

明 細 書

非汚染塗料組成物

5 技 術 分 野

本発明は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用される非汚染塗料組成物に関するものである。特に建築物、橋梁などの構造物等の塗装仕上げに使用されるものであり、直接基材に塗装することもできるし各種仕
10 上げ塗料、パターン塗料、石材調塗料、模様塗料等の最終仕上げ塗料として使用する塗料組成物に使用することも可能な非汚染塗料組成物に関するものである。

背 景 技 術

15 従来より建築物、土木構築物等の躯体の保護、意匠性の付与および、美観の向上のため塗装仕上げが行われているが、近年都心や都市近郊部においては自動車等からの排出ガスにより、大気中に油性の汚染物質が多く浮遊している状況であり、それら油性の汚染物質が、高耐久性塗料にて形成された塗膜表面に付着した場合には、著しいすす状あるいはすじ状の汚染（以下、
20 「雨筋汚れ」という。）を生じ、都市景観の向上のため施した塗装仕上げが、意味をなさない場合があった。

特開平4-370176号公報には、ポリアルキレンオキサイドセグメントなどの親水性セグメントとポリシロキサンなどの疎水性セグメントとを含むセグメント化ポリマーを含む塗料が開示されている。この塗料は塗膜表面
25 に親水性を与えることにより、降水等に由来する水が塗膜と汚染物質との界面に浸透、流入し、その水とともに汚染物質を洗い流す効果（ソイルリリース効果）を得るものである。しかし、実際には塗膜表面に水が存在している際は親水性となるものの、長期間水に触れる機会が得られない場合には疎水

性となり、降雨時に塗膜表面が疎水性から親水性へ転換するのにある程度時間を要し、その間の汚染を防止できないという問題がある。

特願平6-506632（国際公開WO94/06870号公報）は塗料中にオルガノシリケートを混合し、それらの反応によって塗膜表面に親水性
5 化し、ソイルリリース効果を利用した非汚染塗料を開示する。オルガノシリケートは酸触媒による加水分解反応によりシラノール基やシロキサン結合を形成し、これらのシラノール基やシロキサン結合が塗膜表面に親水性を付与する。実際の建物外壁への塗装を考慮すると、酸性雨などにより、反応は進行するとは考えられるが、前述の技術と同様にソイルリリース効果を十分に
10 発揮するに必要な親水性表面となるには、塗膜形成後かなりの長期間を必要とする。

また、特開平6-145453号公報には、アクリルシリコン樹脂にオルガノシリケートを混合し、親水性塗膜を得る方法が示されている。この技術によれば、塗膜に十分な親水性を与えるためにはオルガノシリケートの多量
15 配合が必要であるが、そうすると塗膜の架橋密度が高くなりすぎ、塗膜が脆くなると共に、シロキサン結合が多数導入される結果、塗膜の耐薬品性の低下を招き、これらの結果として塗膜の耐候性が低下するという矛盾があった。

このように従来からの非汚染型塗料によって形成される塗膜のうち、表面の親水性化に長期を要するものは、塗膜形成後の初期における非汚染性の低
20 さから、塗装工事施工終了後、ごく短期間において雨筋汚れ等を生じる結果となる。

本来、非汚染型塗料とは汚染しないことをその効果とするものであり、また、使用するユーザー、塗装工事を依頼する施主は、その効果を期待しているものである。従って、塗膜形成後初期であっても、汚れの発生を生じるこ
25 とは、これらユーザーや施主の期待を一時的にせよ裏切るものであり、また長期間においての非汚染効果にまで不安感を与えるものとなる。さらに、従来からの非汚染塗料では降雨による汚染物質の流下を主目的とするあまりに、一度付着した汚れの染み込み抵抗性に劣り、長期にわたって降雨が無かった

場合には、塗膜中に油性汚れが浸透して、もはや降雨によっては流下困難な汚れが残ってしまうことが判明した。

本発明が解決しようとする課題は、降雨等の塗膜形成後に生ずる作用により、初めて塗膜が親水性となるのではなく、塗膜形成直後より、その表面が
5 親水性を発揮し、汚染物質を洗い流すソイルリリース効果を有し、かつ、特定の架橋構造により、強固でありながら脆くならず、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れ、耐候性、その他の塗膜物性の良好な非汚染型の塗膜を提供する非汚染塗料組成物を得ることである。

本発明が解決しようとするもう一つの課題は、反応硬化タイプのポリウレ
10 タン系ないしポリウレタンアクリル系の非汚染性塗料において、下層の塗膜が硬化した後に上層を塗装する多層塗りを行う際の層間密着性（以下「リコート性」という）を向上させ、経時におけるブリストアの発生やワレの発生、またはリフティング（重ね塗りの場合に、下層の塗膜の硬化、付着性が不十分であるために上層の塗料の溶剤によって下層の未硬化部分が溶解される結
15 果、塗膜表面に縮みが生じる現象。）の発生などを効果的に防止できる塗料組成物を提供することである。

このような汚染防止タイプの高耐久性塗料は、一般的に有機溶剤の溶液タイプの塗料がほとんどであるが、近年、環境意識の高まりにより、できるだけ弱溶剤を使用したもの、さらには水性への転換が切望されるようになって
20 きた。

一般に、オルガノシリケート（すなわちアルキルシリケート）は、塗料中に配合されると塗膜が形成された際に、空気中の水分と反応して、アルコキシシリル基 $\text{Si}-\text{OR}$ がシラノール基 $\text{Si}-\text{OH}$ になり、塗膜表面にシラノール基を有するアルキルシリケートが配向しているために親水性が発揮され
25 るものと考えられる。

溶解力の高い溶剤にのみ溶解するような樹脂を使用した場合は、確かに塗膜が親水性になっており、非汚染効果も得られるので、この様な表面配向がおこっているものと推測されるが、溶解力の低い溶剤にも溶解または分散す

る溶解度パラメーターSPが6.5～9.5程度のポリオールを使用したウレタン樹脂を使用した場合は、フィルムの白濁や非汚染効果が得られないといった現象が発生し、改善すべき余地が残されている。

また建築物、土木構造物等の躯体に行われている塗装仕上げにおいて使用
5 される防水形複層塗材と呼ばれる主材層にゴム弾性を有する仕上塗材は、コンクリート外壁のひび割れ（以下、「クラック」という。）に対する追従性、炭酸ガスの透過抑制効果を持つことから注目され、広く用いられている。

この防水形複層塗材は、下塗材、主材（ゴム弾性を持つ連続層と模様層）、
上塗材から構成されるが、上塗材は主材層に追従する弾性塗料が塗装されて
10 いる。また、サイディングボード、押出成形板に代表される、乾式建材による乾式工法においてシーリング材で接合されたボードとボードとの付き合い合わせ部（目地部）を含めた外壁全体に塗装仕上げを行う場合にもシーリング材打設部のムーブメントに追従する弾性塗料が用いられる。さらに、金属等の膨張収縮が比較的大きい素材や、構造上ムーブメントが予想される下地に
15 対しても、弾性塗料がよく用いられる。

ところが、これらの弾性塗料による塗膜は、一般に硬質タイプの塗膜に比べ、表面汚染に劣るという課題を有している。

これらの課題に対して、本発明者らは特開平9-31401号に記載のように、アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物を、
20 アクリルシリコン樹脂およびアルキルシリケート（オルガノシリケート）と共に混合することにより、当該組成物から形成される塗膜表面において、親水性化が比較的初期から発揮することを見出したが、塗膜形成直後の汚染防止性能にはなお改善の余地があった。

従来の非汚染塗料において使用されているアルキルシリケート（オルガノ
25 シリケート）は、その配合量や使用する樹脂の種類との組合せによっては、形成される塗膜の脆さにつながり、塗膜物性において割れ等の欠陥を生じるおそれがある。さらに、アルキルシリケート（オルガノシリケート）は、塗料原材料として見た場合に非常に高価であり、塗料メーカーにとっては、原

材料コスト面において大きな問題となっていた。

即ち、本発明が解決しようとする課題は以下の通りである。

- i) 降雨等の塗膜形成後の作用によって初めて塗膜が親水性になるのではなく、塗膜形成直後より、その表面が親水性を発揮し、ソイルリリース効果を有し、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れ、耐候性、その他の塗膜物性の良好な非汚染型の塗膜を提供する非汚染塗料組成物を得ること。
- ii) 多数回塗りを行う際の層間密着性（以下「リコート性」という）を向上させ、経時おけるブリストアの発生やワレの発生、またはリフティングの発生などを効果的に防止できる塗料組成物を提供すること。
- 10 iii) 上記の i)、ii) の特性を有し、かつ環境に対する問題の少ない弱溶剤が使用可能な塗料組成物を提供すること。
- iv) 上記の i)、ii) の特性を有しさらに経時においてもひび割れの起こらない弾性ある塗膜を形成する塗料組成物を提供すること。
- v) 塗膜形成直後から優れたソイルリリース効果を発揮させるために配合する高価なシリケート化合物の添加量を少量にしても、同様な効果を生じさせ、さらにコストダウンにも寄与する塗料組成物を提供すること。
- 15

発 明 の 開 示

- 本願発明者は、これまで知られている、単にオルガノシリケートやそれらの縮合物を有機塗料ベースに配合した塗料の課題である塗装直後の汚染を解決すべく鋭意検討した結果、テトラアルコキシシランやその単純な縮合物ではなくその縮合物であって、かつそのアルキル基を短鎖アルキル基と長鎖アルキル基の複合体としたテトラアルコキシシラン縮合物（C1）又は（C2）を塗料に配合することにより、塗装直後の汚染防止効果が極めて優れた塗料
- 20
- 25
- が得られることを見だし、本発明を完成した。

本発明は以下の樹脂と添加剤の組合せにて構成される。

（1）ポリウレタン形成成分（PU-I）と（C1）の組合せを中心とした組成物。

(2) ポリウレタン形成成分 (PU-Ⅱ) と (C2) の組合せを中心とした組成物。この組成物は特に弱溶剤が使用可能である点に特徴を有するものである。

(3) ポリウレタン形成成分 (PU-Ⅲ) と (C1) の組合せに、さらにポリカプロラクトンジオール及び／又はポリカプロラクトンポリオールを必須成分とした組成物。この組成物は特に弾性を有する塗膜を形成する。

(4) アクリル系共重合樹脂 (AC) と (C1) の組合せを中心とした組成物。

(5) アルコキシシリル基含有アクリル共重合樹脂 (AS) と (C1) の組合せを中心とした組成物。

以下において詳細に説明する。

(1) については請求項 1～6、19 に記載されている。

請求項 1 に記載の発明は、ポリオール化合物 (A1)、ポリイソシアネート化合物 (B1)、及びテトラアルコキシシラン縮合物 (以下、アルコキシシラン縮合物またはアルキルシリケート縮合物と称することもある。) を含む非汚染塗料組成物であって、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物は NCO/OH 比が 0.6～1.4 の比率で配合され、テトラアルコキシシラン縮合物は SiO₂ 換算値でポリオール化合物 100 重量部に対して 1.0～40.0 重量部配合されており、

(A1) ポリオール化合物は重量平均分子量が 5000～80000、水酸基価が 20～150 (KOHmg/g) であり、テトラアルコキシシラン縮合物は平均縮合度が 4～20 であり、かつ該縮合物は炭素数 1～2 アルキル基と炭素数 3～10 のアルキル基を有し、炭素数 3～10 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物 (C1) であることを特徴とするものである。

かかる構成とすることにより、単なる親水性アルコキシシラン化合物やその縮合物を添加した場合に比べて、塗装直後の汚染防止効果が極めて優れ、また、ソイルリリース効果を有し、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れ、耐

候性、その他の塗膜物性も良好である塗料が得られる。

前記ポリオール分子量が5000より小さくなる場合には、塗膜の硬化性、耐久性が十分でなく、8000より大きくなる場合には、塗膜の仕上がり性が十分ではない。他の配合原料の変更などを考慮すると、20000～56000の範囲が安定した特性の塗膜を形成し、好ましい。

また、水酸基価が20KOHmg/g未満の場合は、塗膜の耐久性、汚染性が劣り、150KOHmg/gを超える場合は、塗膜の耐久性、可撓性が十分でなくなる。30～100KOHmg/gの範囲が特に優れた特性が得られる。

10 これらポリオールのガラス転移点は -10°C ～ 150°C 、好ましくは 10°C ～ 100°C である。 -10°C より低い時は汚染除去性、汚染回復性が劣り、 150°C より高い時は可撓性、耐久性が劣ることになる。

本発明においては、テトラアルコキシシラン縮合物中のアルキル基が、炭素数1～2と炭素数3～10のものが混在していることにより、表面配向性
15 に優れ、塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成できるものと考えられる。

上述の、(C1)テトラアルコキシシラン縮合物は、(A1)ポリオールの樹脂固形分100重量部に対して、 SiO_2 換算値で1.0～40.0重量部、好適には2.0～30.0重量部配合する。

これは、1.0重量部未満では塗膜の親水性が十分でないため耐汚染性に
20 劣り、40.0重量部を越えると、硬化塗膜の外観が悪化したり、クラックが発生するといった問題が生じるためである。2.0～30.0重量部配合した場合には、材料組成等の影響が少なく、安定した特性を得ることができる。

本発明の非汚染塗料組成物にはアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性
25 アルコキシシラン化合物(D)を加えても良い。これは、(C1)アルコキシシラン縮合物と併せて用いることにより、塗膜が更に親水性となり、優れた耐汚染効果が得られるためである。また、併用することにより、特に塗膜の汚染物質染み込み抵抗性に優れる非汚染塗料組成物とすることができる。

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 記載の非汚染塗料組成物であって、前記ポリオール化合物 (A 1) がフルオロオレフィン、ビニルエステルもしくはビニルエーテルの少なくとも一方、及び水酸基含有モノマーを必須構成モノマーとして共重合して得られる溶剤可溶性のフッ素含有共重合体であること
5 とを特徴とするものである。

塗料の樹脂成分であるポリウレタンを構成するポリオール成分としてフッ素を含有するポリオールを使用することにより、長期の耐候性、汚染防止効果をさらに改善することができる。

本発明の塗料組成物においては、前記ポリオール化合物 (A 1) 100 重量部
10 量部に対して、重量平均分子量 150～3500 であって繰り返し単位が 2～40 のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物 (D) を 0.1～20 重量部添加することが特に好ましい態様である。

親水性のポリアルキレンオキサイド鎖を有する親水性アルコキシシラン化合物 (D) の使用は、塗装直後の塗膜の親水性をさらに高め、初期の汚染防
15 止に特に有効に作用する。

本発明の非汚染塗料の成分として、(A 1) ポリオール化合物 100 重量部に対して、(E) アミン化合物を 0.02～5.0 重量部添加することも好ましい。かかるアミン化合物の使用により、前述の汚染防止効果に加えて、さらにリコート性も向上し、多層塗りを行った場合でも経時変化によるブリ
20 スター、割れの発生、また 2 層目以上を塗装した場合のリフティングの発生等を効果的に防止することができると共に、強固な塗膜を形成することができ、極めて耐久性に優れた非汚染塗膜が得られる。

前記アミン化合物に替えてポリオール成分に第 3 級アミノ基を有する化合物を使用してもよく、請求項 5 記載の発明はポリオール化合物が第 3 級ア
25 ノ基含有アクリルポリオールを含むものであることを特徴とする請求項 1 又は 3 のいずれかに記載の非汚染塗料組成物であり、また、請求項 6 記載の発明はフッ素含有共重合体が第 3 級アミノ基を含有するフッ素含有共重合体を含むものであることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の非汚染塗料

組成物に関するものである。かかるポリオールの使用によってもアミン化合物を添加したのと同様の効果を得ることができる。

(2) については請求項 9～12、19 に記載される。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特に溶解力の弱い溶剤にも溶解および／又は分散が可能である、SP が 6.5～9.5 のポリオールを使用したウレタン樹脂系塗料については、特定の構造を持つテトラアルコキシシラン低縮合物を塗料中に配合することにより、塗膜表面を親水性にすることができ、耐汚染性のよい塗膜を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 10 請求項 9 に記載の発明は、溶解性パラメーター SP が 6.5～9.5、重量平均分子量が 5000～150000、水酸基価が 15～100 KOHmg/g であり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオール化合物 (A2) の樹脂固形分 100 重量部に対して、ポリイソシアネート化合物 (B2) を NCO/OH 比率で 0.7～2.0 となるように含有し、さらに
- 15 テトラアルコキシシランの平均縮合度 4～10 の縮合物であり、該縮合物中は炭素数 1～3 のアルキル基と炭素数 4～12 のアルキル基を有し、炭素数 4～12 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物 (C2) を、SiO₂ 換算で 1.0～50.0 重量部、及び繰返し単位の数 2～40 のポリアルキレンオキサイド鎖を
- 20 含有する、重量平均分子量 150～3500 の親水性アルコキシシラン化合物 (D) を固形分で 0.1～20 重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物に関するものである。

- 請求項 10 に記載の発明は、請求項 9 に記載の発明と同じ PU-II ベースを使用し、ポリオール化合物 (A2) の樹脂固形分 100 重量部に対してテ
- 25 トラアルコキシシラン縮合物 (C2) を 1.0～50.0 重量部、及びアミン化合物 (E) を固形分にて 0.02～5.0 重量部を含有することを特徴とするものである。

(A2) の重量平均分子量が 5000 より小さい場合は、塗料として適度

な粘性が得られず、各塗膜物性に劣り、逆に150000より大きい場合は、塗膜の鮮映性や光沢の低下が見られるので好ましくない。また、水酸基価が15 KOHmg/gより小さい場合には、架橋密度が低いため、各種塗膜物性、耐汚染性が劣り、逆に、100 KOHmg/gより大きい場合は、架橋密度が高くなり、塗膜の耐久性、可撓性が十分でなくなると共にテトラアルコキシシラン縮合物(C2)の表面配向性が阻害されるため好ましくない。

(A2)成分のSPは、6.5~9.5のものを使用するが、このようなSPのものを使用することにより、弱溶剤とよばれる溶解力の弱い溶剤類にも溶解および／又は分散可能となり、弱溶剤形の塗料とすることができる。

10 勿論、溶解力の強い強溶剤に溶解して使用することも可能である。

このようなポリオール化合物(A2)を使用したウレタン樹脂系塗料中では、通常のアシルシリケートは相溶性が悪く、表面配向性が悪く、塗膜が汚染されてしまうのに対して、本発明によれば相溶性が良好で表面配向性に優れ、塗膜が親水性となるので、非汚染性に優れた塗膜とすることが可能である。さらに、優れた塗膜諸性能を持つ塗料組成物とすることができるものである。

さらに、親水性アルコキシシラン化合物(D)を加えることにより、ごく初期より塗膜表面が親水性となり耐汚染性に優れ、染み込み抵抗性にも優れた非汚染塗料組成物とすることが可能になる。

20 (E)アミン化合物を添加する組成物とすることも好ましく(請求項10、11)、非汚染塗料組成物を塗り重ねた際に、層間密着性が良くなるという効果も発揮される。

請求項9ないし11記載の塗料組成物においては、塗料組成物中の全溶剤のうち、50重量%以上が脂肪族炭化水素であることが好適であり、リフティングが起らず、特に補修工事などに好適であり、しかも環境への影響が少なくできる。

(3)については、特に請求項7、8、19に記載される。

請求項7に記載の発明は、請求項1に記載の非汚染塗料組成物において、

前記ポリオール化合物（A1）がガラス転移温度（T_g）が15～100℃のポリオール化合物であり、かつポリイソシアネート化合物（B1）が固形分のイソシアネート基濃度が3～15重量%であるポリウレタン形成成分（PU-Ⅲ）であり、（G）重量平均分子量が300～3000、水酸基価5が30～550 KOHmg/gのポリカプロラクトンジオール及び／又はポリカプロラクトントリオールを前記ポリオール化合物（A1）の固形分100重量部に対して固形分で1～20重量部含有することを特徴とするものである。

- 本発明においては請求項1に記載の発明に加えて、ポリオール化合物
- 10 （A1）のT_gを限定する。可撓性を有する塗膜の場合においてはT_gが15℃より低い場合は、汚染物質の物理的付着が生じ、耐汚染性が劣り、耐候性も悪くなる。逆に、100℃より高い場合は、塗膜が固くなるので下地のクラック追従性がなくなるため、結果として防水性に劣るものとなり好ましくない。
- 15 また使用するポリイソシアネート化合物（B1）は、固形分100%のときのNCO含有比が3～15%、より好ましくは8～12%のものを使用する。

- NCO含有比が3%未満のときは、ポリイソシアネート化合物を大量配合しなければならず、結果として塗膜の耐久性が悪くなるので好ましくない。
- 20 逆に、NCO含有比が15%より大きい場合は、塗膜が固くなりすぎるため、当初の目的である弾性タイプの塗膜にはならず、防水性能が得られない。

- ポリカプロラクトンジオール及び／又はポリカプロラクトントリオール
- （G）成分は、重量平均分子量が300未満の場合は、塗膜の柔軟性に欠け好ましくない。逆に、3000より大きくなると、仕上がり感や作業性に問題
- 25 題がでてくるので好ましくない。

このような（G）成分は、（A1）成分の固形分100重量部に対して1重量部より少ないと、塗膜の柔軟性に欠け好ましくなく、20重量部を越える場合には、塗膜の耐候性が低下する。

アルキル基が、炭素数 1～2 と炭素数 3～10 のものが混在した特定構造のテトラアルコキシシラン縮合物 (C1) 成分が上述のような効果を発揮し、弾性に優れると共に塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成可能な塗料組成物が得られる。請求項 8 記載の発明は、請求項 7 に記載の非汚染塗料組成物で
5 あって、さらに前記ポリオール化合物 (A1) の固形分 100 重量部に対して、重量平均分子量 150～3500 であって繰り返し単位の数 が 2～40 のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物 (D) を 0.1～20 重量部添加したことを特徴とするものである。

前述のように塗膜形成直後の汚染防止性能が特に著しく改善される。

10 (4) については請求項 13～15、19 に記載される。

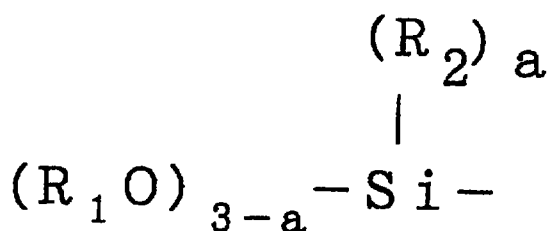
請求項 13 に記載の発明は、非汚染塗料組成物であって、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを含み、ガラス転移温度が 0～100℃であるアクリル系共重合樹脂 (AC) の樹脂固形分 100 重量部に対して、テトラアルコキシシラン縮合物 (C1) が SiO₂換算で 1～
15 30 重量部を部含有することを特徴とするものである。

上記の構成により、塗膜形成直後よりその表面が親水性となり、汚れの染み込み抵抗性にも優れるため、汚染物質を洗い流すソイルリリース効果を、塗膜形成後ごく初期より発揮し、かつ塗膜物性の良好な非汚染型のアクリル樹脂系塗料組成物を得ることができる。

20 請求項 14 に記載の発明は、請求項 13 記載の塗料組成物にさらに繰り返し単位が 2～40 の、ポリアルキレンオキサイド鎖を含有する、重量平均分子量 150～3500 の親水性アルコキシシラン化合物 (D) が、固形分で 0.1～20 重量部添加したことを特徴とする非汚染塗料組成物に関するものである。

25 親水性アルコキシシラン化合物 (D) の添加により、より一層初期の汚染防止性能に優れた非汚染型のアクリル樹脂系塗料組成物を得ることができる。
(5) については請求項 16～19 に記載される。

請求項 16 に記載の発明は、一般式 (化学式 1)



5

(式中 R_1 は炭素数1～10のアルキル基、 R_2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、 a は0、1または2を示す)

10

で表される基を含有する、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂 (AS) の固形分100重量部に対して、テトラアルコキシシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物中のアルキル基が炭素数1～2と炭素数3～10のものが混在しており、その混在比率が炭素数3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50%である化合物(C1)を、
 15 SiO_2 換算で1.0～20.0重量部、より好適には1.0～10重量部 (請求項17) 含有することを特徴とする非汚染塗料組成物に関するものである。

本発明の特徴は、従来のアルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂や
 20 テトラアルコキシシランを含む非汚染塗料組成物よりさらに塗膜形成直後よりの汚染防止性能が優れ、かつその汚染防止性能が従来よりも少ないアルコキシシリル基濃度もしくはテトラアルコキシシラン系化合物の添加量で得られるために、塗膜の性能上、またコスト上有利な汚染塗料組成物が得られる。化合物(C1)のアルキル基の部分が、炭素数1～2のものと炭素数3～
 25 10のものが混在していることにより、他の場合と同様に(AS)成分との相溶性が飛躍的に向上し、表面配向性に優れ、塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成できる。

請求項16又は17に記載の非汚染塗料組成物には、さらに重量平均分子

量 150～3500 であって繰り返し単位の数 が 2～40 のポリアルキレン
オキサイド鎖を含有する、親水性アルコキシシラン化合物 (D) を固形分で
0.1～20 重量部添加することが好適である。

上述の場合と同様に 0.1 未満では十分な添加効果が得られず、20 を越
5 えると樹脂成分との相溶性、硬化塗膜の耐水性が十分ではなくなる。

上述のように本発明はアルコキシシラン縮合物 (C1)、(C2) を使用
することを大きな特徴とするが、置換アルキル基は (C1) (C2) で異な
り、またその好ましい最大添加量も異なる。これは対象とする樹脂成分によ
り相溶性や硬化塗膜に与える物理特性が異なるためであり、樹脂に応じて最
10 適な組合せ、添加量が実験に基づき決定される。

上述の親水性アルコキシシラン化合物 (D) のアルキレンオキサイド鎖は、
エチレンオキサイド鎖であることが高い親水性を得ることができ特に好まし
い。

15

図面の簡単な説明

図 1 は塗膜の雨筋汚染性を評価するために使用するアルミニウム板の形状
を示したものである。

a : 暴露した際に垂直となる面

b : 暴露した際に上面となる面

20

α : 折り曲げ角度 (135°)

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその実施の形態に基づき詳細に説明する。

本発明の非汚染性塗料組成物に使用する原料化合物は以下の通りである。

25 (i) ポリウレタン形成材料 (PU-I、PU-II、PU-III)

(i-1) ポリオール化合物 (A1)

本発明におけるポリオールは、ポリウレタン技術分野、特にポリウレタン
樹脂塗料の技術分野において一般的に使用されるポリオールを意味し、硬化

剤であるポリイソシアネート化合物と混合・反応することにより、非汚染塗料組成物より形成される非汚染塗膜において、塗膜形成主要素となるものである。

このようなポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステル
5 ポリオール、アクリルポリオール等がある。以下に各ポリオールを例示する。

① ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリ
コール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ト
リメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、
10 シュークロース等の多価アルコールの1種又は2種以上にプロピレンオキサ
イド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の
1種又は2種以上を付加して得られるポリオール類、および、前記多価アル
コールにテトラヒドロフランを開環重合により付加して得られるポリオキシ
テトラメチレンポリオール類が例示できる。

15 ② ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリ
コール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘ
キサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリス
リトールあるいはその他の低分子量多価アルコールの1種又は2種以上とグ
20 ルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、テレフタル
酸、イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子ジ
カルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合体、プロピオラ
クトン、カプロラクトン、バレロラクトン等の開環エステル類の開環重合体
等のポリオール類が例示できる。

25 ③ アクリルポリオール

アクリルポリオールは水酸基を有する単量体とアクリル系単量体や必要に
応じてその他の単量体を共重合したものであり、重合体分子中に水酸基を有
するものは特に限定なく使用できる。

水酸基を有する単量体としては以下のものが例示できる。

・アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸の同様なヒドロキシアルキルエステル、：アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸
5 β -ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 β -ヒドロキシペンチル等。

・グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸モノエステル類。

・N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アリ
10 ルアルコール等。

上記の水酸基含有単量体と共重合するアクリル系単量体としては以下のものが例示できる。

・アクリル系単量体：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル
15 ル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸
20 n-ドデシル、メタクリル酸ラウリル等。

・その他の単量体：スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート、V e o V a、塩化ビニル、塩化ビニリデン等。

上記の単量体において、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル
25 ル酸ブチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、酢酸ビニル等の使用が特に好ましい。

④ その他のポリオール

- その他、フェノールレジンポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリエステルーポリエーテルポリオール、アクリロニトリルやスチレン等の重合体をビニル付加ないし分散せしめたポリマーポリオール、ウレア分散ポリオール、カーボネートポリオール等が本発明のポリオールとして使用することが可能である。

特に、本発明の組成物から形成される非汚染塗膜の耐候性を考慮した場合には、アクリルポリオールを使用することが望ましい。

⑤ フッ素含有共重合体

- 10 本発明でいうフッ素含有共重合体とは、フルオロオレフィン、ビニルエステルとビニルエーテルの少なくとも一方、及び水酸基含有モノマーを必須構成成分として共重合して得られるものをいう。ここでフルオロオレフィン、ビニルエステル、ビニルエーテルは、以下のような化合物である。

⑤-a フルオロオレフィン

- 15 本発明で使用するフルオロオレフィンの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン類、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどが挙げられる。

⑤-b ビニルエステル

- 20 本発明において上記フルオロオレフィンと共重合するビニルエステルとしては、一般に市販されているものが使用可能であるが、価格、特性等の点で、ベオバー 9、ベオバー 10（シェル化学社製）などが好適である。また、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなども使用可能である。

25 ⑤-c ビニルエーテル

本発明において使用するビニルエーテルとしては、アルキルビニルエーテル類、グリシジルビニルエーテル等のグリシジル基を有するモノマーが例示でき、ヒドロキシビニルエーテルに 2 塩基酸無水物を反応させてカルボキシ

ル化したモノマーを使用してもよい。またテトラフルオロビニルエーテルなどのモノマー、アミノ基を有するビニルエーテルも使用できる。ビニル基を2以上有するビニルエーテルも必要に応じて使用できる。

⑤-d 水酸基含有モノマー

- 5 含フッ素重合体に水酸基を付与するために共重合するモノマーとしては、上述のアクリルポリオールに例示した単量体が使用可能である。

⑤-e 必要に応じて共重合可能なモノマー

上記の必須の成分以外に、必要に応じて選択して共重合できる単量体としては上述のアクリルポリオールに例示した単量体が使用可能である。

- 10 上述のフッ素含有共重合体は、水酸基を有しているが、その水酸基の一部を重合体形成後2塩基酸無水物によりカルボキシシル化してもかまわない。また、このフッ素含有共重合体は、他の原料、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂などと混合して使用してもかまわない。

- 15 本発明のフッ素含有共重合体(A')は数平均分子量が3000～30000、フッ素含量が10～30重量%、水酸基価が30～100KOHmg/g、ガラス転移温度が0～70℃で溶剤可溶性ものの使用が好ましい。

- 数平均分子量が3000より小さい場合は、硬化剤との反応性に乏しく、
20 また各塗膜物性に劣り、逆に、30000より大きい場合は、後述するポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物またはテトラアルコキシシラン縮合物との相溶性が劣るため好ましくない。

- また、フッ素含有量が10重量%より小さい場合は、得られる塗膜の耐候性が充分でなく、逆に、30重量%より大きい場合は、塗膜の硬化性、可撓
25 性が劣り、高い光沢値が得られないため好ましくない。

一方、水酸基価が30KOHmg/gより小さい場合は、架橋密度が低い
ため、各塗膜物性、耐汚染性が劣り、逆に、100KOHmg/gより大きい場合は、架橋反応による硬化収縮が大きくなるため耐久性が低下する。

さらに、ガラス転移温度が0℃より低い場合は、表面硬度が不十分で汚染物質の物理的付着を招き、洗浄すら不可能な永久的な汚れを生じる。逆に、70℃より大きい場合は、塗膜の可撓性に劣り、経時でワレなどを生じるため好ましくない。

5 (i-2) ポリオール化合物 (A2)

(A2) 成分は、非水系溶剤中に溶解しているか、または分散しているものであるが、溶解しているものを溶解形ポリオール、分散しているものを非水ディスパージョン形（以下、「NAD形」という）ポリオールと、2つに分類することができる。

10 ① 溶解形ポリオール

溶解形ポリオールは、非水系溶剤中に溶解可能なものであって、具体的には、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオールであり、例えばアルキドポリオール、アクリルポリオール、アクリル化アルキドポリオール、ポリエステルポリオールあるいはポリブタジエンオリゴマーなどがあげられる。

- 15 非水系溶剤中に溶解せしめるのに適し、SPが6.5～9.5のポリオールの形態としては、油長40%以上を有するアルキドポリオール、あるいはp-tert-ブチル安息香酸など溶剤に対して親和性の高い原料を含むアルキドポリオールや、イソブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレートなど溶解力の弱い溶剤に対して親和性の高い原料を含むアクリルポリオールをあげることができる。

20 ② NAD形ポリオール

NAD形ポリオールは、非水系溶剤中に樹脂粒子として分散しているものであり、非水系溶剤に溶解可能な樹脂部分と溶解しない樹脂部分の両方を合わせ持っているものである。

- 25 非水系溶剤に溶解可能な樹脂部分とは、非水系溶剤への溶解度が99.0重量%以上のものである。これは、非水系溶剤の種類によるため、最終的に分散させる非水系溶剤へ溶解するものであればよい。

逆に、非水系溶剤に溶解しない樹脂部分とは、非水系溶剤へ全く溶解しな

いか、又は極少量（例えば、溶解度が1.0重量%未満）のものである。これも、非水系溶剤の種類によるため、最終的に分散させる非水系溶剤にほとんど溶解しないものを用いる。

具体例としては、アクリルポリオールを溶解可能な樹脂部分に用いたNAD形ポリオールが挙げられる。

本発明においては、(A2)成分として溶解形ポリオール又はNAD形ポリオールを単独で用いるか、又は併用して用いることが可能である。

(A2)成分のSPは、6.5～9.5のものを使用するが、このようなSPのものを使用することにより、弱溶剤とよばれる溶解力の弱い溶剤類にも溶解および／又は分散可能となり、弱溶剤形の塗料とすることができる。勿論、溶解力の強い強溶剤に溶解して使用することも可能である。

(i-3) ポリイソシアネート化合物

① ポリイソシアネート化合物(B1)

本発明では、ポリイソシアネート化合物を配合して架橋硬化させ非汚染塗膜を形成するが、(PU-I)、(PU-III)に使用されるポリイソシアネート化合物(B1)としては、以下のものが使用可能である。

トルエンジイソシアネート(TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(pure-MDI)、ポリメリックMDI、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添XDI、水添MDI等のイソシアネートモノマーをアロファネート化、ビュレット化、2量化(ウレチジオン化)、3量化(イソシアヌレート化)、アダクト化、カルボジイミド化反応等により、誘導体化したポリイソシアネート化合物、および、それらの混合物。

特に、形成される塗膜の黄変を考慮すると、脂肪族系もしくは脂環族系のポリイソシアネート、又はこれらの混合物を使用することが望ましい。

本発明の塗料組成物は、一般的に使用されるポリウレタン樹脂塗料同様に、NCO基を有する成分と水酸基を有する成分との少なくとも2成分系の塗料

とし、使用に際してこれらの複数成分を所定量で混合して使用するものとする
ことが好ましい。

さらに、これらのポリイソシアネートは、アルコール類、フェノール類、
 ϵ -カプロラクタム、オキシム類、活性メチレン化合物類等のブロック剤を
5 用いたブロックイソシアネートの形態でも使用できる。これらのポリイソシ
アネートも活性水素を含有しない溶剤による溶液として使用されるのが好ま
しい。

