

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3765330号

(P3765330)

(45) 発行日 平成18年4月12日(2006. 4. 12)

(24) 登録日 平成18年2月3日(2006. 2. 3)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 43/04	(2006. 01)	CO8L 43/04
CO8L 63/00	(2006. 01)	CO8L 63/00
CO9D 143/04	(2006. 01)	CO9D 143/04
CO9D 163/00	(2006. 01)	CO9D 163/00

請求項の数 6 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平8-179103	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成8年7月9日(1996. 7. 9)		日立化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-25391		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43) 公開日	平成10年1月27日(1998. 1. 27)	(72) 発明者	▲葛▼原 亨
審査請求日	平成15年5月27日(2003. 5. 27)		茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巻 日立化成工業株式会社 鹿島工場内
		(72) 発明者	佐藤 邦明
			茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巻 日立化成工業株式会社 鹿島工場内
		(72) 発明者	天野 高志
			茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巻 日立化成工業株式会社 鹿島工場内
		審査官	内田 靖恵
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、その製造法及び硬化物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

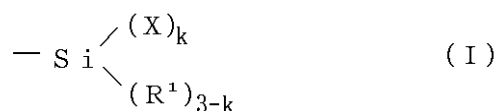
【請求項1】

(A) 有機溶媒の総量100重量部に対して脂肪族炭化水素を50重量部以上含有する有機溶媒、

(B) (A) に溶解しているエポキシ基含有ビニル系重合体、

(C) (A) に分散しており、一般式(I)

【化1】



10

(式中、R¹はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、kは1～3の整数である)

で示されるシリル基を有するビニル系重合体並びに

(D) アミノシラン変性エポキシ化合物

を組み合わせる硬化性組成物。

【請求項2】

(D) アミノシラン変性エポキシ化合物が、アミノシラン変性脂肪族エポキシ化合物又はアミノシラン変性脂環式エポキシ化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

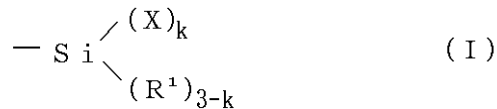
【請求項3】

20

(1) 有機溶媒の総量 100 重量部に対して脂肪族炭化水素を 50 重量部以上含有する有機溶媒の中で、エポキシ基含有ビニル系重合体を合成し、溶解させ、

(2) 前記エポキシ基含有ビニル系重合体を分散安定剤とし、一般式 (I)

【化 2】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、X はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、k は 1 ～ 3 の整数である)

10

で示されるシリル基を有するビニル系重合体を合成し、分散させ、前記有機溶媒、エポキシ基含有ビニル系重合体及びシリル基を有するビニル系重合体からなる非水分散型樹脂組成物を形成させ、さらに

(3) 硬化剤としてアミノシラン変性エポキシ化合物を配合することを特徴とする硬化性組成物の製造法。

【請求項 4】

アミノシラン変性エポキシ化合物が、アミノシラン変性脂肪族エポキシ化合物又はアミノシラン変性脂環式エポキシ化合物である請求項 3 記載の硬化性組成物の製造法。

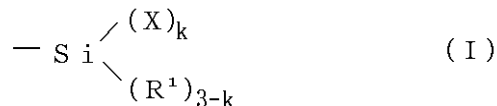
【請求項 5】

(1) 有機溶媒の総量 100 重量部に対して脂肪族炭化水素を 50 重量部以上含有する有機溶媒の中で、エポキシ基含有ビニル系重合体を合成し、溶解させ、

20

(2) 前記エポキシ基含有ビニル系重合体を分散安定剤とし、一般式 (I)

【化 3】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、X はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、k は 1 ～ 3 の整数である)

30

で示されるシリル基を有するビニル系重合体を合成し、分散させ、前記有機溶媒、エポキシ基含有ビニル系重合体及びシリル基を有するビニル系重合体からなる非水分散型樹脂組成物を形成させ、さらに

(3) 硬化剤としてアミノシラン変性エポキシ化合物を配合し、硬化させることを特徴とする硬化物の製造法。

【請求項 6】

アミノシラン変性エポキシ化合物が、アミノシラン変性脂肪族エポキシ化合物又はアミノシラン変性脂環式エポキシ化合物である請求項 5 記載の硬化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、硬化性組成物、その製造法及び硬化物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

建築外装用のモルタル、スレート、コンクリートなどに使用される塗料には、高度の耐久性、即ち耐候性、耐水性、耐湿性、耐酸性、耐アルカリ性等が要求される。このような建築外装用塗料として、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを主成分とする共重合体、いわゆる溶剤型アクリル系樹脂を展色剤として使用する塗料があり、これは塗装作業性に優れ、耐久性も良好なことが知られている。しかし、この塗料を塗装に使用する際に、多量のトルエン及びキシレンを主成分とするシンナーが使用されるため、人体、環境への有害性といった問題がある。また、外装塗膜の補修としてこの塗料を使用しようとし

