

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4594955号  
(P4594955)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8G 77/38</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 77/38
<b>CO8G 77/442</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 77/442
<b>CO8F 290/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 290/14

請求項の数 1 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2007-101136 (P2007-101136)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成19年4月6日(2007.4.6)		株式会社日本触媒
(62) 分割の表示	特願平9-291390の分割		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
原出願日	平成9年10月23日(1997.10.23)	(74) 代理人	100141472
(65) 公開番号	特開2007-224312 (P2007-224312A)		弁理士 赤松 善弘
(43) 公開日	平成19年9月6日(2007.9.6)	(74) 代理人	100073461
審査請求日	平成19年4月6日(2007.4.6)		弁理士 松本 武彦
		(72) 発明者	富久 大成
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	名村 一郎
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
			日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機鎖とポリシロキサン基から構成され、前記ポリシロキサン基中に少なくとも1個の  $\text{Si}-\text{OR}^1$  ( $\text{R}^1$  は水素原子、および、置換されていてもよいアルキル基、アシル基から選ばれる少なくとも1種の基であり、 $\text{R}^1$  が1分子中に複数ある場合、複数の  $\text{R}^1$  は互いに同一であってもよく、異なってもよい。) を有する含珪素ポリマー(P)を、単独で、または加水分解可能な金属化合物(G)とともに、加水分解・縮合する工程と、加水分解・縮合物にエチレン性不飽和基を有するカップリング剤を反応させる工程と、を含む、複合微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い透明性と硬度を有する硬化膜や硬化物を得させる複合微粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉄、ステンレス、アルミニウム等の金属素材；モルタル、スレート等の無機素材；プラスチック、木材、紙等の有機素材の表面に被膜を形成する等の目的で成膜性樹脂組成物が用いられている。この成膜性樹脂組成物は、主成分として成膜性樹脂を含み被膜形成性能

を有するが、得られる被膜の硬度が低いので、硬度を要求される用途では、シリカ微粒子等の補強用無機充填剤をさらに添加して使用されている。しかしながら、シリカ微粒子等の従来の補強用無機充填剤は樹脂中に分散しにくいという欠点があり、膜性能や保存安定性等で問題があった。

本発明者らは、このような問題を解消するために、無機微粒子に有機ポリマーが一体化してなる複合微粒子を開発した。この複合微粒子は無機微粒子に一体化させた有機ポリマーが、アクリルポリオールとイソシアネートからなる成膜性樹脂に対する親和性を持つため、無機微粒子の成膜性樹脂に対する分散性を大いに向上させることが出来る。この複合微粒子を配合した成膜用組成物は、膜性能や安定性に極めて優れており、得られた被膜は耐候性にも優れ、耐汚染性も良くなっている（例えば、特許文献1参照。）。 10

#### 【0003】

しかし、その後の研究により、この成膜用組成物から得られる被膜は、被膜のマトリックスがアクリルポリオールとイソシアネートとの反応のみによって形成されているため、硬くすることに限界があり、耐擦り傷性が低い。複合微粒子の添加量を増やして高硬度にすることが考えられるが、そうすると、被膜は、もろく、強靱さが不十分である。

【特許文献1】特開平7-178335号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

本出願人は、この問題を改善するため、上記複合微粒子に配合する被膜形成成分として、重合性官能基を含有する化合物を選んだ（特願平9-42576号）。すなわち、マトリックスに高架橋密度構造を持ち込むことによって、マトリックス部分の硬度をたかめることにした。この硬化性樹脂組成物は、マトリックスが重合性であるため、被膜形成以外の用途にも使用し得る。 20

しかし、より硬度の高い硬化物、より透明性の高い硬化膜や硬化物を得るためには、他の工夫が求められる。

すなわち、本発明が解決しようとする課題は、耐候性および耐汚染性に優れるだけでなく、高い透明性と硬度を有する硬化膜や硬化物を得させる複合微粒子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】 30

#### 【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するため、先に開発した複合微粒子の改良につき工夫を凝らした。そして、複合微粒子に付加反応性を付与することに着眼し、種々実験、研究を重ね、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる複合微粒子の製造方法は、

有機鎖とポリシロキサン基から構成され、前記ポリシロキサン基中に少なくとも1個のSi-OR<sup>1</sup>基（R<sup>1</sup>は水素原子、および、置換されていてもよいアルキル基、アシル基から選ばれる少なくとも1種の基であり、R<sup>1</sup>が1分子中に複数ある場合、複数のR<sup>1</sup>は互いに同一であってもよく、異なってもよい。）を有する含珪素ポリマー（P）を、単独で、または加水分解可能な金属化合物（G）とともに、加水分解・縮合する工程と、 40

加水分解・縮合物にエチレン性不飽和基を有するカップリング剤を反応させる工程と、を含む製造方法である。

【発明の効果】

#### 【0006】

本発明にかかる複合微粒子の製造方法は、分散性に優れ、付加重合性に富み、耐候性および耐汚染性に優れるだけでなく、高い透明性と硬度を有する硬化膜や硬化物を得させることができる複合微粒子を容易に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0007】

〔複合微粒子〕 50

本発明にかかる複合微粒子は、無機微粒子に有機ポリマーが一体化してなる微粒子であり、さらに、エチレン性不飽和基を含有している。このエチレン性不飽和基は、複合微粒子に付加反応性を付与する働きがある。エチレン性不飽和基は、直接、または、2価有機基を介して間接的に、無機微粒子および/または有機ポリマーと結合している。これらのうち、エチレン性不飽和基が2価有機基を介して間接的に結合していると、製造し易い。エチレン性不飽和基の結合部位は、無機微粒子の表面でもよく、有機ポリマーの主鎖および/または側鎖でもよい。これらのうち、エチレン性不飽和基が無機微粒子の表面に結合されていると、無機微粒子の表面の付加反応性が高くなる。

#### 【0008】

エチレン性不飽和基の具体例としては、たとえば、末端ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、置換メタクリル基、エチレン基、アセチレン基等が挙げられ、これらは1種または2種以上併存し得る。

上記2価有機基の具体例としては、たとえば、メチレン、エチレン、イソプロピレン基等の直鎖または分岐状のアルキレン基、または、置換アルキレン基；フェニレン基、置換フェニレン基；上記アルキレン基の炭素鎖の任意の炭素原子が酸素原子等で置き換えられたオキシアルキレン基等が挙げられ、これらは1種または2種以上併存し得る。

複合微粒子に含まれるエチレン性不飽和基の含有量については特に限定はなく、好ましくは複合微粒子1g当たり0.01~100mmol/g、さらに好ましくは0.05~50mmol/gである。上記範囲を外れると、エチレン性不飽和基による付加反応性が十分に発揮されないおそれがある。

#### 【0009】

複合微粒子にエチレン性不飽和基を導入する方法については、後述する、エチレン性不飽和基を有するカップリング剤を反応させる方法が一般的であるが、この方法に限定されない。

無機微粒子と有機ポリマーの一体化は、無機微粒子に有機ポリマーが固定されることで達成されても良く、後述するように、有機質部分と無機質部分を有するシロキサン化合物である含珪素ポリマー(P)を加水分解・縮合することで無機微粒子を形成すると同時に有機ポリマーとの一体化を達成しても良い。前記において、固定とは、一時的な接着や付着を意味するのではなく、複合微粒子を溶剤で洗ったときに洗液中に有機ポリマーが検出されないことを意味し、この現象は、有機ポリマーと無機微粒子の間で化学結合が生成していることを強く示唆している。

#### 【0010】

前記無機微粒子は、実質的に無機物からなる微粒子であれば良く、構成する元素の種類を問わないが、無機酸化物が好ましく用いられる。無機微粒子の形状は、球状、針状、板状、鱗片状、破碎粒状等、任意である。

複合微粒子の平均粒子径については特に限定はなく、好ましくは5~200nm、さらに好ましくは5~100nm、最も好ましくは5~50nmである。複合微粒子の平均粒子径が5nm未満であると、複合微粒子の表面エネルギーが高くなり、複合微粒子の凝集が起こりやすくなる。複合微粒子の平均粒子径が200nmを超えると、被膜の透明性が低下するおそれがある。

#### 【0011】

複合微粒子の粒子径の変動係数(粒子径分布)については、特に限定はなく、50%以下が好ましく、40%以下がさらに好ましく、30%以下が最も好ましい。複合微粒子の粒子径分布が広すぎると、すなわち、粒子径の変動係数が50%を超えると、被膜表面の凹凸が激しくなり、被膜の平滑性が失われるからである。

前記無機酸化物は、金属元素が主に酸素原子との結合を介して3次元のネットワークを構成した種々の含酸素金属化合物と定義される。無機酸化物を構成する金属元素としては、たとえば、元素周期律表II~VI族から選ばれる元素が好ましく、III~V族から選ばれる元素がさらに好ましい。その中でも、Si、Al、Ti、Zrから選ばれる元素が特に好ましい。金属元素がSiであるシリカ微粒子は、製造し易く、入手が容易である

10

20

30

40

50

ので、最も好ましい無機微粒子である。無機酸化物は、その構造中に、有機基や水酸基を含有することがある。これらの基は、後述する原料となる金属化合物（G）に由来する各種の基が残留して含まれたりする。前記有機基とは、たとえば、置換されていてもよい炭素数20以下のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。無機微粒子を構成する無機酸化物は、1種のみである必要はなく、2種以上であっても良い。

#### 【0012】

無機微粒子はアルコキシ基を含有することが出来る。アルコキシ基の含有量は、好ましくは複合微粒子1g当たり0.01~50mmolである。アルコキシ基は無機微粒子の骨格を構成する金属元素に結合したR<sup>m</sup>O基を示す。ここに、R<sup>m</sup>は置換されていてもよいアルキル基であり、R<sup>m</sup>O基が複数あるとき、R<sup>m</sup>O基は同一であってもよく異なってもよい。R<sup>m</sup>の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル等が挙げられる。アルコキシ基は、無機微粒子の有機媒体との親和性や有機媒体中での分散性を補足的に向上させる。

前記有機ポリマーは、通常は、無機微粒子の表面に存在するが、その一部が無機微粒子の内部に包含されることがある。有機ポリマーの一部が無機微粒子の内部に包含されると、無機微粒子に適度な柔軟性と靱性を付与することができる。無機微粒子内の有機ポリマーの有無は、たとえば、複合微粒子を500~700で加熱して有機ポリマーを熱分解した後の無機微粒子の比表面積の測定値を、TEM等で測定される無機微粒子の直径より算出された比表面積の理論値と比較することにより、確認することができる。すなわち、無機微粒子内に有機ポリマーを包含している場合は、有機ポリマーの熱分解により無機微粒子内に多数の細孔が生じるため、熱分解後の無機微粒子の比表面積が、無機微粒子の直径から算出される比表面積の理論値よりもかなり大きい値となる。

#### 【0013】

有機ポリマーは、複合微粒子の樹脂内での分散性や有機媒体との親和性の向上に寄与するほか、この有機ポリマー自体がバインダーやマトリックスとして寄与することもある。有機ポリマーの構造は、直鎖状、分枝状、架橋構造等、任意である。有機ポリマーを構成する樹脂の具体例としては、たとえば、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルおよびこれらの共重合体であり、これらをアミノ基、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基等の官能基で一部変性した樹脂等であってもよい。これらのうち、アクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、アクリル-ポリエステル系樹脂等のアクリル単位を含む有機ポリマーは、塗膜形成能を有し、塗料等の被膜形成組成物用途に好適である。上記アクリル単位としては、たとえば、メチル（メタ）アクリレート単位、エチル（メタ）アクリレート単位や、ポリエチレングリコール側鎖等の水酸基を有する（メタ）アクリレート単位等の水酸基を有するメタクリレート単位等の極性の高い側鎖を有する単位等を挙げることができ、これらの単位は被膜の耐汚染性を向上させる。

#### 【0014】

複合微粒子における無機微粒子と有機ポリマーとの一体化は、有機質部分と無機質部分を有するシロキサン化合物を加水分解・縮合する際に、無機微粒子を形成すると同時に行われることがあることは前述した。このようなシロキサン化合物としては、有機鎖とポリシロキサン基から構成され、前記ポリシロキサン基中に少なくとも1個のSi-OR<sup>1</sup>基を含有する構造を有する、後述の含珪素ポリマー（P）が好ましく挙げられる。この場合、有機ポリマーは含珪素ポリマー（P）の有機鎖に由来するものである。

有機ポリマーは、上記エチレン性不飽和基以外の官能基を有するものであってもよい。官能基がパーフルオロアルキル基および/またはシリコン基であると、被膜の耐汚染性が向上するため好ましい。パーフルオロアルキル基の具体例としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデ

10

20

30

40

50

シル基、パーフルオロテトラデシル基等が挙げられる。パーフルオロアルキル基が、パーフルオロメチル基およびパーフルオロエチル基のうちの少なくとも1種であると、有機ポリマーへの導入が容易であるため好ましい。パーフルオロアルキル基中のフッ素原子の一部は、本発明の効果をそこなわない範囲内で、塩素原子等の他の原子で置換されてもよい。パーフルオロアルキル基は、1種のみでもよく、2種以上が適宜組み合わせられてもよい。シリコン基の具体例としては、ジメチルシリコン基、ジフェニルシリコン基、メチルフェニルシリコン基、ジエチルシリコン基、メチルエチルシリコン基等が挙げられる。シリコン基が、ジメチルシリコン基およびジフェニルシリコン基のうちの少なくとも1種であると、有機ポリマーへの導入が容易であるため好ましい。シリコン基は、1種のみでもよく、2種以上が適宜組み合わせられてもよい。パーフルオロアルキル基およびシリコン基の分子量は、特に限定されないが、有機ポリマーへの導入を容易とするという観点からは、50,000以下であることが好ましく、10,000以下であることがより好ましい。有機ポリマーの主鎖とパーフルオロアルキル基および/またはシリコン基との結合形態は、特に限定されないが、これらの基と有機ポリマーの主鎖とが直接に結合したものの他に、エステル基(-COO-)またはエーテル基(-O-)等を介して結合したものでもよい。有機ポリマー中のパーフルオロアルキル基および/またはシリコン基の含有量は、特に限定されないが、全体重量の0.01~50%が好ましく、0.5~10%がより好ましい。含有量が0.01%未満であると、被膜形成時に複合微粒子の被膜表面への移行が起こりにくい。他方、50%を超えると、被膜表面から複合微粒子が抜け落ち、被膜の耐汚染性が低下するおそれがある。