前述のブロックイソシアネート化合物を使用した場合は、非汚染塗料組成
物の各成分を1パックにすることが可能であり、この1パックタイプの塗料
10 を使用した場合は、塗装後加熱等によりブロック剤を解離させることにより
NCOを発生させて塗膜を架橋・硬化させることができる。この場合に、イ
ソシアネート基と水酸基の反応促進のために通常使用される触媒を添加する
ことが好ましい。

請求項7、8に記載のポリイソシアネート化合物(B2)は上記例示の化
15 合物より固形分のイソシアネート基濃度が3~15wt%のものを選択して
使用する。

(PU-I)、(PU-III)をベースとする系においてはこれらのポリイ
ソシアネートとポリオール化合物やフッ素含有共重合体等との混合は、
NCO/OH当量比(イソシアネート基と水酸基の当量比)で0.6~
20 1.4、より好ましくは0.8~1.2となるような比率で行う。このとき
NCO/OH比が上記範囲の下限未満の場合は塗膜の硬化性、耐久性が低下
すると共に、いわゆる汚染回復性、即ち汚れの洗い流し効果も低下し、汚れ
の染み込み抵抗性が十分でなくなる。逆に上限を越える場合は過剰のNCO
が水分と反応してCO₂を発生して塗膜に気泡が発生し、仕上がり感が低下
25 し、もしくは初期の乾燥性が悪化し、却って初期汚染防止性能が低下する。
0.8~1.2の範囲では使用原料の種類の変更、ロット変動等があっても
安定した塗膜が得られ、請求項8に記載の塗料は良好な弾性を発揮する。

② ポリイソシアネート化合物(B2)

請求項 9～12 に記載の (PU-II) ベースの塗料組成物において使用するイソシアネート化合物 (B2) は一般にイソシアネート硬化剤と称されるものが好適であり、架橋硬化により非汚染塗膜を形成する。

- このような硬化剤としては、バーノック DN-990、同 DN-991、
- 5 同 DN-992 (共に大日本インキ化学工業株式会社製)、デュラネート TSA (旭化成工業株式会社製)、タケネート D-177N (武田薬品工業株式会社製)、デスモデュール Z-4270 (住友バイエルウレタン株式会社製) などが例示できる。これらの硬化剤は、溶解力の弱い溶剤へも溶解するので、好適に使用できる。
- 10 その他、トルエンジイソシアネート (TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート (pure-MDI)、ポリメリック MDI、キシリレンジイソシアネート (XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、水添 XDI、水添 MDI 等のイソシアネートモノマーをアロハネート、ビウレット、2 量化 (ウレチジオン)、
- 15 3 量化 (イソシアヌレート)、アダクト化、カルボジイミド反応等により、誘導体化したもの、及びそれらの混合物などを溶解力の強い溶剤に溶解して使用することも可能である。(PU-II) ベースについてはポリオール化合物と同様に弱溶剤に溶解して使用することも好適である。

- 請求項 9～12 に記載の (PU-II) の系においては NCO/OH 当量比
- 20 で 0.7～2.0、好ましくは 0.9～1.4 の範囲であることが好ましい。(PU-I) の場合と同じ理由である。

(ii) テトラアルコキシシラン縮合物 (C1)、(C2)

- 本発明において使用するテトラアルコキシシラン縮合物 (C1) は、テトラアルコキシシランの平均縮合度 4～20 の縮合物であり、かつ該縮合物は
- 25 炭素数 1～2 アルキル基と炭素数 3～10 のアルキル基を有し、炭素数 3～10 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%であることを特徴とするものである。また、テトラアルコキシシラン縮合物 (C2) は、テトラアルコキシシランの平均縮合度 4～20 の縮合物であり、かつ該縮合

物は炭素数 1～3 アルキル基と炭素数 4～12 のアルキル基を有し、炭素数 4～12 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%であることを特徴とするものである。

- 前述の縮合物については、高縮合度（平均縮合度が 20 より大きいもの）、
- 5 高分子量のものは、製造が難しく、粘度上昇等により取り扱いが不便であるため好ましくない。逆に、平均縮合度が 3 以下で、低分子量のものは、揮発性が高くなりやはり取り扱いが不便であるため好ましくない。

- また前述の縮合物のアルキル基の部分が炭素数が 1～2 のアルキル基（（C2）の場合には 1～3 のアルキル基）のみの場合、表面配向性が十分
- 10 でなく、耐汚染性についても満足いくものではない。また、炭素数が 3～10 のアルキル基のみの場合は、加水分解を起こしにくくなる傾向にあるため非汚染効果が悪くなり好ましくない。炭素数 11 以上（（C2）の場合には 13 以上）のアルキル基が存在する場合も耐汚染性が低下するので好ましくない。また、アルキル基の炭素数が大きくなればなるほど、前述した加水
- 15 分解反応は起こりにくくなる傾向にあるので、炭素数が大きいアルキル基ばかりが存在することも好ましくない。

- 本発明の（C1）、（C2）アルコキシシラン縮合物は、テトラアルコキシシランの 1 種以上を原料とし、以下①、②に記載する方法により製造することが可能であるが、これに限定されるものではない。結果的に、全体のアルキル基のうち、約 5～50 当量%が炭素数 3～10 のアルキル基（（C2）
- 20 の場合には 4～12 のアルキル基）であり、重量平均分子量が 250～3500 である縮合物となっていればよい。（C1）、（C2）は、樹脂ベースの特性、樹脂ベースとの相溶性等を実験し、選択される。

- （ii-①）原料であるテトラアルコキシシランとして炭素数 1 もしくは 2 の
- 25 アルキル基（（C2）の場合には 1～3 のアルキル基）を 1 種以上有するテトラアルコキシシランと炭素数 3～10 のアルキル基（（C2）の場合には 4～12 のアルキル基）を 1 種以上有するテトラアルコキシシランを使用するか、又は、炭素数 1 もしくは 2 のアルキル基（（C2）の場合には 1～3

のアルキル基)の1種以上と炭素数3~10のアルキル基((C2)の場合には4~12のアルキル基)の1種以上を有するテトラアルコキシシランを使用し、これを公知の方法により縮合させる方法。

- 本発明に使用するテトラアルコキシシラン縮合物を製造する原料として使用する炭素数3~10((C2)の場合には4~12)のアルキル基を有する親水性アルコキシシラン化合物の具体例としては、モノブトキシトリメトキシシラン、モノプロポキシトリメトキシシラン、モノペントキシトリメトキシシラン、モノヘキソキシトリメトキシシラン、ジブトキシジエトキシシラン((C2)の場合にはモノプロポキシトリメトキシシランは除外され、
10 ドデアコキシトリメトキシシランが使用可能である。)等の縮合物があげられるが、これに限定されるものではない。

また、炭素数1又は2のテトラアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等((C2)の場合にはモノプロポキシトリメトキシシランが使用できる。)がある。

- 15 (ii-②)テトラアルコキシシランの1種以上を平均縮合度4~20となるように公知の方法により縮合させて縮合物((a)成分)を得た後に、原料のアルコキシシランとは異なったアルキル基を有するアルコールとエステル交換反応させる方法。

- 炭素数3~10のアルキル基((C2)の場合には4~12のアルキル基)
20 を有するアルコール((b)成分)を用いて、(a)成分のアルキル基部分の約5~50%をエステル交換する方法によることもできる。

(a)成分としては、具体的にはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケートなどの縮合物があげられる。

- 平均縮合度は4~20、重量平均分子量にて500~3500程度が好ま
25 しく、平均縮合度が大きくても小さくても、取り扱いが不便になるので好ましくない。

(b)成分としては、具体的にはn-プロピルアルコール((C2)の場合には除外される。)、n-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、

n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、n-デシルアルコール（（C2）の場合にはドデシルアルコールも使用できる。）等が例示でき、分岐した炭素鎖を有するアルコール類であってもよい。

- 5 (a)成分を(b)成分によりエステル交換する際には、(a)成分の全てのアルキル基(R5)を(b)成分のアルキル基(R6)にエステル交換してしまうのではなく、(a)成分のアルキル基のうち全体の約5~50%をエステル交換したものを使用する。

この交換比率は、(a)成分の平均縮合度によって適宜調整するが(a)

- 10 成分のアルキル基のうち全体の約5~50%をエステル交換することにより、塗膜の耐汚染性が優れたものとすることができる。このエステル交換率が低くなると、耐汚染性が劣ってくる。また、エステル交換率が高くなると、加水分解反応を起こしにくくなり、塗膜が親水性になりにくく、耐汚染性が悪くなる傾向にある。

- 15 上述の、(C1)テトラアルコキシシラン縮合物は、(A1)ポリオールまたはフッ素含有共重合体の樹脂固形分100重量部に対して、SiO₂換算値で1.0~40.0重量部、好適には2.0~30.0重量部配合する。

- これは、1.0重量部未満では塗膜の親水性が十分でないため耐汚染性に劣り、40.0重量部を越えると、硬化塗膜の外観が悪化したり、クラック
20 が発生するといった問題が生じるためである。2.0~30.0重量部配合した場合には、材料組成等の影響が少なく、安定した特性を得ることができる。

- 本発明にいうSiO₂換算値とは、上述のアルコキシシラン類に含まれるSiが全てSiO₂となるとした場合の重量であり、実際の計算は、各アル
25 コキシシランやシリケートなどのSi-O結合をもつ化合物について、これらを完全に加水分解した後に、900℃で焼成した際にシリカ(SiO₂)となつて残るシリカ残量比率(重量%)を測定し、下記の式に基づいて行った。

[SiO₂換算値] = [X] × [シリカ残量比率]

[X] : アルコキシシラン縮合物添加量。

(iii) アルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物 (D)

本発明の非汚染塗料組成物にはアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性
5 アルコキシシラン化合物を加えても良い。これは、(C1) アルコキシシ
ラン縮合物と併せて用いることにより、塗膜が更に親水性となり、優れた耐汚
染効果が得られるためである。また、併用することにより、特に塗膜の汚染
物質染み込み抵抗性に優れる非汚染塗料組成物とすることができる。

親水性アルコキシシラン化合物 (D) は、アルキレンオキサイド基の繰り
10 返し単位と、少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有する化合物であ
る。

アルキレンオキサイド基繰り返し単位は、そのアルキレン部分の炭素数は
2～4であり、繰り返し数は2～40、好ましくは2～20である。

親水性アルコキシシラン化合物 (D) は、その両末端がアルコキシシリル
15 基であってもよく、一端がアルコキシシリル基であって他端がその他の官能
基であってもよい。このような片末端に有することのできる官能基としては、
例えば、ビニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネー
ト基、メルカプト基などが挙げられる。また、該官能基は、アルコキシシリ
ル基との間にウレタン結合、尿素結合、シロキサン結合、アミド結合等を介
20 して結合されたものであっても良い。

このような親水性アルコキシシラン化合物 (D) は、例えば、ポリアルキ
レンオキサイド鎖含有化合物と、アルコキシシリル基含有化合物（以下「カ
ップリング剤」という）を反応させて合成したものが使用できる。

前記ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物は、分子量が150～3500
25 が好ましく、200～1500がさらに好ましい。分子量が100未満の場
合、硬化塗膜の親水性に劣り、降雨による汚染物質の洗浄効果が得られず、
分子量が3500を越える場合、塗膜の耐水性や硬度が低下する。分子量が
200～1500の範囲であれば、材料特性などの影響を受けることが少な

く、安定した特性が発揮される。

このようなポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレンープロピレングリコール、ポリエチレンーテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ
5 リプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレンジグリコール酸、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテルなどが挙げられる。また、該ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物は、1種もしくは2種以上の組み合わせから選択す
10 ることができる。

一方、ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の合成に使用される前述のカップリング剤は、例えば、一分子中に、少なくとも1個以上のアルコキシシリル基とそのほかの置換基を有する化合物である。カップリング剤としては具体的には、例えば、 β -(3,4エポキシシクロ
15 ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、イソ
20 シアネート官能性シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

(D) ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の合成は、特に限定されないが、ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物とカ
25 ップリング剤とを別々に用意し、例えば重合性二重結合を有する各化合物についてはラジカル重合開始剤を用いて共重合させる他、アミノ基/エポキシ基、イソシアネート基/水酸基またはイソシアネート基/アミノ基等の付加反応などを利用した公知の方法によって合成することができ、また、第1級、

または第2級アミノ基等の活性水素基を有するアルコキシシリル化合物にエチレンオキシドを開環付加せしめる方法によっても合成可能である。以下にその合成手段を例示的に説明する。

- ポリアルキレンオキシド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の合成法
- 5 として、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させる場合は、重合性二重結合を有するポリアルキレンオキシド鎖含有化合物の少なくとも1種以上と、カップリング剤の少なくとも1種以上を非反応性の適当な溶媒中で反応させて得る事ができる。この際、使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクロルベンゾイルパーオキシド、2,
- 10 5-ジ（パーオキシベンゾエート）ヘキシン-3, 1, 3-ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、*t*-ブチルパーベンゾエートなどのパーエステル化合物、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾブチレートなどのアゾ化合物、および有機過酸化物などが挙げられる。また、重合性二重結合を有するポリアルキレンオキシド鎖含有化合物としては、例
- 15 えば、ポリエチレングリコールビニルエーテルを用いることができ、カップリング剤には、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランおよび γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを単独もしくは2種以上の組み合わせで使用できる。
- 20 イソシアネート/ポリオール付加反応により合成する場合、例えばポリアルキレンオキシド鎖含有化合物には、ポリエチレングリコールなどの末端にヒドロキシル基を有する化合物と、カップリング剤にはイソシアネート含有カップリング剤などのイソシアネート基を有する化合物を混合し合成させる。この合成方法においては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマ
- 25 レートまたはジオクチル錫ジマレートなどの反応触媒を使用することも可能である。

上述の反応によって合成される（D）ポリアルキレンオキシド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物としては、ポリアルキレンオキシド鎖含有化

合物の両末端にカップリング剤を付加したものが得られるが、これらは、それぞれ単独で使用してもよく、また、混合物として使用してもよい。

これら (D) ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の中で、ポリアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキサイド鎖であり片
5 末端が水酸基であるものが、本発明の非汚染効果、すなわち耐汚染性ならびに染み込み抵抗性等が高いため最も好ましい。

親水性アルコキシシラン化合物 (D) の配合割合は、(PU-I)、
(PU-III) においてはポリオール化合物 (A1) の、(PU-II) においてはポリオール化合物 (A2) の、そしてアクリル系共重合樹脂 (AC) に
10 においてはアクリル系共重合樹脂 (AC) の、それぞれの樹脂固形分 100 重量部に対し、固形分で 0.1~20 重量部、好ましくは 0.2~10 重量部である。0.1 重量部未満では効果が見られず、20 重量部を越えると、樹脂との相溶性や硬化物の耐水性などが劣り好ましくない。

(iv) アミン化合物 (E)

15 (iv-①) 本発明の非汚染塗料組成物は、アミン化合物 (E) を添加することにより、形成された塗膜の層間密着性を高めることができ、リコート性を向上できる。その結果、強固で耐久性に優れた非汚染性塗膜が得られる。

かかる目的のために添加できるアミン化合物としては、以下の化合物が例示される。

20 ・第1級、第2級アミン：エチルアミン、ジメチルアミン、ジアミルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等。

・第3級アミン：トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等。

25 ・アルカノールアミン：エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルフェニルエタノールアミン

・その他のアミン類：ピリジン、モルホリン、カプロラクタム等。

・アミノシラン類：アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルジエト

キシシラン、 n -トリメトキシシリルプロピル-エチレンジアミン、 γ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等。

上記のようなアミン化合物の中でも、特に第3級アミン化合物が最も好適
5 に使用することができる。第3級アミンの中でも炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルカノール基、炭素数1~5のアミノアルキル基、アルコキシシリル基を有する炭素数1~5のアルキル基から選択される、同一又は異なった官能基を有する第3級アミンが特に好適である。その理由は、アミン化合物が第一級アミン、第二級アミンの場合はNH基が存在し、この水素
10 原子は活性であり、イソシアネートのNCO基と反応しやすいためである。NH基とNCO基が反応すると尿素結合が形成されるが、NH基とNCO基の反応による尿素結合の生成はOH基とNCO基が反応してウレタン結合を生成するよりも早く、従って、NH基の存在はウレタン結合の生成反応を阻害し、塗膜の性質に多少影響を及ぼすためである。しかし、たとえNH基が
15 存在していたとしても、アミン化合物の添加量を考慮すれば実用上は大きな問題とはならない。

アミン化合物(E)の混合比率は、(PU-I)、(PU-III)においてはポリオール化合物(A1)の、(PU-II)においてはポリオール化合物(A2)の、そしてアクリル系共重合樹脂(AC)においてはアクリル系共
20 重合樹脂(AC)の、それぞれの樹脂固形分100重量部に対し、0.02~5.0重量部であり、好適には0.05~2.0重量部である。アミン化合物が0.02重量部より少なくなると効果が得られないので好ましくない。一方で5.0重量部より過剰に添加した場合は、塗膜の耐候性が低下し実用性に欠けるものになる。

25 このアミン化合物(E)は、通常の塗料用原料と同様にして取り扱い、固形のものであれば分散前に添加し、液状であれば分散前又はその後の溶解時に添加すればよい。

(iv-②) 第3級アミノ基含有ポリオールアクリルポリオール

本発明の非汚染塗料組成物は、前述したような(A1)ポリオールやフッ素含有共重合体を使用するが、アミン化合物(E)を添加する代わりに、第3級アミノ基含有アクリルポリオール又は第3級アミノ基含有フッ素含有共重合体を使用することによって、よりコート性を向上できる。第3級アミノ基の存在によりアミン化合物を添加したのと同じ効果が得られる。

請求項1、2、3に記載のポリオール化合物(A1)と共に、またはこれに替えて使用する第3級アミノ基含有アクリルポリオールとしては、ポリウレタン技術分野において一般的に使用されるアクリルポリオールのうち、第3級アミノ基を含有するものを使用することができる。このようなアクリルポリオールとしては、水酸基含有のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル、および重合性不飽和結合含有の第3級アミン化合物、さらにこれらと共重合可能なモノマーとの共重合体がある。

このような水酸基を含有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの例としては、アクリルポリオールの項において例示した化合物が使用される。

一方、重合性不飽和結合含有の第3級アミン含有単量体の例としては、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート等があげられる。

これらの中で特に好ましいのは、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレートである。

次に上述のようなヒドロキシ基を含有するアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルと共重合可能な他のモノマーとしては、同様にアクリルポリオールの項にて例示した化合物が使用できる。

これらの中で特に好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、酢酸ビニル等である。

請求項2、3に記載のフッ素含有共重合体に替えて、又はこれと共に使用

する第3級アミノ基含有フッ素含有共重合体としては、フッ素樹脂技術分野において一般的に使用されるフッ素含有共重合体のうち、第3級アミノ基を含有するものを使用する。

このようなフッ素含有共重合体は、基本の構成モノマーであるフッ素モノマーと共重合モノマーに加えて、水酸基含有のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび重合性不飽和結合含有の第3級アミン含有単量体を共重合して作製する。この共重合において使用するフッ素含有単量体は、前述したフッ素含有共重合体で使用されるような一般的なフッ素含有モノマーを使用することができる。

10 また、共重合モノマーについても、前述のビニルエーテル、ビニルエステル、アクリル系単量体等が使用でき、水酸基含有のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび重合性不飽和結合含有の第3級アミン含有単量体については前記第3級アミノ基含有アクリルポリオール製造において例示した単量体を使用できる。

15 (v) アクリル系共重合樹脂 (AC)

本発明請求項13～15における(AC)アクリル系共重合樹脂は、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを含み、ガラス転移温度が0～100℃であるアクリル系共重合樹脂を使用する。

(AC)成分は、前述のアクリルポリオールの原料として例示した単量体
20 の中から適宜選択、組み合わせて共重合させ、非水系溶媒中に溶解及び／又は分散させたものを使用する。このとき、選択するモノマーのうち少なくとも1種以上がアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーであるように、モノマーの選択を行う。

例示できる。

25 (AC)成分を溶解及び／又は分散させる非水系溶媒としては、一般的な有機溶剤を使用できるが、例としては脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル、ケトンなどがあげられる。

このような非水系溶剤のうち、1種又は2種以上を組み合わせて使用すれ

よい。

(AC)成分は、上記のようなアクリル系共重合樹脂のうち、ガラス転移温度が0～100℃であるものを使用する。

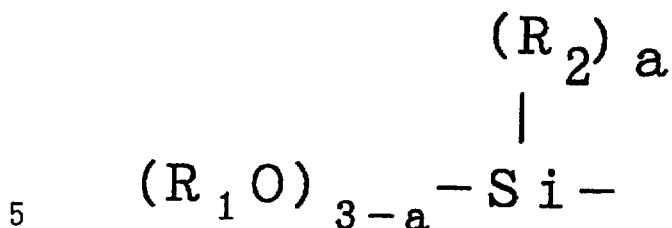
- ガラス転移温度が0℃以下になると、タックと呼ばれる塗膜表面のべつきが発生してしまい、汚染物質の物理的付着が起こるなどして耐汚染性がなくなるので好ましくない。逆に100℃より大きくなると、形成された塗膜の硬度が高くなるため、経時において表面にクラックと呼ばれるひび割れが発生するため好ましくない。
- 5

- (AC)成分をベースとした塗料において添加する(C1)成分中のアルキル基が、炭素数1～2と炭素数3～10のものが混在していることにより、表面配向性が良くなり、より少ない添加量でも優れた耐汚染効果を得ることが可能となる。(C1)成分の添加量が少なくなることにより、本発明による非汚染塗膜が硬質になりすぎることを防ぐ効果があり、さらにはより安価な塗料を製造することが可能となった。
- 10

- 15 このようにして製造した(C1)成分は、(AC)成分の樹脂固形分100重量部に対して、SiO₂換算で1～30重量部、好適には3～10重量部配合することができる。(vi)アクリルシリコン樹脂ベース

- 本発明の非汚染塗料組成物における1成分である(AS)アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(以下、(AS)成分という。)は、一般式(化学式1)で表されるアルコキシシリル基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有する重合体である。このアルコキシシリル基は、(AS)成分の主鎖の末端または、側鎖に含まれていても良く、双方に含まれていても良い。(AS)成分1分子中のアルコキシシリル基の個数が1個未満では、本発明の組成物から得られる硬化物すなわち塗膜の耐溶剤性が低下しやすくなる。
- 20
- 25

(化学式 1)



(式中 R_1 は炭素数 1～10 のアルキル基、 R_2 は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた 1 価の炭化水素基、 a は 0、1 または 2 を示す)

10

(化学式 1) において式中、 R_1 は炭素数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基であるが、 R_1 の炭素数が 10 を越えると、アルコキシシリル基の反応性が低下し、 R_1 がアルキル基以外、例えばフェニル基、ベンジル基の場合にも反応は低下する。

15 R_1 で表されるアルキル基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等があげられる。また前記式中 R_2 は、水素原子、または炭素数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、アリール基、アラルキル基よりなる群から選ばれた 1 価の炭化水素基である。

20 R_2 で表される炭化水素基において、アルキル基の具体例としては、 R_1 と同様の基が挙げられ、アリール基の具体例としては、例えばフェニル基などが挙げられ、アラルキル基の具体例としては、例えばベンジル基などが挙げられる。

(AS) 成分は、その主鎖が実質的にアクリル共重合体鎖からなるために、
 25 その硬化物の耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れている。さらに、(AS) 成分において、アルコキシシリル基が炭素原子に結合していれば、得られる硬化物の耐水性はより一層優れたものとなり、耐アルカリ性、耐酸性なども優れたものとなる。

また、(A S)成分の数平均分子量は、本発明の組成物から得られる硬化物の耐久性などの物性の点から、1000～50000が好ましく、3000～25000がさらに好ましい。

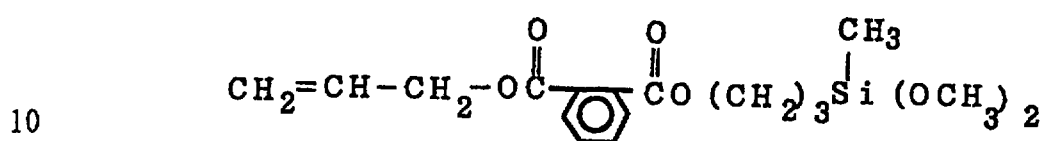
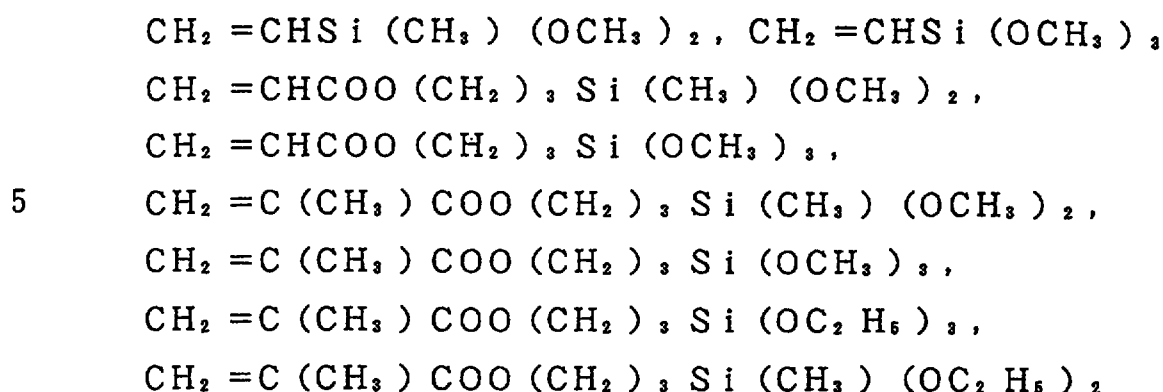
(A S)成分は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体など
5 のアクリル系モノマーと、アルコキシシリル基含有モノマーとの共重合により得ることができる。

アクリル系単量体としては、既にアクリルポリオール原料として例示した単量体を使用される。さらに下記に例示する単量体も使用可能である。

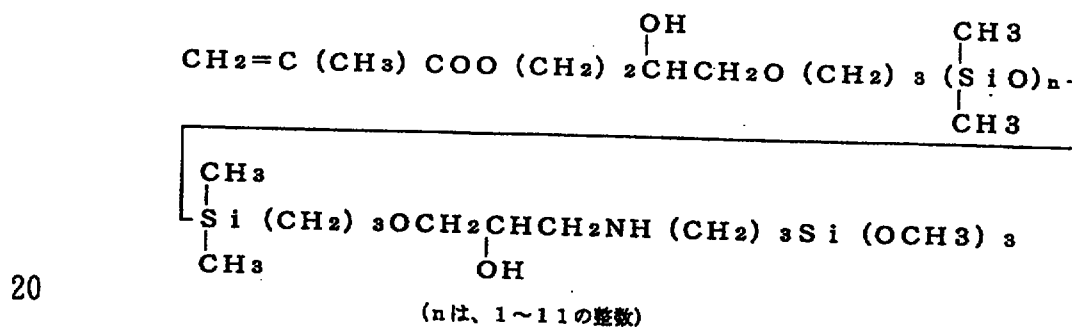
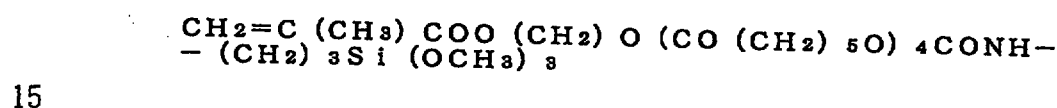
- ・ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メタクリルアミド、 α -エチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロールメタクリルアミド等。
- ・リン酸もしくはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなど。

- 20 また、前記アルコキシシリル基含有モノマーとしては重合性二重結合を有しているという事以外とくに限定はなく、その具体例としては、例えば、

(化学式 2)



(化学式 3)



などが挙げられ、末端にアルコキシシリル基をウレタン結合あるいはシロキサン結合を介して有するアクリレートまたはメタアクリレートなども含まれる。

(AS) 成分中におけるアルコキシシリル基含有モノマーの割合は、組成物の硬化性や塗膜の耐久性などの点から 5～90% が好ましく、10～70% がさらに好ましい。

(A S) 成分中には、50%を越えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成されたセグメントを含んでいてもよく、メタクリル酸誘導体以外のモノマーに由来するセグメントを含んでいてもよい。

- このモノマーに限定はなく、その具体例として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル系化合物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、それらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、それらの酸無水物（無水マレイン酸など）、または、それらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物、ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物、イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル化合物、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系化合物などが挙げられる。
- これらアルコキシシリル基含有モノマーの少なくとも1種以上と、ラジカル重合性モノマーの少なくとも1種を、非反応性の適当な溶媒中で混合し、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させることによってアルコキシシリル基含有アクリル共重合体を得ることができる。

- ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、2,5-ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキシン-3,1,3-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、*t*-ブチルパーベンゾエートなどのパーエステル化合物、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾブチレートなどのアゾ化合物、および有機過

酸化物などが挙げられる。

(vii) アルコキシシリル基の加水分解・縮合用触媒 (H)

本発明に必要なに応じて使用される (H) 成分としては具体的に以下の化合物が例示される。

- 5 ・有機スズ化合物：ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、オクチル酸スズなど。
- ・リン酸
- ・リン酸エステル：モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、
- 10 ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなど。
- ・エポキシ基含有化合物：プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- 15 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等。
- ・エポキシ化合物とリン酸および／またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物等。
- ・有機酸、酸無水物：マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、
- 20 イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメット酸、ピロメット酸、並びにこれらの酸無水物、p-トルエンスルホン酸等。

また、これらの酸性触媒とアミンとの混合物または反応物も含まれる。例えば、ヘキシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類が挙げられるが、有機スズ化合物が好ましく、特に塗膜形成

25 初期における塗膜表面の親水性化に優れることからマレート系有機スズ化合物がより好ましく用いられる。

(H) 成分の使用量には特に限定はないが、(A) 成分の樹脂固形分 100 重量部に対して、通常 0.1～20 重量部が適当であり、0.1～10 重量

部がさらに好ましい。これは、(D)成分の使用量が0.1重量部未満になると、硬化性が低下する傾向があり、20重量部を超えると塗膜の外観性が低下する傾向があるためである。

(viii) 溶剤

- 5 本発明の非汚染塗料組成物には塗料の分野において使用される塗料は特に限定なく使用することができる。以下の有機溶剤が例示される。

ただし、イソシアネート化合物を使用する塗料においては、イソシアネート基と反応する活性水素を有する溶剤は好ましくない。

- ・脂肪族炭化水素：n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ノナン、
- 10 デカン、ウンデカン、ドデカン等
- ・脂環族炭化水素：シクロヘキサン、テトラリン等
 - ・芳香族炭化水素：トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等
 - ・エステル系化合物：酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等
 - ・ケトン系化合物：メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロ
- 15 ヘキサノン等・その他：テルピン油、ミネラルスピリッツ、エチルセロソルブアセテート等

(PU-II)に使用する溶剤であって、弱溶剤とは溶解能力のそれほど強くないものであり、上記のなかで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素等が該当する。

20 (ix) その他の添加剤

- a. 本発明の非汚染塗料組成物は、樹脂成形性成分とアルコキシシリル化合物等の必須成分のみからなるクリア塗料としても使用できるが、着色顔料を配合して、着色(エナメル)塗膜としてもよい。このような着色顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化第二鉄(ベンガラ)、
- 25 クロム酸鉛(モリブデートオレンジ)、黄鉛、黄色酸化鉄、オーカー、群青、コバルトグリーン等の無機系顔料、アゾ系、ナフトール系、ピラゾロン系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジスアゾ系、イソインドリノン系、ベンゾイミダゾール系、フタロシアニン系、キノフタロン系等の

有機顔料が使用できる。

- b. また、重質炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、ホワイトカーボン、珪藻土等の体質顔料を添加することも可能である。特に、艶消し塗膜を形成する場合には、塗膜表面における非汚染効果を損なうことの最も少ないホワイトカーボン、珪藻土を使用することが最適である。なお、これらの無機物質を塗料に添加する際に、粉体表面をカップリング剤で処理したり、塗料にカップリング剤を添加することは好ましい手段である。

- 本発明の非汚染塗料組成物には、通常塗料に配合することが可能な各種添加剤を本発明の効果に影響しない程度に配合することが可能である。このような添加剤としては、可塑剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、希釈剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等があげられる。

- c. 用途に応じてニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラールなどの樹脂、その他塗料の分野において使用される公知の添加剤は限定無く使用することができる。

- d. また、本発明の塗料組成物は溶剤類を加え適宜希釈することが可能であるが、この溶剤類としては、ポリイソシアネート化合物（B 1）と反応しないようなものであれば特に限定はされず、芳香族系炭化水素、エステル系、ケトン系、脂肪族系炭化水素等の溶剤を用いることができる。

- その他、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、シクロヘキサン等の単独又は混合物からなるケトンをポリイソシアネート化合物（B 1）の溶剤として用いることにより、貯蔵安定性が向上できる。
- さらに、保存容器内に浸入する水分によりイソシアネート基が反応し不活性化することを防止するため、Additive T I（バイエル社製）等の水分除去剤を添加することが好ましい。

- e. なお、請求項 17、18 に記載のアルコキシシリル基含有アクリル共重

合樹脂ベースの非汚染塗料用組成物には、脱水剤および／またはアルキルアルコールを添加することができ、長期保存安定性が確保できる。

脱水剤の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メ
5 タクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの加水分解性エステル化合物が挙げられる。

アルキルアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノールのような低分子量アルコールが挙げられる。

これら、脱水剤およびまたはアルキルアルコールは、アルコキシシリル基
10 含有共重合体（AS）中に添加しておくのが好ましい。

脱水剤および／またはアルキルアルコールの使用量に特に限定はないが、（AS）成分の樹脂固形分100重量部に対し、0.5～20重量部、好ましくはさらに2～10重量部が好ましい。なお、脱水剤とアルキルアルコールを併用すれば、保存安定性に顕著な効果が見られ、好ましい。

15 〔塗装適用用途、塗装方法〕

本発明の非汚染塗料組成物は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用することができ、主に建築物、土木構築物等の躯体の保護に使用するものである。このとき、本発明の非汚染塗料組成物は最終の仕上面に施され
20 ているものであり、基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理（下地処理等）を施した上に塗装することも可能であるが特に限定されるものではない。

この他、JIS A 6909（1995）において規定される建築用仕上げ塗材、とりわけ複層仕上げ塗材、厚付け仕上げ塗材の上塗り材に好適で
25 ある。また、各種パターン塗材の上塗り材、石調塗材の上塗り材、多模様塗料などの模様塗料の上塗り材としても有効に使用することができる。

また、本発明の非汚染塗料組成物は、各種添加剤類を加えて塗料化した後、ディッピング、ハケ塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、フローコーター、

ロールコーター等種々の方法により塗装することができる。

(実施例)

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

- 5 なお、以下において重量部は単に部として表記した。

〔合成例〕

- (合成例 I) アルコキシシラン縮合物 (アルキルシリケート縮合物) 合成例
メチルシリケート等のアルキルシリケート原料 100 部に対し、アルコール類を所定量、並びに触媒であるジブチル錫ジラウレート 0.03 部を添加
10 し、混合後、75℃にて8時間、脱メタノール反応を行い、アルコキシシラン縮合物 1～8 を合成した。

得られたアルコキシシラン縮合物について、使用したアルコール類の種類と添加量、エステル交換率、及び900℃にて焼成することにより得られるシリカ残量比率を表1、表16、表22に示した。

