 【0061】

50

図3の紙面左に表される洗浄前の撥水性塗膜11(第2塗膜11b)の表面には、第1塗膜11aに含まれるポリシロキサンの官能基(-R<sup>1</sup>NH<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>R<sup>4</sup>)が局在化している。ただし、R<sup>1</sup>は水素原子又は1価の炭化水素基であり、R<sup>4</sup>は、1価の炭化水素基である。

【0062】

この第2塗膜11bの表面が塩基性溶液で洗浄されると、図3の紙面右に示すように、官能基(-R<sup>1</sup>NH<sup>+</sup>-COO<sup>-</sup>R<sup>4</sup>)が抗菌性を発揮するアミノ基(-NHR<sup>1</sup>)に化学変化する。その後、第2塗膜11bの表面が純水により洗浄され、乾燥されて本実施形態に係る塗装部品が完成する。

【0063】

<局在化原理>

次に、撥水性塗膜11(第2塗膜11b)の表面にアミノ基(-NHR<sup>1</sup>)が局在化する原理について説明する。

前記のように塗装部品20の製造工程においては、基材10上に第1塗料が塗布される。この際、第1塗料に含まれるアミノ基含有アルコキシシランと、炭化水素基含有モノカルボン酸又は炭化水素基含有スルホン酸との塩は、高分子化合物とともに第1塗料内に分散している。そして、アルコキシシランが縮重合したポリシロキサンが高分子化合物に保持される際に、炭化水素基含有モノカルボン酸又は炭化水素基含有スルホン酸の炭化水素基が撥水性を示すため、前記式(3)又は前記式(4)で示されるイオン結合を含む官能基は、第1塗膜11aの表面に局在化する。

【0064】

次に、この第1塗膜11a上に第2塗料が塗布されると、第1塗膜11aの表面には、第2塗料に含まれるアルコキシシランが縮重合したポリシロキサンを含む第2塗膜11bが形成される。

【0065】

また、第1塗膜11a上に第2塗料が塗布された際には、前記のイオン結合を含む官能基同士の間において、第1塗膜11aの構成成分である前記の高分子化合物と、第2塗料に含まれるアルコキシシランとが反応する。具体的には、高分子化合物がポリアルコキシシラン(シリカゾル)である場合には、ポリアルコキシシランに残存するアルコキシ基、シラノール基と、第2塗料に含まれるアルコキシシランのアルコキシ基とが縮重合する。また、例えば高分子化合物が側鎖にエステル結合を有する炭化水素樹脂、主鎖にウレタン結合を有する樹脂、主鎖にエーテル結合(エポキシ基など)を有する樹脂である場合には、これらに残存するヒドロキシ基と、第2塗料に含まれるアルコキシシランのアルコキシ基とが縮重合する。

これにより第1塗膜11a上に形成された第2塗膜11bの表面には、第1塗膜11aの前記のイオン結合を含む官能基を殆どそのまま残した状態で、第2塗膜11bによって撥水性塗膜11の表面には、撥水性が付与される。

【0066】

そして、前記のように塩基性溶液にて撥水性塗膜11(第2塗膜11b)の表面が洗浄されることによって、撥水性塗膜11(第2塗膜11b)の表面には、アミノ基(-NHR<sup>1</sup>)が局在化する。このような撥水性塗膜11は、第1塗膜11aと、この第1塗膜11aの表面に形成される官能基-X-NHR<sup>1</sup>(但し、X、R<sup>1</sup>は、前記式(1)及び前記式(2)のX、R<sup>1</sup>と同義である)の間で、少なくとも-NHR<sup>1</sup>部分を撥水性塗膜11の表面に露出させるように第1塗膜11a上に形成されている第2塗膜11bとを有している。

【0067】

以上のような塗装部品20によれば、撥水性塗膜11(第2塗膜11b)の表面に抗菌性を発揮するアミノ基(-NHR<sup>1</sup>)が局在化するので、塗膜中に抗菌成分が分散する塗装部品と異なって、優れた抗菌・防かび効果を発揮することができる。

また、第2塗膜11bは、撥水性化合物を含んでいるので、塗装部品20は、水分やこ

10

20

30

40

50

の水分に含まれる有機物が付着し難い。このため細菌、かびの繁殖が抑制される。つまり、本実施形態に係る塗装部品20によれば、撥水性塗膜11の表面に局在するアミノ基(-NHR<sup>1</sup>)と、第2塗膜11bに含まれる撥水性化合物とが協働することによって、相乗的に、かつより確実に細菌、かびの繁殖が抑制される。