10

20

## 【0015】

有機ポリマーの平均分子量は、特に限定されないが、有機溶剤に対する溶解性や複合微粒子の製造し易さ等を考慮すると、200,000以下であるのが好ましく、50,000以下であるのがさらに好ましい。

複合微粒子における無機微粒子と有機ポリマーの相互割合は、特に制限されないが、無機微粒子が有する硬度、耐熱性などの特性をより効果的に発揮させるためには無機微粒子の含有率をできるだけ高めるのが有利であり、このような観点から無機微粒子の含有率は5~99.5重量%であることが好ましい。無機微粒子の含有率の下限については、さらに好ましくは30重量%、最も好ましくは50重量%である。

## 【0016】

本発明の複合微粒子は、水および/または後述の有機溶剤中に分散させて、複合微粒子を含む分散体として取り扱うことができる。

本発明の複合微粒子は任意の方法で製造することができるが、以下に詳述する本発明の製造方法はその好ましい一例であり、この製造方法に限定されない。

## 〔複合微粒子の製造方法〕

本発明にかかる複合微粒子の製造方法は、加水分解・縮合工程とカップリング剤反応工程とを含む。加水分解・縮合工程は、無機微粒子と有機ポリマーとの一体化を行い、加水分解・縮合物である一体化微粒子を得る工程であり、カップリング剤反応工程は、エチレン性不飽和基を有するカップリング剤を一体化微粒子に反応させて、上記エチレン性不飽和基を無機微粒子の表面に結合させる工程である。

30

40

## 【0017】

加水分解・縮合工程は、有機鎖とポリシロキサン基から構成され、前記ポリシロキサン基中に少なくとも1個のSi-OR<sup>1</sup>基(R<sup>1</sup>は水素原子、および、置換されていてもよいアルキル基、アシル基から選ばれる少なくとも1種の基であり、R<sup>1</sup>が1分子中に複数ある場合、複数のR<sup>1</sup>は互いに同一であってもよく、異なってもよい。)を有する含珪素ポリマー(P)を、単独で、または加水分解可能な金属化合物(G)とともに、加水分解・縮合する工程である。含珪素ポリマー(P)と加水分解可能な金属化合物(G)の詳しい説明は後述する。

上記加水分解・縮合の方法は、特に限定されないが、反応を容易に行えるという理由から、溶液中で行うのが好ましい。ここでいう溶液とは、有機溶剤および/または水を媒体

50

とする液である。有機溶剤の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸 *i s o* - ブチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチル *i s o* - ブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル、ジ - *n* - ブチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、*i s o* - プロピルアルコール、*n* - ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用される。これらの中でも、水と溶解可能なアルコール類、ケトン類、エーテル類を用いることが好ましい。

10

## 【0018】

上記の加水分解・縮合は無触媒でも行うことができるが、必要に応じて、触媒として、酸性触媒または塩基性触媒の1種または2種以上を用いることができる。酸性触媒の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の無機酸類；酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、*p* - トルエンスルホン酸等の有機酸類；酸性イオン交換樹脂等が挙げられる。塩基性触媒の具体例としては、アンモニア；トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の有機アミン化合物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム - *t e r t* - ブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；塩基性イオン交換樹脂等が挙げられる。塩基性触媒を用いると、加水分解・縮合によって得られる無機微粒子がより強固な骨格を有するようになるため、塩基性触媒は酸性触媒よりも好ましい。

20

## 【0019】

加水分解・縮合の際の原料組成は、特に限定されるものではないが、含珪素ポリマー（*P*）、金属化合物（*G*）、有機溶剤、水または触媒等よりなる原料組成物全量に対する各原料の配合割合は以下のごとくである。含珪素ポリマー（*P*）は、0.1～80重量%が好ましく、0.5～30重量%がより好ましい。金属化合物（*G*）は、0～80重量%が好ましく、0～50重量%がより好ましい。有機溶剤は、0～99.9重量%が好ましく、20～99重量%がより好ましい。触媒は、0～20重量%が好ましく、0～10重量%がより好ましい。加水分解・縮合に用いる水の量は、加水分解・縮合によって含珪素ポリマー（*P*）または含珪素ポリマー（*P*）と金属化合物（*G*）が粒子化するに足る量であれば、特に限定されないが、加水分解・縮合をより十分に行い、粒子の骨格をより強固にするには、水の量は多ければ多いほど良い。具体的には、加水分解・縮合する加水分解性基に対する水のモル比は、0.1以上であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上である。

30

## 【0020】

含珪素ポリマー（*P*）において、有機鎖とポリシロキサン基は *S i* - *C* 結合、*S i* - *O* - *C* 結合等を介して化学結合しているが、この結合部位は、加水分解を受けにくいこと、交換反応等の好ましくない反応をも受けにくいことの原因から、*S i* - *C* 結合で構成されていることが好ましい。含珪素ポリマー（*P*）としては、有機溶剤や水に溶解するものであればその具体的構造は限定されておらず、たとえば、ポリシロキサン基が有機鎖にグラフトしたポリマー、ポリシロキサン基が有機鎖の片末端もしくは両末端に結合したポリマー、ポリシロキサン基をコアとしてこのコアに複数の有機鎖（複数の有機鎖は同じであってもよく、異なってもよい）が直鎖状もしくは分枝状に結合したポリマー等が挙げられる。ここで有機鎖とは、含珪素ポリマー（*P*）において、ポリシロキサン基以外の部分を指す。有機鎖中の主鎖は、炭素を主体とするものであり、主鎖結合にあずかる炭素原子

40

50

が主鎖の50～100モル%を占め、残部がN、O、S、Si、P等の元素からなるものが入手の容易さ等の理由で好ましい。

#### 【0021】

有機鎖を構成する樹脂の具体例としては、複合微粒子を構成する有機ポリマーについて前述したものが挙げられる。

ポリシロキサン基とは、2個以上のSi原子がポリシロキサン結合(Si-O-Si結合)により直鎖状または分枝状に連結してなる基である。このポリシロキサン基の有するSi原子の個数は、特に限定されるわけではないが、前述したR<sup>1</sup>O基を多く含有できる点で、ポリシロキサン基1個当たりの平均で、4個以上が好ましく、11個以上がさらに好ましい。Si-OR<sup>1</sup>基中のR<sup>1</sup>O基は、加水分解および/または縮合可能な官能基であって、含珪素ポリマー(P)1分子当たり平均5個以上あるのが好ましく、20個以上あるのがより好ましい。R<sup>1</sup>O基の個数が多いほど、加水分解・縮合する反応点が増加し、より強固な骨格を有する無機微粒子が得られる。R<sup>1</sup>に当たるアルキル基、アシル基の炭素数は、特に限定されないが、R<sup>1</sup>O基の加水分解速度が速いという理由で、1～5が好ましい。炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。炭素数1～5のアシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。置換されているアルキル基、アシル基としては、上記アルキル基、アシル基の有する水素原子の1個または2個以上が、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；塩素、臭素等のハロゲン等で置換されてなる基が挙げられる。R<sup>1</sup>としては、R<sup>1</sup>O基の加水分解・縮合速度がさらに速くなるという理由から、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

10

20

#### 【0022】

ポリシロキサン基を具体的に例示すると、ポリメチルメトキシシロキサン基、ポリエチルメトキシシロキサン基、ポリメチルエトキシシロキサン基、ポリエチルエトキシシロキサン基、ポリフェニルメトキシシロキサン基、ポリフェニルエトキシシロキサン基等が挙げられる。ポリシロキサン基中のすべてのSi原子は、有機鎖との結合かポリシロキサン結合(Si-O-Si結合)にあずかるほかはすべてR<sup>1</sup>O基とのみ結合していることが好ましい。Si原子のイオン性がより高まり、その結果、R<sup>1</sup>O基の加水分解・縮合速度がより速くなるとともに、含珪素ポリマー(P)中の反応点が増加し、より強固な骨格を有する微粒子が得られるからである。このようなポリシロキサン基を具体的に例示すると、ポリジメトキシシロキサン基、ポリジエトキシシロキサン基、ポリジiso-プロポキシシロキサン基、ポリn-ブトキシシロキサン基等が挙げられる。

30

#### 【0023】

含珪素ポリマー(P)の平均分子量は、特に限定されないが、200,000以下であるのが好ましく、50,000以下であるのがさらに好ましい。分子量が高すぎると、有機溶剤に溶解しない場合があり好ましくない。

含珪素ポリマー(P)は公知の方法により製造できる。その例として下記の方法が挙げられるが、これらの方法に限定されない。

40

(1) 二重結合基やメルカプト基を有するシランカップリング剤の存在下、ラジカル重合性モノマーをラジカル(共)重合した後、得られた(共)重合体と後述するシラン化合物および/またはその誘導体を共加水分解・縮合してマクロポリマー(以下、重合性ポリシロキサンと略す)を得る方法。

#### 【0024】

(2) 上述のようにして得た重合性ポリシロキサンの存在下、ラジカル重合性モノマーをラジカル(共)重合する方法。

(3) 二重結合基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基等の反応性基を有するシランカップリング剤に、上記反応性基と反応する基を有するポリマーを反応させ、得られた反応物と後述するシラン化合物および/またはその誘導体を共加水分解・縮合する方法。

50

(4) 上記反応性基を有するシランカップリング剤とシラン化合物および/またはその誘導体を共加水分解・縮合した後、得られた反応物を、上記反応性基と反応する基を有するポリマーを反応させる方法。

【0025】

上記の4方法のうちでは方法(2)が好ましい。より容易に含珪素ポリマー(P)が得られるからである。

含珪素ポリマー(P)には、(i)パーフルオロアルキル基および/またはシリコーン基(以下、(i)基ということがある。)、および、(ii)パーフルオロアルキル基および/またはシリコーン基を導入することができる官能基(以下、(ii)官能基ということがある。)、のうちの少なくとも1つの基をさらに含んでいることができる。(i)基の具体例としては複合微粒子の有機ポリマーで説明した基を挙げることができる。(ii)官能基の具体例としては水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、オキサゾリン基、アルデヒド基等の官能基を挙げることができる。含珪素ポリマー(P)が(ii)官能基を含む場合は、この官能基と反応する基とパーフルオロアルキル基および/またはシリコーン基とを含有する化合物を、上記(1)~(4)の方法の実施過程で加水分解・縮合物と反応させることによって、パーフルオロアルキル基および/またはシリコーン基を含珪素ポリマー(P)に導入することができる。(ii)官能基と反応する基は、官能基の種類によって異なるが、官能基が水酸基である場合にはオキサゾリン基、カルボキシル基およびエポキシ基であり、官能基がカルボキシル基である場合にはオキサゾリン基、水酸基、エポキシ基およびメルカプト基であり、官能基がエポキシ基である場合にはオキサゾリン基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基およびメルカプト基であり、官能基がアミノ基である場合にはオキサゾリン基、エポキシ基およびビニル基であり、官能基がビニル基である場合にはアミノ基であり、官能基がオキサゾリン基である場合にはエポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基およびメルカプト基であり、官能基がメルカプト基である場合にはオキサゾリン基、エポキシ基、カルボキシル基およびエポキシ基である。

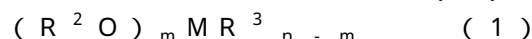
【0026】

シラン化合物の具体例としては、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*i*s*o*-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等が挙げられる。これらの誘導体としては、これらの加水分解・縮合物等が挙げられる。上記のうちでは、アルコキシシラン化合物が原料として入手し易く好ましい。シラン化合物および/またはその誘導体が $Si(OR^2)_4$ およびその誘導体( $R^2$ については後述する。)であると、加水分解・縮合速度が速く、より強固な骨格を有する複合微粒子を得させる。

【0027】

金属化合物(G)は、加水分解、さらに縮合することにより3次的にネットワークを形成することができる。このような金属化合物(G)を具体的に例示すると、金属ハロゲン化物、硝酸金属塩、硫酸金属塩、金属アンモニウム塩、有機金属化合物、アルコキシ金属化合物またはこれらの誘導体等が挙げられる。金属化合物(G)は1種のみまたは2種以上を混合して使用することができる。

金属化合物(G)としては、金属元素が周期律表のIII族、IV族、V族の各元素から選ばれることが好ましい。中でも、下記の一般式(1)



(一般式(1)中、MはSi、Al、TiおよびZrからなる群より選ばれる、少なくとも1種の金属元素、 $R^2$ は水素原子または置換されていてもよいアルキル基、アシル基から選ばれる少なくとも1種の基、 $R^3$ は置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキ

10

20

30

40

50



ル基、アリール基、アラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基、 $n$ は金属元素Mの価数、 $m$ は1～ $n$ の整数、 $R^2$ および/または $R^3$ が1分子中に複数ある場合、複数の $R^2$ および/または $R^3$ は互いに同一であってもよく、異なってもよい。)で示される化合物およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種の金属化合物がより好ましい。前記 $R^2$ については、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。 $R^2$ としては水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。これは $R^2$ O基の加水分解・縮合速度が速いという理由による。 $R^3$ については、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル等基が挙げられ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基等が挙げられる。置換されているアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基とは、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の有する水素原子の1個または2個以上が、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、エポキシ基、ハロゲン等の官能基等で置換された基を示す。一般式(1)で示される金属化合物(G)の具体例としては、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*iso*-プロキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ*iso*-プロボキシド、アルミニウムトリブトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ*iso*-プロボキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラ(2-エチルヘキシロキシ)チタン、ジエトキシジブトキシチタン、*iso*-プロキシチタントリオクタレート、ジ*iso*-プロボキシチタンジアクリレート、トリブトキシチタンステアレート、ジルコニウムアセテート、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ*iso*-プロボキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等が挙げられる。一般式(1)で示される金属化合物(G)の誘導体の具体例としては、ジ*iso*-プロボキシチタンジアセチルアセトネート、オキシチタンジアセチルアセトネート、ジブトキシチタンビストリエタノールアミネート、ジヒドロキシチタンジラクチート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブトキシド、トリエタノールアミンジルコニウムブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート等が挙げられる。工業的に入手し易く、製造装置および最終製品の諸物性に悪影響を及ぼすハロゲン等を含んでいない等の理由から、一般式(1)においてMがSiであるシラン化合物およびその誘導体から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