- 15 (合成例 I I)

① ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 1 合成例

- 加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリエチレングリコール 200 (平均分子量 200 ; 和光純薬 (株) 社製) 20 部と、イソシアネート含有シランである Y-9030 (日本ユニカー (株) 社製) 54.3 部を、ジブチル錫ジラウリレート 0.05 部とを仕込み、
20 50℃にて8時間反応させ、淡黄色のポリエチレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 1 を得た。このポリエチレンオキサイド鎖含有カップリング剤の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (以下「GPC」という) のポリスチレン換算により測定した結果 800 であった。(表3において
25 いては「PEO-アルコキシシラン化合物 1」と表示した。)

② ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 2 合成例

加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリエチレングリコールグリシジルエーテルであるエポライト 40E (平均分子

量 170 : 共栄社化学(株) 社製) 100 部と、アミノ基含有シランである A-1100 (日本ユニカー(株) 社製) 63.0 部とを仕込み、50℃にて 8 時間反応させ、淡黄色のポリエチレンオキサイド鎖含有カップリング剤 (2) を得た。このポリエチレンオキサイド鎖含有カップリング剤の重量平均分子量は、GPC のポリスチレン換算により測定した結果、980 であった。(表 3 においては「PEO-アルコキシシラン化合物 2」と表示した。

(合成例Ⅲ) アルキルシリケート縮合物 9 ~ 14 の合成例

アルキルシリケート縮合物 9 合成例

重量平均分子量 1000、縮合度約 8、不揮発分 100% のメチルシリケート (以下、「メチルシリケート A」という) 100 重量部に対して、n-ヘキシルアルコール 71.4 重量部と、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 重量部を添加し、混合後、75℃で 8 時間脱メタノール反応を行い、アルキルシリケート縮合物 1 を合成した。

このアルキルシリケート縮合物 1 のエステル交換率は 39% であり、900℃にて焼成して得られたシリカ残量比率は 37.6 重量% であった。

アルキルシリケート縮合物 10 合成例

メチルシリケート A を 100 重量部、n-アミルアルコール 17.6 重量部、ジブチル錫ジラウレート 0.03 重量部を混合し、合成例 1 と同様にしてアルキルシリケート縮合物 2 を合成した。

このアルキルシリケート縮合物 2 のエステル交換率は 11% であり、シリカ残量比率は 50.3 重量% であった。

アルキルシリケート縮合物 11 合成例

メチルシリケート A を 100 重量部、n-ヘキシルアルコール 38.4 重量部、ジブチル錫ジラウレート 0.03 重量部を混合し、合成例 1 と同様にしてアルキルシリケート縮合物 3 を合成した。

このアルキルシリケート縮合物 3 のエステル交換率は 22% であり、シリカ残量比率は 43.7 重量% であった。

アルキルシリケート縮合物 12 合成例

メチルシリケートAを100重量部、n-アミルアルコール105.6重量部、ジブチル錫ジラウレート0.03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルキルシリケート縮合物4を合成した。

このアルキルシリケート縮合物4のエステル交換率は67%であり、シリカ残量比率は33.4重量%であった。

アルキルシリケート縮合物13合成例

メチルシリケートAを100重量部、n-トリデシルアルコール80.2重量部、ジブチル錫ジラウレート0.03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルキルシリケート縮合物5を合成した。

10 このアルキルシリケート縮合物5のエステル交換率は22%であり、シリカ残量比率は33.5重量%であった。

アルキルシリケート縮合物14（ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物）合成例

加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリエチレングリコール200（平均分子量200；和光純薬株式会社製）20重量部と、イソシアネート含有シランであるY-9030（日本ユニカー株式会社製）54.3重量部を、ジブチルスズジラウレート0.05重量部とを仕込み、50℃にて8時間反応させ、淡黄色のポリエチレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物を得た。このポリエチレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下GPCという）のポリスチレン換算により測定した結果800であった。

（実施例1～9、比較例1～7）

（PU-I）に関する試験例は以下の通りである。

25 試験塗料の配合は、実施例については表3、比較例については表4に示した。なお、表2には、これらの配合に使用したポリオール、フッ素含有共重合体の特性をまとめて示した。なお、表3、4に記載の例において使用したイソシアネート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体のケト

ン溶液であって、液としてのNCO含有率は23.1重量%である。

(実施例10～21、比較例8～16)

以下に(PU-Ⅲ)ベースの非汚染塗料の実験結果について記載する。

表8のような原料を使用して、表9、表10の配合に従い、弾性塗料組成
5 物を作製した。すなわち、ポリオール1が200重量部(固形分で100重量部)に対して、ルチル型酸化チタン80重量部を混合後、良く攪拌する。
さらにカプロラクトンジオール3重量部とアルコキシシラン化合物1を
10.7重量部(SiO₂換算で5重量部)添加し、イソシアネート1を
66.7重量部(NCO/OH比率で1.0となるように配合)加えて更に
10 攪拌して弾性塗料組成物とした。耐候性試験、温冷繰り返し試験、雨筋汚染性試験を行(実施例22～30、比較例17～25)

表12に示す原料を用いて、表13、表14の配合にて評価を行った。なお、実施例28に関しては、予めポリオール3で顔料を分散した後、他の成分を加えて塗料組成物を作製した。

15 (実施例31～38、比較例26～33)

(PU-Ⅱ)ベースの塗料のうち、請求項11記載の発明については実施例31～38、比較例26～33に実験結果を示す。

表17に示す原料を用いて、実施例については表18の、比較例については表19の配合にて評価を行った。評価の結果は、表20、21に示した。
20 実施例についてはいずれも良好な結果となった。なお、実施例38に関しては、予めポリオール1で顔料を分散した後、他の成分を加えて塗料組成物を作製した。

(実施例39～44、比較例34～41)

(AC)ベースの塗料についての実施例は以下の通りである。

25 表23に示した原料を使用して、表24のような配合にて、エナメル塗料実施例39～44、比較例34～41を作製した。作製方法は以下の通りである。

<塗料作製方法>

各種アクリル樹脂の固形分 100 重量部に対して、顔料を 80 重量部添加して均一に混練し、これに各種シリケートまたはアルコキシシラン縮合物を表 3 の割合で添加し、さらにポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物やポリエチレングリコールを配合して（比較例 34、35、38、5 39 に関しては無配合）白色エナメル塗料 1～14 を作製した。

塗料 1、2 は通常のシリケート類を使用したタイプであり、塗料 3～6 はアルキル基の鎖長が 3～10 のものが混在しているアルコキシシラン縮合物を使用したタイプである。

（実施例 45～51、比較例 42～47）

10 （AS）系樹脂を使用した試験例については、試験塗料の配合は、実施例については表 26 に、また比較例については表 27 にそれぞれまとめて示した。

尚、アルコキシシリル基含有アクリルシリコン樹脂としては、鐘淵化学工業株式会社製「ゼムラック」（平均分子量 15000、ガラス転移温度 30℃、15 樹脂固形分 50%）を使用した。評価結果は表 28 にまとめて示した。

〔評価〕

塗膜については、以下に記載の方法により評価を行った。

（1）接触角の測定

20 作成した塗料組成物を、150 mm×75 mm×0.8 mm のアルミニウム板に、乾燥膜厚が 40 μm となるようにスプレー塗装し、試験体を作成した。

作成した試験体を標準状態で 7 日間乾燥・養生した後、接触角を測定した。その後、試験体を脱イオン水に 3 時間浸漬し、18 時間乾燥した後に接触角 25 を測定した。この脱イオン水 3 時間浸漬－18 時間乾操作業を 1 セットとしてさらに 2 回繰り返して行い、計 4 回の接触角の測定データを、協和界面科学（株）社製 CA-A 型接触角測定装置にて測定した。この試験は、実際の降雨の条件を人工的に作り出したものであり、酸性雨ではなく通常の pH の

雨であることを想定している。

(2) 耐汚染性試験

300×150×3.0mmのアルミニウム板にSK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー、エスケー化研（株）製品）を乾燥膜厚が530μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。

次いで、作成した塗料組成物を、前述のプライマー塗装を行ったアルミニウム板上に、乾燥膜厚が約40μmとなるようにスプレー塗装を行い、標準状態で7日間乾燥し、曝露テスト用試験体とした。

作成した試験体は、大阪府茨木市において、南面向き、45度の角度で屋外曝露を実施し、初期と1カ月後、3カ月後、6カ月後、1年後の明度差（ΔL値）を測定し、耐汚染性試験の評価を行った。ΔL値の測定は、TC-1800型色差計（東京電色（株）製）を使用して行った。ΔL値の絶対値が小さいほど明度変化が少なく、耐汚染性に優れた塗料である。

(3) 雨筋汚染性試験

15 300×150×3.0mmのアルミニウム板を長辺の1/3のところで45°に折り曲げ、曝露用板とした。この曝露用板の鈍角面（凸面）に、（3）の耐汚染性試験体に施したのと同じプライマー塗装、試験塗料組成物の塗装を行い、同一条件にて乾燥し、曝露用試験体とした。

作成した曝露用試験体は、大阪府茨木市において、南面向きにて折り曲げてできた長い辺を垂直にして設置して屋外曝露を行った。評価は、垂直面の雨筋汚れの有無を目視観察することにより行った。評価は、屋外曝露1カ月後、3カ月後、6カ月後、1年後について行い、結果は以下のとおり表示した。

◎：雨筋汚れなし。

25 ○：わずかに雨筋汚れの痕跡が見られる。

△：雨筋汚染の痕跡が見られる。

×：著しい雨筋汚染の痕跡が見られる。

(4) 染み込み抵抗性試験

150×70×0.8 mmのアルミニウム板に、上述の(3)、(4)の評価と同様にプライマー30 μm、塗料40 μmの塗膜を形成し、試験体とした。

作成した試験体を標準状態で7日間養生した後、耐汚染性試験(JIS K-5400(1990) 8.10)に準拠して塗膜面に15重量%のカーボンブラック水分散ペースト液を直径20 mm、高さ5 mmとなるように滴下し、50℃の恒温槽中にて2時間放置した。その後流水中で洗浄し、塗膜表面の汚染の程度を目視により評価した。評価の結果を以下のように表示した。

- 10 ◎：汚染が見られない。
○：わずかな汚染が見られる。
△：汚染が見られる。
×：著しい汚染が見られる。
@

15 (5) リコート性試験

150×70×0.8 mmのアルミニウム板に、前述のSK#1000プライマーを乾燥塗膜厚みが30 μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥した。

得られたアルミニウム板4枚に試験塗料を乾燥塗膜厚みが25 μmとなるようにスプレーにて塗装し、4枚について、それぞれ16時間、1日間、3日間、7日間養生・乾燥した後に、さらにその上に同じ試験塗料を、乾燥塗膜厚みが25 μmとなるように、即ち試験塗料の全塗膜厚みが50 μmとなるようにスプレー塗装を行い、試験体とした。

作成した試験体を標準状態で7日間養生し、付着性試験の基盤目法(JIS K-5400(1990) 8.8.1)に準拠して付着性の評価を行った。評価の結果は表5に示した点数にて表示した。

(6) リフティング試験

(テスト塗料1、3)

実施例 23 の配合の白色塗料組成物を、さらにキシレン 100 重量部を加えて希釈し（外割、30 重量％にて希釈）、混合攪拌して、吹付用白色テスト塗料 1 を作製した。

このときの全溶剤中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有率は 37 重量％であった。

同様にして実施例 31 の塗料についてテスト塗料 3 を作成した。

（テスト塗料 2、4）

実施例 23 の配合の白色塗料組成物を、さらに LAWS（シェル石油株式会社製ミネラルスピリット）100 重量部を加えて希釈し（外割、30 重量％で希釈）、混合攪拌して、吹付用白色塗料 2 を作製した。

このときの全溶剤中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有率は 68 重量％であった。

同様にして実施例 31 の塗料についてテスト塗料 4 を作成した。

<試験方法>

15 200×300×4 mm のスレート板 2 枚に、ミラクシーラー ES（エスケー化研株式会社製 一液エポキシ樹脂系シーラー）を所要量 0.2 Kg/m² となるようにスプレー塗装し、標準状態にて 1 時間乾燥後、SK アクリルカラー（エスケー化研株式会社製 一液溶剤形アクリル樹脂系上塗材）を所要量 0.3 Kg/m² となるようにスプレー塗装し、標準状態にて 7 日間養生乾燥した。これを旧塗膜として、先に作製したテスト塗料 1、2、3、4 をそれぞれ所要量 0.15 Kg/m² となるようにスプレー塗装し、標準状態にて 24 時間乾燥後、さらにそれぞれの塗料を所要量 0.15 Kg/m² となるようにスプレーによる重ね塗りをおこなった。

<結果>

25 このときの塗膜表面の状態を観察したところ、塗料 1、3 を吹きつけたスレート板は、表面にちぢみが発生しており、リフティング現象が観察された。

塗料 2、4 を吹きつけたスレート板は、表面状態は良好であり、リフティング現象はみられなかった。

(7) 相溶性評価

SP値を限定したPU-IIベースについては、相溶性の試験を行った。

- 表12、表17に示すような原料を使用して、表13、14、表18、
19に示す配合中、顔料を除く各成分を以下の通り配合して評価を行った、
5 即ち、ポリオール3（溶解形アクリルポリオール）200重量部と、イソシアネートを47.0重量部混合し（アクリルポリオールの水酸基に対してNCO/OH比率で1.0となるようにイソシアネートを配合）、アルコキシシラン縮合物を10.5重量部（SiO₂換算にて5.0重量部となるように配合）添加し、十分に攪拌した後、150×50×3mmの透明なガラス板に乾燥膜厚が40μmとなるようにスプレー塗装し、気温20℃、湿度65%（以下、「標準状態」という）で24時間乾燥養生した後、フィルムの透明性を目視にて評価した。
10

評価は、以下の通り。結果は表15、20に示す。

○：完全に透明な状態

- 15 △：わずかに白濁が見られる状態

×：白濁して不透明な状態

(8) 塗膜硬化後の外観の評価

アクリル系樹脂（AC）をベースとした塗料については塗膜硬化後の外観評価を行った。

- 20 150mm×75mm×0.8mmのアルミニウム板7枚に、SK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー；エスケー化研株式会社製）を、乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、気温20℃、湿度65%で8時間乾燥を行った。

- 次に作製したエナメル塗料を、上記アルミニウム板のSK#1000プライマー表面に、乾燥膜厚が25μmとなるようにスプレー塗装し試験体とした。
25

試験体を気温20℃、湿度65%で7日間養生し、JIS K5400 7.1 塗膜の外観試験に準じ、塗膜の外観を評価した。評価は、異常がないものを○とし、

異常があるものは具体的に記した。結果は表 2 5 に示した。

(9) 耐候性試験

弾性を有する塗膜を形成する塗料 (P U - III) については耐候性試験も行った。

- 5 作製した弾性塗料組成物を、 $75 \times 75 \times 0.8$ mm のアルミニウム板にウェット状態で $125 \mu\text{m}$ となるようにアプリケーションにて塗付し、試験板とした。作製した試験板を、気温 20°C 、湿度 65% (以下、「標準状態」という。) にて 7 日間養生乾燥したのち、岩崎電気株式会社製「スーパー UV テスター (S U V - W 1 3)」にて耐候性試験を行った。
- 10 試験は、 60°C ・湿度 65% 雰囲気中で 6 時間紫外線照射後、 30°C ・ 90% 以上の雰囲気中に 2 時間設置するのを 1 サイクルとして、30 サイクル後の光沢保持率を測定した。(光沢保持率 (G R) は、JIS K 5400 7.6 「鏡面光沢度」によって試験前の 60° 鏡面光沢度 (G 0) 及び試験後の 60° 鏡面光沢度 (G 1) を測定し次の式によって求めた。G R (%) =
- 15 $100 \times G 1 / G 0$
- 結果は表 9 に示す。

(10) 温冷繰り返し試験

弾性を有する塗膜を形成する塗料 (P U - III) については耐候性試験も行った。

- 20 $150 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のスレート板を試験体用基材とし (それぞれの基材の裏面及び側面 (計 5 面) を無溶剤エポキシ樹脂にてシール)、基材上に素地調整として E X シーラー (エスケー化研株式会社製: 塩化ゴム系溶剤形下塗材) を所要量 0.2 kg/m^2 となるようにスプレー塗装し、標準状態で 4 時間乾燥させた。次に、レナエクセレント (エスケー化研株式会社
- 25 製アクリルゴム系防水形複層塗材 E) を所要量 2.0 kg/m^2 となるように 2 回に分けてスプレー塗装し、標準状態で 24 時間乾燥させた。さらに、作製した弾性塗料組成物を乾燥膜厚が $50 \mu\text{m}$ となるように 2 回に分けてスプレー塗装し、試験体とした。

作製した試験体を標準状態で7日間養生し、JIS A6909(1995) 6.11温冷繰り返し試験に準じ、試験を行った。

ただし、24時間の1サイクルを10サイクル行ったのち、塗膜の外観を評価し、更に10サイクルごとに30サイクルまで評価を行った（計3回評価）。結果は表9に示した。

〔評価結果〕

（実施例1～9、比較例1～7）

評価結果は表6にまとめて示した。この結果より以下の点が指摘できる。

- 10 a) 本発明の非汚染塗料（実施例1～9）は、実際の降雨を想定した水浸漬試験によっても接触角の低下がみられ、優れた耐汚染性、耐雨筋汚染性が得られている。
- b) 実施例1、3の塗料では、上塗りを16時間以内に行えば良好な塗膜が得られる。その他の実施例では長時間経過後であっても優れたリコート性が
15 得られた。
- c) アルコキシシランやシリケート類を含まない、従来のポリウレタン樹脂塗料（比較例1）、フッ素樹脂塗料（比較例2）は接触角が大きく、耐汚染性、耐雨筋汚染性はいずれも問題が大きい。
- d) 一般のアルキルシリケートを添加した塗料（比較例3）では、6カ月以
20 上経過すると耐雨筋汚染性は良くなる傾向にあるが、初期は問題がある。また経時に於けるリコート性が悪くなるという結果が得られた。
- e) アルコキシシラン縮合物であって、炭素数が1と12のアルキル基を有するものを使用した場合（比較例6）や、炭素数が1と3、1と5のアルキル基を有するが交換率が50%を越えるアルコキシシラン縮合物を使用した
25 場合（比較例4、5）は、耐汚染性、耐雨筋汚染性に問題があった。
- f) アルコキシシラン縮合物を過剰に添加した塗料（比較例7）は、初期の耐汚染性、耐雨筋汚染性は優れているが、3カ月後には塗膜の全面に割れが発生し、耐久性に問題があることが分かった。

(実施例 10～21、比較例 8～16)

(PU-Ⅲ) ベースの塗料の実施例 10～21 は、良好な耐候性、耐温冷繰り返し性を示しており、高い耐久性を持つことが明らかとなっている。特に、ポリアルキレンオキサイド鎖含有のアルコキシシラン化合物を含む実施例 12 および実施例 13 は、雨筋汚染性試験において、ごく初期段階から良好な結果を示している。

一方、Tg が低い樹脂を使用した比較例 8 は、耐候性が悪く、もちろん汚染性も悪い結果となっている。通常の弾性ウレタン樹脂塗料と同様の配合である比較例 9 は、耐久性には問題ないものの、汚染性が悪い結果となっている。通常の弾性ウレタン樹脂塗料にカプロラクトンジオールを添加した比較例 10 は、比較例 9 よりも耐候性が悪くなる傾向にあり、温冷繰り返し試験でふくれが発生しており耐久性に問題があることがわかった。

通常の弾性ウレタン樹脂塗料にメチルシリケートを配合した比較例 11 は、汚染性は若干良いものの、温冷繰り返し試験でクラックが発生しており、さらに雨筋汚染性試験の暴露試験でも経時においてクラックが発生しており、耐久性に問題があることがわかった。通常の弾性ウレタン樹脂塗料に本願発明の (C1) 成分を添加したのみの比較例 12 は、比較例 11 と同様に耐久性に問題があることがわかった。

(G) 成分を多量に添加した例は、耐候性が悪く、耐汚染性もあまり良くない結果となっている。(C1) 成分を多量に配合した比較例 14 は、耐候性、汚染性は良い結果となっているが、温冷繰り返し試験でクラックが発生しており、さらに雨筋汚染性試験の暴露試験でも経時においてクラックが発生しており、耐久性に問題があることがわかった。

アルキル基の炭素数が 12 のものをもっているアルコキシシラン化合物 3 を添加した比較例 15 は、耐汚染性が悪い結果となっている。Tg が低いポリオールを使用していて、本願発明の (G)、(C1) 成分を配合している比較例 16 は、比較例 8 と同じく耐候性が悪い結果となった。

したがって、本願発明の (A3)、(B2)、(G)、(C1) 成分をバ

ランス良く配合することによりはじめて、耐久性に優れ、耐汚染性に優れる弾性非汚染塗膜を形成しうる、塗料組成物を得ることが可能になることがわかった。

(実施例 22～30、比較例 17～25)

- 5 表 15 のような結果となり、実施例についてはいずれも良好な結果となった。アルコキシシラン縮合物と樹脂の相溶性も良く、測定した接触角も良好な親水性を示していることがわかる。雨筋汚染もみられず、耐汚染性に優れていることがわかった。特に、水浸漬試験は実際の降雨が数回起こることを再現したものであり、降雨後は良好な親水性を示すことがわかった。特に
- 10 (D) 成分が添加されている実施例 29、実施例 30 では初期より親水性を示しており、初期汚染性において良好な結果が得られた他、汚れの染み込み抵抗性が優れる結果が得られた。

- 市販のアルキルシリケートを使用した比較例 17～19 では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐
- 15 汚染性が悪いことがわかる。アルキル基のエステル交換率が高い比較例 20 では、表面が親水性となりにくいため、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。アルキル基の鎖長があまり長くなりすぎると、比較例 21 のように、親水性とならず、耐汚染性が悪くなっている。

- 比較例 22 は通常の弱溶剤形塗料の配合であるが、表面が親水性でないため、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、(C2)
- 20 成分の量が少ない場合でも同様の結果が得られている。(C2) 成分の量が多くなると、(C2) 成分が表面へ配向して親水性にはなるものの、塗膜の硬化が遅くなる傾向にある。また、経時においては、表面が硬くなるためクラックが発生しており塗膜の耐久性に問題がある結果となった。(実施例
- 25 31～38、比較例 26～33)

ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 (D) を含有している実施例 4～実施例 7 では水浸漬を繰り返していくことによる接触角の低下が大きく、塗膜表面が親水性になり、初期の耐汚染性良いことがわかった。

た。また同様に、汚れの染み込み抵抗性が優れた結果が得られた。

市販のアルキルシリケートを使用した比較例 26～比較例 28 では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果
5 となった。

アルコキシシラン化合物のアルキル基のエステル交換率が高い比較例 29 では、表面が親水性となりにくいため、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。

アルキル基の鎖長があまり長くなりすぎると、比較例 30 のように、親水
10 性とならず、耐汚染性が悪くなっている。

比較例 31 は通常の弱溶剤形塗料の配合であるが、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。アルコキシシラン化合物の量が少なく、アミン化合物が入っていない比較例 32 では、比較例 31 と同様に耐汚染性が悪く、アルコキシシラン化合物の量が多く、アミン化合物が入っていない
15 比較例 33 では、塗膜表面は親水性にはなるものの、層間密着性に問題があり、経時において表面が硬くなるためクラックが発生しており塗膜の耐久性に問題がある結果となった。また、耐汚染性が悪い比較例はいずれも、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果が得られている。

(実施例 39～44、比較例 34～41)

20 表 24 の結果より以下の評価が得られる。

特に実施例 41～44 の雨筋汚染性評価の結果が優れていることがわかる。また、実施例 40 と 43 を比較してみると、実施例 43 のアルコキシシラン縮合物量が少ない添加量で、接触角の低下が見られており、雨筋汚染性についても優れた結果が得られている。よって、アルキル基の鎖長が 3～10 の
25 ものが混在しているアルコキシシラン縮合部を使用した方が、少ない添加量で優れた耐汚染性が得られることがわかった。比較例 34 は一般のアクリル樹脂系塗料と同配合のものであるが、接触角の低下は見られず、雨筋汚染性、染み込み抵抗性についても悪い結果となっている。

また、本発明の必須構成要素の一つであるポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物を配合していない比較例 35 は、効果は認められるものの、特に初期汚染性に劣る結果となった。

5 その他、ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物の代わりに、ポリエチレングリコールを添加している実施例 36、37 は塗膜のツヤ引けが起こっており、塗膜表面にタックも発生した。これにより、塗膜物性に問題があり、実用性が無いことがわかった。

アルキル基の鎖長が 3～10 のもののエステル交換率が高いアルコキシシラン縮合物を使用した比較例 38 は、一定の効果は認められるものの不十分な結果となっている。

アルキル基の鎖長が 12 のものが存在するアルコキシシラン縮合物を使用した比較例 39 も、塗料 11 と同様の傾向が見られる。

アルコキシシラン縮合物の添加量が少ない比較例 40 は、比較例 34 と同様の傾向を見せており、若干の染み込み抵抗性があることがわかった。

15 逆に、アルコキシシラン縮合物の添加量が多い比較例 41 では、接触角の低下が見られるものの、屋外暴露により表面にクラックと呼ばれる割れが発生しており実用上問題があることがわかった。

(実施例 45～51、比較例 42～47)

評価結果は表 28 にまとめて示した。この結果より以下の点が指摘できる。

20 1) 本発明の非汚染塗料用組成物(実施例 45～51)は、実際の降雨を想定した水浸漬試験によっても接触角の低下がみられ、優れた耐汚染性、耐雨筋汚染性が得られている。

2) 特に(D)成分を配合した非汚染塗料用組成物(実施例 48～50)においては、耐雨筋汚染性において、1ヶ月後という初期から垂直面に雨筋が
25 見られないとの結果が得られた。

3) 本発明の(C1)成分を配合しない非汚染塗料用組成物(比較例 43)では、耐汚染性の効果が見られなかった。一方、比較的初期には耐雨筋汚れ性に優れるが、時間の経過とともに雨筋汚染が顕著となった。

57

4) (C 1) 成分の変性についての規定値を外れるアルコキシシラン縮合物を配合した非汚染塗料用組成物 (比較例 4 2、比較例 4 5、比較例 4 6) は、耐汚染性の効果が見られず、雨筋汚染も顕著であった。

5) (C 1) 成分の配合量が規定値を外れるアルコキシシラン縮合物を配合した非汚染塗料用組成物 (比較例 4 4) は、塗膜が脆くなり、全面割れを発生した。

6) (C 1) 成分の変性したシリケートではなく通常のメチルシリケートを用いた非汚染塗料用組成物 (比較例 4 7) は、耐雨筋汚染性において初期からの効果の発現が得られなかった。

10

15

20

25

表 1

合成例	変性に使用したアルコール				エステル交換率		SiO ₂ 残量比率 (重量%)
	種類	炭素数	添加量 (重量部)	当量数	(%)		
アルコキシシラン縮合物 1	n-プロピルアルコール	3	12.0	2	11	53.0	
アルコキシシラン縮合物 2	n-ブチルアルコール	4	22.2	3	17	49.7	
アルコキシシラン縮合物 3	n-オクチルアルコール	8	26.0	2	11	46.8	
アルコキシシラン縮合物 4	n-デシルアルコール	10	31.7	2	11	44.7	
アルコキシシラン縮合物 5	n-オクチルアルコール	8	91.1	7	39	33.2	
アルコキシシラン縮合物 6	n-プロピルアルコール	3	60.1	10	56	43.7	
アルコキシシラン縮合物 7	n-アミルアルコール	5	141.1	16	89	29.5	
アルコキシシラン縮合物 8	n-ドデシルアルコール	12	37.3	2	11	42.8	
メチルシリケート A	—	—	—	—	—	56.0	

注) メチルシリケート A: 重量平均分子量 1000、平均縮合度 8、不揮発分 100%

変性用アルコールの添加量はメチルシリケート A 100 重量部に対する添加量。

表2

	重量平均分子量	水酸基価 (KOHmg/g)	Tg (°C)	樹脂固形分 (wt%)	モノマー組成
ポリオール1	60,000	50	40	50	メチルメタクリレート n-ブチルアクリレート スチレン 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
ポリオール2	60,000	50	40	50	メチルメタクリレート n-ブチルアクリレート スチレン N-ジメチルアミノエチルアクリレート 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
含フッ素共重合体1 (フッ素含有量)	8,000 (19wt%)	100	20	50	モノクロトリフルオロエチレン エチルビニルエーテル ベオバ9 ヒドロキシブチルビニルエーテル
含フッ素共重合体1 (フッ素含有量)	8,000 (19wt%)	100	20	50	モノクロトリフルオロエチレン エチルビニルエーテル ベオバ9 N-ジメチルアミノエチルアクリレート ヒドロキシブチルビニルエーテル

表3

＜実施例の塗料組成＞

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリオール1	100 (200)				100 (200)	100 (200)			
ポリオール2		100 (200)					100 (200)		
含フッ素共重合体1			100 (200)					100 (200)	
含フッ素共重合体2				100 (200)					100 (200)
イシアネート [NCO/OH比率]	(13.0) [0.8]	(9.8) [0.6]	(45.5) [1.4]	(26.0) [0.8]	(16.2) [1.0]	(19.0) [1.2]	(16.2) [1.0]	(39.0) [1.2]	(32.5) [1.0]
アルコキシシラン縮合物1	5.0 (9.4)		13.3			10.0 (18.8)			
アルコキシシラン縮合物2		8.0 (16.1)					8.0 (16.1)		
アルコキシシラン縮合物3			10.0 (21.4)					10.0 (21.4)	
アルコキシシラン縮合物4				20.0 (44.7)					20.0 (44.7)
アルコキシシラン縮合物5					35.0 (106)				
PEO-アルコキシシラン 化合物1						3.0	5.0		
PEO-アルコキシシラン 化合物2								10.0	15.0
トリエチルアミン									
ルチル型酸化チタン	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

注) ① 数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

② アルコキシシラン縮合物およびシリケートについてはSiO₂換算量にて記載。
()内には実際の添加量を記載。

表 4

＜比較例の塗料組成＞

比較例	1	2	3	4	5	6	7
ポリオール 1	100 (200)		100 (200)	100 (200)			
ポリオール 2						100 (200)	100 (200)
含フッ素共重合体 3		100 (200)			100 (200)		
イソシアネート (NCO/OH比率)	16.2 [1.0]	32.5 [1.0]	16.2 [1.0]	19.4 [1.2]	32.5 [1.0]	16.2 [1.0]	16.2 [1.0]
アルコキシシラン縮合物 1							45.0 (84.9)
アルコキシシラン縮合物 6				10.0 (22.9)			
アルコキシシラン縮合物 7					20.0 (67.8)		
アルコキシシラン縮合物 8						15.0 (35.1)	
メチルシリケート A			10.0 (17.9)				
ルチル型酸化チタン	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

注) ①数値は固形分にて表示。() 内には実際の添加量を表示。
 ②アルコキシシラン縮合物およびシリケートについてはS i O 2換算量にて記載。

() 内には実際の添加量を記載。

表 5

<リコート性評価基準>

評価点数	状 態
10	切り傷 1 本ごとが細かくて滑らかであって、切り傷の交点、正方形の目には剥がれが全くない
8	切り傷の交点に僅かな剥がれが認めれるが正方形には剥がれがない、欠損部の面積は全正方形面積の 5 % 以内
6	切り傷の両側と交点の剥がれが認められる 欠損部の面積は全正方形の 5 ~ 15 %
4	切り傷に基づく剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形の 15 ~ 30 %
2	切り傷に基づく剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形の 30 ~ 65 %
0	剥がれによる欠損部の面積は全正方形面積の 65 % 以上に及ぶ

表 6

<評価結果>

		実施例									比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
接 触 角 (度)	水浸漬前	70	72	69	70	68	58	58	56	54	78	90	72	76	92	92	66
	水浸1回目	50	52	48	54	45	42	40	39	38	78	90	67	72	90	90	42
	水浸2回目	44	46	43	45	40	39	39	37	36	78	90	65	70	90	90	34
	水浸3回目	40	41	39	38	36	31	30	32	30	78	90	63	68	88	90	29
耐汚染性 (ΔL)	1ヶ月後	-2.4	-2.2	-2	-2	-1.8	-1	-0.9	-1	-0.8	-6.8	-8.8	-5.6	-6.2	-9.4	-7.0	-3.6
	3ヶ月後	-2	-1.8	-1.7	-1.6	-1.5	-1	-0.9	-0.9	-0.8	-7.8	-9.4	-5.0	-6.0	-10	-7.1	全面
	6ヶ月後	-1.2	-1	-1.1	-1	-0.9	-0.9	-0.8	-0.7	-0.7	-8.2	-12	-4.2	-5.9	-11	-5.3	割れ
	1年後	-0.8	-0.6	-0.7	-0.9	-0.6	-0.6	-0.7	-0.7	-0.6	-9.4	-14	-3.4	-5.2	-13	-4.5	発生
耐雨筋汚染性	1ヶ月後	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	◎
	3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	全面
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×	×	×	割れ
	1年後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○	×	×	×	発生
染み込み抵抗性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×	×	×	◎
リフト性	16時間後	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8
	1日後	8	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	6	8	8	10	4
	3日後	0	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	10	0
	7日後	0	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	10	0

表7

	組成・性状	固形分 (%)	重量平均分子量	水酸基価 (KOHmg/g)	Tg (°C)	SiO ₂ 残量比率 (重量%)
ポリオール3	モノマー組成:メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50	40,000	40	50	—
ポリオール4	モノマー組成:メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50	40,000	40	10	—
インシアンネート2	固形分100%時のNCO含有比:9%、ヘキサメチレンジイソシアネート溶液	50	—	—	—	—
インシアンネート3	固形分100%時のNCO含有比:20%、ヘキサメチレンジイソシアネート溶液	50	—	—	—	—
カプロラクトンジオール	液状	100	2,000	60	—	—
カプロラクトントリオール	液状	100	600	200	—	—
シリケート	メチルシリケートA、縮合度約8	—	1,000	—	—	56.0
アルコキシシラン縮合物3	合成例Iに記載	—	1,200	—	—	46.8
アルコキシシラン縮合物2	合成例Iに記載	—	1,100	—	—	49.7
アルコキシシラン縮合物8	合成例Iに記載	—	1,300	—	—	42.8
PEO-アルコキシシラン 化合物1	合成例IIに記載	—	800	—	—	—

表8

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
ポリオール3	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール4												
イソシアネート2 (NCO/OH比率)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	53.3 (0.8)	66.7 (1.0)	80.0 (1.2)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)
イソシアネート3 (NCO/OH比率)												
カプロラクトンジオール	3			10	10		10	10	15	10	10	15
カプロラクトントリオール		5	5			15						
シリケート												
アルコキシシラン縮合物1	10.7 (5)		10.7 (5)				10.7 (5)	21.4 (10)	32.1 (15)			
アルコキシシラン縮合物2		10.1 (5)		20.1 (10)	20.1 (10)	20.1 (10)				10.1 (5)	20.1 (10)	40.2 (20)
アルコキシシラン縮合物3												
ポリアルキレンオキサイド鎖含 有アルコキシシラン化合物			10	5								
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