【0068】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は前記実施形態に限定されず、種々の形態で実施することができる。

前記実施形態では、図2に示すように、基材10上に第1塗膜11aと第2塗膜11bとを有しているが、基材10上に他の層を設けた構成とすることもできる。

図4は、本発明の他の実施形態に係る塗装部品20aの断面図である。

図4に示すように、塗装部品20aは、基材10と撥水性塗膜11を構成する第1塗膜11aとの間に第3層を有している。この第3層としては、プライマなどの接着層、撥水性塗膜11に他の抗菌成分を供給する抗菌剤含有層などが挙げられる。

【0069】

また、アミノ基(-NHR<sup>1</sup>)のR<sup>1</sup>が撥水性を有する炭化水素基である場合には、第2塗膜11bを省略することもできる。

【0070】

撥水性塗膜11に含まれるアミノ基は、撥水性塗膜11の表面に局在化しているものが望ましいが、撥水性塗膜11の内部よりも表面に多く存在している構成であればよい。したがって、アミノ基の存在割合が、撥水性塗膜11の表面から内側に向かって徐々に減少していくように撥水性塗膜11内でアミノ基が分布する塗装部品20、20aとすることもできる。

【0071】

また、塗装部品20、20aは、洗濯機Lの部品に限らず、例えば空気調和機、加湿器、冷蔵庫などの水分が関与する他の全ての機器、装置に適用することができる。また、塗装部品20、20aは、機器、装置の一部品でなく、配管などに独立で使用することもできる。

【実施例】

【0072】

次に、本発明の作用効果を検証した実施例及び比較例を示しながら本発明について更に具体的に説明する。

(実施例1)

本実施例では、洗濯機に使用される塗装部品を想定した試験片が作製された。この試験片は、基材としての石英ガラス板(40mm×40mm×1mm)の表面に下記の第1塗料を塗布して第1塗膜を形成した後、この第1塗膜の表面に下記の第2塗料を塗布して第2塗膜を形成したものである。

【0073】

<第1塗料の調製>

まず、エタノール980質量部に対してテトラエトキシシラン70質量部を溶解させた溶液に微量の酸触媒としての硝酸を加え、50℃で1時間加温した。これによりケイ素濃度1質量%、二酸化ケイ素濃度2質量%のシリカゾル液1000質量部を得た。

【0074】

次に、モノカルボン酸としてのシクロヘキサンカルボン酸2質量部と、アミノ基含有アルコキシシランとしての3-アミノプロピルトリメトキシシラン2質量部とをエタノール196質量部に溶解させて、アミノ基含有アルコキシシランのカルボン酸塩エタノール溶液200質量部を得た。

【0075】

そして、得られたシリカゾル液5質量部とカルボン酸塩エタノール溶液1質量部とを混合することによって第1塗料を得た。

【0076】

10

20

30

40

50

## &lt; 第 2 塗料の調製 &gt;

エタノール 1000 質量部に変性パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン（ダイキン工業株式会社製オプツール [登録商標] DSX）1 質量部を溶解させて第 2 塗料を得た。

【0077】

## &lt; 試験片の作製 &gt;

基材上に第 1 塗料をディップコート法（引き上げ速度 1.3 mm/s）にて塗布した。第 1 塗料を塗布した基材を加熱炉にて 60 で 30 分間加熱することによって、基材上に第 1 塗膜を形成した。この基材を室温まで冷却した後、第 1 塗膜の表面における水との接触角を測定した。接触角は、19 度であった。

10

【0078】

次に、基材の第 1 塗膜上に第 2 塗料をディップコート法（引き上げ速度 1.3 mm/s）にて塗布した。第 1 塗膜上に第 2 塗料を塗布した基材を加熱炉にて 60 で 30 分間加熱することによって、基材の第 1 塗膜上に第 2 塗膜を形成した。

【0079】

第 2 塗膜を形成した前記基材を室温まで冷却した後、第 2 塗膜の表面を塩基性溶液としての水酸化ナトリウム水溶液（0.001 mol/L）で洗浄した。次いで、第 2 塗膜の表面を純水で洗浄した後これを乾燥させることによって本実施例における試験片を作製した。

試験片の表面における水との接触角を測定した。接触角は、115 度であった。試験片の表面は撥水性を有していた。

20

【0080】

## &lt; 試験片表面におけるアミン局在化の検証 &gt;

試験片の塗膜表面におけるアミンの構成元素である窒素原子の比率を XPS 分析にて求めた。窒素原子の比率は 2.4% であった。また、厚さが 50 nm である塗膜の表面から 10 nm の深さにおける窒素原子の比率は 0.8% であった。つまり、本実施例での試験片表面の窒素原子の割合は、塗膜の内部における窒素原子の割合の 3 倍であった。このことから本実施例での試験片表面には、アミンが局在化していることが検証された。