#### 【0028】

次に、カップリング剤反応工程は、上記加水分解・縮合工程で得られ、無機微粒子と有機ポリマーとが一体化してなる一体化微粒子に、エチレン性不飽和基を有するカップリング剤を反応させて、エチレン性不飽和基を無機微粒子の表面に結合させる工程である。

カップリング剤反応工程で用いられるカップリング剤は、その分子内にエチレン性不飽和基を有し、かつ、無機微粒子と反応して化学結合を形成できる加水分解性基を有するものであれば、特に限定はない。このようなカップリング剤の具体例としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のシリコン系カップリング剤；イソプロピルジ(メタ)アクリルイソステアロイルチタネート等のチタン系カップリング剤等が挙げられ、これらが1種または2種以上が使用される。

## 【0029】

カップリング剤を反応させる方法は、特に限定されないが、反応を容易に行えるという理由から、前述の加水分解・縮合工程と同様に、有機溶剤および/または水を媒体とする溶液中で行ったり、触媒を用いて行うのが好ましい。触媒としては塩基性触媒がさらに好ましい。

カップリング剤反応を反応させる際の原料組成は、特に限定されないが、一体化微粒子、カップリング剤、有機溶剤および/または水、触媒を含む原料組成物全量に対する各原料の配合割合は以下のとおりである。一体化微粒子は、0.05～20重量%が好ましく、0.5～8重量%がより好ましい。カップリング剤は、0.001～5重量%が好ましく、0.005～1重量%がより好ましい。有機溶剤および/または水は、80～99.9重量%が好ましく、90～99重量%がより好ましい。触媒は、5重量%以下が好ましく、0.01～2重量%がより好ましい。

10

## 【0030】

本発明の複合微粒子を製造する他の方法としては、以下の(a)や(b)に挙げる方法等を挙げることができる。

(a) 加水分解・縮合工程において、側鎖にアミノ基等の酸基と反応して化学結合を形成することができる官能基を有する含珪素ポリマー(P)を用いて加水分解・縮合を行う。次に、前記官能基と、(メタ)アクリル酸等の酸基およびエチレン性不飽和基とを有する化合物とを反応させる方法。

(b) 末端ヒドロキシ基含有不飽和ポリエステルとポリアルコキシシロキサンとを反応させて、得られた含珪素ポリマー(P)を用いて加水分解・縮合を行う方法。

20

## 【0031】

## 〔コア・シェル型複合粒子〕

本発明にかかるコア・シェル型複合粒子は、上記複合微粒子をコアとして、不飽和単量体をシード重合して得られるものである。ここで、シード重合は、不飽和単量体を、重合開始のシード(種)としての複合微粒子存在下、重合させる乳化重合であり、通常、乳化剤およびラジカル重合開始剤を用いて行われる。コア・シェル型複合粒子は、複合微粒子のコアを不飽和単量体が重合して得られるシェルが覆う構造となっており、後述の被膜形成性化合物に配合すると、その成膜性を低下させることなく、得られる被膜の強度を高める。

30

## 【0032】

不飽和単量体としては、たとえば、アクリル系単量体、フッ素系単量体、シリコーン系単量体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

アクリル系単量体としては、たとえば、(メタ)アクリル酸等のアクリル系カルボン酸；(メタ)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n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリルトリデシル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリル酸エステル(たとえば、商品名ブラクセルFM、ダイセル工業社製)、フタル酸とプロピレングリコールから得られるエステルジオールの(メタ)アクリル酸モノエステル等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリル酸2-スルホン酸エチルおよびその塩等のその他のアクリル系単量体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

40

## 【0033】

フッ素系単量体としては、たとえば、下記パーフルオロアルキル基と重合性2重結合基とを有する単量体等を挙げることができる。パーフルオロアルキル基としては、たとえば

50

、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロテトラデシル基等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。これらのうち、パーフルオロアルキル基が、パーフルオロメチル基および/またはパーフルオロエチル基であると、コア-シェル型複合粒子が容易に得られる。パーフルオロアルキル基中のフッ素原子の一部が、本願発明の効果をそこなわない範囲で塩素原子等の他の原子で置換されたものであってもよい。

#### 【0034】

シリコン系単量体としては、たとえば、下記シリコン基と重合性2重結合基とを有する単量体等を挙げることができる。シリコン基としては、たとえば、ジメチルシリコン基、ジフェニルシリコン基、メチルフェニルシリコン基、ジエチルシリコン基、メチルエチルシリコン基等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。これらのうち、シリコン基が、ジメチルシリコン基および/またはジフェニルシリコン基であると、コア-シェル型複合粒子が容易に得られる。

パーフルオロアルキル基やシリコン基の分子量については、特に限定はされないが、たとえば、200~50,000であると好ましく、200~10,000であるとさらに好ましい。

#### 【0035】

パーフルオロアルキル基および/またはシリコン基を有するコア-シェル型複合粒子は、複合微粒子をコアとして、フッ素系単量体および/またはシリコン系単量体を必須成分として含む不飽和単量体を複合微粒子存在下で乳化重合して製造してもよく、また、反応性官能基(a)を有し、乳化重合で得られたコア-シェル型複合粒子と、パーフルオロアルキル基および/またはシリコン基を有し、かつ、反応性官能基(a)と反応する反応性官能基(b)を有する化合物とを反応させて、製造してもよい。

上記不飽和単量体とともに、その他単量体として、スチレン、ビニルトルエン、1-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等の芳香族系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルスルホン酸およびその塩等のビニル系単量体；酢酸アリル、アジピン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル等のアリル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブレン等の脂肪族系単量体；マレイン酸ジエチル、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のその他不飽和単量体等を併用して、乳化重合してもよい。

#### 【0036】

乳化重合で用いられる乳化剤の一般的なものとしては、たとえば、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、高分子界面活性剤等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

アニオン性界面活性剤としては、たとえば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート等のアルカリ金属アルキルサルフェート；アンモニウムドデシルサルフェート等のアンモニウムアルキルサルフェート；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノエート；スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレエート、トリエタノールアミンアビエテート等の脂肪酸塩；ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルアリアルスルホネート；高級アルキルナフタレンスルホン酸；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

#### 【0037】

非イオン性界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールのモノラウレート等の脂肪酸モノグリセ

10

20

30

40

50

ライド；オキシエチレン - オキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドと、脂肪族アミン、アミドまたは酸との縮合生成物等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

高分子界面活性剤としては、たとえば、ポリビニルアルコール；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリ（メタ）アクリル酸カリウム、ポリ（メタ）アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート；これらの重合体の構成単位である重合性単量体の2種類以上の共重合体；これらの重合体の構成単位である重合性単量体と、別の単量体との共重合体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

#### 【0038】

乳化重合で用いられる乳化剤としては、クラウンエーテル類等のいわゆる相間移動触媒を使用することもできる。

乳化重合で用いられる乳化剤として、以下に詳しく説明する反応性乳化剤を用いることによって、成膜時の水溶性物質を減らすことができ、被膜の耐水性が高まるため、好ましい。

このような反応性乳化剤としては、以下に述べる末端アルキル基含有重合体および/またはその塩が特に好ましい。ここに、末端アルキル基含有重合体とは、炭素数6～18のアルキルメルカプタンの存在下に不飽和カルボン酸を含む単量体成分を重合してなる、酸価200mg KOH/g以上の水溶性または水分散性を有し、末端にアルキル基を含有する重合体である。

#### 【0039】

上記末端アルキル基含有重合体および/またはその塩を乳化剤として用いることにより、被膜は初期乾燥性に優れるとともに、耐候性や、光沢、鮮映性等に優れたものとなる。

上記末端アルキル基含有重合体は、乳化重合時における重合安定性、成膜組成物から得られる被膜の耐水性や耐溶剤性、強度等の性能を向上させるために、酸価が200mg KOH/g以上であり、且つ、水溶性または水分散性を有している必要がある。酸価が200mg KOH/g未満であると、乳化能力が十分ではなく、重合安定性が不良となり、凝集物が生成し、成膜組成物の貯蔵安定性が低い。

末端アルキル基含有重合体の分子量については、特に限定はないが、好ましくは300～7000、さらに好ましくは400～4000である。分子量が上記範囲外にあると、乳化重合時の重合安定性が低下することがある。

#### 【0040】

末端アルキル基含有重合体の合成に用いられる不飽和カルボン酸は、分子内に、カルボキシル基および/またはその塩と重合性不飽和基とを有する化合物であれば、特に限定はない。不飽和カルボン酸としては、たとえば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の1価不飽和カルボン酸およびその塩；マレイン酸、フマル酸等の2価不飽和カルボン酸、そのエステルおよびその塩等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

不飽和カルボン酸を含む単量体成分を重合させることにより、得られる末端アルキル基含有重合体には、カルボキシル基が導入され、親水性が付与される。カルボキシル基は、成膜組成物を硬化させる作用も発揮する。

#### 【0041】

上記単量体成分は、不飽和カルボン酸のみを含んでいてもよいが、不飽和カルボン酸以外の単量体を必要に応じて含んでいてもよい。この単量体は、上記不飽和カルボン酸と共重合可能な化合物であればよく、特に限定されないが、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等のスチレン誘導体；（メタ）アクリルアミド、N-モノメチル（メタ）アクリルアミド、N-モノエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体；（メタ）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）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル

10

20

30

40

50

酸 i s o - ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の、(メタ)アクリル酸と炭素数 1 ~ 18 のアルコールとのエステル形成反応により合成される(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル；(メタ)アクリル酸とポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコール等とのエステル形成反応により合成されるヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸 2 - スルホン酸エチルおよびその塩、ビニルスルホン酸およびその塩、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル等を挙げることができ、これらが 1 種または 2 種以上使用される。

#### 【 0 0 4 2 】

単量体成分中に含まれる、不飽和カルボン酸以外の単量体は、末端アルキル基含有重合体の酸価が 2 0 0 m g K O H / g 未満とならない範囲で使用される。不飽和カルボン酸以外の単量体は、末端アルキル基含有重合体を用いて乳化重合して得られるコア - シェル型複合粒子との相溶性を考慮して、その種類および使用量が決められる。

末端アルキル基含有重合体の合成に用いられるアルキルメルカプタンは、炭素数 6 ~ 18 であれば、特に限定はなく、たとえば、n - ヘキシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t e r t - ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアシルメルカプタン等を挙げる事ができ、これらが 1 種または 2 種以上使用される。なお、炭素数 5 以下のアルキルメルカプタンでは、乳化重合時の重合安定性が低下し、成膜組成物の貯蔵安定性が低下する。

#### 【 0 0 4 3 】

アルキルメルカプタンは、分子量調整剤として作用し、重合体の末端にアルキル基を導入するために用いられる。このアルキルメルカプタンの存在下で重合することにより、末端アルキル基含有重合体の分子量を 3 0 0 ~ 7 0 0 0 の範囲に調整することができる。また、末端アルキル基含有重合体に界面活性を付与することができる。

アルキルメルカプタンの使用量は、所望の末端アルキル基含有重合体の分子量に基づいて決められ、通常、単量体成分 1 0 0 重量部に対して、2 ~ 3 0 0 重量部である。

上記単量体成分の重合方法については、特に限定はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合等の従来公知の種々の重合方法を採用できる。

#### 【 0 0 4 4 】

末端アルキル基含有重合体は、油溶性重合開始剤や水溶性重合開始剤等の従来公知のラジカル重合開始剤を用いて製造してもよい。ラジカル重合開始剤の使用量については特に限定はなく、末端アルキル基含有重合体を効率よく製造するためには、アルキルメルカプタン 1 モルに対してラジカル重合開始剤 1 モル以下が好ましく、0 . 1 モル以下がさらに好ましい。上記重合反応は溶媒を用いても良く、溶媒としては、上記単量体成分、アルキルメルカプタンおよびラジカル重合開始剤を溶解させることができ、重合反応を阻害しないものであれば、特に限定はない。

末端アルキル基含有重合体を製造する際の反応温度については、特に限定はなく、5 0 ~ 1 5 0 が好ましい。また、反応時間は、上記単量体成分、アルキルメルカプタンおよびラジカル重合開始剤の種類等に応じて、適宜設定されるが、1 ~ 8 時間が好ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

末端アルキル基含有重合体は、十分な界面活性を有しているが、乳化重合時に、末端アルキル基含有重合体中のカルボキシル基の一部または全部を中和剤で中和して用いると好ましい。カルボキシル基を中和しておくことによって、乳化重合時の重合安定性、および、成膜組成物の貯蔵安定性が高まる。

上記中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の水溶性有機アミン類等を挙げる事ができ、これらが 1 種または 2 種以上使用される

10

20

30

40

50

## 【0046】

末端アルキル基含有重合体および/またはその塩を、乳化重合の乳化剤として使用する場合には、コア-シェル型複合粒子の原料である上記不飽和単量体が、官能基含有単量体をさらに含むことが好ましい。官能基含有単量体としては、末端アルキル基含有重合体中のカルボキシル基に対して反応性を有する官能基を有する単量体であれば、特に限定はなく、たとえば、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-メチルグリシジル、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有単量体類；(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリル酸2-アジリジニルエチル等のアジリジニル基含有単量体類；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン含有単量体類等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

10

## 【0047】

不飽和単量体中の官能基含有単量体の重量割合については、特に限定はないが、好ましくは0.5~40重量%、さらに好ましくは0.5~15重量%である。官能基含有単量体の重量割合が0.5重量%未満であると、末端アルキル基含有重合体中のカルボキシル基が未反応の状態で残留し、コア-シェル型複合粒子の架橋が十分に行われぬおそれがあり、被膜の初期乾燥性、耐水性、耐溶剤性および強度等が劣ることがある。他方、官能基含有単量体の重量割合が40重量%を超えると、乳化重合時の重合安定性が低下し、成膜組成物の貯蔵安定性が低下する。

乳化重合に用いられる反応性乳化剤としては、末端アルキル基含有重合体および/またはその塩以外に、アリル基、プロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、マレオイル基等のラジカル重合性官能基を有するアニオン性またはノニオン性の重合性官能基含有乳化剤を用いることもできる。この重合性官能基含有乳化剤を用いることによって、成膜時の水溶性物質を減らすことができるので耐水性が高まる。アニオン性乳化剤の親水性基としては、硫酸基、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基等が挙げられる。アニオン性乳化剤の疎水性基としては、炭素数6~60のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルキルアリアル基、アリアル基等が挙げられる。