数値について：数値はすべて実際の添加量を示し、()内に固形分または、SiO₂換算値を記載した。

表9

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
ポリオール3		200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	
ポリオール4	200 (100)								200 (100)
インシアネート2 (NCO/OH比率)		66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	53.3 (0.8)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	80.0 (1.2)	66.7 (1.0)	
インシアネート3 (NCO/OH比率)	30.0 (1.0)								30.0 (1.0)
カプロラクトニンジオール			15				10	10	15
カプロラクトントリオール						25			
シリケート				26.8 (15)					
アルコキシシラン縮合物1									
アルコキシシラン縮合物2					30.2 (15)	20.1 (10)	90.5 (45)		20.1 (10)
アルコキシシラン縮合物3								23.4 (10)	
ポリアルキレンオキサイド鎖含 有アルコキシシラン化合物									
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80	80	80	80

数値について：数値はすべて実際の添加量を示し、()内に固形分または、SiO₂換算値を記載した。

表10

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
耐候性試験 (光沢保持率:%)	80	83	77	81	80	75	83	80	78	83	85	80
湿冷												
10サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
20サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
30サイクル	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
雨筋	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
汚染性	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎
試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1年後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表11

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
耐候性試験 (光沢保持率:%)	58	75	61	79	80	63	81	83	55
温冷 10サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	クラック発生	クラック発生	異常なし	クラック発生	異常なし	異常なし
繰り返し 20サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	—	—	異常なし	—	異常なし	異常なし
試験 30サイクル	異常なし	異常なし	ふくれ発生	—	—	異常なし	—	異常なし	異常なし
雨筋 1ヶ月後	×	△	×	△	◎	△	◎	△	△
汚染性 2ヶ月後	×	×	×	○	◎	△	◎	×	◎
試験 3ヶ月後	×	×	×	○	◎	○	クラック発生	×	◎
1年後	×	×	×	クラック発生	クラック発生	○	—	×	◎

表12

ポリオール5	溶解形アクリルポリオール SP8. 7、重量平均分子量15000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
ポリオール6	NAD形アクリルポリオール SP9. 1、重量平均分子量50000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
イソシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネートのミネラルスピリット溶液 不揮発分40%、NCO含有量8. 0%
アルコキシシラン縮合物9	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物10	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物11	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物12	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物13	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物14	モノプトキシトリメトキシシラン低縮合物(ブチル基の存在比率22%) 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99. 8%、シリカ残量比率48. 0重量%
PEO-アルコキシシラン 化合物1	合成例Ⅱに記載
エチルシリケート	重量平均分子量600、不揮発分100%、シリカ残量比率40重量%
メチルシリケートB	重量平均分子量500、不揮発分100%、シリカ残量比率51重量%
メチルシリケートA	重量平均分子量1000、不揮発分100%、シリカ残量比率56重量%
顔料	ルチル型酸化チタン

表13

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
ポリオール5 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)			60 (30)	200 (100)	200 (100)
ポリオール6 (固形分)					200 (100)	200 (100)	140 (70)		
インシアネート (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物9		13.3	13.3						
アルコキシシラン縮合物10				29.8 (15.0)	6.0 (3.0)		49.7 (25.0)		11.5 (5.0)
アルコキシシラン縮合物11						34.3 (15.0)		9.2 (4.0)	
アルコキシシラン縮合物12									
アルコキシシラン縮合物13									
アルコキシシラン縮合物14	10.5 (5.0)								
PEO-アルコキシシラン 化合物1								3.0	5.0
エチルシリケート									
メチルシリケートB									
メチルシリケートA									
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表14

	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
ポリオール3 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール4 (固形分)									
イソシアネート (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物9						1.0 (0.4)	160 (60.0)		
アルコキシシラン縮合物10									
アルコキシシラン縮合物11									
アルコキシシラン縮合物12				30.0 (10.0)					29.9 (5.0)
アルコキシシラン縮合物13					29.9 (5.0)				
アルコキシシラン縮合物14									3.0
ポリアルキレンオキサイド鎖含有 アルコキシシラン化合物									
エチルシリケート		12.5 (5.0)							
メチルシリケートB			20.0 (10.0)						
メチルシリケートA	17.9 (10.0)								
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表15

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
相 溶 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
水浸漬後の	67	65	67	64	67	64	63	56	53
1回目									
2回目	61	61	62	58	63	59	57	49	47
3回目	57	57	58	54	59	54	51	47	44
4回目	52	53	53	49	55	50	48	42	40
1ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
雨筋汚染性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
汚れの染み込み抵抗性	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
相 溶 性	×	×	○	○	○	—	○	○	○
1回目	82	82	82	82	85	85	84	60	75
2回目	80	81	81	81	84	84	83	59	73
3回目	81	80	80	79	80	84	82	58	70
4回目	80	81	80	79	80	83	82	58	70
1ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	表面に	×
雨筋汚染性	×	×	×	×	×	×	×	クレーク	△
3ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	発生	△
6ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	○	△
汚れの染み込み抵抗性	×	×	×	×	×	×	×	○	△

表16

	シリケートの種類		変性したアルコールの種類			エステル交換率		SiO ₂ 量
	種 類	添加量 (重量部)	炭素数	アルコール	添加量 (重量部)	モル数	%	
アルコキシシラン縮合物15	メチルシリケートB	100	C4	n-ブチルアルコール	44.4	3	30	40.7
アルコキシシラン縮合物16	メチルシリケートB	100	C6	n-ヘキシルアルコール	20.4	1	10	44.7
アルコキシシラン縮合物17	メチルシリケートA	100	C4	n-ブチルアルコール	51.8	7	38	43.2
アルコキシシラン縮合物18	メチルシリケートA	100	C5	n-アミルアルコール	35.2	4	22	45.7
アルコキシシラン縮合物19	メチルシリケートA	100	C6	n-ヘキシルアルコール	20.4	2	11	49.1
アルコキシシラン縮合物20	メチルシリケートA	100	C7	n-ヘプチルアルコール	58.0	5	27	39.4
アルコキシシラン縮合物21	メチルシリケートA	100	C4	n-ブチルアルコール	88.8	12	66	37.2
アルコキシシラン縮合物22	メチルシリケートA	100	C13	n-トリデシルアルコール	120	6	33	27.8
アルコキシシラン縮合物23			C4				22	48.0
メチルシリケートA								56.0
メチルシリケートB								51.0

アルコキシシラン縮合物 : 重量平均分子量1200, 平均縮合度約8、不揮発分99.8%

(モノブトキシトリメトキシシランの低縮合物)

メチルシリケートA : 重量平均分子量1000, 平均縮合度約8、不揮発分100%

メチルシリケートB : 重量平均分子量 500, 平均縮合度約4、不揮発分100%

表17

ポリオール5	溶解形アクリルポリオール SP8. 7、重量平均分子量15000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
ポリオール6	NAD形アクリルポリオール SP9. 1、重量平均分子量50000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
イソシアネート4	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネートのミネラルスピリット溶液 不揮発分40%、NCO含有量8.0%
アルコキシシラン縮合物15~22	合成例 I に記載(表16参照)
アルコキシシラン縮合物23	モノプロトキトリメトキシシラン低縮合物(ブチル基の存在比率22%) 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99.8%、シリカ残量比率48.0重量%
アミン化合物1	ジノープチルアミン
アミン化合物2	トリエチルアミン
エチルシリケート	重量平均分子量600、不揮発分100%、シリカ残量比率40重量%
メチルシリケートB	重量平均分子量500、不揮発分100%、シリカ残量比率51重量%
メチルシリケートA	重量平均分子量1000、不揮発分100%、シリカ残量比率56重量%
ポリアルキレンオキサイド鎖含有 アルコキシシラン化合物	合成例 II に記載
顔料	ルチル型酸化チタン

表18

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
ポリオール5 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール6 (固形分)				200 (100)				
インシアネート4 (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物15	12.3 (5.0)							
アルコキシシラン縮合物16		11.3 (5.0)						
アルコキシシラン縮合物17			11.5 (5.0)					
アルコキシシラン縮合物18				11.0 (5.0)				22.0 (10.0)
アルコキシシラン縮合物19					20.5 (10.0)			
アルコキシシラン縮合物20						63.5 (25.0)		
アルコキシシラン縮合物21								
アルコキシシラン縮合物22								
アルコキシシラン縮合物23							21.0 (10.0)	
アミン化合物1			0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.1
アミン化合物2	0.3	0.3						
エチルシリケート								
メチルシリケートB								
メチルシリケートA								
ポリアルキレンオキサイド鎖含有 アルコキシシラン化合物				10.0	5.0	1.0	3.0	
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表 19

	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33
ポリオール5 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール6 (固形分)								
イソシアネート4 (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物15								
アルコキシシラン縮合物16								
アルコキシシラン縮合物17								
アルコキシシラン縮合物18							0.9 (0.4)	131 (60.0)
アルコキシシラン縮合物19								
アルコキシシラン縮合物20								
アルコキシシラン縮合物21				13.5 (5.0)				
アルコキシシラン縮合物22					36.0 (10.0)			
アルコキシシラン縮合物23								
アミン化合物1				0.5	0.5			
アミン化合物2								
エチルシリケート		12.5 (5.0)						
メチルシリケートB			20.0 (10.0)					
メチルシリケートA	17.9 (10.0)							
ポリアルキルオキサソリン含有 アルコキシシラン化合物								
原料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表20

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
一回目	67	70	67	62	59	58	60	66
二回目	62	65	60	56	52	50	53	58
三回目	58	60	57	46	46	44	47	54
一ヶ月後	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○
三ヶ月後	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
六ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
16時間後	10	10	10	10	10	10	10	10
三日後	10	10	10	10	10	10	10	10
七日後	10	10	10	10	10	10	10	10
染み込み抵抗性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○

表21

	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33
相溶性	△	×	○	○	○	—	○	×
一回目	82	82	82	83	85	85	84	60
二回目	80	81	81	82	83	84	82	59
三回目	79	80	81	81	80	84	80	58
一ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	表面に
三ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	クラック
六ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	発生
16時間後	10	10	10	10	10	10	10	8
三日後	10	8	10	10	10	10	10	0
七日後	8	6	10	10	10	10	10	0
染み込み抵抗性	△	×	×	×	×	×	×	◎

表22

	シリケートの種類		変性したアルコールの種類		エステル交換		
	種類	添加量 (重量部)	炭素数	アルコール	添加量 (重量部)	モル数	SiO ₂ 量 重量%
メチルシリケートA	-	-	-	-	-	-	56.0
メチルシリケートB	-	-	-	-	-	-	59.0
エチルシリケート	-	-	-	-	-	-	40.0
アルコキシシラン縮合物24	-	-	C4	-	-	-	48.0
アルコキシシラン縮合物25	メチルシリケートA	100	C4	n-ブチルアルコール	44.5	6	44.7
アルコキシシラン縮合物26	メチルシリケートC	100	C3	n-プロピルアルコール	13.4	4	58.6
アルコキシシラン縮合物27	メチルシリケートC	100	C7	n-ヘプチルアルコール	19.4	3	53.7
アルコキシシラン縮合物28	メチルシリケートA	100	C10	n-デシルアルコール	74.1	10	23.4
アルコキシシラン縮合物29	メチルシリケートA	100	C12	n-ドデシルアルコール	37.3	2	42.8

メチルシリケートA

: 重量平均分子量1000、縮合度約8、不揮発分100%

メチルシリケートC

: 重量平均分子量1800、縮合度約15、不揮発分100%

エチルシリケート

: 重量平均分子量700、縮合度約5、不揮発分100%

アルコキシシラン縮合物24

: 重量平均分子量1000、縮合度約8、不揮発分99.8%のモノトキシトリメチルシラン縮合物

表23

	摘 要
アクリル樹脂1	重量平均分子量95000、Tg50℃、樹脂固形分50% モノマー組成:メチルメタクリレート、酢酸ビニル、n-ブチルメタクリレート
アクリル樹脂2	重量平均分子量135000、Tg10℃、樹脂固形分50% モノマー組成:メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート
メチルシリケートA	重量平均分子量1000、縮合度約8、不揮発分100%
エチルシリケート	重量平均分子量700、縮合度約5、不揮発分100%
アルコキシシラン縮合物24	モノプロトキトリメトキシシラン低縮合物(ブチル基の存在比率22%) 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99.8%、シリカ残量比率48.0重量%
アルコキシシラン縮合物25~29	合成例 I に記載(表22参照)
ポリアルキレンオキサイド鎖含有 アルコキシシラン化合物1	合成例 II に記載
ポリアルキレンオキサイド鎖含有 アルコキシシラン化合物2	合成例 II に記載
ポリエチレングリコール1	光和純薬株式会社製 PEG-400、数平均分子量400、不揮発分100%
ポリエチレングリコール2	光和純薬株式会社製 PEG-1000、数平均分子量1000、不揮発分100%
アミン化合物2	トリエチルアミン
顔料	ルチル型酸化チタン

※ Tg:ガラス転移温度

表24

	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	比較例 34	比較例 35	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41
アクリル樹脂1	200 (100)		200 (100)	200 (100)			200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)		200 (100)	200 (100)
アクリル樹脂2		200 (100)			200 (100)	200 (100)				200 (100)		200 (100)		
メチルシリケートA										18.0 (10.0)				
エチルシリケート								25.0 (10.0)	25.0 (10.0)					
アルコキシシラン縮合物24	21.0 (10.0)		21.0 (10.0)											
アルコキシシラン縮合物25				33.5 (15.0)										
アルコキシシラン縮合物26		8.5 (5.0)			8.5 (5.0)								0.9 (0.5)	68.0 (40.0)
アルコキシシラン縮合物27						37.0 (20.0)								
アルコキシシラン縮合物28											21.5 (5.0)			
アルコキシシラン縮合物29												23.5 (10.0)		
ポリアルケレンオキサイド鎖 含有アルコキシシラン化合物1	5.0		3.0			3.0							1.0	
ポリアルケレンオキサイド鎖 含有アルコキシシラン化合物2				5.0	5.0									3.0
ポリエチレングリコール1									15.0					
ポリエチレングリコール2										15.0				
アミン化合物2	0.3	0.3												
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

数値は実際の添加量を記載し、()内は固形分を記載した。
シリケート類については実際の添加量を記載し、下段()内にはSiO₂換算量を記載した。

表25

	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	比較例 34	比較例 35	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41
硬化後の塗膜の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	ツヤ 引け	ツヤ 引け	○	○	○	○
水浸漬	1回目(接触角)	56°	64°	60°	58°	59°	56°	78°	70°	66°	74°	76°	72°	54°
	2回目(接触角)	48°	50°	47°	44°	48°	44°	76°	68°	63°	70°	72°	70°	50°
	3回目(接触角)	40°	43°	42°	40°	41°	38°	76°	64°	60°	68°	72°	70°	48°
雨筋汚染性	1ヶ月後	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	表面に クラック 発生
	3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	△	×	×	
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×	△	×	△	
染み込み抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	○	○	○	○
備考欄									表面に タック 発生	表面に タック 発生				

表26

	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51
アルコキシシリル基含有 アクリル樹脂	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)
アルコキシシラン縮合物1	5.0 (9.4)		8.0 (15.1)				3.0 (6.0)
アルコキシシラン縮合物2				6.0 (12.1)			
アルコキシシラン縮合物3					11.0 (23.5)	5.0 (11.2)	
アルコキシシラン縮合物4							
アルコキシシラン縮合物5		15.0 (45.4)					
アルコキシシラン縮合物6							
アルコキシシラン縮合物7							
アルコキシシラン縮合物8							
メチルシリケートA							
PEO-アルコキシシラン 化合物1			3.0	5.0			10.0
PEO-アルコキシシラン 化合物2					10.0	15.0	80
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80	
ジブチルスズラレート	2.0	2.0	2.0				2.0
ジブチルスズマレート				2.0	2.0	2.0	

注) ①数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

②アルコキシシラン縮合物およびシリケートについては、

SiO₂換算量にて表示。()内には実際の添加量を表示。

表27

	比較例42	比較例43	比較例44	比較例45	比較例46	比較例47
アルコキシシリル基含有 アクリル樹脂	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)
アルコキシシラン縮合物1			45.0 (84.9)			
アルコキシシラン縮合物2						
アルコキシシラン縮合物3						
アルコキシシラン縮合物4						
アルコキシシラン縮合物5						
アルコキシシラン縮合物6				10.0 (22.9)		
アルコキシシラン縮合物7					20.0 (67.8)	
アルコキシシラン縮合物8	15.0 (35.1)					
メチルシリケートA						3.0 (5.4)
PEO-アルコキシシラン 化合物1		3.0	5.0		3.0	
PEO-アルコキシシラン 化合物2				15.0		10.0
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80
ジブチルスズラウレート	2.0	2.0	2.0			
ジブチルスズマレート				2.0	2.0	2.0

注) ①数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

②アルコキシシラン縮合物およびシリケートについては、
SiO₂換算量にて表示。()内には実際の添加量を表示。

表28

		実施例										比較例				
		45	46	47	48	49	50	51	42	43	44	45	46	47		
接触角 (度)	水浸漬前	69	67	58	56	56	50	56	76	74	66	71	78	60		
	水浸1回目	52	45	40	41	38	48	44	74	70	43	70	76	58		
	水浸2回目	46	41	36	37	34	44	40	72	67	36	68	76	54		
	水浸3回目	40	34	30	29	30	40	36	72	62	30	67	74	54		
耐汚染性 (ΔL)	1ヶ月後	-2.8	-2.2	-1.2	-1.0	-1.0	-0.9	-2.0	-6.8	-4.9	-1.4	-5.2	-6.6	-3.6		
	3ヶ月後	-1.8	-1.6	-1.1	-0.9	-0.9	-0.7	-1.8	-6.6	-5.2	全面	-5.8	-7.1	-2.8		
	6ヶ月後	-1.0	-1.3	-0.9	-0.8	-0.8	-0.6	-1.4	-6.0	-4.7	割れ	-5.1	-9	-1.4		
	1年後	-0.9	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.6	-0.9	-5.4	-4.0	発生	-4.7	-10	-1.2		
耐雨筋 汚染性	1ヶ月後	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	△	△	△		
	3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	全面	△	×	○		
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	割れ	×	×	◎		
	1年後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	発生	×	×	◎		
染み込み抵抗性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	△	×	◎		

請 求 の 範 囲

1. 重量平均分子量が5000～80000、水酸基価が20～150
(KOHmg/g)のポリオール化合物(A1)とポリイソシアネート化
5 合物(B1)が、NCO/OH当量比が0.6～1.4の比率で配合され
たポリウレタン形成成分(PU-I)、及びテトラアルコキシシラン縮合
物を含む非汚染塗料組成物において、
前記テトラアルコキシシラン縮合物はSiO₂換算値でポリオール化合物
の固形分100重量部に対して1.0～40.0重量部配合されており、
10 前記テトラアルコキシシラン縮合物は平均縮合度が4～20であり、かつ
該縮合物は炭素数1～2アルキル基と炭素数3～10のアルキル基を有し、
炭素数3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%
であるテトラアルコキシシラン縮合物(C1)であることを特徴とする非
汚染塗料組成物。
- 15 2. 前記ポリオール化合物(A1)がフルオロオレフィン、ビニルエステ
ルもしくはビニルエーテルの少なくとも一方、及び水酸基含有モノマーを
必須構成モノマーとして共重合して得られる有機溶剤可溶性のフッ素含有
共重合体である請求項1記載の非汚染塗料組成物。
- 20 3. 前記ポリオール化合物(A1)の固形分100重量部に対して、重量
平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数2～40のポリ
アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)
を0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項1又は請求項2記
載の非汚染塗料組成物。
4. 前記ポリオール化合物(A1)100重量部に対して、アミン化合物
25 (E)を0.02～5.0重量部添加したことを特徴とする請求項1～請
求項3のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。
5. 前記ポリオール化合物(A1)が第3級アミノ基含有アクリルポリオ
ールを含むものであることを特徴とする請求項1又は請求項3のいずれか



に記載の非汚染塗料組成物。

6. 前記フッ素含有共重合体が第3級アミノ基を含有するフッ素含有共重合体を含むものであることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の非汚染塗料組成物。
- 5 7. 前記ポリオール化合物(A1)がガラス転移温度(T_g)が15～100℃のポリオール化合物であり、かつポリイソシアネート化合物(B1)が固形分のポリイソシアネート基濃度が3～15重量%であるポリウレタン形成成分(PU-Ⅲ)であり、重量平均分子量が300～3000、水酸基価が30～550(KOHmg/g)のポリカプロラク
10 トンジオール及び／又はポリカプロラクトントリオール(G)を前記ポリオール化合物(A1)の固形分100重量部に対して固形分で1～20重量部含有する請求項1に記載の非汚染塗料組成物。
8. 前記ポリオール化合物(A1)の固形分100重量部に対して、重量平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数2～40のポリ
15 アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項7に記載の非汚染塗料組成物。
9. 溶解性パラメーターが6.5～9.5、重量平均分子量が5000～150000、水酸基価が15～100(KOHmg/g)であり、非水
20 系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオール化合物(A2)とポリイソシアネート化合物(B2)をNCO/OH当量比で0.7～2.0となるように含有したポリウレタン形成成分(PU-Ⅱ)、テトラアルコキシシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物は炭素数1～3のアルキル基と炭素数4～12のアルキル基を有し、炭素数4～12の
25 アルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物(C2)、及び重量平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数2～40のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を含む非汚染塗料組成物におい



- て、前記ポリオール化合物（A 2）の樹脂固形分 100 重量部に対して前記テトラアルコキシシラン縮合物（C 2）を SiO_2 換算で 1.0 ～ 50.0 重量部、前記親水性アルコキシシラン化合物（D）を固形分で 0.1 ～ 20 重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。
- 5 10. 溶解性パラメーターが 6.5 ～ 9.5、重量平均分子量が 5000 ～ 150000、水酸基価が 15 ～ 100 (KOHmg/g) であり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオール化合物（A 2）とポリイソシアネート化合物（B）を NCO/OH 当量比で 0.7 ～ 2.0 となるように含有したポリウレタン形成成分（PU-II）、テトラアルコキシシランの平均縮合度 4 ～ 20 の縮合物であり、該縮合物は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基と炭素数 4 ～ 12 のアルキル基を有し、炭素数 4 ～ 12 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5 ～ 50 当量％であるテトラアルコキシシラン縮合物（C 2）、及びアミン化合物（E）を含む非汚染塗料組成物において、前記ポリオール化合物（A 2）の樹脂固形分 100 重量部に対して前記テトラアルコキシシラン縮合物（C 2）を SiO_2 換算で 1.0 ～ 50.0 重量部、前記アミン化合物（E）を固形分で 0.02 ～ 5.0 重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。
- 15 11. 前記ポリオール化合物（A 2）100 重量部に対して、（E）アミン化合物を、固形分で 0.02 ～ 5.0 重量部含有する請求項 9 に記載の非汚染塗料組成物。
- 20 12. 塗料組成物の全溶剤のうち、50 重量％以上が脂肪族炭化水素であることを特徴とする請求項 9 ～ 請求項 11 のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。
13. アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを含み、25 ガラス転移温度が 0 ～ 100℃であるアクリル系共重合樹脂（AC）の樹脂固形分 100 重量部に対して、平均縮合度 4 ～ 20 のテトラアルコキシシラン縮合物であり、該縮合物は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基と炭素数 3 ～ 10 のアルキル基を有し、炭素数

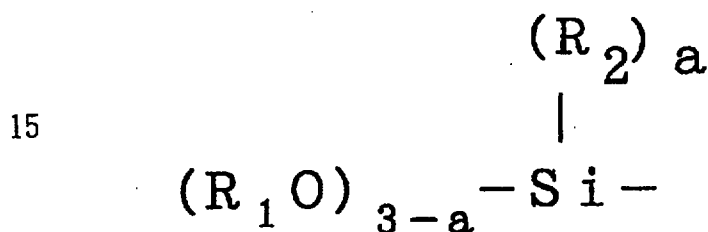


3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物(C1)をSiO₂換算にて1～30重量部を含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。

14. 前記アクリル系共重合樹脂(AC)の樹脂固形分100重量部に対して、重量平均分子量150～3500であり、繰返し単位が2～40の、アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を固形分で0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項13に記載の非汚染塗料組成物。

15. 前記アクリル系共重合樹脂(AC)の樹脂固形分100重量部に対して、(E)アミン化合物を、固形分で0.02～5.0重量部添加したことを特徴とする請求項13又は14に記載の非汚染塗料組成物。

16. 一般式(化学式1)



(式中R₁は炭素数1～10のアルキル基、R₂は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2を示す)

で表される基を含有する、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂(AS)の固形分100重量部に対して、

25 平均縮合度4～20のテトラアルコキシシラン縮合物であり、該縮合物は炭素数1～2のアルキル基と炭素数3～10のアルキル基を有し、炭素数3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%である化合物(C1)を、SiO₂換算で1.0～20.0重量部含有するこ



90

とを特徴とする非汚染塗料組成物。

17. 前記(C1)の含有量が前記アルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂(AS)の固形分100重量部に対して1.0～10重量部である請求項16記載の非汚染塗料組成物。

5 18. 重量平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数が2～40のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を固形分で0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項16又は17に記載の非汚染塗料組成物。

10 19. 前記親水性アルコキシシラン化合物(D)を構成する前記ポリアルキレンオキサイド鎖がポリエチレンオキサイド鎖である請求項3～請求項6、請求項8、請求項9、請求項11、請求項12、請求項14、請求項15、請求項18のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。

15

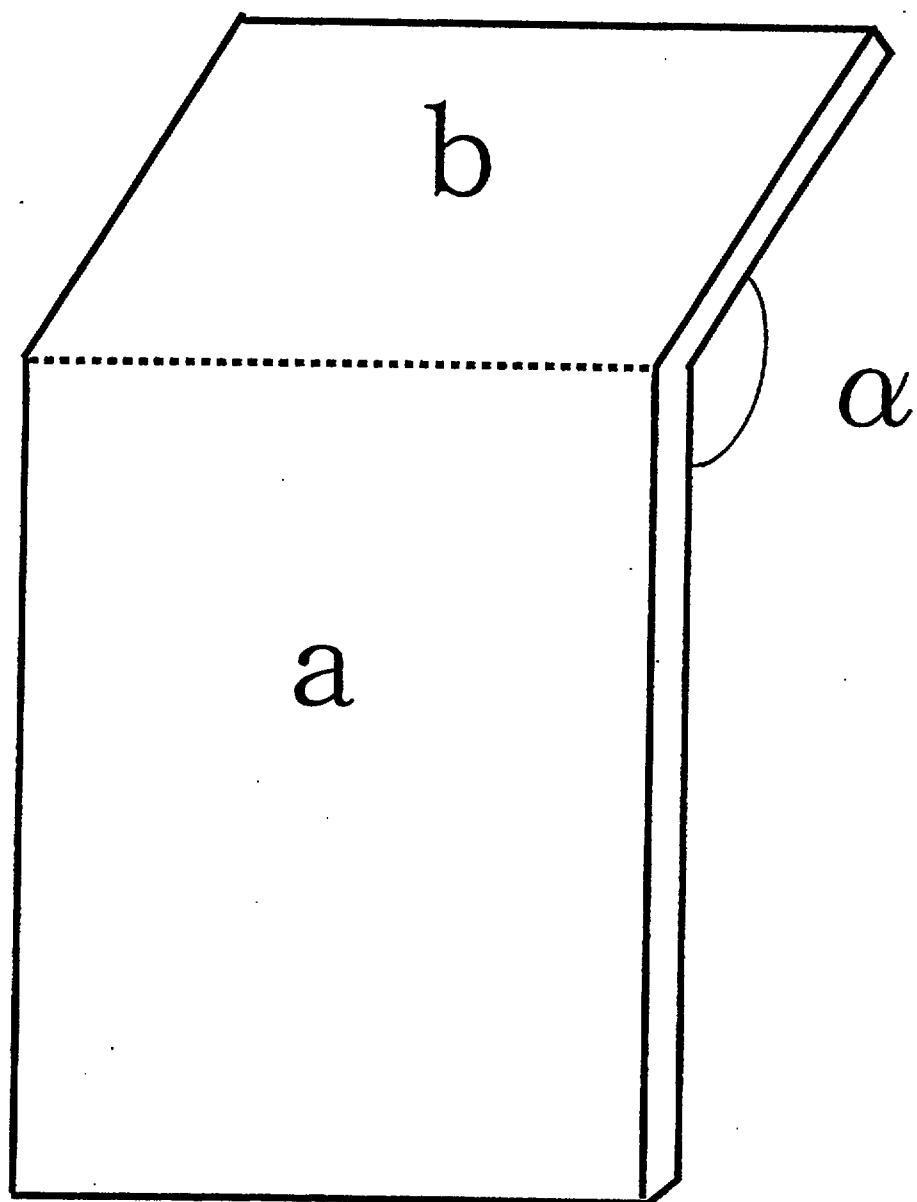
20

25



1/1

Fig. 1



DESCRIPTION

ANTI-CONTAMINATION COATING COMPOSITION

TECHNICAL FILED

The present invention relates to an anti-contamination coating composition used for surface finishing of various materials such as metal, glass, porcelain tile, concrete, sideboard, extrusion-molded plate, plastic and the like. More particularly, it relates to an anti-contamination coating composition used for coating finishing of structures such as building structures, bridges and the like, which can also be coated directly on a substrate and can also be used in a coating composition used as a final finishing coating such as various finishing coatings, pattern coating, coating for forming the stone-like surface, coating for forming the patterned surface or the like.

BACKGROUND ART

Coating finishing has hitherto been performed to protect a substrate of building structures, or civil engineering structures, and to impart design and to improve the appearance. However, a large amount of oily contaminants have recently been floating in the air as a result of an exhaust gas discharged from automobiles in the center of the city and suburbs thereof. When those oily contaminants adhere to the surface of the coat formed by using a high-durability coating, a considerable sooty or striped contamination (hereinafter referred to as "rain-striped contamination") occurs, therefore, the coating finishing provided to improve the scene of the city was meaningless sometimes.

Japanese Patent Kokai Publication No. 4-370176 discloses a coating comprising a segmented polymer containing a hydrophilic segment such as polyalkylene oxide segment and a hydrophobic segment such as polysiloxane. This coating is capable of obtaining such an effect that water derived from rainfall penetrates/flows into the interface between the coat and contaminants to wash off contaminants together with water (soil release effect) by imparting the hydrophilicity to the coat surface. Although the hydrophilicity is imparted when water is present

on the coat surface, the hydrophobicity is actually imparted when the coat surface has no opportunity to contact with water for a long period of time. Therefore, there is a problem that it takes a considerably long time to convert the hydrophobicity of the coat surface into the hydrophilicity during rainfall, so that the contamination during rainfall can not be prevented.

Japanese Patent Application No. 6-506632 (International Publication WO94/06870) discloses an anti-contamination coating composition wherein organosilicate is added in the coating and the coat surface is hydrophilized by the reaction thereof and, furthermore, a soil release effect is utilized. The organosilicate forms a silanol group or a siloxane bond by the hydrolysis reaction in the presence of an acid catalyst, and these silanol group or siloxane bond impart the hydrophilicity to the coat surface. Taking actual coating on the outside wall of buildings into consideration, the reaction may be proceeded by acidic rain, but it takes a considerably long period of time after formation of the coat to obtain the hydrophilic surface enough to sufficiently exert the soil release effect, similar to the above technique.

Japanese Patent Kokai Publication No. 6-145453 discloses a method of mixing an acrylic silicone resin with organosilicate to obtain a hydrophilic coat. According to this technique, a large amount of organosilicate is required to impart sufficient hydrophilicity to the coat. However, when a large amount of organosilicate is added, the crosslink density of the coat becomes too large and the coat becomes brittle. At the same time, a large amount of siloxane bonds are introduced to cause deterioration of the chemical resistance of the coat, which results in deterioration of the weathering resistance of the coat as contradiction.

In such way, among coats formed by using conventional anti-contamination coating, those requiring a long period of time to hydrophilize the surface can cause rain-striped contamination within a very short period of time after the completion of the execution of the coating.

Originally, the anti-contamination coating has the effect of causing no contamination, and users and builders who request the coating expect that effect. Accordingly, the fact that contamination arises even at the initial stage after formation of

the coat fails to meet the expectation of these users and builder temporarily, and the fact also imparts a sense of unease to the anti-contamination effect for a long period of time. Since a conventional anti-contamination coating has a main object of washing out contaminants by rainfall, the anti-contamination coating is inferior in stain resistance of once adhered contamination. It has been found that, when there is no rainfall for a long period of time, oily contamination penetrates into the coat to cause contamination which is hardly washed out by rainfall no longer.

An object to be solved by the present invention is to obtain an anti-contamination coating composition for providing an anti-contamination coat, which has a soil release effect of washing out contaminants because the surface exerts the hydrophilicity immediately after formation of the coat, not showing hydrophilicity by an action formed after formation of the coat, such as waterfall, and which is strong but not brittle because of its specific crosslinked structure, and has excellent stain resistance to oily contamination, good weathering resistance and good coat physical properties.

Another object to be solved by the present invention is to provide a coating composition, which can improve the interlaminar adhesion (hereinafter referred to as a "recoating property") when multi-layer coating is performed on a topcoat layer after curing a undercoat layer using a reaction curing type polyurethane or polyurethane-acrylic anti-contamination coating, and effectively prevent blister, crack or lifting (phenomenon wherein shrinkage occurs on the coat surface as a result of dissolution of the uncured portion of the undercoat layer by a solvent of the coating of the topcoat layer because of insufficient curing and adhesion of the coat of the undercoat layer in case of multiple coating) caused with a lapse of time.

Such an anti-contamination high-durability coating is exclusively a solution type of an organic solvent. With recent enhancement of the environmental awareness, there have been used those using a weak solvent as possible. Furthermore, it has been required to convert into an aqueous coating.

It is generally considered that, when organosilicate (i.e. alkyl silicate) is added in the coating, it reacts with water in the air during the formation of the coat, and an alkoxysilyl group Si-OR is converted into a silanol group Si-OH and alkyl silicates

having a silanol group are arranged on the coat surface, thereby exhibiting the hydrophilicity.

It is assumed that, when using a resin which is only dissolved in a solvent having high dissolving power, since the coat is certainly hydrophilic and the anti-contamination effect can also be obtained, such a surface orientation occurs. When using an urethane resin using a polyol having a solubility parameter of about 6.5 to 9.5, which is also dissolved or dispersed in a solvent having low dissolving power, there arise white turbidity of a film and such phenomenon that the anti-contamination is not obtained. Therefore, there is much room for improvement.

A finishing coating material whose main material layer has rubber elasticity referred to as a waterproofing multi-layer coating material, which is used in coating finishing performed in case of a substrate of building structures, civil engineering structures, etc., has been taken notice and widely used because it has a follow-up property to crazing (hereinafter referred to as "crack") of the outside wall of concrete and an effect for inhibition of penetration of a carbon dioxide gas.

This waterproofing multi-layer coating material is composed of an undercoat layer, a main material (a continuous layer and a patterned layer, which have rubber elasticity) and a topcoat material, but the topcoat layer is coated with an elastic coating following the main material layer. When coating finishing is performed on the whole outside wall including the butt portion (joint portion) between boards joined by using a sealing material in a dry technique using a dry building material represented by sideboard, extruded plate, etc., an elastic coating capable of following movement of the sealing material driven portion is used. Furthermore, an elastic coating is often used to a raw material such as metal, wherein degree of expansion and shrinkage is comparatively large, and to a substrate whose structural movement is assumed.

However, there is a problem that the coat obtained from these elastic coatings is generally inferior in resistance to surface contamination to a rigid coat.

Under these circumstances, the present inventors have found that, by mixing a hydrophilic alkoxysilane compound containing an alkylene oxide chain with an acrylic silicone resin and an alkyl silicate (organosilicate), as described in Japanese Patent

Kokai Publication No. 9-31401, hydrophlization is exhibited from the comparatively initial stage in the coat surface to be formed from the composition. However, there was much room for improvement in anti-contamination performance immediately after formation of the coat.