【0081】

(実施例 2)

基材としてアルミニウム板（20 mm × 30 mm × 0.2 mm）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして試験片を作製した。また、本実施例では対照試験片として前記のアルミニウム板の表面に第 1 塗膜を形成せずに、第 2 塗膜のみを形成したものを作製した。

30

【0082】

本実施例では、この試験片と対照試験片とを洗濯機の外槽（図 1 の符号 2 参照）の内面にねじ止めし、洗濯槽の最大貯留量の水量にてこの洗濯機を使用した洗濯運転を行った。この洗濯運転の終了後、洗濯機を恒湿恒温槽内で 30、90% RH に維持して 1 週間放置した。

【0083】

外槽の内面を目視で観察したところ、外槽の内面には、取り付けした試験片部分を除いて略一面（対照試験片部分を含む）にわたって黒かびの発生が確認された。これにより本実施例での試験片の防かび効果が確認された。

40

【0084】

(実施例 3)

本実施例では、洗濯機の排水管（図 1 の符号 9 参照）の一部に、第 1 塗料を塗布して第 1 塗膜を形成した後、この第 1 塗膜の表面に下記の第 2 塗料を塗布して第 2 塗膜を形成した。

第 1 塗膜及び第 2 塗膜を形成した排水管の一部は、外槽（図 1 の符号 2 参照）近傍の排水管部分に対応するように別途作製した樹脂製（ポリプロピレン）の円筒部材（内径 45 mm、長さ 100 mm）である。

50

## 【 0 0 8 5 】

また、第 1 塗料及び第 2 塗料は、実施例 1 と同様のものを使用した。第 1 塗膜及び第 2 塗膜の形成は、ディップコート法（引き上げ速度  $1.3 \text{ mm/s}$ ）を使用し、加熱炉による加熱、冷却、第 2 塗膜の塩基性溶液による洗浄、及び水洗のそれぞれは、実施例 1 と同様の条件で行った。以下、この排水官の一部を試験排水管という。

また、本実施例では対照排水管として第 1 塗膜を形成せずに、第 2 塗膜のみを形成した排水管の一部を別途作製した。

## 【 0 0 8 6 】

本実施例では、試験排水官を洗濯機に取り付けて洗濯水の排水までの一連の洗濯運転を行った。また、試験排水官を取り付けた洗濯機の洗濯運転と並行して、対照排水管を取り付けた洗濯機の洗濯運転を行った。そして、洗濯運転の終了後、各洗濯機を恒温恒湿槽内で  $30\%$ 、 $90\% \text{ RH}$  に維持して 1 週間放置した。

## 【 0 0 8 7 】

各洗濯機から取り外した試験排水管と対照排水管の内側を内視鏡で観察したところ、対照排水管の内側には一面にわたってかびの発生が確認されたが、試験排水管の内側には黒かびは発生していなかった。これにより本実施例での試験排水管の防かび効果が確認された。

## 【 0 0 8 8 】

## （比較例）

前記実施例 1 では、第 1 塗料を調製した際に、シリカゾル液 5 質量部とカルボン酸塩エタノール溶液 1 質量部とを混合したところ、この比較例では、カルボン酸塩エタノール溶液 1 質量部に代えて、次のアミノ基含有アルコキシシランのエタノール溶液を使用した。

アミノ基含有アルコキシシランのエタノール溶液は、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 2 質量部をエタノール 9 8 質量部に溶解して得た。以下では、このアミノ基含有アルコキシシランのエタノール溶液を第 3 塗料と称する。

## 【 0 0 8 9 】

比較例では、基材としての石英ガラス板（ $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ）の表面に第 3 塗料を塗布して第 3 塗膜を形成した後、この第 3 塗膜の表面に第 2 塗料（実施例 1 参照）を塗布して第 2 塗膜（実施例 1 参照）を形成した比較試験片を作製した。

## 【 0 0 9 0 】

## &lt; 比較試験片の作製 &gt;

基材上に第 3 塗料をディップコート法（引き上げ速度  $1.3 \text{ mm/s}$ ）にて塗布した。第 3 塗料を塗布した基材を加熱炉にて  $60^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱することによって、基材上に第 3 塗膜を形成した。この基材を室温まで冷却した後、第 3 塗膜の表面における水との接触角を測定した。接触角は、 $17^\circ$  であった。