20

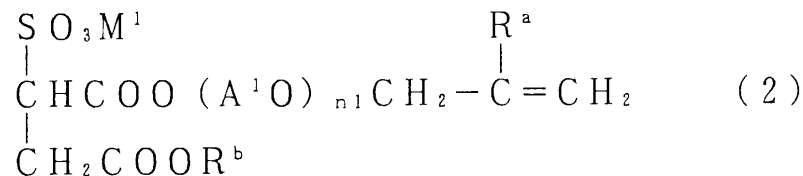
## 【0048】

重合性官能基含有乳化剤としては、たとえば、下記一般式(2)または一般式(3)の化合物を含む、商品名「エレミノール」S-2(三洋化成社製)

30

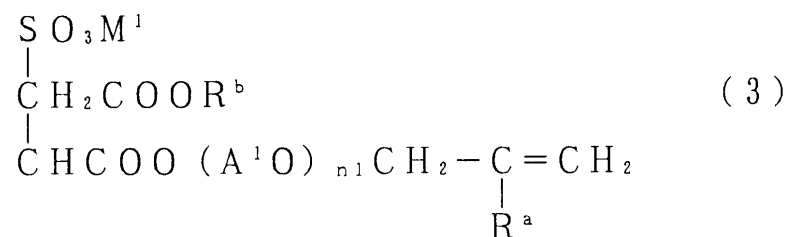
## 【0049】

## 【化1】



## 【0050】

## 【化2】



40

## 【0051】

(但し、R<sup>a</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>b</sup>は置換基を有してもよい炭化水素基または

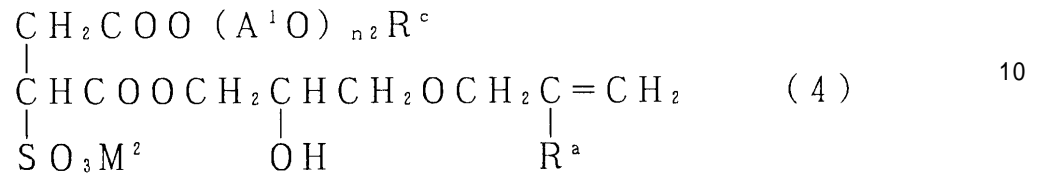
50

オキシアルキレン基を有する有機基、 $A^1$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 $n_1$  は 0 以上の整数、 $M^1$  はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アミン塩または有機 4 級アンモニウム塩基である。) ;

下記一般式 (4) または下記一般式 (5) の化合物を含む、商品名「ラテムル S - 180」(花王社製)

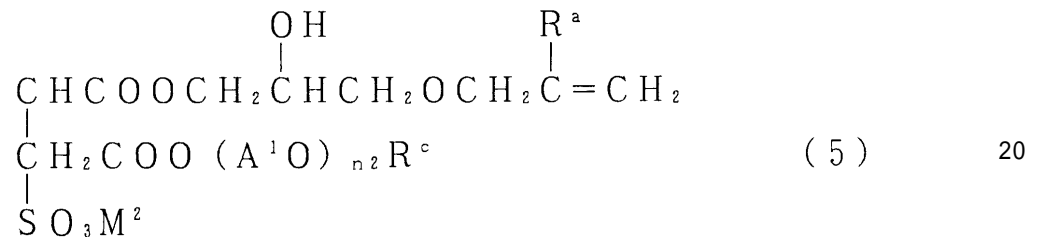
【0052】

【化3】



【0053】

【化4】



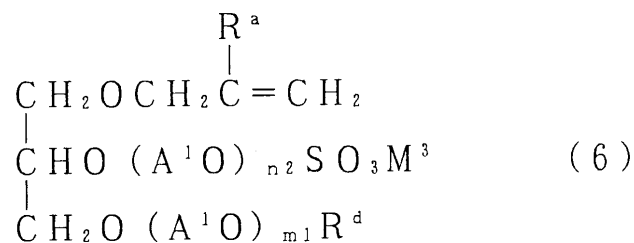
【0054】

(但し、 $R^a$  は水素原子またはメチル基、 $R^c$  は置換基を有してもよい炭化水素基、 $A^1$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 $n_2$  は 0 ~ 100 の整数、 $M^2$  は 1 価または 2 価のカチオンである。) ;

下記一般式 (6) の化合物を含む、商品名「アデカリアソープ SE - 10N」(旭電化工業社製)

【0055】

【化5】



【0056】

(但し、 $R^a$  は水素原子またはメチル基、 $R^d$  は炭素数 8 ~ 24 の炭化水素基またはアシル基、 $A^1$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 $n_2$  は 0 ~ 100 の整数、 $m_1$  は 0 ~ 50 の整数、 $M^3$  は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機アミン塩基である。) ;

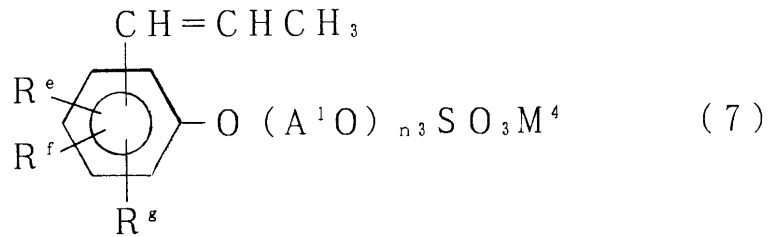
下記一般式 (7) の化合物を含む、商品名「アクアロン HS - 10」(第一工業製薬社製)

【0057】

30

40

## 【化6】



## 【0058】

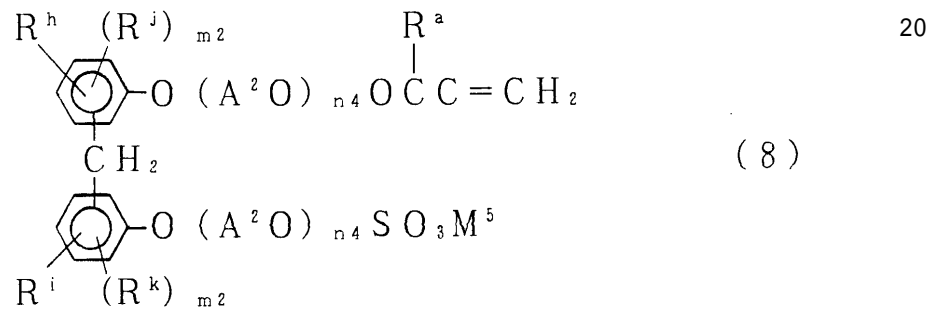
10

(但し、 $\text{R}^e$ は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{R}^f$ は水素、炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $\text{R}^g$ は水素またはプロペニル基、 $\text{A}^1$ は炭素数2～4のアルキレン基、 $n_3$ は1～200の整数、 $\text{M}^4$ はアルカリ金属、アンモニウムまたはアルカノールアミン残基である。);

下記一般式(8)の化合物を含む、商品名「Antox MS-60」(日本乳化剤社製)

## 【0059】

## 【化7】



20

## 【0060】

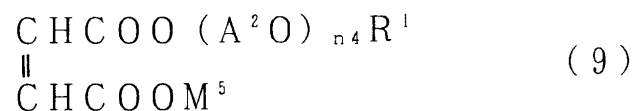
30

(但し、 $\text{R}^h$ ,  $\text{R}^i$ は水素原子または炭素数1～25のアルキル基、 $\text{R}^j$ ,  $\text{R}^k$ は炭素数1～25のアルキル基、ベンジル基またはスチレン基、 $m_2$ は0～2の整数、 $\text{R}^a$ は水素原子またはメチル基、 $\text{A}^2$ は炭素数2または3のアルキレン基、 $n_4$ は1以上の整数、 $\text{M}^5$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアミンカチオンである。);

下記一般式(9)の化合物を含む、商品名「RA-1120」(日本乳化剤社製)

## 【0061】

## 【化8】



40

## 【0062】

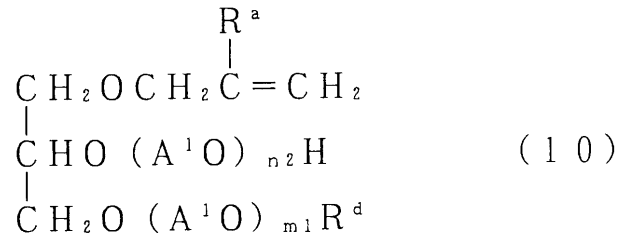
(但し、 $\text{R}^1$ は炭化水素基、 $\text{A}^2$ は炭素数2または3のアルキレン基、 $n_4$ は1以上の整数、 $\text{M}^5$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアミンカチオンである。);

下記一般式(10)の化合物を含む、商品名「アデカリアソープNE-30」(旭電化工業社製)

## 【0063】



## 【化9】



## 【0064】

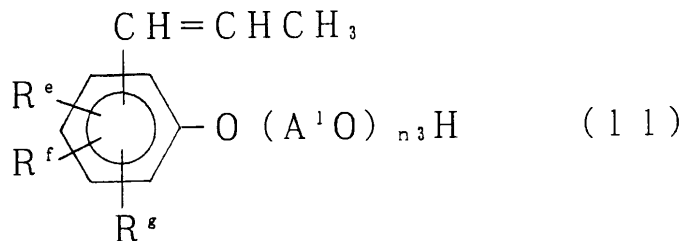
10

(但し、 $R^a$  は水素原子またはメチル基、 $R^d$  は炭素数8～24の炭化水素基またはアシル基、 $A^1$  は炭素数2～4のアルキレン基、 $n_2$  は0～100の整数、 $m_1$  は0～50の整数である。);

下記一般式(11)の化合物を含む、商品名「アクアロンRN-50」、「アクアロンRN-30」および「アクアロンRN-20」(第一工業製薬社製)

## 【0065】

## 【化10】



20

## 【0066】

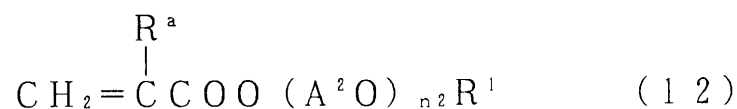
(但し、 $R^e$  は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $R^f$  は水素、炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 $R^g$  は水素またはプロベニル基、 $A^1$  は炭素数2～4のアルキレン基、 $n_3$  は1～200の整数である。);

30

下記一般式(12)の化合物を含む、商品名「RMA-506」(日本乳化剤社製)

## 【0067】

## 【化11】



## 【0068】

(但し、 $R^a$  は水素原子またはメチル基、 $R^1$  は炭化水素基、 $A^2$  は炭素数2または3のアルキレン基、 $n_2$  は0～100の整数である。)

40

等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

乳化重合で用いられるラジカル重合開始剤としては、たとえば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩; tert-ブチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酢酸等の有機過酸化物; 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド等のアゾ化合物; 過酸化水素等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。なお、ラジカル重合開始剤の使用量については特に限定はない。ラジカル重合開始剤とともに、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用して、レドックス開始剤としてもよい。

## 【0069】

50

不飽和単量体を複合微粒子存在下で乳化重合して、コア - シェル型複合粒子を製造する方法については、特に限定はなく、たとえば、以下の(1) ~ (3)に挙げる方法があり、これらの方法を折衷したものや、複雑に組み合わせたものでもよい。

(1) 複合微粒子、不飽和単量体、乳化剤、および溶媒を反応容器に加えてプリエマルションを作製し、このプリエマルションにラジカル重合開始剤を添加して、乳化重合を行う一括重合方法。

(2) あらかじめ、不飽和単量体と乳化剤とを混合してプリエマルションを作製し、このプリエマルションとラジカル重合開始剤とを、反応容器中の複合微粒子を含む溶媒に滴下して、乳化重合を行うプリエマルション滴下法。

【0070】

(3) 反応容器中に溶媒と乳化剤と複合微粒子とを混合しておいて、不飽和単量体とラジカル重合開始剤とを滴下する不飽和単量体滴下法。

コア - シェル型複合粒子の製造は、パワーフィード重合等の多段重合法等で行ってもよく、この場合は、粒子の異相構造化を行うことができる。

上記溶媒としては、水を必須成分とし、適宜、前述の有機溶媒を含むものが用いられる。

乳化重合を行うに当たっては、分子量調節を目的として、上記した成分以外に、n - ドデシルメルカプタン、ラウリルメチルメルカプタン等の連鎖移動剤とともに乳化重合してもよい。

【0071】

乳化重合温度については、通常、0 ~ 100 であり、好ましくは40 ~ 95 である。

乳化重合後に得られるコア - シェル型複合粒子は、通常は、これを反応混合物から単離することなく、コア - シェル型複合粒子を含む水分散体のまま取り扱ってもよい。

コア - シェル型複合粒子の平均粒子径については、特に限定はないが、好ましくは5 nm ~ 100 μm、さらに好ましくは20 nm ~ 500 nmである。コア - シェル型複合粒子の平均粒子径が5 nm未満であると、複合粒子の表面エネルギーが高くなり、凝集が起こりやすくなる。他方、平均粒子径が100 μmを超えると、成膜性が低下するおそれがある。

【0072】

〔成膜用組成物〕

本発明にかかる成膜用組成物は、上記複合微粒子および/またはコア - シェル型複合粒子を必須成分として含む組成物である。この成膜用組成物は、通常、前述の有機溶剤および/または水を含み、複合微粒子やコア - シェル型複合粒子は、この有機溶剤および/または水中に分散している。成膜用組成物に含まれる有機溶剤の具体例としては、前述の複合微粒子の製造方法で説明した有機溶剤等を挙げることができる。

本発明にかかる成膜用組成物は、重合性官能基を含有することがある被膜形成性化合物をさらに含むと、好ましい。被膜形成性化合物は、被膜形成性能を有し、得られる被膜に耐候性を付与する成分であり、重合性官能基を含有する被膜形成性化合物と、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物とに大別される。重合性官能基を含有する被膜形成性化合物の種類としては、モノマー、オリゴマー、ポリマーがあるのに対し、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物の種類は、ポリマーのみである。重合性官能基の種類としては特に限定されないが、ラジカル重合性基が好ましく、単官能ラジカル重合性基を有するものはモノマー(前述の不飽和単量体)であり、多官能ラジカル重合性基を有するものは、モノマー、オリゴマー、ポリマー(多官能ラジカル重合性化合物)である。重合性官能基を含有する被膜形成性化合物は、分子内に重合性官能基を含有するため、重合性を有しており、被膜形成以外の用途にも用いることができ、エチレン性不飽和基を含有する前述の複合微粒子と組み合わせることによって、高い透明性と優れた耐汚染性を有し、硬度が高く、耐擦り傷性に優れた被膜を得させるようになる。