The alkyl silicate (organosilicate) used in a conventional anti-contamination coating is closely related to brittleness of the formed coat, depending on the amount and combination with the kind of the used resin. Therefore, there is a fear of causing crack in the coat. Furthermore, the alkyl silicate (organosilicate) is very expensive as a raw material for coating and, therefore, it was a large problem to coating makers in view of the raw material cost.

That is, the problems to be solved by the present invention are as follows.

(i) To obtain an anti-contamination coating composition for providing an anti-contamination coat, which has a soil release effect of washing out contaminants because the surface exerts the hydrophilicity immediately after formation of the coat, not showing hydrophilicity by an action formed after formation of the coat, such as rainfall, etc., and has excellent stain resistance to oily contamination, good weathering resistance and good coat physical properties.

(ii) To provide a coating composition, which can improve the interlaminar adhesion (hereinafter referred to as a "recoating property") when multi-layer coating is performed, and effectively prevent blister, crack or lifting caused with a lapse of time.

(iii) To provide a coating composition, which has characteristics of the above items (i) and (ii), and can use a weak solvent which hardly causes environmental problems.

(iv) To provide a coating composition, which has characteristics of the above items (i) and (ii), and forms an elastic coat which hardly causes crazing with a lapse of time.

(v) To provide a coating composition, which exerts the same effect even if the amount of an expensive silicate compound mixed becomes lower in order to exhibit excellent soil-release effect immediately after formation of the coat, and also contributes to reduce the cost.

DISCLOSURE OF INVENTION

The present inventors have intensively studied to solve contamination immediately after coating as an object of coating obtained by mixing organosilicate or a condensate thereof with an organic coating base. As a result, the present inventors have found that coating having very excellent anti-contamination effect immediately after coating is obtained by mixing a tetraalkoxysilane condensate (C1) or (C2), which is a condensate of a tetraalkoxysilane with a combination of a short-chain alkyl group and a long-chain alkyl group in place of the alkyl group, not a tetraalkoxysilane or a simple condensate thereof, with coating. Thus, the present invention has been accomplished.

The present invention is composed of a combination of the following resins and additives.

(1) A composition which is mainly composed of a combination of a polyurethane-forming component (PU-I) and (C1).

(2) A composition which is mainly composed of a combination of a polyurethane-forming component (PU-II) and (C2). This composition is characterized in that a weak solvent can be used, particularly.

(3) A composition which is composed of a combination of a polyurethane-forming component (PU-III) and (C1) and polycaprolactone diol and/or polycaprolactone polyol as an essential component. This composition forms a coat having elasticity, particularly.

(4) A composition which is mainly composed of a combination of an acrylic copolymer resin (AC) and (C1).

(5) A composition which is mainly composed of a combination of an alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer resin (AS) and (C1).

The present invention will be described in detail hereinafter.

The item (1) is described in claims 1 to 6 and 19.

The invention described in claim 1 is an anti-contamination coat composition comprising a polyol compound (A1), a polyisocyanate compound (B1) and a tetraalkoxysilane condensate (hereinafter referred to as an "alkoxysilane condensate" or an "alkyl silicate condensate", sometimes), wherein the polyol compound and

polyisocyanate compound are contained in a ratio of 0.6 to 1.4 in terms of a NCO/OH ratio and the tetraalkoxysilane condensate is contained in the amount of 1.0 to 40.0 parts by weight in term of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the content of the polyol compound, and wherein the polyol compound (A1) has a weight-average molecular weight of 5000 to 80000 and a hydroxyl group value of 20 to 150 (KOH mg/g) and the tetraalkoxysilane condensate is a tetraalkoxysilane condensate (C1), which has an average condensation degree of 4 to 20 and has an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate.

By adopting such a construction, there can be obtained a coating, which is extremely superior in effect of preventing contamination immediately after coating to the case where a hydrophilic alkoxysilane compound alone or its condensate is added, and which has a soil-release effect and is also superior in stain resistance to oily contamination, weathering resistance and other coat physical properties.

When the molecular weight of the above polyol is smaller than 5000, the curing property and durability of the coat is not sufficient. On the other hand, when the molecular weight is larger than 80000, the finishing property of the coat is not sufficient. Considering the change of the other raw materials, the molecular weight is preferably within the range from 20000 to 60000 because the coat having stable characteristics is formed.

When the hydroxyl group value is less than 20 KOH mg/g, the durability and contamination resistance of the coat are poor. On the other hand, when the hydroxyl group value exceeds 150 KOH mg/g, the durability and flexibility of the coat are insufficient. When the hydroxyl group value is within the range from 30 to 100 KOH mg/g, particularly excellent characteristics can be obtained.

The glass transition point of these polyols is from -10 to 150°C , preferably from 10 to 100°C . When the glass transition point is lower than -10°C , the contamination removing property and contamination recovering property are poor. On the other hand, when the glass transition point is higher than 150°C , the flexibility and

durability are poor.

It is considered that, in the present invention, when an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms coexist in the tetraalkoxysilane condensate, an anti-contamination coat having excellent surface orientation property and excellent coat physical properties can be formed.

The above tetraalkoxysilane condensate (C1) is contained in the amount of 1.0 to 40.0 parts by weight, preferably from 2.0 to 30.0 parts by weight, in terms of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the polyol (A1).

When the amount is smaller than 1.0 parts by weight, the hydrophilicity is not sufficient and, therefore, the contamination resistance is poor. On the other hand, when the amount exceeds 40.0 parts by weight, problems such as poor appearance of the cured coat, crack and the like arise. When the amount is from 2.0 to 30.0 parts by weight, the influence of the material composition is hardly exerted and, therefore, stable characteristics can be obtained.

The hydrophilic alkoxysilane compound (D) containing an alkylene oxide chain can be added to the anti-contamination coating composition of the present invention. Because the hydrophilicity is further imparted to the coat by using in combination with the alkoxysilane condensate (C1) and excellent effect of preventing contamination can be obtained. By using it in combination, there can be obtained an anti-contamination coating composition which is particularly superior in stain resistance of the coat.

The invention described in claim 2 relates to the anti-contamination coating composition of claim 1, wherein the above polyol compound (A1) is a solvent-soluble fluorine-containing copolymer obtained by copolymerizing a fluoroolefin, at least one of a vinyl ester and a vinyl ether, and a hydroxyl group-containing monomer as an essential constituent monomer.

By using a polyol containing fluorine as a polyol component constituting a polyurethane which is a resin component of coating, the long-term weathering resistance and effect of preventing contamination can be further improved.

In the coating composition of the present invention, it is particularly preferable

aspect to add the hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 in the amount of 0.1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of above polyol compound (A1).

Use of hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a hydrophilic polyalkylene oxide chain further enhances the hydrophilicity of the coat immediately after coating thereby to effectively prevent the initial contamination.

As the component of anti-contamination coating of the present invention, an amine compound (E) is also preferably added in amount of 0.02 to 5.0 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polyol compound (A1). By using such an amine compound, in addition to the above anti-contamination effect, the recoating property is also improved, and blister caused with a lapse of time in case of multi-layer coating, crack and lifting in case of coating two or more layers can be prevented effectively and, at the same time stiff coat can be formed. Therefore, there can be obtained an anti-contamination coat which is remarkably superior in durability.

In spite of the above amine compound, the compound having a tertiary amino group may be used as a polyol component. The invention described in claim 5 is the anti-contamination coating composition according to any of claim 1 or 3, characterized in that the polyol compound contains a tertiary amino group-containing acrylpolyol, or the invention described in claim 6 relates to the anti-contamination coating composition according to any of claim 2 or 3, characterized in that the fluorine-containing copolymer contains a fluorine-containing copolymer having a tertiary amino group. By using such a polyol, the same effect as that obtained by adding an amine compound can be obtained. The item (2) is described in claims 9 to 12 and 19.

The present inventors have intensively studied. As a result, they found that, in case of the urethane resin coating using a polyol having SP of 6.5 to 9.5, which can be dissolved and/or dispersed in a solvent having particularly weak dissolving force, the coating surface can be hydrophilized by mixing the tetraalkoxysilane low condensate having a specific structure in the coating, thereby making it possible to provide a coat having good contamination resistance. Thus, the present invention has been completed.

The invention described in claim 9 relates to an anti-contamination coat composition comprising a polyol compound (A2) having a solubility parameter SP of 6.5 to 9.5, a weight-average molecular weight of 5000 to 150000 and a hydroxyl group value of 15 to 100 (KOH mg/g) dissolved and/or dispersed in a non-aqueous solvent, a polyisocyanate compound (B2) in a NCO/OH equivalent ratio of 0.7 to 2.0, a tetraalkoxysilane condensate (C2) which is a condensate of tetraalkoxysilane having an average condensation degree of 4 to 10 and which has an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and an alkyl group having 4 to 12 carbon atoms, the alkyl group having 4 to 12 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, and a hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40, wherein the tetraalkoxysilane condensate (C2) is contained in the amount of 1.0 to 50.0 parts by weight in term of SiO₂ and the hydrophilic alkoxysilane compound (D) is contained in the solid content of 1.0 to 20 parts by weight, respectively, relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the polyol compound (A2).

The invention described in claim 10 is characterized by using the same PU-II base as the invention described in claim 9, and containing 1.0 to 50.0 parts by weight of tetraalkoxysilane condensate (C2) and an amine compound (E) in the solid content of 0.02 to 5.0 parts by weight, respectively, relative to 100 parts by weight of resin solid content of polyol compound (A2).

When the weight-average molecular weight of A2 is smaller than 5000, a suitable viscosity as the coating is not obtained so that respective physical properties of the coat are poor. On the other hand, when it is larger than 150000, the sharpness and gloss of the coat are lowered, unfavorably. When the hydroxyl group value is smaller than 15 KOH mg/g, the crosslink density is low so that various physical properties and contamination resistance of the coat are poor. On the other hand, when it is larger than 100 KOH mg/g, the crosslink density becomes higher and, therefore, the durability and flexibility of the coat are insufficient and, at the same time, the surface orientation

property of the tetraalkoxysilane condensate (C2) is inhibited, unfavorably.

As the component (A2), those having SP of 6.5 to 9.5 are used. By using those having such SP, it is possible to be dissolved and/or dispersed in a solvent having a weak dissolving force referred to as a weak solvent, thereby to prepare a weak solvent type coating. As a matter of course, it is possible to use after dissolving in a strong solvent having a strong dissolving force.

In the urethane resin coating using such a polyol compound (A2), a normal alkyl silicate has poor compatibility and poor surface orientation property so that the coat is contaminated. To the contrary, according to the present invention, the compatibility is good and surface orientation property is excellent and coat is hydrophilized so that a coat having excellent anti-contamination property can be provided. Furthermore, it is able to provide a coating composition having excellent various coat performances.

Furthermore, by adding a hydrophilic alkoxy silane compound (D), the surface of the coat is hydrophilized in the initial stage so that it is possible to provide an anti-contamination coating composition which is superior in contamination resistance and stain resistance.

It is also preferred to provide a composition obtained by adding an amine compound (E) (claims 10 and 11). When an anti-contamination coating composition is multi-coated, an effect that interlaminar adhesion becomes good is also exerted.

In the coating compositions described in claims 9 to 11, it is suitable that an aliphatic hydrocarbon is contained in the amount of 50 % by weight or more based on the whole solvents in the coating compositions. Therefore, lifting does not take place thereby to be suitable for repair and an influence on the environment can be reduced.

The item (3) is particularly described in claims 7, 8 and 19.

The invention described in claim 7 is characterized by the anti-contamination coating composition described in claim 1 containing a polyurethane-forming component (PU-III) wherein the polyol compound (A1) is a polyol compound having a glass transition temperature (T_g) of 15 to 100°C and the polyisocyanate compound (B1) has a concentration of a polyisocyanate group of the solid content of from 3 to 15% by weight,

and a polycaprolactonediol and/or polycaprolactonetriol (G) having a weight-average molecular weight of 300 to 3000 and a hydroxyl group value of 30 to 550 KOH mg/g are contained in the amount of 1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound (A1).

In the present invention, Tg of the polyol compound (A1) is limited, in addition to the invention of claim 1. In case of the coat having the flexibility, when Tg is lower than 15°C, contaminants physically adhere and the contamination resistance is poor, and the weathering resistance are also deteriorated. On the other hand, when it is higher than 100°C, crack-following property of the undercoat disappears, resulting in poor waterproofing property.

As the polyisocyanate compound (B1), those having a NCO content of 3 to 15 %, and more preferably 8 to 12 %, based on the solid content of 100 % are used.

When the NCO content is less than 3%, it is necessary to mix a large amount of a polyisocyanate compound, resulting in poor durability of the coat, unfavorably. On the other hand, when the NCO content is more than 15%, the coat becomes too hard and, therefore, the expected elastic coat can not be formed and the waterproofing performance is not obtained.

Regarding to the component of polycaprolactone diol and/or polycaprolactone triol (G), when the weight-average molecular weight is less than 300, it is not preferable because of insufficient flexibility of the coat. On the other hand, when it is more than 3000, it is not preferable because finishing feel and workability are not satisfactory.

When the amount of such a component (G) is less than 1 part by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the component (A1), the flexibility of the coat is insufficient, unfavorably. When the amount exceeds 20 parts by weight, the weathering resistance of the coat is lowered.

The tetraalkoxysilane condensate component (C1) having a specific structure, wherein alkyl groups having 1 to 2 carbon atoms and those having 3 to 10 carbon atoms coexist, exerts the above effect, thereby obtaining a coating composition capable of forming an anti-contamination coat, which is superior in elasticity and physical properties of the coat. The invention described in claim 8 is the anti-contamination

coating composition described in claim 7, wherein a hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 was added in the amount of 0.1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound (A1).

As described above, the anti-contamination performance immediately after formation of the coat are remarkably improved.

The item (4) is described in claims 13 to 15 and 19.

The invention described in claim 13 is an anti-contamination coating composition comprising a tetraalkoxysilane condensate (C1) in the amount of 1 to 30 parts by weight in term of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the solid content of an acrylic copolymer resin (AC) which contains an acrylate and/or a methacrylate monomer and has a glass transition temperature of 0 to 100°C .

By adopting the above construction, the surface is hydrophilized immediately after formation of the coat and the stain resistance is also excellent. Therefore, there can be obtained an anti-contamination acrylate resin coating composition, which exerts a soil-release effect of wash out contaminants and has good physical properties of the coat.

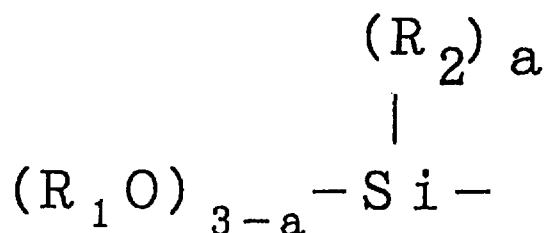
The invention described in claim 14 relates to the anti-contamination coating composition described in claim 13, further comprising the hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 in the solid content of 0.1 to 20 parts by weight.

By adding a hydrophilic alkoxysilane compound (D), the anti-contamination type acrylate resin coating composition having better anti-contamination performance in the initial stage can be obtained.

The item (5) is described in claims 16 to 19.

The invention described in claim 16 relates to an anti-contamination coating composition comprising a compound (C1) which is a tetraalkoxysilane condensate having an average condensation degree of 4 to 20 and which has an alkyl group having 1

to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, in the amount of 1.0 to 20.0 parts by weight, and more preferably 1.0 to 10 parts by weight (claim 17), in term of SiO₂ relative to 100 parts by weight of the solid content of an alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer resin (AS) which has a group represented by the general formula (chemical formula 1)



(wherein R₁ represents an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms; R₂ represents a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group selected from the group consisting of alkyl, aryl and aralkyl groups having 1 to 10 carbon atoms; and a represents 0, 1 or 2).

The characteristics of the present invention are as follows. That is, since the anti-contamination performance obtained immediately after formation of the coat is better than that of an anti-contamination coating composition containing a conventional alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer resin and a tetraalkoxysilane, and the anti-contamination can be obtained by smaller concentration of the alkoxysilyl groups and smaller amount of the tetraalkoxysilane compound in comparison with the prior art, an anti-contamination coating composition, which is advantageous in view of the performance of the coat and cost, can be obtained. In the portion of the alkyl group of the compound (C1), alkyl groups having 1 to 2 carbon atoms and alkyl groups having 3 to 10 carbon atoms coexist so that the compatibility with the component (AS) is remarkably improved similar to the other case, thereby making it possible to form an anti-contamination coating composition which is superior in surface orientation property and physical properties of the coat.

To the anti-contamination coating composition described in claim 16 or 17, it is preferable to further add the hydrophilic alkoxy silane compound having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 in the solid content of 0.1 to 20 parts by weight.

Similar to the above case, when the amount of the compound is less than 0.1, sufficient addition effect can not be obtained. When it exceeds 20, the compatibility with the resin component and water resistance of the cured coat are not sufficient.

As described above, the present invention is characterized by using an alkoxy silane condensate (C1) or (C2), the substituted alkyl group varies depending on (C1) or (C2) and its preferable maximal addition amount varies. This is because the compatibility and physical properties imparted to the cured coat vary depending on the objective resin component. The optimum combination and the optimum addition amount are decided according to the resin on the basis of the test.

It is particularly preferred that the alkylene oxide chain of the above hydrophilic alkoxy silane compound (D) is an ethylene oxide chain because high hydrophilicity can be obtained.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic diagram showing a shape of an aluminum plate used for evaluation of the rain-striped contamination resistance of the coat.

a: Vertical surface during exposure

b: Top surface during exposure

α : Folding angle (135°)

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The following embodiments further illustrate the present invention in detail.

The raw compounds used in the anti-contamination coating composition of the present invention are as follows.

(i) Polyurethane-forming material (PU-I, PU-II, PU-III)

(i-1) Polyol compound (A1)

The polyol in the present invention means a polyol which is generally used in the polyurethane technical field, particularly technical field of polyurethane resin coating, and can be a coat-forming element in the anti-contamination coat formed from an anti-contamination coating composition by mixing with a polyisocyanate compound as a curing agent, followed by the reaction.

Such a polyol includes polyether polyol, polyester polyol, acrylic polyol or the like. The respective polyols are shown below.

① Polyether polyol

Examples of the polyether polyol include polyols obtained by adding one or more kinds of propylene oxide, ethylene oxide, butylene oxide, styrene oxide and the like to one or more kinds of polyhydric alcohols such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, glycerin, trimethylolpropane, pentaerythritol, glucose, sorbitol, sucrose and the like; and polyoxytetramethylene polyols obtained by adding tetrahydrofuran to the above polyhydric alcohol by ring opening polymerization.

② Polyester polyol

Examples of the polyester polyol include polyols, for example, condensed polymers of one or more kinds of low-molecular weight of polyhydric alcohols such as ethylene glycol, propylene glycol, butane diol, pentane diol, hexane diol, cyclohexane dimethanol, glyceline, trimethylol propane, pentaerythlytol and the like and one or more kinds of glutalic acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, sebacic acid, telephthalic acid, isophthalic acid, dimer acid, hydrogenated dimer acid, or other low-molecular weight of dicarboxylic acids or oligomer acids etc.; and ring opening polymers of ring opening esters such as propiolactone, caprolactone, valerolactone and the like.

③ Acrylic polyol

Acrylic polyol is obtained by copolymerizing a monomer having a hydroxyl group with an acrylic monomer and, if necessary, other monomers. Those having a hydroxyl group can be used without being specifically limited.

Examples of the monomer having a hydroxyl group include the follows:

- hydroxyalkyl esters of acrylic acid or same hydroxyalkyl esters of methacrylic acid: β -hydroxyethyl acrylate, β -hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, β -hydroxybutyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, β -hydroxypentyl acrylate, and the like;
- acrylate or methacrylate monoesters of polyhydric alcohols such as glycerin, trimethylolpropane and the like; and
- N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, allyl alcohols and the like.

Examples of the acrylic monomer which is copolymerized with the above hydroxyl group-containing monomer include the followings:

- acrylic monomers: methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, t-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, t-butyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, n-dodecyl methacrylate, lauryl methacrylate and the like; and
- other monomers: styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, acrylamide, glycidyl methacrylate, VeoVa, vinyl chloride, vinylidene chloride and the like.

Among the above monomers, use of methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, lauryl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, styrene, acrylamide, vinyl acetate and the like are particularly preferable.

④ Other polyols

In addition, phenol resin polyol, epoxy polyol, polybutadiene polyol, polyisoprene polyol, polyester-polyether polyol, polymer polyol, which is obtained by vinyl addition or dispersion of polymers of acrylonitrile and styrene, urea-dispersed polyol and carbonate polyol can be used as the polyol of the present invention.

Among them, acrylic polyol is preferably used when the weathering resistance of the anti-contamination coat formed from the composition of the present invention is taken in consideration.

⑤ Fluorine-containing copolymer

The fluorine-containing copolymer in the present invention refers to those obtained by copolymerizing fluoroolefin, at least one of vinyl ester and vinyl ether, and a hydroxyl group-containing monomer as an essential constituent component. The fluoroolefin, vinyl ester, and vinyl ether include the following compounds.

⑤-a Fluoroolefin

Preferred examples of the fluoroolefin used in the present invention include perfluoroolefins such as tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, hexafluoropropylene and the like; vinyl fluoride and divinylidene fluoride.

⑤-b Vinyl ester

As a vinyl ester to be copolymerized with the above fluoroolefin in the present invention, commercially available ones can be generally used, but Veova-9 and Veova-10 (manufactured by Shell Chemical Co.) are preferable in view of the price and characteristics. In addition, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate and vinyl pivalate can be used.

⑤-c Vinyl ether

Examples of the vinyl ether used in the present invention include alkyl vinyl ethers, monomers having a glycidyl group, such as glycidyl vinyl ethers and the like. Monomers carboxylated by reacting hydroxyvinyl ether with anhydrous dibasic acid may also be used. Furthermore, a monomer such as tetrafluoro vinyl ether and vinyl ether having an amino group, can also be used. Vinyl ether having two or more vinyl groups can be optionally used.

⑤-d Hydroxyl group-containing monomer

As the monomer to be copolymerized to impart a hydroxyl group to a fluorine-containing polymer, the monomers exemplified in the section of the above acrylic polyol can be used.

⑤-e Optional copolymerizable monomers

In addition to the above essential components, the monomers exemplified in the section of above acrylic polyol can be used as an optional copolymerizable monomer.

The above fluorine-containing copolymer have a hydroxyl group, but a part of the hydroxyl group may be carboxylated with an anhydrous dibasic acid after a polymer is formed. Moreover, this fluorine-containing polymer may be used after mixing with other materials such as acyclic resin, polyester resin, acrylic polyol resin, polyester polyol resin and the like.

As the fluorine-containing copolymer of the present invention (A'), those having a number average molecular weight of 3000 to 30000, a fluorine content of 10 to 30 % by weight, a hydroxyl group value of 30 to 100 KOH mg/g and a glass transition temperature of 0 to 70 °C, which is soluble in solvent, is preferably used.

When the number average molecular weight is smaller than 3000, the reactivity with a curing agent is poor and various physical properties of the coat are poor. On the other hand, when it is larger than 30,000, the compatibility with a polyalkyleneoxide chain-containing hydrophilic alkoxysilane compound or a tetraalkoxysilane condensate are poor, unfavorably.

When the fluorine content is smaller than 10 % by weight, the weathering resistance of the resulting coat is insufficient. On the other hand, when it is larger than 30 % by weight, the curing property and flexibility of the coat are poor and high gloss value cannot be obtained, unfavorably.

On the other hand, when the hydroxyl group value is smaller than 30 KOH mg/g, the physical properties of the coat and contamination resistance are poor because of low crosslink density. On the other hand, when it is larger than 100 KOH mg/g, the durability is lowered because shrinkage upon curing by the crosslinking reaction becomes larger.

In addition, when the glass transition temperature is lower than 0°C, the surface hardness is insufficient to cause physical adhesion of contaminants so that eternal contamination, which can not be washed, is formed. On the other hand, when it is higher than 70°C, it is not preferred because the flexibility of the coat is poor and crack occurs with a lapse of time.

(i-2) Polyol compounds (A2)

The component (A2) is being dissolved or dispersed in a non-aqueous solvent, so they can be classified into two classes; those being dissolved as a dissolving type polyol and those being dispersed as a non-aqueous dispersion type (hereinafter referred to as "NAD type") polyol.

① Dissolving type polyols

The dissolving type polyol is that capable of dissolving in a non-aqueous solvent, and specifically polyol having two or more hydroxyl groups in the molecule, and examples thereof include alkyd polyol, acrylic polyol, acrylated alkyd polyol, polyester polyol or polybutadiene oligomer and the like.

The form of the polyol, which is suitable to be dissolved in the non-aqueous solvent and has SP of 6.5 to 9.5, include alkyd polyol having an oil length of not less than 40%, alkyd polyol containing a raw material having high affinity for a solvent such as p-t-butyl benzoate, and acrylic polyol containing raw materials having high affinity for a solvent having weak dissolving force, such as isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate or the like.

② NAD type polyol

The NAD type polyol is dispersed as a resin particle in a non-aqueous solvent, and has a resin portion, which is soluble in the non-aqueous solvent, and a resin portion, which is insoluble in the non-aqueous solvent.

The resin portion, which is soluble in the non-aqueous solvent, is that having a solubility of not less than 99.0 % by weight. This solubility varies depending on the kind of the non-aqueous solvent so that the resin portion may be those, which are soluble in the non-aqueous solvent to be dispersed finally.

To the contrary, the resin portion, which is insoluble in the non-aqueous solvent may be those, which are hardly dissolved in the non-aqueous solvent or slightly soluble in a very small amount (e.g. having solubility is less than 1.0% by weight). This also varies depending on the kind of the non-aqueous solvent so that those, which are hardly dissolved in the non-aqueous solvent to be dispersed finally, are used.

Specific examples thereof include NAD type polyol ~~which~~ ^{wherein} an acrylic polyol is used as the resin portion capable of dissolving.

In the present invention, dissolving type polyols or NAD type polyols can be used alone or in combination thereof as the component (A2).

As the component (A2), those having SP of 6.5 to 9.5 are used. By using those having such SP, it is possible to be dissolved and/or dispersed in a solvent having weak solubility, which is referred to as a weak solvent, and a weak solvent type coating can be provided. As a matter of course, the component can also be used after dissolving in a strong solvent having strong dissolving force.

(i-3) Polyisocyanate compound

① Polyisocyanate compound (B-1)

In the present invention, an anti-contamination coat is formed by mixing a polyisocyanate compound, followed by curing by crosslinking. The polyisocyanate compound (B1) used in (PU-1) or (PU-III) include the followings:

polyisocyanate compounds obtained by allophanation, burettization, dimerization (urethidionation), trimerization (isocyanuration), adductation or carbodiimide reaction of isocyanate monomers such as toluene diisocyanate (TDI), 4,4-diphenylmethane diisocyanate (pure-MDI), polymeric MDI, xylylene diisocyanate (XDI), hexamethylene diisocyanate (HMDI), isophorone diisocyanate (IPDI), hydrogenated XDI, hydrogenated MDI and the like, and mixtures thereof.

It is preferred to use aliphatic or alicyclic polyisocyanates or mixtures thereof considering yellowing of the formed coat.

Similar to the polyurethane resin coating which is generally used, the coating composition of the present invention is preferably a two component type coating comprising a component having a NCO group and a component having a hydroxyl group, and these plural components are mixed in a predetermined amount just before use.

Furthermore, these polyisocyanate can be used in the form of a blocked isocyanate using a blocking agent such as alcohols, phenols, ϵ -caprolactams, oximes, activated methylene compounds. It is preferable to use these polyisocyanates as a solution of a solvent containing no activated hydrogen.

In case of using the above blocked isocyanate compounds, the respective

components of the anti-contamination coating composition can be combined to form an one package. When this one package type coating is used, NCO can be produced by leaving a blocking agent with heating, etc., after coating and then coating can be cross-linked and cured. In this case, the catalyst is preferably used in order to facilitate the reaction of an isocyanate group and a hydroxyl group.

The polyisocyanate compounds (B2) described in claims 7 and 8 are used by selecting those having a concentration of an isocyanate group of 3 to 15 % by weight in solid content from the above compounds.

In the system containing (PU-I), (PU-III) as the base, mixing of these polyisocyanates, polyol compounds and fluorine-containing copolymers is carried out in the proportion of 0.6 to 1.4, more preferable 0.8 to 1.2 in terms of a NCO/OH equivalent ratio (equivalent ratio of isocyanate group to hydroxyl group). When the NCO/OH equivalent ratio is smaller than the lower limit of the above range, the curing properties and durability of the coat are lowered and, at the same time, the so-called contamination recovery, i.e. effect of washing out contamination is lowered and the stain resistance become insufficient. To the contrary, when the NCO/OH equivalent ratio exceeds the above range, excess NCO is reacted with water to evolve CO₂ and bubbles are formed in the coat. Therefore, the finish feeling is lowered or initial dryness is deteriorated so that the initial anti-contamination performance is lowered. Within the range of 0.8 to 1.2, a stable coat can be obtained even if a change in kind of the used material and variation in rots arise. Therefore, the coating described in claim 8 shows good elasticity.

② Polyisocyanate compound (B2)

As the isocyanate compound (B2) used in the (PU-II)-based coating composition described in claims 9 to 12, those referred to as an isocyanate curing agent are generally suitable and an anti-contamination coat is formed by crosslinking curing.

Such a curing agent include Barnoc DN-990, Barnoc DN-991, Barnoc DN-992 (manufactured by Dainippon Ink Chemical Industries, Co., Ltd.), Duranate TSA (manufactured by Asahikasei industries, Co., Ltd.), Takenate D-177 N (manufactured by Takeda Chemical industries, Co., Ltd.), Desmodule Z-4270 (manufactured by Sumitomo Beyer Urethane Co., Ltd.) or the like. These curing agent can be suitably

used because they are also soluble in a solvent having weak solubility.

It is also possible to use those obtained by allophanation, burettion, dimerization (urethidionation), trimerization (isocyanuration), adduction and carbodiimidation reactions of isocyanate monomers such as toluene diisocyanate (TDI), 4,4-diphenylmethane diisocyanate (pure-MDI), polymeric MDI, xylylene diisocyanate (XDI), hexamethylene diisocyanate (HMDI), isophorone diisocyanate (IPDI), hydrogenated XDI, hydrogenated MDI and the like, and mixtures thereof after dissolving in a solvent having strong dissolving force. It is also suitable to use (PU-II) base after dissolving in a weak solvent, similar to the polyol compound.

In the system of (PU-II) described in claims 9 to 12, the NCO/OH equivalent ratio is preferably within the range from 0.7 to 2.0, and more preferably from 0.9 to 1.4. The reason is the same as that in case of (PU-I).

(ii) Tetraalkoxysilane condensates (C1), (C2)

The tetraalkoxysilane condensate (C1) used in the present invention is a tetraalkoxysilane condensate having an average condensation degree of 4 to 20, and the condensate is characterized by having an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, the proportion of the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms being from 5 to 50 equivalent % based on the total alkyl group in the condensate. Furthermore, the tetraalkoxysilane condensate (C2) is a tetraalkoxysilane condensate having an average condensation degree of 4 to 20, and the condensate the condensate is characterized by having an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and an alkyl group having 4 to 12 carbon atoms, the proportion of the alkyl group having 4 to 12 carbon atoms being from 5 to 50 equivalent % based on the total alkyl group in the condensate.

Regarding to above-mentioned condensates, those having high condensation degree (those having average condensation degree of more than 20) and those having high molecular weight are not preferred because it is difficult to produce them and handling of them is inconvenient due to an increase in viscosity. To the contrary, those having an average condensation degree of not more than 3 and low molecular weight are not preferred because the volatility becomes higher and the handling is inconvenient.

When the portion of the alkyl group of the above condensate is only composed of an alkyl group of 1 to 2 carbon atoms (alkyl group having 1 to 3 carbon atoms in the case of (C2)), the surface orientation property is insufficient and the contamination resistance is not satisfactory. When it is composed of only an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, it becomes difficult to cause hydrolysis and the anti-contamination effect becomes poor, unsatisfactory. When the alkyl group having 11 or more carbon atoms (13 or more carbon atoms in the case of (C2)) exists, the contamination resistance is lowered, unfavorably. The larger the number of carbon atoms of the alkyl group is, the lower a tendency to cause the above hydrolysis reaction becomes so that existence of only an alkyl group having large number of carbon atoms is unfavorable.

The alkoxysilane condensates (C1), (C2) of the present invention can be prepared by the method described in the following ①, ② using at least one tetraalkoxysilane as the raw material, but the method is not limited thereto. Consequently, it is preferred that the resulting condensate contains from 5 to 50 equivalent % of the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms (alkyl group having 4 to 12 carbon atoms in case of (C2)) and has a weight-average molecular weight of 250 to 3500. (C1) and (C2) are selected by testing characteristics of resin bases and the compatibility with resin bases.

(ii-①) Method of condensing a tetraalkoxysilane having one and more kinds of alkyl groups having 1 or 2 carbon atoms (alkyl group having 1 to 3 carbon atoms in case of (C2)) and a tetraalkoxysilane having one or more kinds of alkyl groups having 3 or 10 carbon atoms (alkyl group having 4 to 12 carbon atoms in case of (C2)), or a tetraalkoxysilane having one or more kinds of alkyl groups having 1 or 2 carbon atoms (alkyl group having 1 to 3 carbon atoms in the case of (C2)) and a tetraalkoxysilane having one or more kinds of alkyl groups having 3 or 10 carbon atoms (alkyl group having 4 to 12 carbon atoms in the case of (C2)) as the raw material.

Specific examples of the hydrophilic alkoxysilane compound containing an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms (alkyl group having 1 to 3 carbon atoms in case of (C2)) used as the raw material for preparing the tetraalkoxysilane condensate of the present invention include condensates such as monobutoxytrimethoxysilane,

monopropoxytrimethoxysilane, monopentoxytrimethoxysilane, monohexoxytrimethoxysilane, dibutoxydiethoxysilane and the like (in case of (C2), monopropoxytrimethoxysilane is omitted and dodecoxytrimethoxysilane can be used), but are not limited thereto.

The tetraalkoxysilanes having 1 or 2 carbon atoms include tetramethoxysilane, tetraethoxysilane and the like (monopropoxytrimethoxysilane can be used in case of (C2)).

(ii-②) Method of condensing one or more tetraalkoxysilanes so that the average condensation degree becomes 4 to 20 by using a publicly known method to obtain a condensate (component (a)) and performing the ester interchange reaction between the condensate and an alcohol having an alkyl group which is different from that of an alkoxysilane as the raw material.

It can be also be performed by the method of ester-interchanging about 5 to 50 % of an alkyl group portion of the component (a) by using an alcohol (component (b)) containing an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms (alkyl group having 4 to 12 carbon atoms in case of (C2)).

Specific examples of the component (a) include condensates of tetramethylsilicate, tetraethylsilicate and the like.

It is preferred that the average condensation degree is from 4 to 20 and the weight-average molecular weight is about from 500 to 3500. When the average condensation degree is too large or too small, the handling becomes inconvenient, unfavorably.

Specific examples of the component (b) include n-propyl alcohol (excluded in case of (C2)), n-butyl alcohol, n-amyl alcohol, n-hexyl alcohol, n-heptyl alcohol, n-octyl alcohol, n-nonyl alcohol, n-decyl alcohol and the like (dodecyl alcohol also can be used in case of (C2)), and the component (b) may be alcohols having a branched carbon chain.