## 【 0 0 9 1 】

次に、基材の第 3 塗膜上に第 2 塗料（実施例 1 参照）をディップコート法（引き上げ速度  $1.3 \text{ mm/s}$ ）にて塗布した。第 3 塗膜上に第 2 塗料を塗布した基材を加熱炉にて  $60^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱することによって、基材の第 3 塗膜上に実施例 1 と同様の第 2 塗膜を形成した。

## 【 0 0 9 2 】

第 2 塗膜を形成した前記基材を室温まで冷却した後、第 2 塗膜の表面を塩基性溶液としての水酸化ナトリウム水溶液（ $0.001 \text{ mol/L}$ ）で洗浄した。次いで、第 2 塗膜の表面を純水で洗浄した後これを乾燥させることによって比較試験片を作製した。

比較試験片の表面における水との接触角を測定した。接触角は、 $115^\circ$  であった。試験片の表面は撥水性を有していた。

## 【 0 0 9 3 】

また、比較試験片の塗膜表面におけるアミンの構成元素である窒素原子の比率を XPS 分析にて求めた。窒素原子の比率は  $2.4\%$  であった。また、厚さが  $50 \text{ nm}$  である塗膜の表面から  $10 \text{ nm}$  の深さにおける窒素原子の比率は  $2.1\%$  であった。つまり、比較試

10

20

30

40

50

験片の表面における窒素原子の割合は、塗膜の内部における窒素原子の割合の1.1倍であった。このことから比較試験片の表面には、アミンが局在化しておらず、塗膜内に略均等に分布していることが確認された。

【符号の説明】

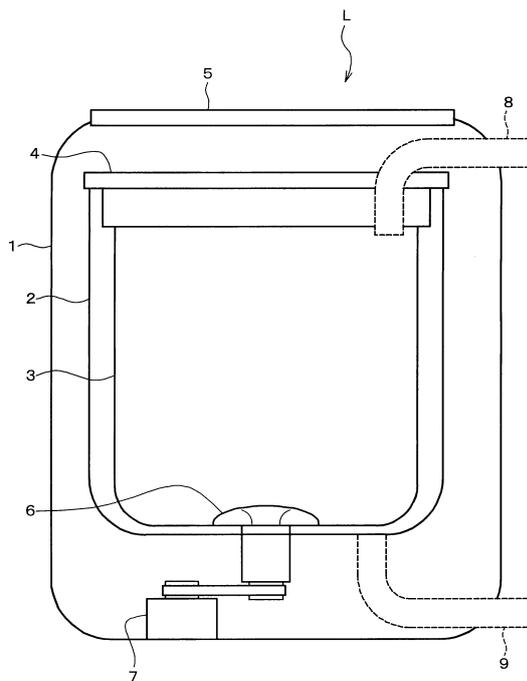
【0094】

- 1 筐体
- 2 外槽
- 3 内槽
- 4 内蓋
- 5 外蓋
- 6 攪拌翼
- 7 モーター
- 8 給水機構
- 9 排水管
- 10 基材
- 11 撥水性塗膜
- 11a 第1塗膜
- 11b 第2塗膜
- 20 塗装部品
- 20a 塗装部品
- L 洗濯機

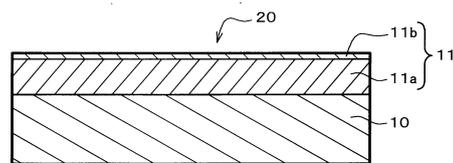
10

20

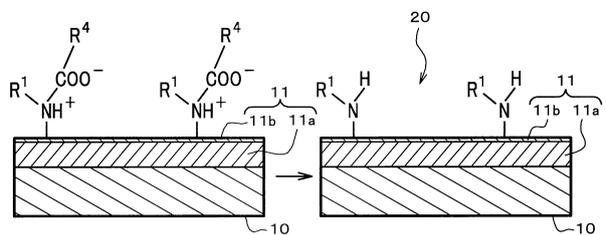
【図1】



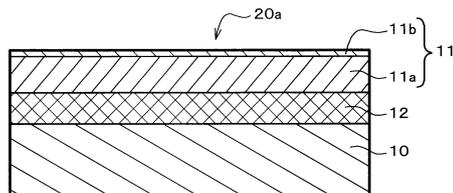
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開平09 - 255910 (JP, A)  
特開平07 - 126417 (JP, A)  
特開2009 - 256564 (JP, A)  
特開2016 - 222787 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 ~ 10/00  
101/00 ~ 201/10