【0073】

10

20

30

40

50

被膜形成性化合物が不飽和単量体の場合は、一般に沸点が低く、臭気の問題をともなったり、単官能であるため反応性が低く、物性が低下したりするために、予め高分子化しておくのが好ましい。その手法としては、粒子成分として複合微粒子を選び、これと予め重合させておくのが良い。

以下、被膜形成性化合物を、重合性官能基を含有する被膜形成性化合物、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物の順に詳しく説明する。

重合性官能基を含有する被膜形成性化合物としては、被膜形成性能を有し、分子内に重合性官能基を有する化合物であれば、特に限定はないが、後述のラジカル重合性化合物を必須成分として含むものが好ましく、後述のカチオン重合性化合物をさらに含んでもよい。

10

#### 【0074】

ラジカル重合性化合物としては、たとえば、ウレタン(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体の側鎖に(メタ)アクロイル基含有アクリル樹脂(以下、単に(メタ)アクロイル基含有アクリル樹脂ということがある。)、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等の多官能ラジカル重合性化合物(多官能ラジカル重合性ポリマー、オリゴマー、モノマー);不飽和単量体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。多官能ラジカル重合性ポリマー、オリゴマー、モノマーとしては、耐候性、耐擦り傷性の観点からは、ウレタン(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクロイル基含有アクリル樹脂が好ましい。

20

#### 【0075】

ウレタン(メタ)アクリレートとしては、たとえば、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとを反応させて得られる化合物を挙げることができる。ここに、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート等であり、これらは1種または2種以上を使用することができる。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートの2種以上からなる混合物としては、たとえば、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物である「A-TMM・3L」(新中村化学工業(株)製)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびヘキサアクリレートの混合物である「DPHA」(日本化薬(株)製)等を挙げることができる。ポリイソシアネートとしては、脂肪族系、芳香族系、脂環式系のいずれのポリイソシアネートでもよく、たとえば、メチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4,-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルジイソシアネート等を挙げることができ、これらは1種または2種以上を使用することができる。上記ポリイソシアネートのうちでは無黄変ウレタンとなるものが好ましく用いられる。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネートの組み合わせについては、特に限定はないが、2-ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアネートの組み合わせ、2-ヒドロキシエチルアクリレートと2,2,4,-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの組み合わせ、「A-TMM・3L」とイソホロンジイソシアネートの組み合わせ、「A-TMM・3L」とトリレンジイソシアネートの組み合わせ、「DPHA」とイソホロンジイソシアネートの組み合わせ、「DPHA」とメチレンビスフェニルジイソシアネートの組み合わせ等は、反応性や密着性を高くするため好ましい。ウレタン(メタ)アクリレートを製造する方法としては、たとえば、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート中のヒドロキシル基と、ポリイソシアネート中のイソシアネート基との割合(ヒドロキシル基:イ

30

40

50

ソシアネート基)がモル比で1:0.8~1:1となるように秤取して反応容器に入れ、ラウリン酸ジブチルスズ等の有機錫化合物を触媒量加え、ハイドロキノン等の重合禁止剤をさらに加え、反応温度30~120、好ましくは50~90で加熱して攪拌する方法を挙げることができる。反応温度は段階的に昇温するのが好ましい。反応生成物中にウレタン(メタ)アクリレートがオリゴマー化したものが含まれていてもよい。ウレタン(メタ)アクリレートの市販品としては、たとえば、UA-306H、UF-8001、UF-8003(以上、共栄社油脂化学工業(株)製);M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600(以上、東亜合成化学(株)製);フォトマ-6008、フォトマ-6210(以上、サンプロコ(株)製);U-4HA、U-6HA(以上、新中村化学工業(株)製)等を挙げることができる。

10

## 【0076】

多官能(メタ)アクリレートとしては、分子内に(メタ)アクリレート基を2個以上有するものであれば特に限定はなく、たとえば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ(ブタンジオール)ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリイソプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類;トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールモノヒドロキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート類;ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ジ-トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等のテトラ(メタ)アクリレート類;ジペンタエリトリール(モノヒドロキシ)ペンタ(メタ)アクリレート等のペンタ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

20

## 【0077】

(メタ)アクロイル基含有アクリル樹脂としては、たとえば、エポキシ基含有(メタ)アクリレートおよび/またはオキサゾニル基含有(メタ)アクリレートを構成成分とする共重合体等に(メタ)アクリル酸を付加させた付加体;(メタ)アクリル酸を構成成分とする共重合体に、エポキシ基含有(メタ)アクリレートおよび/またはオキサゾニル基含有(メタ)アクリレートを付加させた付加体;ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを構成成分とする共重合体に、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの付加物を付加させた付加体;イソシアネート基含有(メタ)アクリレートを構成成分とする共重合体に、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを付加させた付加体等を挙げることができ、これらは1種または2種以上を使用することができる。

30

## 【0078】

不飽和単量体の具体例としては、前述のコア-シェル型複合粒子の項で例示したものを挙げることができ、不飽和単量体としては、前述のアクリル系単量体を含むものが好ましい。

40

次に、カチオン重合性化合物としては、たとえば、エポキシ基含有化合物、ビニルエーテル基含有化合物、環状イミノ基含有化合物、環状エーテル基含有化合物、ラクトン類、スピロオルソエステル類、ビシクロオルソエステル類等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシ基含有化合物およびビニルエーテル基含有化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

## 【0079】

エポキシ基含有化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等を挙げることができ、これらは1種または2種以上を使用することができる。ここに、芳香族エポキシ化合物とは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フ

50

エノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテル、および、エポキシノボラック等であり、上記ポリグリシジルエーテルとしては、ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテル等を挙げることができる。脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個の脂環を有する多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテル、シクロヘキセン環含有化合物またはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化させて得られるシクロヘキセンオキサイド含有化合物またはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。ここに、ポリグリシジルエーテルとは、水素添加ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテル等である。脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを添加して得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル等が好ましい。脂肪族エポキシ化合物の市販品としては、デナコール（品番：EX-611, 612, 614, 614B, 622, 651, 651A, 512, 521, 411, 421, 301, 313, 314, 321, 201, 211, 212, 810, 811, 850, 851, 821, 830, 832, 841, 861, 911, 941, 920, 921, 922, 931, 2000, 4000, 111, 121, 141, 145, 146, 171, 192; ナガセ化成工業株式会社製）等を挙げることができる。

10

20

#### 【0080】

ビニルエーテル基含有化合物としては、たとえば、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメチロールジビニルエーテル、ビスフェノールAのジビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ポリオール化合物とポリイソシアネートとヒドロキシル基含有ビニルエーテル化合物（たとえば、ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルモノビニルエーテル）との反応物であるポリウレタンポリビニルエーテル等を挙げることができ、これらは1種または2種以上を併用することができる。ビニルエーテル基含有化合物の製造方法は、特に限定がなく、たとえば、ジ、トリまたはテトラ官能性のポリオール、アセチレンおよび塩基触媒を高圧下で反応する方法を挙げることができる。

30

#### 【0081】

次に、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物について説明する。重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物としては、前述のコア-シェル型複合粒子の項で説明した不飽和単量体等を重合して得られるポリマー等を挙げることができる。重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物については、後述の成膜用組成物(3)で詳しく説明する。

本発明の成膜用組成物は、上記複合微粒子および/またはコア-シェル型複合粒子を必須成分として含む組成物であれば、特に限定はないが、好ましいものとして、以下の成膜用組成物(1)~(3)を挙げることができる。

40

成膜用組成物(1)：被膜形成性化合物としての多官能ラジカル重合性化合物と、複合微粒子とを含有する組成物。

#### 【0082】

成膜用組成物(2)：被膜形成性化合物としての不飽和単量体と、複合微粒子とを含有し、不飽和単量体と複合微粒子があらかじめ重合している組成物。

成膜用組成物(3)：複合微粒子および/またはコア-シェル型複合粒子を必須成分とし、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物を含有することがある組成物。

以下、成膜用組成物(1)~(3)について、詳しく説明する。

成膜用組成物(1)は、上記で詳しく説明した多官能ラジカル重合性化合物と複合微粒

50

子とを必須成分として含み、通常は有機溶剤をさらに含んでいる。有機溶剤の使用量は、特に制限がない。

【 0 0 8 3 】

成膜用組成物(1)中の複合微粒子の配合割合は、特に限定がないが、好ましくは成膜用組成物(1)全体の0.1~99重量%、さらに好ましくは15~70重量%である。複合微粒子の配合割合が0.1重量%未満であると、被膜の透明性、耐汚染性、耐擦り傷性および表面硬度が低下する。他方、複合微粒子の配合割合が99重量%を超えると、被膜の密着性および強靱性が低下する。

成膜用組成物(1)は、被膜形成性化合物の種類や、硬化方法によって、たとえば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリブチルパーオキシド、ターシャリブチルヒドロオキシド、ターシャリブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシカーボネート、ジメトキシプロピルパーオキシカーボネート等の有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル類等のラジカル重合性化合物を硬化させる熱硬化触媒；1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-ジメチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリプロパノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン等のラジカル重合性化合物を硬化させる紫外線硬化触媒；アンモニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物等のカチオン重合性化合物を硬化させるカチオン重合開始剤等をさらに含むものでもよい。

【 0 0 8 4 】

成膜用組成物(1)は、塗料等の被膜形成用組成物に一般に使用されるレベリング剤；黄鉛、モリブデートオレンジ、紺青、カドミウム系顔料、チタン白、複合酸化物顔料、透明酸化鉄、カーボンブラック、環式高級顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、染付顔料、顔料中間体等の顔料；顔料分散剤；紫外線吸収剤；抗酸化剤；粘性改質剤；耐光安定剤；金属不活性化剤；過酸化分解剤；充填剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防食剤；防錆剤；乳化剤；鋳型脱型剤；蛍光性増白剤；有機防炎剤；無機防炎剤；滴下防止剤；溶融流改質剤；静電防止剤等の添加剤をさらに含むものでもよい。なお、成膜用組成物(1)を紫外線で硬化する場合は、言うまでもなく、紫外線吸収剤の配合量は硬化を阻害しないように選択される。

【 0 0 8 5 】

成膜用組成物(1)を硬化させる方法については、特に限定はなく、たとえば、加熱や、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射によって硬化する方法を挙げることができる。なお、活性エネルギー線は、線、線、線等の電離放射線や、マイクロ波、高周波、可視光線、赤外線、レーザー光線等でもよく、ラジカル活性種またはカチオン活性種を発生させるいかなるエネルギー種でもよい。このような活性エネルギー線の発生源としては、たとえば、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を挙げることができ、これらは硬化反応が起こる波長を考慮して選択される。

【 0 0 8 6 】

成膜用組成物(1)は、被膜形成性化合物としての多官能ラジカル重合性化合物を含むため、成膜用組成物(1)が上記熱硬化触媒または紫外線硬化触媒をさらに含有すると、それぞれ、加熱または紫外線の照射で硬化させることができる。被膜形成性化合物がカチオン重合性化合物をさらに含む場合は、成膜用組成物(1)がカチオン重合開始剤をさらに含有すると、加熱、紫外線や電子線の照射のいずれでも硬化させることができる。

成膜用組成物(1)を加熱によって硬化させる場合は、被膜形成させる基材の素材の種類によって加熱温度が適宜に選ばれる。たとえば、素材がプラスチックである場合は、変

10

20

30

40

50

形温度以下の範囲で、熱硬化触媒が分解して硬化が十分に促進される温度（硬化促進温度）に加熱する。プラスチックが、たとえば、ポリカーボネートである場合の硬化促進温度は、80～150、好ましくは100～130である。

【0087】

成膜用組成物（1）を紫外線照射によって硬化させる方法としては、紫外線を発生させる光源の種類、光源と塗布面との距離等の条件によって異なるが、たとえば、波長1000～8000オングストロームの紫外線を、通常数秒間、長くとも数十秒間照射する方法を挙げることができる。

成膜用組成物（1）を電子線照射によって硬化させる方法としては、たとえば、通常50～1000keV、好ましくは100～300keVの加速電圧で、吸収線量が1～20Mrad程度となるように電子線を照射する方法を挙げることができる。電子線照射は、大気中で行ってもよいが、窒素等の不活性ガス中で行うのが好ましい。吸収線量については被膜中に残存するラジカル重合性官能基が被膜物性に影響しないまで照射することができる。

【0088】

紫外線照射または電子線照射後、必要に応じて、加熱を行い、硬化を完全なものにすることもできる。

成膜用組成物（1）は、たとえば、アルミニウム、ステンレス、トタン、ブリキ、鋼板、コンクリート、モルタル、スレート、ガラス等の無機素材；木材、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、紙等の有機素材等からなる基板またはフィルム等の基材に塗布されて被膜を形成することができる。塗布は、浸漬、吹き付け、刷毛塗り、カーテンフローコータ、ロールコート、スピンコート、バーコート、静電塗装等の常法によって行うことができる。

【0089】

次に、成膜用組成物（2）は、不飽和単量体と複合微粒子とを含有する組成物であり、不飽和単量体と複合微粒子があらかじめ重合している。

成膜用組成物（2）中の複合微粒子の配合割合は、特に限定がないが、好ましくは成膜用組成物（2）全体の0.1～30重量%、さらに好ましくは1～20重量%である。複合微粒子の配合割合が0.1重量%未満であると、被膜の透明性、耐汚染性、耐擦り傷性および表面硬度が低下する。他方、複合微粒子の配合割合が30重量%を超えると、被膜の密着性および強靱性が低下する。

複合微粒子とあらかじめ重合する不飽和単量体としては、被膜形成能が高いためアクリル系単量体が好ましく、アクリル系単量体が、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを必須成分として含むものであることが、後述する水酸基と反応する硬化剤と組み合わせることができるため、さらに好ましく、被膜の強度、可とう性、耐溶剤性等の被膜物性が向上する。複合微粒子とあらかじめ重合する不飽和単量体が、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを必須成分として含むアクリル系単量体である場合は、複合微粒子の有機ポリマーが水酸基を有する（メタ）アクリレート単位を含むことが、好ましい。