When the component (a) is ester-interchanged with the component (b), all alkyl groups (R5) of the component (a) are not ester-interchanged with the alkyl groups (R6) of the component (b), but about 5 to 50% of all alkyl groups of the component (a) is ester-interchanged.

This interchange ratio is appropriately adjusted with an average condensation degree of the component (a), but it is possible to prepare those, wherein the contamination resistance of the coat is excellent, by ester interchange of about 5 to 50 % of all alkyl groups of the component (a). The lower this ester interchange ratio, the more the contamination resistance is lowered. When the ester interchange ratio becomes higher, the hydrolysis reaction hardly arises and the coat is hardly hydrophilized. Therefore, the stain resistance is liable to be lowered.

The above tetraalkoxysilane condensate (C1) is contained in the amount of 1.0 to 40.0 parts by weight, and preferably 2.0 to 30.0 parts by weight in term of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound or fluorine-containing copolymer.

The reason is as follows. That is, when the amount is less than 1.0% by weight, the hydrophilicity of the coat is not sufficient and, therefore, the contamination resistance is poor. On the other hand, when the amount exceeds 40.0 parts by weight, there arise problems such as deterioration of appearance of the cured coat and crack. When it is contained in the amount of 2.0 to 30.0 parts by weight, an influence of the composition of the material is small and stable characteristics can be obtained.

The value in term of SiO_2 in the present invention means a weight obtained in the case that all of Si contained in the above alkoxysilanes are converted into SiO_2 . Actual calculation was performed by measuring a residual amount (% by weight) of silica (SiO_2), which is obtained by completely hydrolyzing the compound having a Si-O bind, such as alkoxysilane and silicate, followed by calcination at 900°C , and calculating by the following equation:

$$[\text{Value in term of } \text{SiO}_2] = [X] \times [\text{Residual amount of silica}]$$

where [X] is an amount of an alkoxysilane condensate added.

(iii) Alkylene oxide chain-containing hydrophilic alkoxysilane compound (D)

To the anti-contamination composition of the present invention, a hydrophilic alkoxysilane compound containing an alkylene oxide chain may be added. This is because the coat becomes more hydrophilous and excellent effect of contamination resistance is obtained by using in combination with the alkoxysilane condensate (C1).

Moreover, by using in combination, it is possible to obtain an anti-contamination coating composition which is superior in stain resistance of the coat.

The hydrophilic alkoxy silane compound (D) is a compound having a repeating unit of an alkylene oxide group and at least one alkoxy silyl group.

In the repeating unit of the alkylene oxide group, the number of carbon atoms of the alkylene portion is from 2 to 4 and the repeating unit is from 2 to 40, and preferably from 2 to 20.

The hydrophilic alkoxy silane compound (D) may have an alkoxy silyl group at both terminals, or may have an alkoxy silyl group at one terminal and other functional group at the other terminal. The functional group, which can be present at one terminal, include vinyl group, hydroxyl group, epoxy group, amino group, isocyanate group, mercapt group or the like. The functional group may be those which is combined with an alkoxy silyl group via an urethane bond, an urea bond, a siloxane bond, an amide bond, or the like.

As the hydrophilic alkoxy silane compound (D), those obtained by reacting a polyalkylene oxide chain-containing compound with an alkoxy silyl group-containing compound (hereinafter referred to as a "coupling agent") can be used.

The above polyalkylene oxide chain-containing compound preferably has a molecular weight of 150 to 3500, and more preferably 200 to 1500. When the molecular weight is less than 100, the hydrophilicity of the cured coat is poor and the washing effect of the contaminant by rainfall can not be obtained. When the molecular weight exceeds 3500, the water resistance and hardness of the coat are lowered. When the molecular weight is from 200 to 1500, an influence of the material characteristics is hardly exerted and the stable characteristics are obtained.

Examples of the polyalkylene oxide chain-containing compound include polyethylene glycol, polyethylene-propylene glycol, polyethylene-tetramethylene glycol, polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, polyoxyethylene diglycolic acid, polyethylene glycol vinyl ether, polyethylene glycol divinyl ether, polyethylene glycol acryl ether, polyethylene glycol diallyl ether or the like. The polyalkylene oxide chain-containing compound can be selected from the

combination of one or more kinds of them.

On the other hand, the above coupling agent used in the synthesis of the polyalkylene oxide chain-containing hydrophilic alkoxy silane compound is a compound having at least one alkoxy silyl group and other substituents. Specific examples of the coupling agent include β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, γ -glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, γ -glycidoxypropyltriethoxysilane, N- β -(aminoethyl) γ -aminopropylmethyldimethoxysilane, N- β -(aminoethyl) γ -aminopropylmethyltrimethoxysilane, γ -aminopropyltrimethoxysilane, γ -aminopropyltriethoxysilane, isocyanate functional silane, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ -methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, γ -methacryloxypropyltriethoxysilane and the like.

Synthesis of the polyalkylene oxide chain-containing hydrophilic alkoxy silane compound (D) is not specifically limited, but it can be synthesized by a publicly known method such as method of preparing a polyalkylene oxide chain-containing compound and a coupling agent, separately, and copolymerizing each compound using a radical polymerization initiator when having a polymerizable double bond and method of using the addition reaction of an amino group/an epoxy group, an isocyanate group/a hydroxyl group or an isocyanate group/an amino group. It is also synthesized by the method of ring opening addition of ethylene oxide to an alkoxy silyl compound having active hydrogen group such as primary or secondary amino group. Hereinafter, the synthesis means will be described.

Regarding the synthesis method of a polyalkylene oxide chain-containing hydrophilic alkoxy silane compound, in case of copolymerizing using a radical polymerization initiator, the compound can be obtained by reacting at least one polyalkylene oxide chain-containing compound having a polymeric double bond with at least one coupling agent in a suitable non-reactive solvent. In this case, the used radical polymerization initiators include perester compounds such as benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide, 2,5-di(peroxybenzoate)hexine-3,1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene, t-butyl perbenzoate and the like; azo compounds such as azobisisobutyronitrile, dimethylazobutylate and the like; and organic peroxides. As the

polyalkylene oxide chain-containing compounds having a polymeric double bond, for example, a polyethyleneglycol vinyl ether can be used. As the coupling agent, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ -methacryloxypropylmethyldiethoxysilane and γ -methacryloxypropyltriethoxysilane can be used alone or in combination thereof.

When it is synthesized by the addition reaction of isocyanate/polyol, it is synthesized by mixing a compound having a hydroxyl group at the terminal, such as polyethylene glycol, as a polyalkylene oxide chain-containing compound, and a compound having an isocyanate group such as isocyanate-containing coupling agent as a coupling agent. In this synthesis method, it is possible to use a reactive catalyst such as dibutyl tin dilaurate, dibutyl tin dimalate or dioctyl tin dimalate.

As the polyalkylene oxide chain-containing hydrophilic alkoxysilane compound (D) synthesized by the above reaction, those obtained by adding a coupling agent at both terminals of the polyalkylene oxide chain-containing compound can be obtained, but these compounds can be used alone or in combination thereof.

Among these polyalkylene oxide chain-containing hydrophilic alkoxysilane compounds, those wherein a polyalkylene oxide chain is an ethylene oxide chain and one terminal is a hydroxyl group are most preferable because the anti-contamination effect of the present invention, i.e. contamination resistance and stain resistance are excellent.

The mixing proportion of the hydrophilic alkoxysilane compound (D) is from 0.1 to 20 parts by weight, and preferably 0.2 to 10 parts by weight, in terms of the solid content relative to 100 parts by weight of each resin solid content of the polyol compound (A1) in case of (PU-I), (PU-III), the polyol compound (A2) in case of (PU-II), and the acrylic copolymer resin (AC) in case of the acrylic copolymer resin (AC). When it is less than 0.1 parts by weight, the effect is not obtained, unfavorably. When it exceeds 20 parts by weight, the compatibility with the resin and the water resistance of the cured article are poor, unfavorably.

(iv) Amine compound (E)

(iv-①) The anti-contamination coating composition of the present invention is capable of enhancing the interlaminar adhesion of the formed coat by adding the amine

compound (E), thereby making it possible to improve the recoating property. As a result, a firm anti-contamination coat having excellent durability can be obtained.

Examples of the amine compound which can be added for this purpose include the following compounds:

- primary and secondary amines: ethylamine, dimethylamine, diamylamine, cyclohexylamine, aniline, hexamethylenediamine, ethylenediamine, triethylenediamine and the like;
- tertiary amine: trimethylamine, triethylamine, N-methylmorpholine or the like;
- alkanolamine: ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, ethylphenylethanolamine or the like.
- other amines: pyridine, morpholine, caploractum and the like; and
- aminosilanes: aminomethyltriethoxysilane, aminomethyldiethoxysilane, n-trimethoxysilylpropyl-ethylenediamine, γ -phenylaminopropyltrimethoxysilane, γ -aminoisopropyltrimethoxysilane, γ -aminoisobutyltrimethoxysilane, γ -aminopropylmethyldiethoxysilane and the like.

Among the above amine compounds, the tertiary amine compounds can be used, most preferably. Among the tertiary amine compounds, the tertiary amine compounds having the same or different functional group selected from alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, alkanol group having 1 to 5 carbon atoms, aminoalkyl group having 1 to 5 carbon atoms and alkoxysilyl group-containing alkyl group having 1 to 5 carbon atoms are particularly preferable. The reason is that, when amine compounds are primary amine and secondary amine, a NH group is present and the hydrogen atom is active and is liable to react with a NCO group of the isocyanate. When the NH group and NCO group react each other, an urea bond is formed but the production rate of the urea bond obtained by the reaction of the NH group and NCO group is faster than that of the urethane bond obtained by reacting the OH group and NCO group. Accordingly, the presence of the NH group inhibits production reaction of the urethane bond, and exerts some influence on the properties of the coat. However, even if the NH group was present, no problem arises actually considering the addition amount of the amine compound.

The mixing rate of amine compound (E) is 0.02 to 5.0 parts by weight, and preferably 0.05 to 2.0 parts by weight, relative to 100 parts by weight of resin solid content of the polyol compound (A1) in case of (PU-I) and (PU-III), the polyol compound (A2) in case of (PU-II), and the acryl copolymer resin (AC) in case of the acryl copolymer resin (AC). When the amount of the amine compound is less than 0.02 parts by weight, the effect can not be obtained, unfavorably. On the other hand, when the amount exceeds 5.0 parts by weight, the weathering resistance of the coat is lowered, resulting in lack of practical use.

This amine compound (E) may be handled similar to normal raw materials for coating, and may be added before dispersing in case of a solid, and before dispersing or on dissolving after dispersion in case of a liquid.

(iv-②) Tertiary amino group-containing polyolacrylpolyol

In the anti-contamination coating composition of the present invention, the above polyol (A1) and fluorine-containing copolymer can be used, but the recoating property can also be improved by using a tertiary amino group-containing acrylpolyol or a tertiary amino group and fluorine-containing copolymer in place of adding the amine compound (E). The presence of tertiary amino group gives the same effect as that obtained by adding an amine compound.

As a tertiary amino group-containing acrylic polyol used with or instead of the polyol compound (A1) described in claims 1, 2 and 3, those containing a tertiary amino group can be used among the acrylic polyols used normally in the technology field of polyurethane. Such acrylic polyols include hydroxyl group-containing acrylate ester or methacrylate ester, polymeric unsaturated bond-containing tertiary amine compound, and copolymer of these and a copolymerizable monomer.

As such hydrogen-containing acrylate or methacrylate, the compounds described in the item of the acrylic polyol can be used.

On the other hand, examples of the tertiary amine-containing monomer containing a polymeric unsaturated bond include 2-(N, dimethylamino) ethylmethacrylate, 2-(N,N-dimethylamino)ethylacrylate and the like.

Among them, particularly preferred is 2-(N,N-dimethylamino) ethylmethacrylate.

Similarly, as the other monomer capable of copolymerizing with acrylate ester or methacrylate ester containing above hydroxyl group, the compounds described in the item of the acrylic polyol can be used.

Among them, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, butyl methacrylate, lauryl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, styrene, acrylamide, vinyl acetate, etc., are particularly preferable.

In place of the fluorine-containing copolymer described in claims 2 and 3, or as the tertiary amino group and fluorine-containing copolymer with the fluorine-containing copolymer, those containing tertiary amino group are used, among normally used fluorine-containing copolymers in the technology field of the fluorine resin.

Such a fluorine-containing copolymer is prepared by copolymerizing a fluorine monomer and a copolymerizable monomer, which are basic constituent monomers, with a hydroxyl group-containing acrylate or methacrylate and a tertiary amine-containing monomer containing a polymerizable unsaturated bond. As the fluorine-containing monomer used in this copolymerization, general fluorine-containing monomers used in the above fluorine-containing copolymer can be used.

As the copolymerizable monomer, the above vinyl ether, vinyl ester and acrylate monomer can be used. As the hydroxyl group-containing acrylate or methacrylate and tertiary amine-containing monomer containing polymeric unsaturated bond, the monomers described in the preparation of the above tertiary amino group-containing acrylic polyol can be used.

(v) Acrylic copolymer resin (AC)

The acrylic copolymer resin (AC) described in claims 13 to 15 of the present invention contains an acrylate and/or methacrylate monomer, and an acrylic copolymer resin having a glass transition temperature of 0 to 100°C is used.

As the component (AC), those obtained by appropriately selecting from the monomers described as the raw material of the above acrylic polyol, and copolymerizing them, and then dissolving and/or dispersing the resulting copolymer in a non-aqueous

solvent, are used. At this time, selection of monomers is carried out so that at least one of selected monomers is an acrylate and/or methacrylate monomer.

As the non-aqueous solvent which dissolves and/or disperses the component (AC), general organic solvents can be used, and examples thereof include aliphatic hydrocarbon solvent, aromatic hydrocarbon solvent, ester, ketone and the like.

One or more non-aqueous solvents may be used alone or in combination.

As the component (AC), those having a glass transition temperature of 0 to 100°C are used, among the above acrylic copolymer resins.

When the glass transition temperature is not more than 0°C, stickiness of the coat surface referred to as "tack" occurs and physical adhesion of contaminant occurs so that the anti-contamination property disappears, unfavorably. To the contrary, when the glass transition temperature is larger than 100°C, the hardness of the formed coat becomes higher so that crazing referred to as "crack" occurs with a lapse of time, unfavorably.

When the alkyl groups in the component (C1) to be added in the coating containing the component (AC) as a base include alkyl groups having 1 to 2 carbon atoms and alkyl groups 3 to 10 carbon atoms, the surface orientation property becomes good and it is possible to obtain excellent anti-contamination effect even in case of smaller addition amount. An effect of preventing the anti-contamination coat of the present invention from becoming too hard can be obtained by reducing the amount of the component (C1). Furthermore, it became possible to produce a coating in a cheaper price.

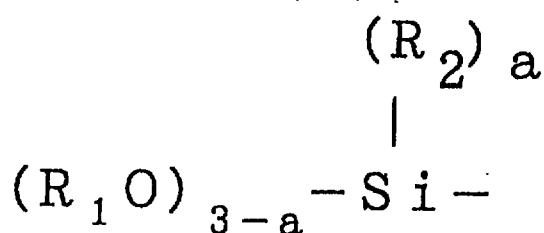
The component (C1) thus prepared can be mixed in the amount 1 to 30 parts by weight, and preferably 3 to 10 parts by weight, in term of SiO₂ relative to 100 parts by weight of the solid content of the resin in the component (AC).

(vi) Acrylic silicone resin base

Alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer (AS)(hereinafter referred to as a component (AS)) as one component in the anti-contamination coating composition of the present invention is a polymer having at least one, preferably two or more alkoxysilyl groups represented by the general formula (Chemical Formula 1) in the

molecule. This alkoxysilyl group may be contained in the terminal of the main chain or side chain of the molecule of the component (AS), and may be contained in both terminals. When the number of alkoxysilyl groups of the molecule of the component (AS) is less than 1, the solvent resistance of the cured article, i.e. coat obtained from the composition of the present invention tends to be lowered.

(Chemical Formula 1)



(wherein R_1 represents an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms; R_2 represents a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group selected from the group consisting of alkyl, aryl and aralkyl groups having 1 to 10 carbon atoms; and a represents 0, 1 or 2).

In Chemical Formula 1, R_1 is an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, preferably 1 to 4 carbon atoms. When the number of carbon atoms of R_1 exceeds 10, the reactivity of the alkoxysilyl group is lowered. When R_1 is any group other than alkyl group, for example, phenyl group and benzyl group, the reactivity is also lowered.

Specific examples of the alkyl group represented by R_1 include methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group and the like. In the above formula, R_2 is a hydrogen atom, or a monovalent hydrocarbon selected from the group consisting of alkyl, aryl and aralkyl groups having 1 to 10 carbon atoms, preferably 1 to 4 carbon atoms.

In the hydrocarbon groups represented by R_2 , specific examples of the alkyl group include the same group as those for R_1 , and specific examples of the aryl group include phenyl group, and specific examples of the aralkyl group include benzyl group.

Since the main chain of the component (AS) is substantially composed of an acrylic copolymer chain, the weathering resistance, chemical resistance and water resistance of the coat are excellent. In the component (As), when the alkoxysilyl group

is combined with a carbon atom, the water resistance of the resulting cured article becomes superior and the alkali resistance and acid resistance also become superior.

The number-average molecular weight of the component (AS) is preferably from 1000 to 50000, and more preferably from 3000 to 25000 in view of physical properties such as durability of the cured article obtained from the composition of the present invention.

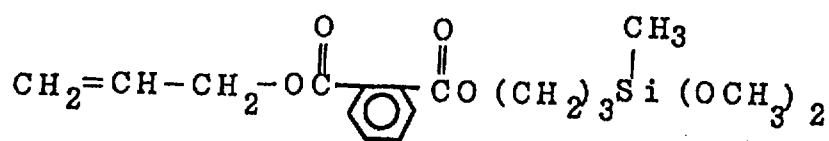
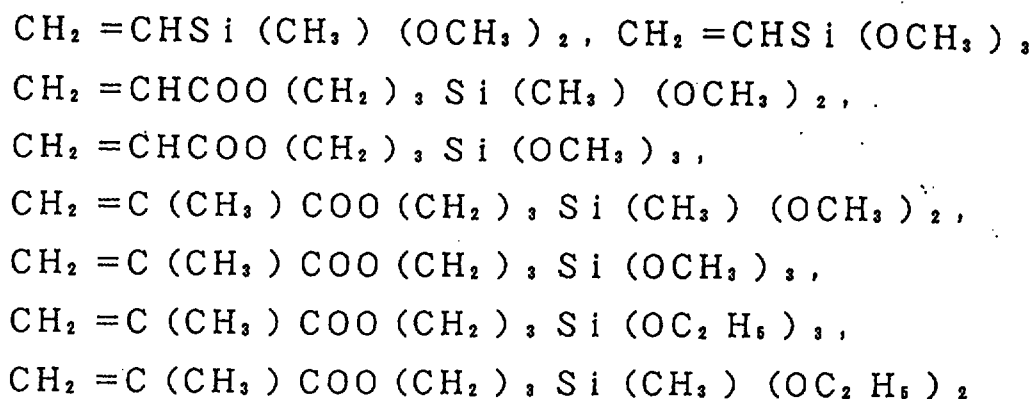
The component (AS) can be obtained by copolymerizing an acrylic monomer such as acrylic acid, methacrylic acid and derivatives thereof with an alkoxysilyl group-containing monomer.

As the acrylic monomer, the monomer described as the acrylic polyol raw material can be used. The following monomers can also be used.

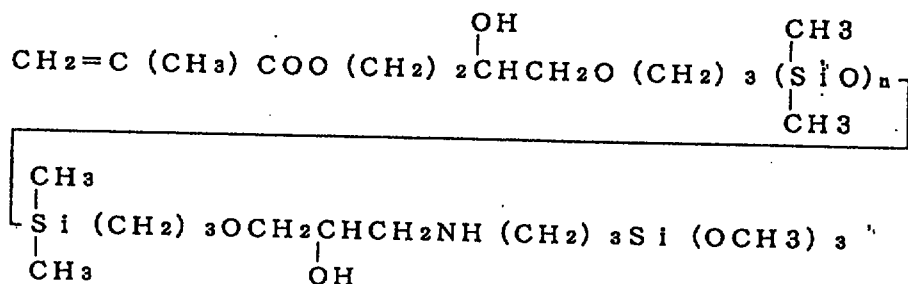
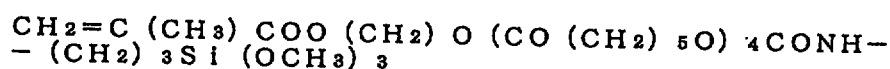
- Stearyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, trifluoroethyl (meth)acrylate, pentafluoropropyl (meth)acrylate, perfluorocyclohexyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, glycidyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, methacrylamide, α -ethylmethacrylamide, N-butoxymethylmethacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, acryloylmorpholine, N-methylolmethacrylamide and the like.
- Phosphate group-containing vinyl compound which is a condensate with phosphoric acid or phosphates, (meth)acrylate containing an urethane bond and a siloxane bond or the like.

Furthermore, the above alkoxysilyl group-containing monomer is not specifically limited except for having a polymeric double bond, and specific examples thereof include:

(Chemical Formula 2)



(Chemical Formula 3)



(n represents a integer of 1 to 11.), and

acrylates or methacrylates, containing an alkoxyisilyl group at the terminal via an urethane bond or a siloxisane bond.

The proportion of the alkoxyisilyl group-containing monomer in the component (AS) is preferably from 5 to 90%, and more preferably from 10 to 70% in terms of the curing property of compositions and durability of the coat.

In the component (AS), a segment formed on the main chain through an

urethane bond and a siloxane bond may be contained in the amount of less than 50%, and a segment derived from a monomer except for a methacrylic acid derivative may also be contained.

This monomer is not specifically limited and specific example thereof include aromatic hydrocarbon vinyl compound such as styrene, α -methylstyrene, chlorostyrene, styrene sulfonic acid, 4-hydroxystyrene, vinyl toluene or the like; unsaturated carboxylic acid such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid or the like; salts thereof (alkali metal salt, ammonium salt, amine salt and the like); acid anhydrides thereof (maleic anhydride and the like); ester of unsaturated carboxylic acid such as diester or half ester of the above carboxylic acids and linear or branched alcohol having 1 to 20 carbon atoms; vinyl ester and allyl compound, such as vinyl acetate, vinyl propionate, diallyl phthalate or the like; amino group-containing vinyl compound such as vinyl pyridine, aminoethyl vinyl ether or the like; amide group-containing vinyl compound such as diamide itaconate, crotonamide, diamide malate, diamide fumarate, N-vinyl pyrrolidone or the like; and other vinyl compound such as 2-hydroxyethyl vinyl ether, methyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, chloroprene, propylene, butadiene, isoprene, fluoroolefin maleimide, N-vinylimidazol, vinylsulfonic acid and the like.

The alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer can be obtained by mixing at least one of these alkoxysilyl group-containing monomers and at least one radical polymerizable monomer in a suitable non-reactive solvent, and copolymerizing the mixture using a radical polymeric initiator.

Examples of the radical polymeric initiator include perester compound such as benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide, 2,5-di(peroxibenzoate)hexane-3,1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene, t-butylperbenzoate or the like; azo compound such as azobisisobutyronitrile, dimethylazobutylate or the like; and organic peroxide.

(vii) Catalyst for hydrolysis and condensation of alkoxysilyl group (H)

Specific examples of the component (H) used optionally in the present invention include the following compounds:

- organotin compound: dibutyltin dilaurate, dibutyltin dimalate, dioctyltin dilaurate,

dioctyltin dimalate, tin octylate or the like;

- phosphoric acid

- phosphate: monomethyl phosphate, monoethyl phosphate, monobutyl phosphate, monooctyl phosphate, monodecyl phosphate, dimethyl phosphate, diethyl phosphate, dibutyl phosphate, dioctyl phosphate, didecyl phosphate or the like;

- epoxy group-containing compound: propylene oxide, butylene oxide, cyclohexene oxide, glycidyl methacrylate, glycidol, acryl glycidyl ether, γ -glycidoxypropyl trimethoxysilane, γ -glycidoxypropyl triethoxysilane, γ -glycidoxypropyl methyltrimethoxysilane or the like;

- addition reaction product of an epoxy compound and phosphoric acid and/or mono acidic phosphate; and

- organic acid and acid anhydride: maleic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, itaconic acid, citric acid, succinic acid, phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid and acid anhydrides thereof, p-toluenesulfonic acid or the like.

Furthermore, mixture of these acidic catalysts and amine, or reaction product thereof is also included. Examples thereof includes amines such as hexylamine, N,N-dimethyldodecylamine, dodecylamine and the like. An organotin compound is preferable and a maleate organotin compound is used, more preferably, because of excellent hydrophilization of the coat surface in the initial stage of formation of the coat.

The amount of the component (H) is not specifically limited, but it is preferably from 0.1 to 20 parts by weight, and more preferably from 0.1 to 10 parts by weight, relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the component (A). When the amount of the component (D) is less than 0.1 parts by weight, the curing property is lowered. On the other hand, when the amount exceeds 20 parts by weight, the appearance of the coat tends to be lowered.

(viii) Solvent

In the present invention, the solvent used in the field of the coating can be used without being specifically limited. Examples of the organic solvent include the followings.

The solvent having activate hydrogen, which reacts with an isocyanate group, is

not preferable in the coating using an isocyanate compound.

- Aliphatic hydrocarbon: n-hexane, n-pentane, n-octane, nonane, decane, undecane, dodecane or the like.
- Alicyclic hydrocarbon: cyclohexane, tetraline, or the like.
- Aromatic hydrocarbon: toluene, xylene, solvent naphtha or the like.
- Ester compound: ethyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate or the like.
- Ketone compound: methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone or the like.
- Others: terpin oil, mineral spirit, ethylcellosolve acetate or the like.

Among the above solvents, an aliphatic hydrocarbon and an alicyclic hydrocarbon correspond to a weak solvent, which is a solvent used in (PU-II) and does not have a strong dissolving capability.

(ix) Other additives

a. The anti-contamination coating composition of the present invention can be used as a clear coating composed of only essential components such as resin forming component, alkoxysilyl compound and the like, but a coloring pigment may be mixed to form a colored (enamel) coat. As the coloring pigment, there can be used an inorganic pigment such as titanium oxide, zinc oxide, carbon black, ferric oxide (red oxide), lead chromate (molybdate orange), chrome yellow, yellow iron oxide, ocher, ultramarine, cobalt green or the like; and an organic pigment such as azo pigment, naphthol pigment, pyrazolone pigment, anthraquinone pigment, perylene pigment, quinacridone pigment, disazo pigment, isoindolinone pigment, benzoimidazol pigment, phthalocyanine pigment, quinophthalone pigment or the like.

b. It is possible to add an extender filler such as ground limestone, clay, kaolin, talc, precipitated barium sulfate, barium carbonate, white carbon, diatomaceous earth or the like. Particularly, in case of forming a matte coat, it is optimum to use white carbon and diatomaceous earth hardly affecting the anti-contamination effect on the surface of the coat. On addition of these inorganic substances to the coating, it is preferred to treat with a coupling agent on the surface of the powder, and to add a coupling agent to the coating.

In the anti-contamination coating composition of the present invention, various additives, which can be mixed with the coating, can be mixed as far as the effect of the present invention is not adversely affected. Examples of the additives include plasticizers, preservatives, mildewproofing agents, anti-algae agents, anti-foaming agents, leveling agents, pigment dispersing agents, anti-settling agents, anti-sag agents, delusterants, diluents, ultraviolet absorbers, light stabilizers, antioxidants and the like.

c. It is possible to optionally use publicly known additives used in the field of the coating, for example, cellulose such as nitrocellulose, cellulose acetate butylate or the like; resin such as epoxy resin, melamine resin, vinyl chloride resin, polypropylene chloride, chloride rubber, polyvinyl butyral or the like without being specifically limited.

d. Further, the coating composition of the present invention can be diluted appropriately with a solvent. The solvents are not specifically limited as far as they do not react with the polyisocyanate compound (B1), and examples thereof include aromatic hydrocarbon, ester, ketone and aliphatic hydrocarbon solvent.

The storage stability can be improved by using ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, 2-pentanone, 2-hexanone, cyclohexane, alone or in combination as the solvent of the polyisocyanate compound (B1). Moreover, it is preferable to add a water-removing agent such as Additive TI (manufactured by Beyer Co.) to prevent an isocyanate group from reacting with water, which penetrates into a preserving vessel in order to inactivate it.

e. A dehydrating agent and/or an alkyl alcohol can be added to the alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer resin-based anti-contamination coating composition described in claims 17 and 18, thereby making it possible to secure the long-term storage stability.

Specific examples of the dehydrating agent include hydrolytic ester compound such as methyl ortho-formate, ethyl ortho-formate, methyl ortho-acetate, ethyl ortho-acetate, methyltrimethoxysilane, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane or the like.

The alkyl alcohol includes lower molecular weight alcohol such as methanol, ethanol or the like.

These dehydrating agent and/or alkyl alcohol are preferably added in an alkoxysilyl group-containing copolymer (AS).

The amount of the dehydrating agent and/or alkyl alcohol is not specifically limited, but is preferably from 0.5 to 20 parts by weight, and more preferably 2 to 10 parts by weight, relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the component (AS). When the dehydrating agent and alkyl alcohol are used in combination, a significant effect is obtained in stability, favorably.

(Use for application of coating, coating method)

The anti-contamination coating composition of the present invention can be used in surface finishing of various materials such as metal, glass, ceramic tile, concrete, sizing board, extruded plate, plastics, and the like, which are used for protecting a substrate such as building structures and civil engineering structures. At this time, the anti-contamination coating composition of the present invention is applied on the final finishing surface, and it is possible to directly coat on a base material and to coat on the surface on which any surface finishing is applied (undercoating, etc.), but is not specifically limited.

It is suitable for finishing coating material defined in JIS A 6909 (1995), particularly multi-layer finishing coating material, facing material of heavy finishing coating material. Moreover, it can be efficiently used as a facing material of a design coating material such as facing material of various pattern coating materials, stone-like coating material, multi-design coating material and the like.

The anti-contamination coating composition of the present invention can be coated by various methods such as dipping, brushing, spray coating, roller coating, flow coater, roll coater and the like after adding various additives to prepare the coating.

(Examples)

The feature of the present invention will become more apparent from the following Examples and Comparative Examples.

In the following Examples and Comparative Examples, "parts" are by weight unless otherwise stated.

[Synthesis Example]

(Synthesis Example I) Synthesis Examples of alkoxysilane condensate (alkyl silicate condensate)

To 100 parts by weight of an alkyl silicate raw material such as methyl silicate, etc., a predetermined amount of alcohols and 0.03 parts of dibutyltin dilaurate as a catalyst were added. After mixing, the mixture was subjected to the demethanolation reaction at 75°C for 8 hours to synthesize alkoxysilane condensates 1 to 8, respectively.

With respect to the resulting alkoxysilane condensates, the kind and amount of used alcohols, ester interchange rate, and residual ratio of silica after calcination at 900°C were shown in Table 1, Table 16 and Table 22, respectively.

(Synthesis Example II)

① Synthesis Example of polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 1

In a reaction vessel equipped with a heater, a stirrer, a reflux condenser, a dehydrator and a thermometer, 20 parts of Polyethylene Glycol 200 (average-molecular weight: 200, manufactured by Wako Junyaku Co., Ltd.), 54.3 parts of Y-9030 (manufactured by Nippon Unicar Co., Ltd.) as an isocyanate-containing silane and 0.05 parts of dibutyltin dilaurate were charged, and the mixture was reacted at 50°C for 8 hours to obtain a pale yellow polyethylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 1. The weight-average molecular weight of this polyethylene oxide chain-containing coupling agent was measured in terms of polystyrene by gel permeation chromatography (hereinafter referred to as "GPC"). As a result, it was 800 as converted to polystyrene (In Table 3, it was represented by "PEO-alkoxysilane compound 1").

② Synthesis Example of polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 2

In a reaction vessel equipped with a heater, a stirrer, a reflux condenser, a dehydrator and a thermometer, 100 parts of Epolite 40E (average-molecular weight: 170, manufactured by Kyoei-sha Kagaku Co., Ltd.) and 63.0 parts of A-1100 (manufactured by Nippon Unicar Co., Ltd.) as an amino group-containing silane were charged, and the mixture was reacted at 50°C for 8 hours to obtain a pale yellow polyethylene oxide

chain-containing coupling agent (2). The weight-average molecular weight of this polyethylene oxide chain-containing coupling agent was measured in terms of GPC. As a result, it was 980 as converted to polystyrene (In Table 3, it was represented by "PEO-alkoxysilane compound 2").

(Synthesis Example III) Synthesis Example of alkyl silicate condensates 9 to 14

Synthesis Example of alkyl silicate condensate 9

To 100 parts by weight of methyl silicate having a weight-average molecular weight of 1000, a condensation degree of about 8 and a nonvolatile content of 100% (hereinafter referred to as "methyl silicate A"), 71.4 parts by weight of n-hexyl alcohol and 0.03 parts by weight of dibutyltin dilaurate as a catalyst were added. After mixing, the mixture was subjected to the demethanolation reaction at 75°C for 8 hours to synthesize an alkyl silicate condensate 1.

The ester interchange rate of this alkyl silicate condensate 1 was 39%, and the residual ratio of silica after calcining at 900°C was 37.6%.

Synthesis Example of alkyl silicate condensate 10

100 parts by weight of methyl silicate A, 17.6 parts by weight of n-amyl alcohol and 0.03 parts by weight of dibutyltin dilaurate were mixed in the same manner as that described in Synthesis Example 1 to synthesize an alkyl silicate condensate 2.

The ester interchange rate of this alkyl silicate condensate 2 was 11%, and the residual ratio of silica was 50.3%.

Synthesis Example of alkyl silicate condensate 11

100 parts by weight of methyl silicate A, 38.4 parts by weight of n-hexyl alcohol and 0.03 parts by weight of dibutyltin dilaurate were mixed in the same manner as that described in Synthesis Example 1 to synthesize an alkyl silicate condensate 3.

The ester interchange rate of this alkyl silicate condensate 3 was 22%, and the residual ratio of silica was 43.7%.

Synthesis Example of alkyl silicate condensate 12.

100 parts by weight of methyl silicate A, 105.6 parts by weight of n-amyl alcohol and 0.03 parts by weight of dibutyltin dilaurate were mixed in the same manner as that described in Synthesis Example 1 to synthesize an alkyl silicate condensate 4.

The ester interchange rate of this alkyl silicate condensate 4 was 67%, and the residual ratio of silica was 33.4%.

Synthesis Example of alkyl silicate condensate 13

100 parts by weight of methyl silicate A, 80.2 parts by weight of n-tridecyl alcohol and 0.03 parts by weight of dibutyltin dilaurate were mixed in the same manner as that described in Synthesis Example 1 to synthesize an alkyl silicate condensate 5.

The ester interchange rate of this alkyl silicate condensate 5 was 22%, and the residual ratio of silica was 33.5%.