【0090】

複合微粒子とあらかじめ重合する不飽和単量体が水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを必須成分として含むアクリル系単量体であったり、複合微粒子の有機ポリマーが水酸基を有する（メタ）アクリレート単位を含む場合は、成膜用組成物（2）が、多官能イソシアネート化合物、メラミン化合物およびアミノプラスト樹脂から選ばれる少なくとも1種の化合物を、水酸基と反応する硬化剤としてさらに含むものであると、保存安定性が良好であり、耐汚染性、可とう性、耐候性、保存安定性等の良好な被膜物性の被膜を与えることができ、得られる被膜も光沢があるため好ましい。

多官能イソシアネート化合物としては、脂肪族、脂環族、芳香族およびその他の多官能イソシアネート化合物やこれらの変性化合物を挙げることができる。多官能イソシアネート化合物の具体例としては、たとえば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソ

10

20

30

40

50

ホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、イソシアヌレート体等の3量体等；これらの多官能イソシアネート類とプロパンジオール、ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとの反応により生成される2個以上のイソシアネート基が残存する化合物；これらの多官能イソシアネート化合物をエタノール、ヘキサノール等のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール性水酸基を有する化合物、アセトキシム、メチルエチルケトキシム等のオキシム類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -カプロラクタム等のラクタム類等のブロック剤で封鎖したブロック多官能イソシアネート化合物等を挙げることができる。これらの多官能イソシアネート化合物は、1種または2種以上の混合物を使用できる。これらのうち、好ましくない被膜の黄変色を防止するためには、芳香環に直接結合したイソシアネート基を有しない無黄変性多官能イソシアネート化合物が、好ましい。

10

## 【0091】

メラミン化合物としては、たとえば、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、*iso*-ブチルエーテル型メラミン、*n*-ブチルエーテル型メラミン、ブチル化ベンゾグアナミン等を挙げることができる。これらのメラミン化合物は、1種または2種以上の混合物を使用できる。

アミノプラスト樹脂の具体例としては、アルキルエーテル化メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられ、これらのアミノプラスト樹脂は、1種または2種以上の混合物もしくは共縮合物を使用できる。

20

## 【0092】

ここで、アルキルエーテル化メラミン樹脂とは、アミノトリアジンをメチロール化し、シクロヘキサノールまたは炭素数1~6のアルカノールでアルキルエーテル化して得られるものであり、ブチルエーテル化メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂、メチルブチル混合メラミン樹脂が代表的なものである。また、硬化を促進させるためのスルホン酸系触媒、たとえば、パラトルエンスルホン酸およびそのアミン塩等を使用することができる。

成膜用組成物(2)が上記硬化剤を含む場合は、架橋反応を促進させるために硬化触媒をさらに含むものと好ましい。前記硬化触媒としては、酸性または塩基性の硬化触媒を使用できる。

30

## 【0093】

酸性硬化触媒の具体例としては、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸を挙げることができる。また、塩基性硬化触媒の具体例としては、トリエチルアミン、メチルイミダゾール、アクリジン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムステアレート等のアミン系触媒；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、スタナスオクトエート等の有機錫化合物等を挙げることができる。これらの硬化触媒が1種または2種以上使用され、必要に応じて助触媒を併用してもよい。

40

成膜用組成物(2)は、1種以上の添加剤をさらに含むものでもよく、添加剤として、上記成膜用組成物(1)で説明したものを挙げることができる。

## 【0094】

成膜用組成物(2)の用途および塗布方法としては、上記成膜用組成物(1)で説明した用途および塗布方法を挙げることができる。

成膜用組成物(2)より得られる被膜は、必要に応じて、焼き付け乾燥が行われる。たとえば、室温~300の範囲の温度で0.2分間以上加熱することにより被膜を形成するものであり、この被膜は透明で光沢のある優れた被膜である。さらに、成膜用組成物(2)は、プレコート、ポストコートのいずれでも使用することができる。

次に、成膜用組成物(3)は、複合微粒子および/またはコア-シェル型複合粒子を必

50



須成分とし、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物を含有することがある組成物である。

【0095】

成膜用組成物(3)中の、複合微粒子および/またはコア-シェル型複合粒子と重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物との配合比率(固形分比率)については、特に限定はないが、重量比〔(複合微粒子および/またはコア-シェル型複合粒子)/(重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物)〕は、100/0~0.1/99.9、好ましくは98/2~1/99、さらに好ましくは70/30~5/95である。重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物が少ないと、被膜の成膜性が低下するおそれがある。他方、重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物が多いと、被膜の耐汚染性および表面硬度が低下するおそれがある。

10

【0096】

重合性官能基を含有しない被膜形成性化合物としては、前述のコア-シェル型複合粒子の項で説明した不飽和単量体等を重合して得られるポリマー等を挙げることができる。不飽和単量体としては、前述のアクリル系単量体を含むものが、被膜形成能が高いため、好ましく、被膜の強度、可とう性、耐溶剤性等の被膜物性が向上する。アクリル系単量体としては、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として含むものが、さらに好ましい。

この被膜形成性化合物の製造に用いられる不飽和単量体が、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として含むアクリル系単量体である場合は、複合微粒子の有機ポリマーが水酸基を有する(メタ)アクリレート単位を含むことが、好ましい。

20

【0097】

この被膜形成性化合物の製造に用いられる不飽和単量体が水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として含むアクリル系単量体であったり、複合微粒子の有機ポリマーが水酸基を有する(メタ)アクリレート単位を含む場合には、成膜用組成物(3)が、成膜用組成物(2)で説明した水酸基と反応する硬化剤をさらに含むものであると、保存安定性が良好であり、耐汚染性、可とう性、耐候性、保存安定性等の良好な被膜物性の被膜を与えることができ、得られる被膜も光沢があるため好ましい。

成膜用組成物(3)が、成膜用組成物(2)で説明した硬化剤を含む場合は、架橋反応を促進させるために、同様に、成膜用組成物(2)で説明した硬化触媒をさらに含むものであると好ましい。

30

【0098】

成膜用組成物(3)が複合微粒子を必須成分とする場合は、複合微粒子中にエチレン性不飽和基を含有するため、成膜用組成物(1)と同様に、熱、紫外線、電子線等で、エチレン性不飽和基を付加反応させ、硬化させることができる。この場合、成膜用組成物(3)に、適宜、熱硬化触媒や、紫外線硬化触媒等を含ませることによって、硬化はすみやかに行われる。

成膜用組成物(3)は、1種以上の添加剤をさらに含むものでもよく、添加剤として、上記成膜用組成物(1)で説明したものを挙げることができる。

成膜用組成物(3)の用途および塗布方法としては、上記成膜用組成物(1)で説明した用途および塗布方法を挙げることができる。

40

【0099】

成膜用組成物(3)より得られる被膜は、必要に応じて、焼き付け乾燥が行われる。たとえば、室温~300の範囲の温度で0.2分間以上加熱することにより被膜を形成するものであり、この被膜は透明で光沢のある優れた被膜である。さらに、成膜用組成物(3)は、プレコート、ポストコートのいずれでも使用することができる。

成膜用組成物(3)の製造方法については特に限定はないが、たとえば、複合微粒子および/またはコア-シェル型複合粒子が有機溶剤および/または水に分散してなる分散体と、不飽和単量体を溶液重合等で重合して得られるポリマー等とを混合する方法等を挙げることができる。ポリマーの分散性を向上させるために、界面活性剤等をさらに混合して

50

もよい。また、上記分散体のみを成膜用組成物(3)としてもよい。

【実施例】

【0100】

以下に、この発明の実施例を比較例と合わせて示すが実施例の説明に先立って、含珪素ポリマー(P)および重合性官能基含有化合物の製造例を説明する。含珪素ポリマー(P)についてはその準備段階も含めて説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

以下の準備段階、製造例、実施例、比較例において、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

- 重合性ポリシロキサン(S-1)の合成 -

攪拌機、温度計および冷却管を備えた300mlの四つ口フラスコにテトラメトキシシラン144.5g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン23.6g、水19g、メタノール30.0g、アンバーリスト15(ローム・アンド・ハース・ジャパン社製の陽イオン交換樹脂)5.0gを仕込み、この仕込物を、65℃で2時間攪拌し、反応させた。反応混合物を一旦、室温まで冷却した後、冷却管に代えて蒸留塔、これに接続させた冷却管および流出口を設け、常圧下に80℃まで2時間かけて昇温し、メタノールが流出しなくなるまで同温度で保持した。反応混合物を、さらに、200mmHgの圧力、90℃の温度で、メタノールが流出しなくなるまで同温度で保持し、反応をさらに進行させた。反応混合物を再び、室温まで冷却し、この反応混合物からアンバーリスト15を濾別することによって、数平均分子量が1800の重合性ポリシロキサン(S-1)を得た。

【0101】

- 含珪素ポリマー(P-1)の合成 -

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管およびN<sub>2</sub>ガス導入口を備えた0.5リットルのフラスコに、有機溶剤として酢酸ブチル140gを仕込み、N<sub>2</sub>ガスを導入し、攪拌しながらフラスコ内温を120℃まで加熱した。ついで重合性ポリシロキサン(S-1)20g、メチルメタクリレート90g、ブチルアクリレート90g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.4gを混合した溶液を滴下口より仕込物に2時間かけて滴下した。上記溶液の滴下後も、反応混合物を同温度で1時間攪拌続けた後、反応混合物に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.4gを30分おきに2回添加し、反応混合物をさらに2時間加熱して共重合を行い、数平均分子量が12,000の含珪素ポリマー(P-1)がメタノールに溶解した溶液を得た。得られた溶液に含まれる含珪素ポリマー(P-1)の固形分は49.5%であった。

【0102】

- 含珪素ポリマー(P-2)の合成 -

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管およびN<sub>2</sub>ガス導入口を備えた0.5リットルのフラスコに、有機溶剤としてエタノール168gを仕込み、N<sub>2</sub>ガスを導入し、攪拌しながらフラスコ内温を78℃まで加熱した。ついで重合性ポリシロキサン(S-1)16g、メチルメタクリレート56g、ブチルアクリレート56g、ヒドロキシエチルメタクリレート32g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3.2gを混合した溶液を滴下口より仕込物に2時間かけて滴下した。上記溶液の滴下後も、反応混合物を同温度で1時間攪拌続けた後、反応混合物に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3gを30分おきに2回添加し、反応混合物をさらに2時間加熱して共重合を行い、数平均分子量が9,000の含珪素ポリマー(P-2)がエタノールに溶解した溶液を得た。得られた溶液に含まれる含珪素ポリマー(P-2)の固形分は40.0%であった。

【0103】

- 含珪素ポリマー(P-3)の合成 -

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管およびN<sub>2</sub>ガス導入口を備えた0.5リットルのフラスコに、有機溶剤としてメタノール196gを仕込み、N<sub>2</sub>ガスを導入し、攪拌しながら

10

20

30

40

50

フラスコ内温を65℃まで加熱した。ついで重合性ポリシロキサン(S-1)12g、メチルメタクリレート25g、アクリル酸78g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3.6gを混合した溶液を滴下口より仕込物に2時間かけて滴下した。上記溶液の滴下後も、反応混合物を同温度で1時間攪拌続けた後、この反応混合物に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2gを30分おきに2回添加し、反応混合物をさらに2時間加熱して共重合を行い、数平均分子量が7,000の含珪素ポリマー(P-3)がメタノールに溶解した溶液を得た。得られた溶液に含まれる含珪素ポリマー(P-3)の固形分は29.5%であった。

#### 【0104】

上記のようにして得られた重合性ポリシロキサン(S-1)と含珪素ポリマー(P-1)~(P-3)の数平均分子量は、下記の方法により分析した。

#### 数平均分子量測定方法

重合性ポリシロキサンと含珪素ポリマーについてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、ポリスチレン換算の数平均分子量を下記条件において測定した。

試料の調整：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、重合性ポリシロキサン、または有機ポリマー(P)0.05gを1gのテトラヒドロフランに溶解して試料とした。

#### 【0105】

装置：東ソー株式会社製の高速GPC装置HLC-8020を用いた。

カラム：東ソー株式会社製のG3000H、G2000HおよびGMHXLを用いた。

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製のTSK標準ポリスチレンを用いた。

測定条件：測定温度35℃、流量1ml/分で測定した。

- アクロイル基含有アクリル樹脂の酢酸ブチル溶液(AC-P)の合成 -

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および窒素ガス導入口を備えた1リットルのフラスコに酢酸ブチル300gを仕込み、窒素ガスを導入し、攪拌しながら120℃に加熱した。シクロヘキシルメタクリレート123g、グリシジルメタクリレート60g、ブチルアクリレート82g、4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン3g、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール3g、開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)12gの混合物を、4時間かけて仕込物に滴下し、滴下後さらに2時間加熱した。反応混合物の温度を110℃に下げ、アクリル酸32gおよびトリメチルアンモニウムプロマイド1g、メトキノン500ppmを加えて、110℃で6時間反応させて、共重合体の側鎖にアクロイル基を有するアクリル樹脂の50%酢酸ブチル溶液(AC-P)を得た。なお、この酸価は10mgKOH/gであった。

#### 【0106】

- 実施例A1 -

#### 複合微粒子分散体(Z-1)の製造

攪拌機、2つの滴下口(滴下口イおよび滴下口ロ)、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチル507gおよびメタノール127gを仕込み、内温を20℃に調整した。ついでこの仕込物に、含珪素ポリマー(P-1)の酢酸ブチル溶液26gおよびテトラメトキシシラン70gの混合液(原料液A)を滴下口イから、25%アンモニア水9g、メタノール36gおよび水27gの混合液(原料液B)を滴下口ロから、攪拌しながら1時間かけて滴下した。滴下後、反応混合物を同温度で30分間攪拌した後、この反応混合物に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン15gおよびメタノール15gの混合液(原料液C)を、滴下口イから15分間かけて滴下した。さらに反応混合物を30分間攪拌した後、反応混合物の温度を徐々に130℃まで上げて、反応混合物の固形分濃度が30%となるまで、アンモニア、メタノール、酢酸ブチルおよび水を留去して、複合微粒子が酢酸ブチル中に分散した複合微粒子分散体(Z-1)を得た。得られた分散体の複合微粒子濃度、複合微粒子中の無機物含有量、複合微粒子の平均粒子径と変動係数、複合微粒子中のアルコキシ基含有量、経時安定性を表1に示す。

## 【 0 1 0 7 】

## - 実施例 A 2 -

複合微粒子分散体 ( Z - 2 ) の製造

攪拌機、2つの滴下口(滴下口イおよび滴下口ロ)、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、エタノール627gを仕込み、内温を20℃に調整した。ついでこの仕込物に、含珪素ポリマー(P-2)のエタノール溶液32g、テトラメトキシシラン70gの混合液(原料液A)を滴下口イから、25%アンモニア水9g、エタノール36g、水27gの混合液(原料液B)を滴下口ロから、攪拌しながら1時間かけて滴下した。滴下後、反応混合物を同温度で30分間攪拌した後、この反応混合物に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10gおよびエタノール10gの混合液(原料液C)を、滴下口イから15分間かけて滴下した。さらに反応混合物を30分間攪拌して、複合微粒子が分散した複合微粒子分散体(Z-2)を得た。得られた分散体の複合微粒子濃度、複合微粒子中の無機物含有量、複合微粒子の平均粒子径と変動係数、複合微粒子中のアルコキシ基含有量、経時安定性を表1に示す。

10

## 【 0 1 0 8 】

次に、攪拌機、滴下口、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、上記で得られた複合微粒子分散体(Z-2)400g、界面活性剤としてのノニポール200(三洋化成社製)20gおよび水100gを仕込み、内温100℃に調整し、仕込物の固形分濃度が30%となるまで、アンモニア、エタノールおよびメタノールを留去して、複合微粒子が水中に分散した複合微粒子分散体(Z-2')を得た。

20

## - 実施例 A 3 -

複合微粒子分散体 ( Z - 3 ) の製造

攪拌機、2つの滴下口(滴下口イおよび滴下口ロ)、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、25%アンモニア水70gおよびメタノール294gを仕込み、内温を20℃に調整した。ついでこの仕込物に、含珪素ポリマー(P-3)のメタノール溶液43g、水112g、メタノール70gの混合液(原料液A)を滴下口イから、テトラメトキシシラン70g、メタノール140gの混合液(原料液B)を滴下口ロから、攪拌しながら1時間かけて滴下した。滴下後、反応混合物を同温度で30分間攪拌した後、この反応混合物に、ビニルトリメトキシシラン8gおよびメタノール8gの混合液(原料液C)を、滴下口イから15分間かけて滴下した。さらに反応混合物を30分間攪拌した後、水100gを反応混合物に加え、反応混合物の温度を徐々に100℃まで上げて、反応混合物の固形分濃度が30%となるまで、アンモニア、メタノールおよび水を留去して、複合微粒子が水中に分散した複合微粒子分散体(Z-3)を得た。得られた分散体の複合微粒子濃度、複合微粒子中の無機物含有量、複合微粒子の平均粒子径と変動係数、複合微粒子中のアルコキシ基含有量、経時安定性を表1に示す。

30

## 【 0 1 0 9 】

## - 比較例 A 1 -

複合微粒子分散体 ( Z - C 1 ) の製造

実施例1において、原料液Cを反応混合物に滴下しない以外は実施例1と同様にして、複合微粒子が酢酸ブチル中に分散した複合微粒子分散体(Z-C1)を得た。

40

## 【 0 1 1 0 】

【表 1】

	複合微粒子	平均 粒子径 (nm)	変動 係数 (%)	複合微粒子中の アルコキシ基含有量 (mmol/g)	経時 安定性
実施例 A 1	Z-1	21	16	ブトキシ基 0.05	○
実施例 A 2	Z-2	27	13	メトキシ基 0.07	○
実施例 A 3	Z-3	32	27	メトキシ基 0.05	○
比較例 A 1	Z-C 1			ブトキシ基 0.05	○

10

## 【0111】

上記で得られた複合微粒子分散体について、得られた分散体の複合微粒子濃度、複合微粒子中の無機物含有量、複合微粒子の平均粒子径と変動係数、複合微粒子中のアルコキシ基含有量、経時安定性は下記の方法で分析、評価した。

複合微粒子濃度

複合微粒子分散体を 100 mmHg の圧力下、130 で 24 時間乾燥し、下記の式より求めた。

20

$$\text{複合微粒子濃度 (重量\%)} = 100 \times D / W$$

(ここで、D：乾燥後の複合微粒子の重量 (g)  
W：乾燥前の複合微粒子分散体の重量 (g))

複合微粒子中の無機物含有量

複合微粒子分散体を 100 mmHg の圧力下、130 で 24 時間乾燥したものについて元素分析を行い、灰分を複合微粒子中の無機物含有量とした。

平均粒子径および変動係数

動的光散乱測定法で、下記の装置を用いて、23 で測定した。測定した平均粒子径は、体積平均粒子径である。

30

## 【0112】

装置：サブミクロン粒子径アナライザー（野崎産業株式会社製、NICOMP MODEL 370）

測定試料：複合微粒子濃度が 0.1 ~ 2.0 重量% のテトラヒドロフランに分散させた複合微粒子分散体（複合微粒子中の有機ポリマーが、テトラヒドロフランに溶けない場合は有機ポリマーが溶解する溶媒に分散させた分散体）。

変動係数：変動係数は、下式で求められる。

$$\text{変動係数 (\%)} = (\text{複合微粒子の粒子径の標準偏差}) / (\text{複合微粒子の平均粒子径})$$

複合微粒子中のアルコキシ基含有量

40

複合微粒子分散体を、100 mmHg の圧力下、130 で 24 時間乾燥したもの 5 g を、アセトン 50 g、2N-NaOH 水溶液 50 g の混合物に分散させ、室温で 24 時間攪拌した。その後、ガスクロマトグラフ装置で液中のアルコールを定量し、複合微粒子のアルコキシ基含有量を算出した。

経時安定性

得られた分散体をガードナー粘度チューブ中に密閉し、50 で保存した。1ヶ月後、粒子の凝集、沈降や粘度の上昇が認められないものをとした。

## 【0113】

- 実施例 B 1 -

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えたフラスコに、

50

純水 85 g、乳化剤として 20% アクアロン HS-10 (第一工業製薬社製) 水溶液 5 g および 20% アクアロン RN-20 (第一工業製薬社製) 水溶液 10 g を仕込み、この仕込物にゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、75 に昇温した。

次に、仕込物に複合微粒子分散体 (Z-2') 70 g を加え、十分に攪拌した後、2-エチルヘキシルアクリレート 5 g、スチレン 1 g、メチルメタクリレート 10 g からなる重合性単量体をさらに仕込んだ。この仕込物に 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.6 g を添加してシード重合を開始させた。

【0114】

予め、2-エチルヘキシルアクリレート 16.5 g、グリシジルメタクリレート 1 g、アクリル酸 0.5 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 1.5 g、スチレン 10 g、n-ブチルメタクリレート 20 g、メチルメタクリレート 11 g からなる重合性単量体成分 (A) を用意し、この重合性単量体成分 (A) に 20% アクアロン HS-10 水溶液 3.3 g、20% アクアロン RN-20 水溶液 1.7 g および純水 30 g を加え、プリエマルション混合物 (A) とした。上記 5% 過硫酸アンモニウム水溶液を添加して 10 分経過後、このプリエマルション混合物 (A) および 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 2.4 g を、反応混合物に 80 分間かけて均一に滴下し、反応温度を 75 ~ 80 に保持しながらシード重合させた。滴下終了後、反応混合物を 30 分間攪拌しながら熟成した。

10

【0115】

次に、2-エチルヘキシルアクリレート 14 g、グリシジルメタクリレート 1 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 1 g、スチレン 14 g、n-ブチルメタクリレート 5 g、メチルメタクリレート 15 g からなる重合性単量体成分 (B) を用意し、この重合性単量体成分 (B) に、20% アクアロン HS-10 水溶液 5 g、20% アクアロン RN-20 水溶液 2.5 g および純水 15 g を加え、プリエマルション混合物 (B) とした。プリエマルション混合物 (B)、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 3.0 g および 2.5 炭酸水素ナトリウム水溶液 2.4 g を、100 分間かけて反応混合物に滴下した。滴下中は反応温度を 75 ~ 80 の範囲に保持しながらシード重合させた。滴下終了後、反応混合物を 1 時間攪拌しながら熟成し、60 まで反応混合物の温度を下げた。さらに 5% アンモニア水 2.5 g を加え、反応混合物を十分攪拌し、固形分 4.2%、粘度 340 mPa·s のコア-シェル型複合粒子を含んだ分散体 (B1) を得た。

20

【0116】

- 実施例 B2 -

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ポートおよび窒素ガス導入管を備えたフラスコに、純水 65 g および複合微粒子分散体 (Z-3) 50 g を仕込み、この仕込物にゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、75 に昇温した。

予め、2-エチルヘキシルアクリレート 15 g、グリシジルメタクリレート 1 g、アクリル酸 0.5 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 1 g、スチレン 15 g、n-ブチルメタクリレート 1 g、メチルメタクリレート 15 g からなる重合性単量体成分 (A) を用意した。この重合性単量体成分 (A) の 10% を、仕込物に滴下し、続いて 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 0.6 g を滴下した。過硫酸アンモニウム水溶液を添加して 10 分経過後、残りの重合性単量体成分 (A) と 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 2.4 g を、反応混合物に 80 分間かけて均一に滴下し、反応混合物の温度を 75 ~ 80 に保持しながらシード重合させた。滴下終了後、反応混合物を 30 分間攪拌して、熟成して、固形分 38.1%、粘度 0.0 mPa·s のコア-シェル型複合粒子を含んだ分散体 (B2) を得た。

30

40

【0117】

- 実施例 B3 ~ B5 -

上記で製造した複合微粒子分散体 (Z-2') を表 2 に示す配合で混合し、組成物 (B3) を得た (実施例 B3)。

上記で製造した分散体 (B1) を表 2 に示す配合で混合し、組成物 (B4) を得た (実施例 B4)。

上記で製造した分散体 (B1) を表 2 に示す配合で混合し、組成物 (B5) を得た (実

50

施例 B 5 )。  
【 0 1 1 8 】  
【 表 2 】

実施例 ( 重量部 )		B 3	B 4	B 5
複合微粒子分散体 ( Z - 2 ' )		2 0	—	—
分散体 ( B 1 )		—	1 0 0	2 0
ユーダブル E-11		1 0 0	—	1 0 0
評価 結果	6 0 度光沢	6 8	7 2	7 5
	塗膜汚染性 A	◎	◎	◎
	塗膜汚染性 B	◎	◎	◎

10

【 0 1 1 9 】

ユーダブル E - 1 1 : 日本触媒社製、ハルスハイブリッド樹脂エマルジョン、不揮発分 5 0 %。

20

上記で得られた組成物 ( B 3 ) ~ ( B 5 ) を原料として、下記の配合で白塗料を調製し、評価した。

白塗料の調製および評価

上記で得られた組成物を用い、それぞれ、以下の配合で混合した。

脱イオン水	6 4 . 6 部
分散剤 ( 花王社製、デモール E P )	2 . 0 部
消泡剤 ( サンノプロ社製、ノプロ 8 0 3 4 )	0 . 3 部
酸化チタン ( ルチル型 )	6 0 . 0 部
上記組成物	1 4 6 . 7 部
成膜助剤 ( チッソ社製、C S - 1 2 )	1 5 . 0 部
合 計	2 8 8 . 6 部

30

さらに、クレープス単粘度計 K U - 1 ( ブルックフィールド社製 ) で測定した粘度が、8 0 ~ 9 5 ( 2 5 ) になるように、粘度調整剤 ( 旭電化社製、アデカノール U H - 4 2 0 ) を用いて粘度を調整して、白塗料をそれぞれ調製した。得られた白塗料について、6 0 度光沢、塗膜汚染性 A、塗膜汚染性 B を下記の方法により測定、評価した。結果を表 2 に併記する。

【 0 1 2 0 】

〔 6 0 度光沢 〕

塗料を隙間 1 5 0 μ m の B 形フィルムアプリーターを用いてガラス板上に塗工し、2 3 、 6 5 % R h 条件下で 7 日間乾燥した。得られた被膜を J I S K 5 4 0 0 の 7 . 6 に規定されている鏡面光沢度を測定角度 6 0 度で測定した。数値が大きいほど、光沢がよい。

40

〔 塗膜汚染性 A 〕

アルミニウム板上に塗料を乾燥膜厚約 8 0 μ m となるように塗布し、2 3 、 6 5 % R h 条件下で 7 日間乾燥した。得られた被膜を 0 . 0 5 % カarbon 水溶液に、攪拌しながら浸漬した後、水洗し、塗膜への汚れの付着の程度を観察し、下記評価基準で評価した。

【 0 1 2 1 】

○ : 付着なし      △ : 殆ど付着なし      □ : やや付着あり      × : 付着あり

〔 塗膜汚染性 B 〕

50

フレキシブルボード上に塗料を乾燥膜厚約80 $\mu$ mとなるように塗布し、23、65%Rh条件下で7日間乾燥した。得られた被膜を大阪府吹田市で南(30度)に向けて暴露し、JIS Z8730にしたがって、初期の明度に対する3カ月後の被膜の明度の差(L\*値)を、一体型分光式色差計(日本電子工業社製)を用いて測定した。一般に、L\*値が0に近い程、被膜は汚れていないことを示す。塗膜汚染性Cを下記評価基準で評価した。

【0122】

: L\* 5  
 : 5 < L\* 10  
 : 10 < L\* 15  
 x : L\* > 15

10

- 実施例C1 -

#### ウレタン(メタ)アクリレート、紫外線硬化

複合微粒子分散体(Z-1)60部、ウレタンアクリレート(商品名:フォトマ-6008、サンプロコ(株)製)100部、紫外線安定剤(商品名:チヌビン123、チバガイギー製)2部、紫外線吸収剤(商品名:チヌビン400、チバガイギー製)1部、ラジカル光開始剤(商品名:ダロキュアー1173、チバガイギー製)、レベリング剤(商品名:BYK300、ビッグケミー製)0.1部を加えてよく攪拌し、粘度を調整して樹脂組成物(1)を得た。ポリメチルメタクリレート平板にアプリケーションナーを用いて、乾燥膜厚が20 $\mu$ mとなるように樹脂組成物(1)を塗装した試験板(1)を得た。試験板(1)を80で30分間熱風乾燥し、速度5m/minの速度で移動するコンベアに置き、高圧水銀灯ランプ(120W/cm)を用いて20cmの高さから、紫外線照射を1回行い、硬化試験板(1)を得た。硬化試験板(1)について、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表3に示す。