Synthesis Example of alkyl silicate condensate 14 (polyalkylene oxide chain-containing alkoxy silane compound)

In a reaction vessel equipped with a heater, a stirrer, a reflux condenser, a dehydrator and a thermometer, 20 parts of Polyethylene Glycol 200 (average-molecular weight: 200, manufactured by Wako Junyaku Co., Ltd.), 54.3 parts of Y-9030 (manufactured by Nippon Unicar Co., Ltd.) as an isocyanate-containing silane and 0.05 parts of dibutyltin dilaurate were charged, and the mixture was reacted at 50°C for 8 hours to obtain a pale yellow polyethylene oxide chain-containing alkoxy silane compound. The weight-average molecular weight of this polyethylene oxide chain-containing alkoxy silane compound was measured in terms of polystyrene by gel permeation chromatography (hereinafter referred to as "GPC"). As a result, it was 800 as converted to polystyrene.

(Examples 1 to 9, Comparative Examples 1 to 7)

Test Examples with respect to (PU-I) are as follows.

The formulations of test coatings of the Examples are shown in Table 3, whereas the formulations of test coatings of the Comparative Examples are shown in Table 4. Characteristics of polyols and fluorine-containing copolymers, which are used in these formulations, are summarized in Table 2. The isocyanate compound used in the Examples described in Tables 3 and 4 is a ketone solution of a trimer of hexamethylene diisocyanate and the NCO content of the liquid is 23.1% by weight.

(Examples 10 to 21, Comparative Examples 8 to 16)

The test results of a (PU-III)-based anti-contamination coating are described

hereinafter.

Elastic coating compositions are prepared using raw materials shown in Table 8 according to the formulation shown in Tables 9 and 10. Namely, 80 parts by weight of rutile titanium oxide was mixed relative to 200 parts by weight of polyol (100 parts by weight in a solid content) and the mixture was stirred sufficiently. Subsequently, 3 parts by weight of caprolactonediol and 10.7 parts by weight of alkoxysilane compound 1 (5 parts by weight in term of SiO_2) were added to the mixture and then 66.7 parts by weight (mixed in NCO/OH equivalent ratio of 1.0) of isocyanate 1 was added and the mixture was stirred to be a elastic coating composition. Weathering resistance test, heating/cooling repeating test, and rain-stripped contamination resistance test were carried out.

(Examples 22 to 30, Comparative Example 17 to 25)

Using raw materials shown in Table 12, the evaluation was carried out with respect to the formulations of Tables 13 and 14. Regarding Example 28, a pigment was previously dispersed in a polyol 3, and then other components were added to prepare a coating composition, respectively.

(Examples 31 to 38, Comparative Example 26 to 33)

Among (PU-II)-based coatings, regarding the invention of claim 11, the testing results are shown in Examples 31 to 38 and Comparative Example 26 to 33.

Using raw materials shown in Table 17, the evaluation was carried out with respect to the formulation of Table 18 in case of the Examples, and the formulation of Table 19 in case of the Comparative Examples. The evaluation results are shown in Tables 20 and 21. Good results were obtained in all Examples. Regarding Example 38, a pigment was previously dispersed in a polyol 1, and then other components were added to prepare a coating compositions, respectively.

(Examples 39 to 44, Comparative Example 34 to 41)

Examples of the (AC)-based coating are as follows.

Using raw materials shown in Table 23, enamel coatings of Examples 39 to 44 and Comparative Examples 34 to 41 were prepared according to the formulations in Table 24. The preparation method is as follows.

<Method for preparation of coating>

100 parts by weight of the solid content of various acrylic resins was uniformly kneaded with 80 parts by weight of a pigment and various silicates or alkoxysilane condensates were added in the proportion shown in Table 3. Furthermore, a polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound or polyethylene glycol was mixed (not mixed in case of Comparative Examples 34, 35, 38 and 39) to prepare white enamel coatings 1 to 14.

Coatings 1 and 2 are those obtained by using normal silicates, whereas coatings 3 to 6 are those obtained by using an alkoxysilane condensate including alkyl groups having a chain length of 3 to 10.

(Examples 45 to 51, Comparative Examples 42 to 47)

Regarding the Test Examples using the (AS) resin, formulations of test coatings of the Examples are shown in Table 26 and those of the Comparative Examples are shown in Table 27, respectively.

As the alkoxysilyl group-containing acrylic silicon resin, "Zemrac" (manufactured by Kanegafuchi Chemical Industries, Co., Ltd.) (average molecular weight: 15000, glass transition temperature: 30°C, resin solid content: 50%) was used. The evaluation results are summarized in Table 28.

[Evaluation]

The coat was evaluated by the method described below.

(1) Measurement of contact angle

The resulting coating composition was spray-coated on an aluminum plate of 150 mm x 75 mm x 0.8 mm in a dry film thickness of 40 μm to prepare a sample.

The resulting sample was dried and aged for 7 days at the standard condition, and then a contact angle was measured. Subsequently, the sample was dipped in deionized water for 3 hours and the sample was dried for 18 hours, and then the contact angle was measured. This operation of dipping in deionized water for 3 hours and drying for 18 hours was repeated twice, and then the contact angle was measured four times by using a CA-A type contact angle measuring device manufactured by Kyowa Kaimen Kagaku, Co., Ltd. In this test, actual rainfall conditions are artificially made, and used rain is

not acidic rain but rain of normal pH.

(2) Anti-contamination test

A SK#1000 primer (epoxy resin primer, product manufactured by SK Kaken Co., Ltd.) was spray-coated on an aluminum plate of 300 mm x 150 mm x 3.0 mm in dry film thickness of 30 μ m, and the plate was dried for 8 hours at standard state.

Subsequently, the resulting coating composition was spray-coated on an aluminum plate, on which the above primer was coated, in a dry film thickness of 40 μ m, and the plate was dried for 7 days at standard state to obtain a specimen for exposure test.

Outdoor exposure of the sample was carried out at an angle of 45 degree facing in the southern direction at Ibaragi-city, Osaka-fu, and then a difference in brightness (ΔL value) was measured at initial stage, after 1 month, after 3 months, after 6 months and after 1 year, respectively, and the anti-contamination test was evaluated. The ΔL value was measured by using a TC-1800 type color-difference meter (manufactured by Tokyo Denshoku, Co., Ltd.). The smaller the absolute value of ΔL value, the smaller the change in brightness, resulting in coating having excellent anti-contamination property.

(3) Rain-striped contamination resistance test

An aluminum plate of 300 mm x 150 mm x 3.0 mm was bent at one third of the long side to give a plate for exposure. On an obtuse-angle surface of this plate for exposure (convex face), the same primer coating as that applied on the anti-contamination test sample of (2) and coating of a test coating composition were carried out, and the plate was dried under the same condition to obtain a sample for exposure.

Outdoor exposure was carried out by placing the resulting sample for outdoor exposure, a long side formed after bending of said sample being in a vertical state, facing in the southern direction at Ibaragi-city, Osaka-fu. Evaluations were carried out by visually observing the presence or absence of rain-striped contamination. The evaluation was performed at initial stage, after 1 month, after 3 months, after 6 months and after 1 year. The results are evaluated by the following.

◎ : No rain-striped contamination is observed.

○ : Trace of rain-striped contamination is observed slightly.

△ : Trace of rain-striped contamination is observed.

× : Severe trace of rain-striped contamination is observed.

(4) Stain resistance test

A coat composed of a primer (30 μm) and a coating (40 μm) was formed on an aluminum plate of 150 x 70 x 0.8 mm in the same manner as evaluation (3) and (4) to obtain a sample.

The resulting sample was aged for 7 days at the standard condition and 15% by weight of a carbon black water-dispersed paste liquid was dropped on the coat surface so that a drop of a diameter of 20 mm and height of 5 mm was formed anti-contamination test according to a stain resistance test (JIS K-5400 (1990) 8.10). Then, the sample was allowed to stand in a temperature-constant room at 50°C for 2 hours. Then, the samples were washed with flowing water and the degree of contamination of the coat surface was visually observed. The results are determined according to the following criteria.

◎ : No contamination is observed.

○ : Trace of contamination is observed slightly.

△ : Trace of contamination is observed.

× : Severe trace of contamination is observed.

(5) Recoating test

The above SK#1000 primer was spray-coated on an aluminum plate of 150 mm x 70 mm x 0.8 mm in dry film thickness of 30 μm and the plate was dried for 8 hours at standard state.

The test coating was spray-coated on four aluminum plates in dry film thickness of 25 μm, aged and then dried for 16 hours, 1 day, 3 days and 7 days, respectively. Subsequently, the same test coating was spray-coated thereon in a dry film thickness of 25 μm, e.g. total film thickness of 50 μm to obtain a sample.

The resulting sample was aged for 7 days at the standard state and the adhesion was evaluated according to a cross cut test of the adhesion (JIS K-5400 (1990) 8.8.1).

The evaluation results are represented by the score shown in Table 5.

(6) Lifting test

(Test coatings 1 and 3)

A white coating composition of formulation of Example 23 was diluted (outer percentage, diluted by 30 % by weight) by adding 100 parts by weight of xylene, and the diluted solution was mixed and stirred to obtain a white test coating 1 for spray coating.

At that time, the content of the aliphatic hydrocarbon solvent in all solvents was 37% by weight.

In the same manner, a test coating 3 for coating of Example 31 was prepared.

(Test coatings 2 and 4)

A white coating composition of formulation of Example 23 was further diluted (outer percentage, diluted by 30% by weight) by adding 100 parts by weight of LAWS (Mineral spirit manufactured by Shell petroleum oil Co., Ltd.), and the diluted solution was mixed and stirred to obtain a white test coating 2 for spray coating.

At the time, content ratio of aliphatic hydrocarbon solvent in all solvents was 68% by weight.

Similarly, a test coating 4 for coating of Example 31 was prepared.

<Test method>

On two slate plates of 200 mm x 300mm x 4 mm, a Milac sealer ES (manufactured by SK Kaken, Co., Ltd.; one liquid epoxy resin sealer) was spray-coated in a desired amount of 0.2 Kg/m^2 , and the plates were dried for 1 hour at standard state. Then, a SK acrylic color (manufactured by SK Kaken, Co., Ltd.; one liquid solvent type acrylic resin topcoat) was spray-coated in a desired amount of 0.3 Kg/m^2 , and the plates were aged for 7 days at standard state. Using this coat as an old coat, the above test coatings 1, 2, 3 and 4 were spray-coated in a desired amount of 0.15 Kg/m^2 , respectively, and the plates were dried for 24 hours at standard state. Subsequently, each coating was further spray-coated in a desired amount of 0.15 Kg/m^2 .

<Results>

The state of the coat surface was observed. As a result, the slate plates on which the coatings 1 and 3 were sprayed caused shrink on the surface and a lifting

phenomenon was observed.

The slate plates on which the coatings 2 and 4 were sprayed, have good surface condition, and a lifting phenomenon was not observed.

(7) Evaluation of compatibility

Regarding the PU-II base having specific SP value, a compatibility test was carried out. Using raw materials as shown in Tables 12 and 17, each component except for pigments in the formulation shown in Tables 13, 14, 18 and 19 were mixed and the evaluation was performed. That is, 200 parts by weight of a polyol 3(solution type acrylic polyol) and 47.0 parts by weight of isocyanate were mixed (isocyanate was mixed in a NCO/OH ratio of 1.0 relative to a hydroxyl group of acrylic polyol), and 10.5 parts by weight of an alkoxysilane condensate was added to the mixture (mixed in the amount of 5.0 parts by weight in term of SiO_2), and then the mixture was sufficiently stirred. The resulting mixture was spray-coated on a transparent glass plate of 150 mm x 50mm x 3 mm in a dry film thickness of 40 μm , and then aged and dried at the temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$ and a humidity of 65% (hereinafter referred to as a "standard state") for 24 hours.

Thereafter, the transparency of the film was visually evaluated.

The evaluation was performed according to the following criteria. The results are shown in Tables 15 and 20.

○: Completely transparent state

△: The state where slight turbidity is observed

×: Opaque state with white turbidity

(8) Evaluation of appearance after curing of coat

Regarding the acrylic resin (AC)-based coating, the appearance after curing of the coat was evaluated.

On seven aluminum plates of 150 mm x 75mm x 0.8 mm, a SK#1000 primer (epoxy resin primer, product manufactured by SK Kaken Co., Ltd.) was spray-coated in a dry film thickness of about 30 μm , and the plates were dried at the temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$ and humidity of 65% for 8 hours.

Subsequently, the enamel coating was spray-coated on the surface of the SK#1000 primer of the above aluminum plate in a dry coat thickness of 25 μm to obtain

a sample.

The sample was aged at the temperature of 20°C and humidity of 65% for 7 days, and the appearance of the coat was evaluated by an appearance test of the coat according to JIS K5400 7.1. The evaluation was performed by the following criteria.
○: No abnormality is observed. Regarding those wherein abnormality is observed, the abnormality is concretely described. The results are shown in Table 25.

(9) Weathering resistance test

Regarding the coating (PU-III) forming a coat having elasticity, the weathering resistance test was also carried out.

The resulting elastic coating composition was coated on an aluminum plate of 75 mm x 75mm x 0.8 mm in a wet thickness of 125μm by using an applicator to obtain a test plate. The test plate was aged at the temperature of 20°C and a humidity of 65 % (hereinafter referred to as “standard state”) for 7 days, and then the weathering resistance test was carried out using a “Super UV Tester (SUV-W13)” manufactured by Iwasaki Denki, Co., Ltd.

In the test, a cycle of ultraviolet radiation in an atmosphere of a temperature of 60°C and a humidity of 65% for 6 hours and standing in an atmosphere of a temperature of 30°C and a humidity of 90% or more for 2 hours was repeated 30 times and gloss retention was measured. The gloss retention (GR) was determined by measuring 60° specular gloss(G0) before testing and 60° specular glossiness(G1) after testing according to JIS K 5400 7.6, “specular gloss”, and calculating according to the following equation:

$$GR(\%) = 100 \times G1/G0.$$

The results are shown in Table 9.

(10) Heating/cooling repeating test

Regarding the coating (PU-III) forming a coat having elasticity, the weathering resistance test was also carried out.

Using a slate plate of 150 mm x 75mm x 6 mm as a substrate for sample (back and side surfaces (total five surfaces) of each substrate were sealed with a solvent-free

epoxy resin), an EX sealer (manufactured by SK Kaken Co., Ltd.: chlorinated rubber type solvent undercoat) was spray-coated on the substrate to adjust the surface condition in a desired amount of 0.2 kg/m^2 , and the plate was dried for 4 hours at standard state. Then, Lenaexcellent (acrylic rubber waterproofing multi-layer coating material E manufactured by SK Kaken Co., Ltd.) was spray-coated on the substrate by two portions to adjust the surface condition in a desired amount of 0.2 kg/m^2 . The plates were dried for 24 hours at the standard state. Subsequently, the elastic coating composition was coated by two portions in a dry film thickness of $50\mu\text{m}$ to obtain a sample.

The resulting sample was aged for 7 days at the standard state, and then tested according to JIS A6909 (1995) 6.11, "Heating/cooling repeating test".

After one cycle of 24 hours was carried out ten times, the appearance of the coat was evaluated, and then it was evaluated every 10 cycles up to 30 cycles (total 3 times of evaluation). The results are shown in Table 9.

[Evaluation results]

(Examples 1 to 9, Comparative Examples 1 to 7)

The evaluation results are summarized in Table 6. As is apparent from these results, the following points can be pointed out.

- a) In the anti-contamination coating of the present invention (Examples 1 to 9), a decrease in contact angle was observed even in the water dipping test in which actual rainfall was assumed, and excellent anti-contamination property and rain-stripped contamination resistance could be obtained.
- b) In case of the coatings of Examples 1 and 3, good coat can be obtained when topcoating was carried out within 16 hours. In the other Examples, excellent recoating property was obtained even after a lapse of long time.
- c) In case of the conventional polyurthane resin coating (Comparative Example 1) and fluorine resin coating (Comparative Example 2), which do not contain alkoxysilane or silicates, the contact angle was large and the contamination resistance and rain-stripped contamination resistance were insufficient.
- d) In the coating obtained by adding a normal alkyl silicate (Comparative Example 3),

the rain-striped contamination resistance tends to be improved after a lapse of 6 months or more, but it is insufficient in the initial stage. The recoating property was deteriorated with a lapse of time.

e) In case of using an alkoxysilane condensate containing alkyl groups having 1 and 12 carbon atoms (Comparative Example 6) or using an alkoxysilane condensate containing alkyl groups having 1 and 3 carbon atoms and alkyl groups having 1 and 5 carbon atoms and having an exchanging rate of more than 50% (Comparative Examples 4 and 5), the contamination resistance and rain-striped contamination resistance were insufficient.

f) It has been found that coating obtained by adding excess alkoxysilane condensate (Comparative Example 7) is superior in contamination resistance and rain-striped contamination resistance in the initial stage, but crack occurs on the whole surface of the coat after three months and the durability is insufficient.

(Examples 10 to 21, Comparative Examples 8 to 16)

It is apparent that the (PU-III)-based coatings of Examples 10 to 21 show good weathering resistance, heating/cooling repeating resistance and high durability. Particularly, Examples 12 and 13 containing a polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound shows good results in the rain-striped contamination test from the initial stage.

On the other hand, Comparative Example 8 using a resin having low T_g shows poor weathering resistance. As a matter of course, the contamination resistance was also poor. Comparative Example 9 having the same formulation as that of a normal elastic urethane resin coating shows sufficient durability, but the contamination resistance was poor. It has been found that the weathering resistance of Comparative Example 10 obtained by adding caprolactonediol to an normal elastic urethane resin coating tends to be deteriorated in comparison with Comparative Example 9 and, furthermore, blister occurred in the heating/cooling repeating test and the durability is poor.

It has been found that Comparative Example 11 obtained by mixing methyl silicate with a normal elastic urethane resin coating showed comparatively good anti-contamination property, but crack occurred in the heating/cooling repeating test and

crack also occurred with a lapse of time in the exposure test of the rain-striped contamination resistance so that the durability is insufficient. It has been found that Comparative Example 12 obtained by adding only the component (C1) of the present invention to a normal elastic urethane resin coating is inferior in durability like Comparative Example 11.

The Example obtained by adding a large amount of the component (G) are inferior in weathering resistance and contamination resistance. It has been found that Comparative Example 14 obtained by mixing a large amount of the component (C1) shows good weathering resistance and contamination resistance, but crack occurred in the heating/cooling repeating test and crack also occurred with a lapse of time in the exposure test of the rain-striped contamination resistance so that the durability is poor.

Comparative Example 15 obtained by adding an alkoxysilane compound 3 containing alkyl groups having 12 carbon atoms shows poor contamination resistance. Comparative Example 16 obtained by mixing the polyol having low Tg and the components (G) and (C1) of the present invention shows poor weathering resistance like Comparative Example 8.

Accordingly, it has been found that there can be obtained a coating composition capable of forming an elastic anti-contamination coat having good durability and contamination resistance by mixing the components (A3), (B2), (G), and (C1) of the present invention with good balance.

(Examples 22 to 30, Comparative Examples 17 to 25)

The results shown in Table 15 were obtained and all Examples showed good results. It is apparent that the compatibility between the alkoxysilane condensate and resin is good and the measured contact angle shows excellent hydrophilicity. It has also been found that the rain-striped contamination was not observed and the contamination resistance is excellent. In particular, the water dipping test is that which reproduce actual rainfall several times. It has been found that good hydrophilicity was shown after rainfall. In particular, Examples 29 and 30 obtained by adding the component (D) show good contamination resistance from the initial stage, and excellent results were obtained in initial contamination resistance and stain resistance.

Comparative Examples 17 to 19 using a commercially available alkyl silicate had poor compatibility and surface orientation property and, therefore, the surface of the coat is not hydrophilized and rain-striped contamination occurred and the contamination resistance is poor. In the coating of Comparative Example 20, wherein ester interchange rate of an alkyl group is high, it is found that rain-striped contamination occurred and contamination resistance is bad because surface hardly become hydrophilicity. When chain length of alkyl group is too long, rain-striped contamination occurred and contamination resistance becomes worse same as Comparative Example 21 because it does not become hydrophilicity.

When Comparative Example 22 has normal formulation of weak solvent type coating, it is found that rain-striped contamination occurred and contamination resistance is bad because the surface has no hydrophilicity. When the amount of the component (C2) is small, the same results were obtained. When the amount of the component (C2) is much, because the component (C2) was oriented to the surface so that it becomes hydrophilicity, but cure of coat tends to be slower. On the other hand, according to with time, crack occurred because the surface become rigid, thereby bringing results that have problems in durability of a coat.

(Examples 31 to 38, Comparative Examples 26 to 33)

In the coating of Examples 4 to 7, wherein a polyalkylene oxide chain-containing alkoxy silane compound (D) is contained, lowered of contact angle is large owing to repeat of water dipping, surface of coat has hydrophilicity, so that it was found that contamination resistance at early stage is good. Similarly, the result that stain resistance is excellent was obtained.

In the coating of Comparative Examples 26 to 28, using commercially available alkyl silicate, compatibility and surface orientation were bad, so that surface have no hydrophilicity, rain-striped contamination occurred, so that it is found that contamination resistance is bad. In addition, stain resistance also becomes bad results. In the coating of Comparative Example 29, wherein ester interchange rate of alkyl group of alkoxy silane compound is high, the surface hardly become hydrophilicity, rain-striped contamination occurred, so that it is found that contamination resistance is bad.

When the chain length of alkyl group is too long, as same as Comparative Example 30, it does not become hydrophilicity, so that it is found that contamination resistance is bad. Comparative Example 31 has normal formulation of weak solvent type coating, but it is found that rain-stripped contamination occurred and contamination resistance is bad. In the coating of Comparative Example 32, wherein the amount of alkoxysilane compound is little and amine compounds are not contained, contamination resistance is bad same as Comparative Example 31. In the coating of Comparative Example 33, wherein the amount of alkoxysilane compound is large and no amine compound is contained, coat surface has hydrophilicity, but there is a problem in interlaminar adhesion and crack occurred because the surface becomes rigid with time, thereby bringing a result having a problem in durability of a coat. On the other hand, all Comparative Examples having bad contamination resistance, also have bad result in stain resistance. (Example 39 to 44, Comparative Examples 34 to 41)

From the results of Table 24, the following evaluation can be obtained.

In particular, it is found that the results of a evaluation for rain-stripped contamination in Example 41 to 44 are excellent. On the other hand, comparing Example 40 with Example 43, in the alkoxysilane condensate of Example 43, in a small addition amount lowered contact angle can be observed, excellent result is obtained in rain-stripped contamination resistance. Therefore, it was found that in the case of using the alkoxysilane condensate wherein those having the 3 to 10 chains of alkyl group are combined each other, excellent contamination resistance can be obtained in a small amount of addition amount. The coating of Comparative Example 34 is that same formulation with normal acrylic resin coating, but lowered contact angle was not observed, and bad results were obtained in rain-stripped contamination resistance, stain resistance.

On the other hand, the coating of Comparative Example 35, wherein polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound as one of essential structural element of the present invention is not contained, effect can be observed but, in particular, result inferior in contamination resistance in the initial stage was obtained.

In addition, In Examples 36 and 37 wherein polyethylene glycol is added in

spite of polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound, gloss is lowered, and tack also occurred in surface of coat. Therefore, it was found that there are problems in physical properties of coat and in practical use.

In Comparative Example 38 wherein the alkoxysilane condensate having the chain length of 3 to 10 of alkyl group and high ester interexchange rate, certain effects were observed but they are inefficient results.

In Comparative Example 39 wherein the alkoxysilane condensate having the chain length for alkyl group of 12 is used, the same tendency as coating 11 can be observed.

In Comparative Example 40 wherein the addition amount of an alkoxysilane condensate is little, the same tendency as that in Comparative Example 34 was observed, it was found that there was a little stain resistance.

In contrast, in Comparative Example 41 wherein addition amount of alkoxysilane condensate is much, lowered contact angle is observed, but according to field exposure crazing called as crack occurred in its surface, so that it was found that there were practical problems.

(Examples 45 to 51, Comparative Examples 42 to 47)

The evaluation results are collectively shown in Table 28. From this result, the following points can be indicated.

- 1) In the anti-contamination coating composition (Examples 45 to 51), lowered contact angle also can be observed in the water dipping test assuming real rainfall, and excellent contamination resistance and rain-stripped contamination resistance are obtained.
- 2) In particular, according to anti-contamination coating composition containing the component (D) (Examples 48 to 50), the result that from 1 month later, namely from such early state rain-strip is not observed at the vertical surface.
- 3) In the anti-contamination coating composition containing no component (C1) of the present invention, result of contamination resistance was not observed. On the other hand, at relatively initial stage, the coating had excellent rain-stripped contamination resistance, but with time rain-strip became obvious.

4) In the anti-contamination coating composition containing the alkoxysilane condensate that is against the specified value according to the denaturation of the component (C1) (Comparative Examples 42, 45 and 46), effect of contamination resistance is not observed, and rain-strip is also obvious.

5) In the anti-contamination coating composition containing the alkoxysilane condensate that is against containing amount of the component (C1) (Comparative Examples 44), coat became brittle, and crack occurred in all surfaces.

6) In the anti-contamination coating composition containing normal methyl silicate in spite of denatured silicate of the component (C1) (Comparative Examples 47), appearance of effect in rain-striped contamination resistance was not obtained even in the early stage.

Table 1

Synthetic Example	Alcohol used for modification		Addition amount (parts by weight)	Ester exchange rate		Residual ratio of SiO ₂
	Kind	Number of carbon atoms		Number of equivalents	(%)	
Alkoxysilane condensate 1	n-propanol	3	12.0	2	11	53.0
Alkoxysilane condensate 2	n-butanol	4	22.2	3	17	49.7
Alkoxysilane condensate 3	n-octyl alcohol	8	26.0	2	11	46.8
Alkoxysilane condensate 4	n-decyl alcohol	10	31.7	2	11	44.7
Alkoxysilane condensate 5	n-octyl alcohol	8	91.1	7	39	33.2
Alkoxysilane condensate 6	n-propanol	3	60.1	10	56	43.7
Alkoxysilane condensate 7	n-amyl alcohol	5	141.1	16	89	29.5
Alkoxysilane condensate 8	n-dodecyl alcohol	12	37.3	2	11	42.8
Methyl silicate A	—	—	—	—	—	56.0

Note) Methyl silicate A: weight-average molecular weight: 1000, condensation degree: about 8, nonvolatile content: 100%, The

addition amount of alcohol for modification is an addition amount relative to 100 parts by weight of methyl silicate A.

Table 2

	Weight-average molecular weight	Hydroxyl group value (KOH mg/g)	Tg (°C)	Resin solid content (% by weight)	Monomer composition
Polyol 1	60,000	50	40	50	Methyl methacrylate, n-Butyl acrylate, Styrene, 2-Hydroxyethyl methacrylate
Polyol 2	60,000	50	40	50	Methyl methacrylate, n-Butyl acrylate, Styrene, N-dimethylaminoethyl acrylate 2-Hydroxyethyl methacrylate
Fluorine-containing copolymer 1 (content of fluorine)	8,000 (19wt%)	100	20	50	Monochlorotrifluoroethylene, Ethyl vinyl ether, Beova 9, Hydroxybutyl vinyl ether
Fluorine-containing copolymer 2 (content of fluorine)	8,000 (19wt%)	100	20	50	Monochlorotrifluoroethylene, Ethyl vinyl ether, Beova 9, N-dimethylaminoethyl acrylate Hydroxybutyl vinyl ether

Table 3

<Composition of coating composition of Examples>

Examples	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polyol 1	100 (200)				100 (200)	100 (200)			
Polyol 2		100 (200)					100 (200)		
Fluorine-containing copolymer 1			100 (200)					100 (200)	
Fluorine-containing copolymer 2				100 (200)					100 (200)
Isocyanate [NCO/OH ratio]	(13.0) [0.8]	(9.8) [0.6]	(45.5) [1.4]	(26.0) [0.8]	(16.2) [1.0]	(19.0) [1.2]	(16.2) [1.0]	(39.0) [1.2]	(32.5) [1.0]
Alkoxysilane condensate 1	5.0 (9.4)					10.0 (18.8)			
Alkoxysilane condensate 2		8.0 (16.1)					8.0 (16.1)		
Alkoxysilane condensate 3			10.0 (21.4)					10.0 (21.4)	
Alkoxysilane condensate 4				20.0 (44.7)					20.2 (44.7)
Alkoxysilane condensate 5					35.0 (106)				
PEO-alkoxysilane compound 1						3.0	5.0		
PEO-alkoxysilane compound 2								10.0	15.0
Triethylamine					1.0	0.3		0.5	
Rutile titanium oxide	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

Note) ① The numerical value represents a solid content. The actual addition amount is given in parentheses.

② With respect to the alkoxysilane condensate and silicate, the amount in term of SiO₂ is described. The actual addition amount is given in parentheses.

Table 4

<Composition of coating composition of Comparative Examples>

Comparative Examples	1	2	3	4	5	6	7
Polyol 1	100 (200)		100 (200)	100 (200)			
Polyol 2						100 (200)	100 (200)
Fluorine-containing copolymer 3		100 (200)			100 (200)		
Isocyanate	16.2 [1.0]	32.5 [1.0]	16.2 [1.0]	19.4 [1.0]	32.5 [1.0]	16.2 [1.0]	16.2 [1.0]
Alkoxysilane condensate 1							45.0 (84.9)
Alkoxysilane condensate 6				10.0 (22.9)			
Alkoxysilane condensate 7					20.0 (67.8)		
Alkoxysilane condensate 8						15.0 (35.1)	
Methyl silicate A			10.0 (17.9)				
Rutile titanium oxide	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

Note) ① The numerical value represents a solid content. The numerical value in parentheses is an addition amount of the solution.

② With respect to the alkoxysilane condensate and silicate, the amount in term of SiO₂ is described and the actual addition amount is given in parentheses.

Table 5

<Evaluation criteria of recoating properties>

Rating point	Condition
10	Each one line of a cut is thin and smooth, and there is no peeling at the cross point of cut and the cross of square.
8	A slight peeling can be observed at the cross point of cut, but not at the cross square. The area of the fracture portion is within 5% of the whole area of square.
6	Peeling can be observed at both sides of cut and at cross. The area of the fracture portion is within the range from 5 to 15% of the whole area of square.
4	The width of peeling based on a cut is wide, and the area of the fracture portion is within the range from 15 to 30% of the whole area of square.
2	The width of peeling based on a cut is wide, and the area of the fracture portion is within the range from 30 to 65% of the whole area of square.
0	The area of the fracture portion reaches not less than 65% of the whole area of square.

Table 6

<Evaluation results>

		Examples										Comparative Examples						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	
Contact angle (degree)	Before dipping in water	70	72	69	70	68	58	58	56	54	78	90	72	76	92	92	66	
	First dipping in water	50	52	48	54	45	42	40	39	38	78	90	67	72	90	90	42	
	Second dipping in water	44	46	43	45	40	39	39	37	36	78	90	65	70	90	90	34	
	Third dipping in water	40	41	39	38	36	31	30	32	30	78	90	63	68	88	90	29	
Anti-staining properties (Δ L)	After 1 month	-2.4	-2.2	-2.0	-2.0	-1.8	-1.0	-0.9	-1.0	-0.8	-6.8	-8.8	-5.6	-6.2	-9.4	-7.0	-1.2	
	After 3 months	-2.0	-1.8	-1.7	-1.6	-1.5	-1.0	-0.9	-0.9	-0.8	-7.8	-9.4	-5.0	-6.0	-10	-7.1	Whole area crack occurs	
	After 6 months	-1.2	-1.0	-1.1	-1.0	-0.9	-0.9	-0.8	-0.7	-0.7	-8.2	-12	-4.2	-5.9	-11	-5.3		
	After 1 year	-0.8	-0.6	-0.7	-0.9	-0.6	-0.6	-0.7	-0.7	-0.6	-9.4	-14	-3.4	-5.2	-13	-4.5		
Rain-stripped contamination resistance	After 1 month	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	☉	
	After 3 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	Whole area crack occurs	
	After 6 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×	×	×		
	After 1 year	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○	×	×	×		
Stain resistance		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×	×	×	☉	
Recoating properties	After 16 hours	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	
	After 1 day	8	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	6	8	8	10	4	
	After 3 day	0	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	10	0	
	After 7 day	0	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	10	0	

Table 7

	Composition/properties	Solid content (%)	Weight-average molecular weight	Hydroxyl group value (KOH mg/g)	Tg (°C)	Residual ratio of SiO ₂ (% by weight)
Polyol 3	Monomer composition: methyl methacrylate, n-butyl acrylate, styrene, 2-hydroxyethyl methacrylate	50	40,000	40	50	—
Polyol 4	Monomer composition: methyl methacrylate, n-butyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate	50	40,000	40	10	—
Isocyanate 2	NCO content when the solid content is 100%: 9%, hexamethylene diisocyanate solution	50	—	—	—	—
Isocyanate 3	NCO content when the solid content is 100%: 20%, hexamethylene diisocyanate solution	50	—	—	—	—
Caprolactondiol	Liquid	100	2,000	60	—	—
Caprolactetriol	Liquid	100	600	200	—	—
Silicate	Methyl silicate A, Condensation degree: about 8	—	1,000	—	—	56.0
Alkoxysilane condensate 3	Described in Synthesis Example I	—	1,200	—	—	46.8
Alkoxysilane condensate 2	Described in Synthesis Example I	—	1,100	—	—	49.7
Alkoxysilane condensate 8	Described in Synthesis Example I	—	1,300	—	—	42.8
PEO-alkoxysilane compound 1	Described in Synthesis Example II	—	800	—	—	—

Table 8

	Example 10	Example 11	Example 12	Example 13	Example 14	Example 15	Example 16	Example 17	Example 18	Example 19	Example 20	Example 21
Polyol 3	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
Polyol 4												
Isocyanate 2 [NCO/OH ratio]	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	53.3 (0.8)	66.7 (1.0)	80.0 (1.2)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)
Isocyanate 3 [NCO/OH ratio]												
Caprolactondiol	3			10	10		10	10	15	10	10	15
Caprolactontriol		5	5			15						
Silicate												
Alkoxysilane condensate 1	10.7 (5)		10.7 (5)				10.7 (5)	21.4 (10)	32.1 (15)			
Alkoxysilane condensate 2		10.1 (5)		20.1 (10)	20.1 (10)	20.1 (10)				10.1 (5)	20.1 (10)	40.2 (20)
Alkoxysilane condensate 3												
Polyalkylene oxide chain- containing alkoxysilane compound			10	5								
Rutile titanium oxide	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

Regarding the numerical value: the solid content or the value in term of SiO₂ was described in parentheses.

Table 9

	Comparative Example 8	Comparative Example 9	Comparative Example 10	Comparative Example 11	Comparative Example 12	Comparative Example 13	Comparative Example 14	Comparative Example 15	Comparative Example 16
Polyol 3		200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	
Polyol 4	200 (100)								200 (100)
Isocyanate 2 [NCO/OH ratio]		66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	53.3 (0.8)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	80.0 (1.2)	66.7 (1.0)	
Isocyanate 3 [NCO/OH ratio]	30.0 (1.0)								30.0 (1.0)
Caprolactondiol				15			10	10	15
Caprolactontriol						25			
Silicate				26.8 (15)					
Alkoxysilane condensate 1									
Alkoxysilane condensate 2					30.2 (15)	20.1 (10)	90.5 (45)		20.1 (10)
Alkoxysilane condensate 3								23.4 (10)	
Polyalkylene oxide chain- containing alkoxysilane compound									
Rutile titanium oxide	80	80	80	80	80	80	80	80	80

Regarding the numerical value: the solid content or the value in term of SiO₂ was described in parentheses.