20

【0123】

- 実施例C2 -

#### 多官能(メタ)アクリレート、紫外線硬化

表3に示す各成分を加える以外は実施例C1と同様にして、樹脂組成物(2)、試験板(2)を得た。試験板(2)を実施例C1と同様に熱風乾燥後に硬化させ、硬化試験板(2)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表3に示す。

30

- 実施例C3 -

#### 多官能(メタ)アクリレートおよびアクロイル基含有アクリル樹脂、電子線硬化

複合微粒子分散体(Z-1)60部、多官能アクリレート(商品名:ライトアクリレートTMP-6EO-3A、共栄社化学工業(株)製のEO変性トリメチロールプロパンリアクリレート)50部、アクロイル基含有アクリル樹脂の酢酸ブチル溶液(AC-P)100部、レベリング剤(商品名:BYK300、ビッグケミー製)0.1部を加えてよく攪拌し、粘度を調整して樹脂組成物(3)を得た。ポリメチルメタクリレート平板にアプリケーションナーを用いて、乾燥膜厚が20 $\mu$ mとなるように樹脂組成物(3)を塗装した試験板(3)を得た。試験板(3)を80で30分間熱風乾燥してから、日新ハイボルテージ(株)製のエリアビーム型電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧200kV、線量10Mradの条件で試験板(3)に電子線を照射して、硬化試験板(3)を得た。硬化試験板(3)について、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価し、その結果を表3に示す。

40

【0124】

- 実施例C4 -

#### ウレタン(メタ)アクリレートおよび多官能(メタ)アクリレート、電子線硬化

表3に示す各成分を加える以外は実施例C3と同様にして、樹脂組成物(4)、試験板(4)を得た。試験板(4)を実施例C3と同様に熱風乾燥後に硬化させ、硬化試験板(4)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定

50



、評価した。結果を表3に示す。

- 実施例 C 5 -

ウレタン(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレートおよびアクロイル基含有アクリル樹脂、電子線硬化

アクロイル基含有アクリル樹脂の酢酸ブチル溶液(AC-P)50部と、顔料(商品名:CR-95、石原産業(株)製の酸化チタン)20部とを予め配合して、塗料化した組成物Aを調製した。上記で調製した組成物A70部、複合微粒子分散体(Z-1)60部、ウレタンアクリレート(商品名:フォトマ-6008、サンノブコ(株)製)50部、多官能アクリレート(商品名:ライトアクリレートTMP-6EO-3A、共栄社化学工業(株)製のEO変性トリメチロールプロパントリアクリレート)25部、レベリング剤(商品名:BYK300、ビッグケミー製)0.1部を加えてよく攪拌し、粘度を調整して樹脂組成物(5)を得た。ポリメチルメタクリレート平板にアプリケーションを用いて、乾燥膜厚が20 $\mu$ mとなるように樹脂組成物(5)を塗装した試験板(5)を得た。試験板(5)を80 $^{\circ}$ Cで30分間熱風乾燥してから、日新ハイボルテージ(株)製のエリアビーム型電子線照射装置を用いて、窒素雰囲気中、加速電圧200kV、線量10Mradの条件で試験板(5)に電子線を照射して、硬化試験板(5)を得た。硬化試験板(5)について、硬度、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価し、その結果を表3に示す。

【0125】

- 実施例 C 6 -

ウレタン(メタ)アクリレートおよびビニルエーテル基含有化合物、紫外線硬化

表3に示す各成分を加える以外は実施例C1と同様にして、樹脂組成物(6)、試験板(6)を得た。試験板(6)を実施例C1と同様に熱風乾燥後に硬化させ、硬化試験板(6)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表3に示す。

- 実施例 C 7 -

アクロイル基含有アクリル樹脂およびエポキシ基含有化合物、熱および紫外線硬化

表3に示す各成分を加える以外は実施例C1と同様にして、樹脂組成物(7)、試験板(7)を得た。試験板(7)を実施例C1と同様に熱風乾燥後に硬化させ、硬化試験板(7)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表3に示す。

【0126】

- 実施例 C 8 -

アクロイル基含有アクリル樹脂およびビニルエーテル基含有化合物、熱および紫外線硬化

表3に示す各成分を加える以外は実施例C1と同様にして、樹脂組成物(8)、試験板(8)を得た。試験板(8)を実施例C1と同様に熱風乾燥後に硬化させ、硬化試験板(8)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表3に示す。

- 比較例 C 1 -

ウレタン(メタ)アクリレート、紫外線硬化

表4に示すように、複合微粒子分散体(Z-1)の代わりに、複合微粒子分散体(Z-C1)を加えること以外は実施例C3と同様にして、比較樹脂組成物(1)、比較試験板(1)を得た。比較試験板(1)を実施例C3と同様に熱風乾燥後に硬化させ、比較硬化試験板(1)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表4に示す。

【0127】

- 比較例 C 2 -

ウレタン(メタ)アクリレートおよび多官能(メタ)アクリレート、電子線硬化

表4に示すように、複合微粒子分散体(Z-1)の代わりに、複合微粒子分散体(Z-C1)を加えること以外は実施例C4と同様にして、比較樹脂組成物(2)、比較試験板

10

20

30

40

50

(2)を得た。比較試験板(2)を実施例C4と同様に熱風乾燥後に硬化させ、比較硬化試験板(2)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表4に示す。

- 比較例C3 -

ウレタン(メタ)アクリレートおよびビニルエーテル基含有化合物、紫外線硬化

表4に示すように、複合微粒子分散体(Z-1)の代わりに、複合微粒子分散体(Z-C1)を加えること以外は実施例C6と同様にして、比較樹脂組成物(3)、比較試験板(3)を得た。比較試験板(3)を実施例C6と同様に熱風乾燥後に硬化させ、比較硬化試験板(3)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表4に示す。

【0128】

- 比較例C4 -

アクロイル基含有アクリル樹脂およびエポキシ基含有化合物、紫外線硬化

表4に示すように、複合微粒子分散体(Z-1)の代わりに、複合微粒子分散体(Z-C1)を加えること以外は実施例C7と同様にして、比較樹脂組成物(4)、比較試験板(4)を得た。比較試験板(4)を実施例C7と同様に熱風乾燥後に硬化させ、比較硬化試験板(4)を得て、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を後述の方法により測定、評価した。結果を表4に示す。

硬 度

JIS K5400 6.14の鉛筆引っかき試験(鉛筆硬度試験)を行い、スリ傷による評価を行った。

透明性

日本電色工業(株)製のヘイズメーターを用いて、全光線透過率(%)を測定した。

耐擦り傷性

クレンザー分散液(濃度5%)をしみ込ませたフェルトを、 $200\text{ g/cm}^2$ の荷重をかけながら硬化した塗膜に押し当て、往復50回のラビングを行った後の光沢保持率(ラビング後の光沢値をラビング前の光沢値で割り、100倍した値)を測定し、耐擦り傷性を評価した。光沢保持率が大きい程、耐擦り傷性は高い。

耐汚染性

塗膜に0.05%カーボン水溶液を刷毛で10回塗布し、80℃で1時間強制乾燥した後、水洗しながら刷毛で30回洗浄した時の塗膜への汚れの付着の程度をみた。

【0129】

○ : 付着なし      △ : 殆ど付着なし      □ : やや付着あり      × : 付着あり

耐候性

サンシャインウェザーメーターで3000時間後の塗膜の光沢保持率を測定して評価した。

【0130】

10

20

30

【表 3】

実施例C1		実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	実施例C6	実施例C7	実施例C8
A	複合微粒子分散体 Z-1	60	60	60	60	60	60	60
	ウレタン (メタ) アクリレート*1	—	—	75	50	75	—	—
	多官能 (メタ) アクリレート	100*2	50*2	25*3	25*2	—	—	—
B	アクロイル基含有アクリル樹脂の酢酸ブチル溶液 (A C-P)	—	100	—	50	—	150	150
	エポキシ基含有化合物 *4	—	—	—	—	—	25	—
	ビニルエーテル基含有化合物 *5	—	—	—	—	25	—	25
添加剤	紫外線吸収剤 *6	1	—	1	1	1	—	—
	紫外線安定剤 *7	2	—	—	2	2	—	—
	レベリング剤 *8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	顔料 *9	—	—	—	20	—	—	—
硬化触媒	ラジカル開始剤	1*10	—	—	—	1.0*11	1.0*11	1.0*11
	カチオン開始剤	—	—	—	—	—	0.25*12	0.25*12
硬化方法		紫外線	電子線	電子線	電子線	紫外線	紫外線	紫外線
評価結果	硬度	5 H	6 H	6 H	8 H	6 H	7 H	5 H
	透明性 (%)	92.8	92.5	93.0	—	92.6	93.3	92.8
	耐擦り傷性 (%)	97.0	93.0	95.0	97.0	95.0	96.0	95.0
	耐汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐候性 (%)	95	93	99	99	96	98	96

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

【表4】

(重量部)		比較例C1	比較例C2	比較例C3	比較例C4
A	複合微粒子分散体 Z-C1	60	60	60	60
B	ウレタン(メタ)アクリレート*1	—	75	75	—
	多官能(メタ)アクリレート	50*2	25*3	—	—
	アクロイル基含有アクリル樹脂の酢酸ブチル溶液(AC-P)	100	—	—	150
	エポキシ基含有化合物*4	—	—	—	25
	ビニルエーテル基含有化合物*5	—	—	25	—
添加剤	紫外線吸収剤*6	—	1	1	—
	紫外線安定剤*7	—	2	2	—
	レベリング剤*8	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料*9		—	—	—	—
硬化触媒	ラジカル開始剤	—	—	1.0*11	1.0*11
	カチオン開始剤	—	—	—	0.25*12
硬化方法		電子線	電子線	紫外線	熱・紫外
評価結果	硬度	4H	5H	3H	3H
	透明性(%)	90.0	90.5	89.5	90.3
	耐擦り傷性(%)	88.0	90.0	83.0	80.0
	耐汚染性	△	○	△	△
	耐候性(%)	91	87	85	88

10

20

## 【0132】

\*1 商品名：フォトマ-6008、サンノブコ(株)製。

\*2 商品名：ライトアクリレートTMP-6EO-3A、共栄社化学工業(株)製のEO変性トリメチロールプロパントリアクリレート。

\*3 商品名：ライトエステル1.6HX-A、共栄社化学工業(株)製の1,6-ヘキサジオールジアクリレート。

\*4 商品名：セロキサイド2021、ダイセル化学工業(株)製の脂環式エポキシ化合物。

\*5 ISPジャパン(株)製のシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル。

## 【0133】

\*6 商品名：チヌピン400、チバガイギー製。

\*7 商品名：チヌピン123、チバガイギー製。

\*8 商品名：BYK300、ビッグケミー製。

\*9 商品名：CR-95、石原産業(株)製の酸化チタン。

\*10 商品名：ダロキュア-1173、チバガイギー製。

\*11 商品名：Irgacure184、チバガイギー製。

\*12 商品名：サンエイドSI-60L、三新化学工業(株)製。

- 実施例C9 -

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および窒素ガス導入口を備えた1リットルのフラスコに、酢酸ブチル165gを仕込み、窒素ガスを導入し攪拌しながら120℃に加熱した。この仕込物に、複合微粒子分散体(Z-1)50g、シクロヘキサシルメタクリレート120g、ヒドロキシエチルメタクリレート60g、ブチルメタクリレート99g、4-メタロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン3g、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール3g、

50

開始剤としての2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 15 gの混合物を4時間かけて滴下した。滴下後さらに2時間加熱して、複合微粒子含有アクリルポリオールを含む共重合体溶液(9)を得た。共重合体溶液(9)の不揮発分は60%であった。複合微粒子含有アクリルポリオールのアクリルポリオール部分の数平均分子量は5500であった。

【0134】

共重合体溶液(9)に、硬化剤としての多官能イソシアネート(スミジュールN-3200、住友バイエルウレタン(株)製)を、複合微粒子含有アクリルポリオール中のヒドロキシ基と、多官能イソシアネート中のイソシアネート基との当量比が1:1となるように混合し、表5に示す配合組成の樹脂組成物(9)を得た。ポリメチルメタクリレート平板にアプリケーションナーを用いて、乾燥膜厚が30μmとなるように樹脂組成物(9)を塗装した試験板(9)を得た。試験板(1)を80℃で2時間乾燥し、硬化試験板(9)を得た。硬化試験板(9)について、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を上記方法により測定、評価した。結果を表5に示す。

【0135】

- 実施例C10 -

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および窒素ガス導入口を備えた1リットルのフラスコに、酢酸ブチル265gを仕込み、窒素ガスを導入し攪拌しながら120℃に加熱した。この仕込物に、複合微粒子分散体(Z-1)50g、シクロヘキシルメタクリレート120g、ブチルアクリレート60g、ブチルメタクリレート99g、4-メタロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン3g、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール3g、開始剤としての2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 15gの混合物を2時間かけて滴下した。滴下後さらに2時間加熱して、複合微粒子含有アクリルラッカーを含む共重合体溶液(10)を得た。共重合体溶液(10)の不揮発分は50%であった。複合微粒子含有アクリルラッカーのアクリルラッカー部分の数平均分子量は25000であった。

【0136】

共重合体溶液(10)を配合して、表5に示す配合組成の樹脂組成物(10)を得た。ポリメチルメタクリレート平板にアプリケーションナーを用いて、乾燥膜厚が30μmとなるように樹脂組成物(10)を塗装した試験板(10)を得た。試験板(1)を60℃で1時間乾燥し、試験板(10)について、硬度、透明性、耐擦り傷性、耐汚染性および耐候性を上記方法により測定、評価した。結果を表5に示す。

【0137】

【表5】

		実施例	
		C9	C10
(重量部)			
共重合体溶液(9)		100	-
共重合体溶液(10)		-	100
硬化剤		16	-
レベリング剤 *8		0.4	0.3
評価結果	硬度	2H	H
	透明性(%)	93.0	93.5
	耐擦り傷性(%)	90.5	91.0
	耐汚染性	○	○
	耐候性(%)	97	96

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 8 】

本発明にかかる複合微粒子の製造方法は、分散性に優れ、付加重合性に富み、耐候性および耐汚染性に優れるだけでなく、高い透明性と硬度を有する硬化膜や硬化物を得させることができる複合微粒子を製造する際に便利に利用することができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 野田 信久  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 青山 孝浩  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平01-110545(JP,A)  
特開平05-086192(JP,A)  
特開平07-178335(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
C08G77/00 - 77/62  
C09C 3/00 - 3/12