Table 10

	Example 10	Example 11	Example 12	Example 13	Example 14	Example 15	Example 16	Example 17	Example 18	Example 19	Example 20	Example 21
Weathering resistance test (gloss retention %)	80	83	77	81	80	75	83	80	78	83	85	80
Heating/cooling repeating test	After 10 cycles	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality
	After 20 cycles	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality
	After 30 cycles	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality	No abnormality
Water-stripped contamination resistance test	After 1 month	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	◎
	After 2 months	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎
	After 3 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	After 1 year	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

Table 11

	Comparative Example 8	Comparative Example 9	Comparative Example 10	Comparative Example 11	Comparative Example 12	Comparative Example 13	Comparative Example 14	Comparative Example 15	Comparative Example 16
Weathering resistance test (gloss retention %)	58	75	61	79	80	63	81	83	55
Heating/ cooling repeating test	No abnormality	No abnormality	No abnormality	Crack occurred	Crack occurred	No abnormality	Crack occurred	No abnormality	No abnormality
	No abnormality	No abnormality	No abnormality	—	—	No abnormality	—	No abnormality	No abnormality
	No abnormality	No abnormality	Brister occurred	—	—	No abnormality	—	No abnormality	No abnormality
Water-striped contamination resistance test	×	△	×	△	⊙	△	⊙	△	△
	×	×	×	○	⊙	△	⊙	×	⊙
	×	×	×	○	⊙	○	Crack occurred	×	⊙
	×	×	×	Crack occurred	Crack occurred	○	—	×	⊙

Table 12

Polyol 5	Solution grade acrylic polyol, SP:8.7, weight-average molecular weight:15000, hydroxyl group value:50 KOH mg/g, nonvolatile content:50%, kind of solvent: mineral spirit
Polyol 6	NAD grade acrylic polyol, SP:9.1, weight-average molecular weight:50000, hydroxyl group value:50 KOH mg/g, nonvolatile content:50%, kind of solvent: mineral spirit
Isocyanate	Mineral spirit solution of isocyanurate type acrylic polyol of hexamethylene diisocyanate, nonvolatile content:40%, NCO content: 8.0%
Alkoxysilane condensate 9	Described in Synthesis Example III
Alkoxysilane condensate 10	Described in Synthesis Example III
Alkoxysilane condensate 11	Described in Synthesis Example III
Alkoxysilane condensate 12	Described in Synthesis Example III
Alkoxysilane condensate 13	Described in Synthesis Example III
Alkoxysilane condensate 14	Monobutoxytrimethoxysilane low condensate (existence proportion of butyl group:22%), condensation degree:about 8, weight-average molecular weight:1000, nonvolatile content:99.8%, Residual ratio of silica:48.0% by weight
PEO-alkoxysilane compound 1	Described in Synthesis Example II
Ethyl silicate	Weight-average molecular weight:600, nonvolatile content:100%, residual ratio of silica:40% by weight
Methyl silicate B	Weight-average molecular weight:500, nonvolatile content:100%, residual ratio of silica:51% by weight
Methyl silicate A	Weight-average molecular weight:1000, nonvolatile content:100%, residual ratio of silica:56% by weight
Pigment	Rutile titanium oxide

Table 13

	Example 22	Example 23	Example 24	Example 25	Example 26	Example 27	Example 28	Example 29	Example 30
Polyol 5 (solid content)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)			60 (30)	200 (100)	200 (100)
Polyol 6 (solid content)					200 (100)	200 (100)	140 (70)		
Isocyanate [NCO/OH ratio]	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
Alkoxysilane condensate 9		13.3	13.3						
Alkoxysilane condensate 10				29.8 (15.0)	6.0 (3.0)		49.7 (25.0)		11.5 (5.0)
Alkoxysilane condensate 11						34.3 (15.0)		9.2 (4.0)	
Alkoxysilane condensate 12									
Alkoxysilane condensate 13									
Alkoxysilane condensate 14	10.5 (5.0)								
PEO-alkoxysilane compound 1								3.0	5.0
Ethyl silicate									
Methyl silicate B									
Methyl silicate A									
Pigment	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※ Unit of all numerical values is "parts by weight".

※ Regarding silicates, the actual addition amount was described in the upper column, while the value in term of SiO₂ was described in parentheses of the lower column

Table 14

	Comparative Example 17	Comparative Example 18	Comparative Example 19	Comparative Example 20	Comparative Example 21	Comparative Example 22	Comparative Example 23	Comparative Example 24	Comparative Example 25
Polyol 5 (solid content)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
Polyol 6 (solid content)									
Isocyanate [NCO/OH ratio]	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
Alkoxysilane condensate 9						1.0 (0.4)	160 (60.0)		
Alkoxysilane condensate 10									
Alkoxysilane condensate 11									
Alkoxysilane condensate 12				30.0 (10.0)					
Alkoxysilane condensate 13					29.9 (5.0)				29.9 (5.0)
Alkoxysilane condensate 14									
Polyalkylene oxide chain- containing alkoxysilane compound									3.0
Ethyl silicate		12.5 (5.0)							
Methyl silicate B			20.0 (10.0)						
Methyl silicate A	17.9 (10.0)								
Pigment	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※ Unit of all numerical values is "parts by weight".

※ Regarding silicates, the actual addition amount was described in the upper column, while the value in term of SiO₂ was described in parentheses of the lower column

Table 15

		Example 22	Example 23	Example 24	Example 25	Example 26	Example 27	Example 28	Example 29	Example 30
Compatibility Contact angle	First	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Second	67	65	67	64	67	64	63	56	53
	Third	61	61	62	58	63	59	57	49	47
	Forth	57	57	58	54	59	54	51	47	44
Water-striped contamination resistance	After 1 month	52	53	53	49	55	50	48	42	40
	After 3 months	○	○	○	○	○	○	○	⊙	⊙
	After 6 months	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	After 6 months	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Stain resistance		○	○	○	○	○	○	○	○	○
		Comparative Example 17	Comparative Example 18	Comparative Example 19	Comparative Example 20	Comparative Example 21	Comparative Example 22	Comparative Example 23	Comparative Example 24	Comparative Example 25
Compatibility Contact angle (degree) after water dipping	First	×	×	○	○	○	—	○	○	○
	Second	82	82	82	82	85	85	84	60	75
	Third	80	81	81	81	84	84	83	59	73
	Forth	81	80	80	79	80	84	82	58	70
Water-striped contamination resistance	After 1 month	80	81	80	79	80	83	82	58	70
	After 3 months	×	×	×	×	×	×	×	Crack occurred on the surface	×
	After 6 months	×	×	×	×	×	×	×		△
	After 6 months	×	×	×	×	×	×	×	×	△
Stain resistance		×	×	×	×	×	×	×	○	△

Table 16

	Kind of silicate		Kind of modified alcohol		Ester interchange rate		Amount of SiO ₂ Weight %
	Kind	Addition amount (parts by weight)	Number of carbon atoms	Alcohol	Addition amount (parts by weight)	Number of mols	
Alkoxysilane condensate 15	Methyl silicate B	100	C4	n-butyl alcohol	44.4	3	40.7
Alkoxysilane condensate 16	Methyl silicate B	100	C6	n-hexyl alcohol	20.4	1	4.7
Alkoxysilane condensate 17	Methyl silicate A	100	C4	n-butyl alcohol	51.8	7	43.2
Alkoxysilane condensate 18	Methyl silicate A	100	C5	n-amyl alcohol	35.2	4	45.7
Alkoxysilane condensate 19	Methyl silicate A	100	C6	n-hexyl alcohol	20.4	2	49.1
Alkoxysilane condensate 20	Methyl silicate A	100	C7	n-heptyl alcohol	58.0	5	39.4
Alkoxysilane condensate 21	Methyl silicate A	100	C4	n-butyl alcohol	88.8	12	37.2
Alkoxysilane condensate 22	Methyl silicate A	100	C13	n-dodecyl alcohol	120	6	27.8
Alkoxysilane condensate 23			C4				48.0
Methyl silicate A							56.0
Methyl silicate B							51.0

Alkoxysilane condensate: weight-average molecular weight:1200, average condensation degree:about 8, nonvolatile content:99.8%
(low condensate of monobutoxytrimethoxysilane)

Methyl silicate A: weight-average molecular weight:1000, average condensation degree:about 8, nonvolatile content:100%

Methyl silicate B: weight-average molecular weight:500, average condensation degree:about 4, nonvolatile content:100%

Table 17

Polyol 5	Solution grade acrylic polyol, SP:8.7, weight-average molecular weight:15000, hydroxyl group value:50 KOH mg/g, nonvolatile content:50%, kind of solvent: mineral spirit
Polyol 6	NAD grade acrylic polyol, SP:9.1, weight-average molecular weight:50000, hydroxyl group value:50 KOH mg/g, nonvolatile content:50%, kind of solvent: mineral spirit
Isocyanate 4	Mineral spirit solution of isocyanurate type acrylic polyol of hexamethylene diisocyanate, nonvolatile content:40%, NCO content: 8.0%
Alkoxysilane condensate 15 - 22	Described in Synthesis Example I (see Table 16)
Alkoxysilane condensate 23	Monobutoxytrimethoxysilane low condensate (existence proportion of butyl group:22%), condensation degree:about 8, weight-average molecular weight:1000, nonvolatile content:99.8%, Residual ratio of silica:48.0% by weight
Amine compound 1	Di n-butylamine
Amine compound 2	Triethylamine
Ethyl silicate	Weight-average molecular weight:600, nonvolatile content:100%, residual ratio of silica:40% by weight
Methyl silicate B	Weight-average molecular weight:500, nonvolatile content:100%, residual ratio of silica:51% by weight
Methyl silicate A	Weight-average molecular weight:1000, nonvolatile content:100%, residual ratio of silica:56% by weight
Polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound	Described in Synthesis Example II
Pigment	Rutile titanium oxide

Table 18

	Example 31	Example 32	Example 33	Example 34	Example 35	Example 36	Example 37	Example 38
Polyol 5 (solid content)	200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
Polyol 6 (solid content)				200 (100)				
Isocyanate 4 [NCO/OH ratio]	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.3 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
Alkoxysilane condensate 15	12.3 (5.0)							
Alkoxysilane condensate 16		11.3 (5.0)						
Alkoxysilane condensate 17			11.5 (5.0)					
Alkoxysilane condensate 18				11.0 (5.0)				22.0 (11.0)
Alkoxysilane condensate 19					20.5 (10.0)			
Alkoxysilane condensate 20						63.5 (25.0)		
Alkoxysilane condensate 21								
Alkoxysilane condensate 22								
Alkoxysilane condensate 23							21.0 (10.0)	
Amine compound 1								
Amine compound 2	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.1
Ethyl silicate								
Methyl silicate B								
Methyl silicate A								
Polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound				10.0	5.0	1.0	3.0	
Pigment	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※ Unit of all numerical values is "parts by weight".

※ Regarding silicates, the actual addition amount was described in the upper column, while the value in term of SiO₂ was described in parentheses of the lower column

Table 19

	Comparative Example 26	Comparative Example 27	Comparative Example 28	Comparative Example 29	Comparative Example 30	Comparative Example 31	Comparative Example 32	Comparative Example 33
Polyol 5 (solid content)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
Polyol 6 (solid content)								
Isocyanate 4 [NCO/OH ratio]	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
Alkoxysilane condensate 15								
Alkoxysilane condensate 16								
Alkoxysilane condensate 17								
Alkoxysilane condensate 18							0.9 (0.4)	131 (60.0)
Alkoxysilane condensate 19								
Alkoxysilane condensate 20								
Alkoxysilane condensate 21				13.5 (5.0)				
Alkoxysilane condensate 22					36.0 (10.0)			
Alkoxysilane condensate 23								
Amine compound 1				0.5	0.5			
Amine compound 2								
Ethyl silicate		12.5 (5.0)						
Methyl silicate B			20.0 (10.0)					
Methyl silicate A	17.9 (10.0)							
Polyalkylene oxide chain- containing alkoxysilane compound								
Pigment	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※ Unit of all numerical values is "parts by weight".

※ Regarding silicates, the actual addition amount was described in the upper column, while the value in term of SiO₂ was described in parentheses of the lower column

Table 20

	Example 31	Example 32	Example 33	Example 34	Example 35	Example 36	Example 37	Example 38
Compatibility	○	○	○	○	○	○	○	○
Contact angle (degree)								
First	67	70	67	62	59	58	60	66
Second	62	65	60	56	52	50	53	58
Third	58	60	57	46	46	44	47	54
Anti- contamination property								
After 1 month	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○
After 3 months	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
After 6 months	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Interlaminar adhesion property								
After 16 hours	10	10	10	10	10	10	10	10
After 3 days	10	10	10	10	10	10	10	10
After 7 days	10	10	10	10	10	10	10	10
Stain resistance	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○

Table 21

	Comparative Example 26	Comparative Example 27	Comparative Example 28	Comparative Example 29	Comparative Example 30	Comparative Example 31	Comparative Example 32	Comparative Example 33
Compatibility	△	×	○	○	○	—	○	×
First	82	82	82	83	85		84	60
Second	80	81	81	82	83	84	82	59
Third	79	80	81	81	80	84	80	58
After 1 month	×	×	×	×	×	×	×	Crack occurred on the surface
After 3 months	×	×	×	×	×	×	×	
After 6 months	×	×	×	×	×	×	×	
After 16 hours	10	10	10	10	10	10	10	8
After 3 days	10	8	10	10	10	10	10	0
After 7 days	8	6	10	10	10	10	10	0
Stain resistance	△	×	×	×	×	×	×	◎

Table 22

	Kind of silicate		Kind of modified alcohol		Ester interchange			Amount of SiO ₂
	Kind	Addition amount (parts by weight)	Number of carbons	Alcohol	Addition amount (parts by weight)	Number of mols	%	
Methyl silicate A	—	—	—	—	—	—	—	56.0
Methyl silicate B	—	—	—	—	—	—	—	59.0
Ethyl silicate	—	—	—	—	—	—	—	40.0
Alkoxysilane condensate 24	—	—	C4	—	—	—	22	48.0
Alkoxysilane condensate 25	Methyl silicate A	100	C4	n-butyl alcohol	44.5	6	33	44.7
Alkoxysilane condensate 26	Methyl silicate C	100	C3	n-propyl alcohol	13.4	4	13	58.6
Alkoxysilane condensate 27	Methyl silicate C	100	C7	n-heptyl alcohol	19.4	3	9	53.7
Alkoxysilane condensate 28	Methyl silicate A	100	C10	n-decyl alcohol	74.1	10	61	23.4
Alkoxysilane condensate 29	Methyl silicate A	100	C12	n-dodecyl alto	37.3	2	11	42.8

Methyl silicate A: weight-average molecular weight:1000, average condensation degree:about 8, nonvolatile content:100%
 Methyl silicate C: weight-average molecular weight:1800, average condensation degree:about 15, nonvolatile content:100%
 Ethyl silicate: weight-average molecular weight:700, average condensation degree:about 5, nonvolatile content:100%
 Alkoxysilane condensate 24:

Monobutoxytrimethoxysilane condensate having a weight-average molecular weight of 1000, an average condensation degree of about 8 and a nonvolatile content of 99.8%

Table 23

	Remarks
Acrylic resin 1	weight-average molecular weight:95000, Tg:50°C, resin solid content:50%, monomer composition:methyl methacrylate, vinyl acetate, n-butyl methacrylate
Acrylic resin 2	weight-average molecular weight:135000, Tg:10°C, resin solid content:50%, monomer composition:methyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate
Methyl silicate A	weight-average molecular weight:1000, condensation degree:about 8, nonvolatile content:100%
Ethyl silicate	weight-average molecular weight:700, condensation degree:about 5, nonvolatile content:100%
Alkoxysilane condensate 24	Monobutoxytrimethoxysilane low condensate (existence proportion of butyl group:22%), condensation degree:about 8, weight-average molecular weight:1000, nonvolatile content:99.8%, Residual ratio of silica:48.0% by weight
Alkoxysilane condensate 25-29	Described in Synthesis Example I (See Table 22)
Polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 1	Described in Synthesis Example II
Polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 2	Described in Synthesis Example II
Polyethylene glycol 1	PEG-400 manufactured by Kowa Junyaku Co., Ltd., number-average molecular weight:400, nonvolatile content:100%
Polyethylene glycol 2	PEG-1000 manufactured by Kowa Junyaku Co., Ltd., number-average molecular weight:1000, nonvolatile content:100%
Amine compound 2	Triethylamine
Pigment	Rutile titanium oxide

※ Tg: glass transition temperature

Table 24

	Example 39	Example 40	Example 41	Example 42	Example 43	Example 44	Comparative Example 34	Comparative Example 35	Comparative Example 36	Comparative Example 37	Comparative Example 38	Comparative Example 39	Comparative Example 40	Comparative Example 41
Acrylic resin 1	200 (100)		200 (100)	200 (100)			200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)		200 (100)	200 (100)
Acrylic resin 2		200 (100)			200 (100)	200 (100)				200 (100)		200 (100)		
Methyl silicate A										200 (100)				
Ethyl silicate								25.0 (10.0)	25.0 (10.0)	18.0 (10.0)				
Alkoxysilane condensate 24	21.0 (10.0)		21.0 (10.0)											
Alkoxysilane condensate 25				33.5 (15.0)										
Alkoxysilane condensate 26		8.5 (5.0)			8.5 (5.0)								0.9 (0.5)	68.0 (840.0)
Alkoxysilane condensate 27						37.0 (20.0)								
Alkoxysilane condensate 28											21.5 (5.0)			
Alkoxysilane condensate 29												23.5 (10.0)		
Polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 1	5.0		3.0			3.0							1.0	
Polyalkylene oxide chain-containing alkoxysilane compound 2				5.0	5.0									3.0
Polyethylene glycol 1														
Polyethylene glycol 2									15.0					
Amine compound 2	0.3	0.3								15.0				
Pigment	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※ Regarding the numerical value, the actual amount is described, and the solid content was described in parentheses. Regarding silicates, the actual addition amount was described in the upper column, while the value in term of SiO₂ was described in parentheses of the lower column.

Table 25

	Example 39	Example 40	Example 41	Example 42	Example 43	Example 44	Comparative Example 34	Comparative Example 35	Comparative Example 36	Comparative Example 37	Comparative Example 38	Comparative Example 39	Comparative Example 40	Comparative Example 41
Appearance of the coat after curing	○	○	○	○	○	○	○	○	deterioration in gloss	deterioration in gloss	○	○	○	○
Water dipping	56°	64°	60°	58°	59°	56°	83°	78°	70°	66°	74°	76°	72°	54°
First (contact angle)														
Second (contact angle)	48°	50°	47°	44°	48°	44°	83°	76°	68°	63°	70°	72°	70°	50°
Third (contact angle)	40°	43°	42°	40°	41°	38°	83°	76°	64°	60°	68°	72°	70°	48°
Water- striped contami nation	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	×	Crack occurred on the surface
After 1 month														
After 3 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×	△	×	×	
After 6 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×	△	×	△	
Stain resistance	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	×	×	○	○	○	○
Remarks									Tack occurs on the surface.	Tack occurs on the surface.				

Table 26

	Example 45	Example 46	Example 47	Example 48	Example 49	Example 50	Example 51
Alkoxyisyl group-containing acrylic resin	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)
Alkoxyisilane condensate 1	5.0 (9.4)		8.0 (15.1)				
Alkoxyisilane condensate 2				6.0 (12.1)			3.0 (6.0)
Alkoxyisilane condensate 3					11.0 (23.5)		
Alkoxyisilane condensate 4						5.0 (11.2)	
Alkoxyisilane condensate 5		15.0 (45.4)					
Alkoxyisilane condensate 6							
Alkoxyisilane condensate 7							
Alkoxyisilane condensate 8							
Methyl silicate A							
PEO-alkoxyisilane compound 1			3.0	5.0			
PEO-alkoxyisilane compound 2					10.0	15.0	10.0
Rutile titanium oxide	80	80	80	80	80	80	80
Dibutyltin laurate	2.0	2.0	2.0				
Dibutyltin maleate				2.0	2.0	2.0	2.0

(Note) ① The numerical value represents a solid content. The actual addition amount is described in parentheses.

② Regarding alkoxyisilane condensate and silicate, the value in term of SiO₂ was described. The actual addition amount was described in parentheses.

Table 27

	Comparative Example 42	Comparative Example 43	Comparative Example 44	Comparative Example 45	Comparative Example 46	Comparative Example 47
Alkoxyisilyl group-containing acrylic resin	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)
Alkoxyisilane condensate 1			45.0 (84.9)			
Alkoxyisilane condensate 2						
Alkoxyisilane condensate 3						
Alkoxyisilane condensate 4						
Alkoxyisilane condensate 5						
Alkoxyisilane condensate 6				10.0 (22.9)		
Alkoxyisilane condensate 7					20.0 (67.8)	
Alkoxyisilane condensate 8	15.0 (35.1)					
Methyl silicate A						3.0 (5.4)
PEO-alkoxyisilane compound 1		3.0	5.0		3.0	
PEO-alkoxyisilane compound 2				15.0		10.0
Rutile titanium oxide	80	80	80	80	80	80
Dibutyltin laurate	2.0	2.0	2.0			
Dibutyltin maleate				2.0	2.0	2.0

(Note) ①The numerical value represents a solid content. The actual addition amount is described in parentheses.

②Regarding alkoxyisilane condensate and silicate, the value in term of SiO₂ was described. The actual addition amount was described in parentheses.

Table 28

		Examples										Comparative Examples				
		45	46	47	48	49	50	51	42	43	44	45	46	47		
Contact	Before dipping in water	69	67	58	56	56	50	56	76	74	66	71	78	60		
	First dipping in water	52	45	40	41	38	48	44	74	70	43	70	76	58		
	Second dipping in water	46	41	36	37	34	44	40	72	67	36	68	76	54		
	Third dipping in water	40	34	30	29	30	40	36	72	62	30	67	74	54		
Anti-staining	After 1 month	-2.4	-2.2	-1.2	-1.0	-1.0	-0.9	-2.0	-6.8	-4.9	-1.4	-5.2	-6.6	-3.6		
	After 3 months	-1.8	-1.6	-1.1	-0.9	-0.9	-0.7	-1.8	-6.6	-5.2	Whole area crack occurred	-5.8	-7.1	-2.8		
	After 6 months	-1.0	-1.3	-0.9	-0.8	-0.8	-0.6	-1.4	-6.0	-4.7		-5.1	-9	-1.4		
	After 1 year	-0.9	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.6	-0.9	-5.4	-4.0		-4.7	-10	-1.2		
Rain-striped	After 1 month	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	△	△	△		
	After 3 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	Whole area crack occurred	△	×	○		
	After 6 months	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×		×	×	◎		
	After 1 year	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×		×	×	◎		
Stain resistance		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	△	×	◎		

CLAIMS

1. An anti-contamination coating composition comprising a polyurethane-forming component (PU-I) obtained by mixing a polyol compound (A1) having a weight-average molecular weight of 5000 to 80000 and a hydroxyl group value of 20 to 150 (KOH mg/g) with a polyisocyanate compound (B1) in a NCO/OH equivalent ratio of 0.6 to 1.4, and a tetraalkoxysilane condensate, wherein the tetraalkoxysilane condensate is contained in the amount of 1.0 to 40.0 parts by weight in term of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound, and the tetraalkoxysilane condensate is a tetraalkoxysilane condensate (C1), which has an average condensation degree of 4 to 20 and has an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate.

2. The anti-contamination coating composition according to claim 1, wherein the polyol compound (A1) is an organic solvent-soluble fluorine-containing copolymer obtained by copolymerizing fluoroolefin, at least one of vinyl ester and vinyl ether, and a hydroxyl group-containing monomer as an essential constituent monomer.

3. The anti-contamination coating composition according to claim 1 or 2, wherein a hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing a poly alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 was added in the amount of 0.1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound (A1).

4. The anti-contamination coating composition according to any one of claims 1 to 3, wherein an amine compound (E) was added in the amount of 0.02 to 5.0 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polyol compound (A1).

5. The anti-contamination coating composition according to claim 1 or 3, wherein the polyol compound (A1) contains a tertiary amino group-containing acrylic polyol.

6. The anti-contamination coating composition according to claim 2 or 3,



wherein the fluorine-containing copolymer contains a fluorine-containing copolymer having a tertiary amino group.

7. The anti-contamination coating composition according to claim 1, wherein the polyol compound (A1) is a polyol compound having a glass transition temperature (T_g) of 15 to 100°C and the polyisocyanate compound (B1) has a concentration of a polyisocyanate group of the solid content of from 3 to 15% by weight as polyurethane-forming component (PU-III) and wherein a polycaprolactonediol and/or polycaprolactonetriol (G) having a weight-average molecular weight of 300 to 3000 and a hydroxyl group value of 30 to 550 (KOH mg/g) are contained in the solid amount of 1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound (A1).

8. The anti-contamination coating composition according to claim 7, wherein a hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing a poly alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 was added in the amount of 0.1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the polyol compound (A1).

9. An anti-contamination coating composition comprising a polyurethane-forming component (PU-II) containing a polyol compound (A2) having a solubility parameter of 6.5 to 9.5, a weight-average molecular weight of 5000 to 150000 and a hydroxyl group value of 15 to 100 (KOH mg/g) dissolved and/or dispersed in a non-aqueous solvent and a polyisocyanate compound (B2) in a NCO/OH equivalent ratio of 0.7 to 2.0, a tetraalkoxysilane condensate (C2) which is a condensate of tetraalkoxysilane having an average condensation degree of 4 to 20 and which has an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and an alkyl group having 4 to 12 carbon atoms, the alkyl group having 4 to 12 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, and a hydrophilic compound alkoxysilane (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing a poly alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40, wherein the tetraalkoxysilane condensate (C2) is contained in the amount of 1.0 to 50.0 parts by weight in term of SiO_2 and the hydrophilic alkoxysilane compound (D) is contained in



the solid content of 1.0 to 50.0 parts by weight, respectively, relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the polyol compound (A2).

10. An anti-contamination coating composition comprising a polyurethane-forming component (PU-II) containing a polyol compound (A2) having a solubility parameter of 6.5 to 9.5, a weight-average molecular weight of 5000 to 150000 and a hydroxyl group value of 15 to 100 (KOH mg/g) dissolved and/or dispersed in a non-aqueous solvent and a polyisocyanate compound (B2) in a NCO/OH equivalent ratio of 0.7 to 2.0, a tetraalkoxysilane condensate (C2) which is a condensate of tetraalkoxysilane having an average condensation degree of 4 to 20 and which has an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and an alkyl group having 4 to 12 carbon atoms, the alkyl group having 4 to 12 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, and an amine compound (E), wherein the tetraalkoxysilane condensate (C2) is contained in the amount of 1.0 to 50.0 parts by weight in term of SiO_2 and the amine compound (E) is contained in the solid content of 0.02 to 5.0 parts by weight, respectively, relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the polyol compound (A2).

11. The anti-contamination coating composition according to claim 9, wherein the amine compound (E) is contained in the solid content of 0.02 to 5.0 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polyol compound (A2).

12. The anti-contamination coating composition according to any one of claims 9 to 11, wherein not less than 50% by weight of all solvents in the coating composition is occupied by an aliphatic hydrocarbon.

13. An anti-contamination coating composition comprising a tetraalkoxysilane condensate (C1) which is a tetraalkoxysilane condensate having an average condensation degree of 4 to 20 and which has an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, in the amount of 1 to 30 parts by weight in term of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the solid content of an acrylic copolymer resin (AC) which contains an acrylate and/or a methacrylate monomer and has a glass transition

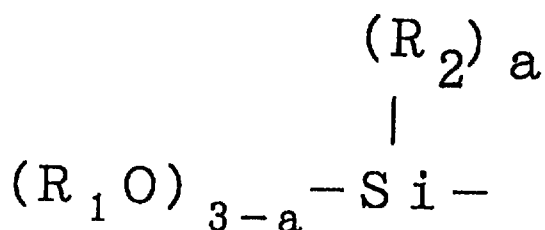


temperature of 0 to 100°C.

14. The anti-contamination coating composition according to claim 13, wherein the hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 is added in the solid content of 0.1 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the acrylic copolymer resin (AC).

15. The anti-contamination coating composition according to claim 13 or 14, wherein the amine compound (E) is added in the solid content of 0.02 to 5.0 parts by weight relative to 100 parts by weight of the resin solid content of the acrylic copolymer resin (AC).

16. An anti-contamination coating composition comprising a compound (C1) which is a tetraalkoxysilane condensate having an average condensation degree of 4 to 20 and which has an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, in the amount of 1.0 to 20.0 parts by weight in term of SiO₂ relative to 100 parts by weight of the solid content of an alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer resin (AS) which has a group represented by the general formula (chemical formula 1)



(wherein R₁ represents an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms; R₂ represents a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group selected from the group consisting of alkyl, aryl and aralkyl groups having 1 to 10 carbon atoms; and a represents 0, 1 or 2).

17. The anti-contamination coating composition according to claim 16, wherein the content of (C1) is from 1.0 to 10 parts by weight relative to 100 parts by weight of the solid content of the alkoxysilyl group-containing acrylic copolymer resin (AS).



18. The anti-contamination coating composition according to claim 16 or 17, wherein the hydrophilic alkoxysilane compound (D) having a weight-average molecular weight of 150 to 3500 and containing an poly alkylene oxide chain having repeating units of 2 to 40 is added in the solid content of 0.1 to 20 parts by weight.

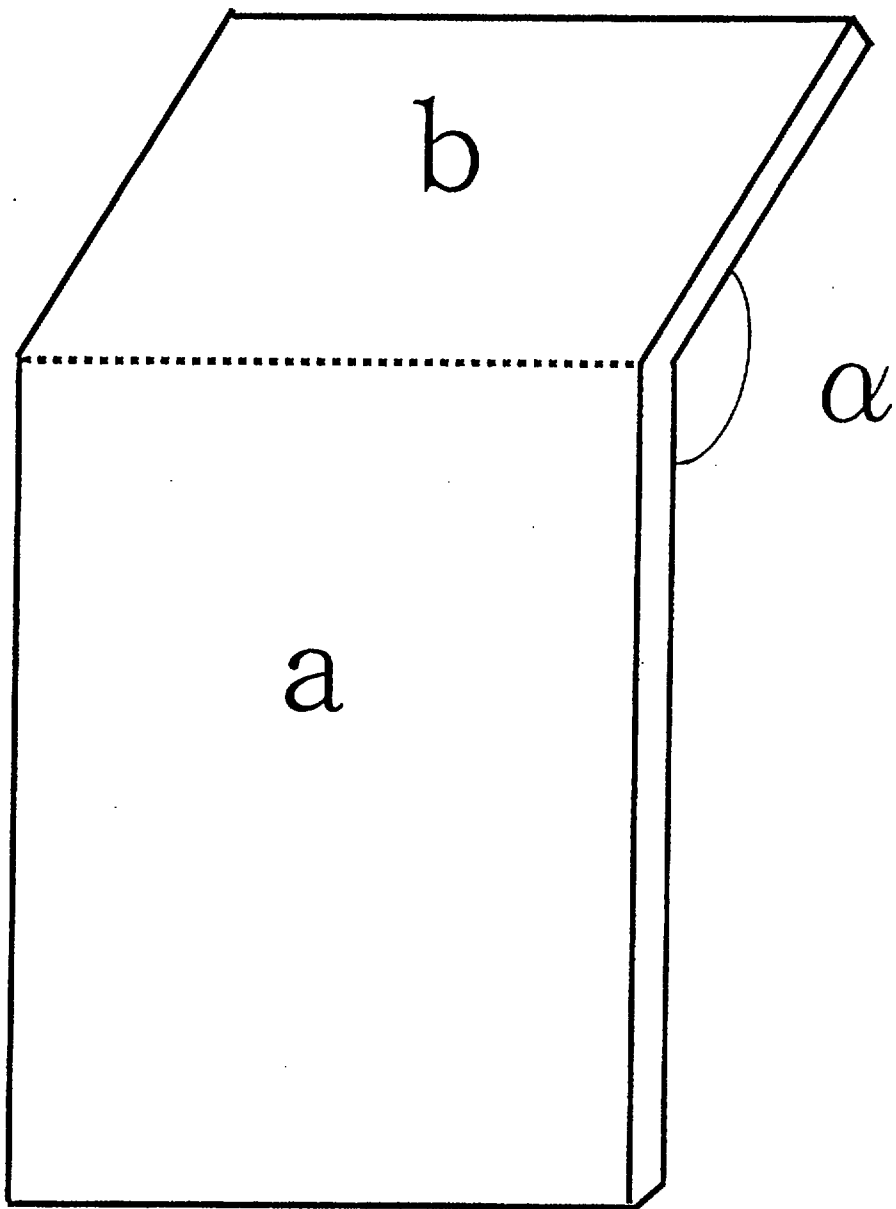
19. The anti-contamination coating composition according to any one of claims 3 to 6, claim 8, claim 9, claim 11, claim 12, claim 14, claim 15 and claim 18, wherein the polalkylene oxide chain constituting the hydrophilic alkoxysilane compound (D) is a polyethylene oxide chain.



ABSTRACT

The present invention relates to a coating composition, which forms an anti-contamination coat having hydrophilicity on the surface, soil-release effect and excellent stain resistance to oil, and which is also suitable for outside wall coating of buildings, having excellent interlaminar adhesion when multiple coating is performed. A conventional anti-contamination coating was insufficient in stainproofing performance immediately after formation of the coat, and there was no coating which is superior in stain resistance to oil and interlaminar adhesion. The coating composition of the present invention is obtained by mixing a tetraalkoxysilane condensate which has an average condensation degree of 4 to 20 and has an alkyl group having 1 to 2 carbon atoms and an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms, or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms and an alkyl group having 4 to 12 carbon atoms, the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms or 4 to 12 carbon atoms being contained in the amount of 5 to 50% by equivalent based on all alkyl groups in the condensate, with a polyurethane resin, an acrylic copolymer resin or a silicone-acrylic copolymer resin in the amount of 1.0 to 40.0 parts by weight in term of SiO_2 relative to 100 parts by weight of the polyol compound. The addition of a hydrophilic alkoxysilane having a poly alkylene oxide chain compound is also suitable.

Fig. 1



A diagram of a rectangular prism. The front face is a rectangle with height labeled a and width labeled b . The depth of the prism is labeled α on the right side. A dashed line indicates the hidden edge of the front face.

表面が親水性であってソイルリリース効果を有し、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れた非汚染型の塗膜を形成し、さらに多数回塗りを行う際の層間密着性にも優れた建築物等の外壁塗装に適した塗料組成物に関する。従来の非汚染塗料は塗膜形成直後の汚染防止性能が十分ではなく、油性汚れの染み込み抵抗性、層間密着性等にも優れた塗料は無かった。本発明はポリウレタン系樹脂、アクリル系共重合樹脂、またはシリコンアクリル共重合体樹脂に対して、平均縮合度が4～2.0であり、かつ該縮合物は炭素数1～2と3～10または1～3と4～12のアルキル基を有し、炭素数3～10または4～12のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物をSiO₂換算値でポリオール化合物100重量部に対して1.0～40.0重量部配合したものである。ポリアルキレンオキサイド鎖を有する親水性アルコキシシラン化合物の添加も好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AC	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	DG	ジブチ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TA	タリク
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	US	米国
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CO	コロンビア	JP	日本	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
DE	ドイツ	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
EE	エストニア	LC	セント・ルシア	PT	ポルトガル		
		LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
		LS	レソト	RU	ロシア		
				SD	スーダン		
				SE	スウェーデン		
				SG	シンガポール		
				SI	スロベニア		
				SK	スロヴァキア		
				SL	シエラレオネ		