50

ても、トルエン及びキシレンは溶解力が強く、下地の塗膜を侵してリフティング現象等を起こしやすいことから、この塗料は補修用としては使いにくいという問題がある。

【0003】

前記した人体、環境への有害性の問題や補修用として使用する場合の問題を解決した塗料として、水を媒体とするアクリルエマルジョン樹脂を用いる塗料があるが、耐久性、特に耐水性、耐湿性に劣るため、建築外装用として使用する場合、実用上問題がある。

また、上記の溶剤型アクリル系樹脂とアクリルエマルジョン樹脂の中間的性質を有する樹脂として、非水分散型アクリル系樹脂がある。この樹脂は、脂肪族炭化水素の溶媒または脂肪族炭化水素を主成分とする溶媒を使用するため、従来の溶剤型アクリル系樹脂に比べて、人体、環境への有害性が小さい。さらに、親水力の強い乳化剤を含まないため、耐久性も良好である。しかし、耐候性は、溶剤型のアクリルウレタン塗料、フッ素樹脂等に比べると充分でないため、特性の向上が要求されている。

【0004】

一方、シリコーン樹脂は耐熱性、耐候性等に優れており、その特長を活かしたシリコーン変性アクリル樹脂を塗料に使用する試みがなされている。例えば、特公昭63-443号公報には、シリル基を有する溶剤型アクリル系樹脂を塩基性触媒のもとに、加水分解／縮合させる方法が記載されている。この方法によって得られる塗膜は、耐薬品性、耐水性に優れるが、機械強度、付着性が必ずしも充分ではなく、また塗膜光沢に劣るという問題がある。また、特開平1-95116号公報には、シリル基を含有アクリル系樹脂を分散安定剤として用いた非水分散液に、硬化触媒を配合した組成物が記載されている。この組成物は低温での硬化性が良好で、塗膜の機械的強度、耐薬品性、耐汚染性に優れるものの、付着性、塗装作業性が必ずしも充分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

請求項1記載の発明は、付着性、耐水性、耐湿性及び耐候性に優れ、塗料に好適な硬化性組成物を提供するものである。

請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果に加え、耐候性により優れ、塗料に好適な硬化性組成物を提供するものである。

請求項3記載の発明は、付着性、耐水性、耐湿性及び耐候性に優れ、塗料に好適な硬化性組成物の製造法を提供するものである。

請求項4記載の発明は、請求項3記載の発明の効果に加え、耐候性により優れ、塗料に好適な硬化性組成物の製造法を提供するものである。

請求項5記載の発明は、付着性、耐水性、耐湿性及び耐候性に優れる硬化物の製造法を提供するものである。

請求項6記載の発明は、請求項5記載の発明の効果に加え、耐候性により優れる硬化物の製造法を提供するものである。

【0006】

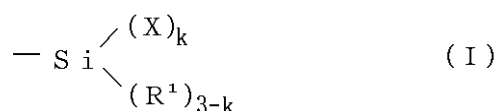
【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)有機溶媒の総量100重量部に対して脂肪族炭化水素を50重量部以上含有する有機溶媒、

(B) (A)に溶解しているエポキシ基含有ビニル系重合体、

(C) (A)に分散しており、一般式(I)

【化4】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、kは1～3の整数である)

で示されるシリル基を有するビニル系重合体並びに

10

20

30

40

50

(D) アミノシラン変性エポキシ化合物
を組み合わせる硬化性組成物に関する。

【0007】

また、本発明は、(D) アミノシラン変性エポキシ化合物が、アミノシラン変性脂肪族エポキシ化合物又はアミノシラン変性脂環式エポキシ化合物である前記硬化性組成物に関する。

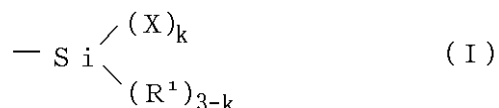
【0008】

また、本発明は、(1) 有機溶媒の総量100重量部に対して脂肪族炭化水素を50重量部以上含有する有機溶媒の中で、エポキシ基含有ビニル系重合体を合成し、溶解させ、

(2) 前記エポキシ基含有ビニル系重合体を分散安定剤とし、一般式(I)

10

【化5】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、kは1～3の整数である)

で示されるシリル基を有するビニル系重合体を合成し、分散させ、前記有機溶媒、エポキシ基含有ビニル系重合体及びシリル基を有するビニル系重合体からなる非水分散型樹脂組成物を形成させ、さらに

20

(3) 硬化剤としてアミノシラン変性エポキシ化合物を配合することを特徴とする硬化性組成物の製造法に関する。

【0009】

また、本発明は、アミノシラン変性エポキシ化合物が、アミノシラン変性脂肪族エポキシ化合物又はアミノシラン変性脂環式エポキシ化合物である前記硬化性組成物の製造法に関する。

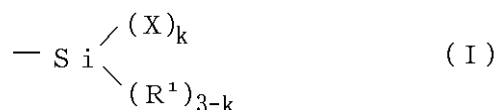
【0010】

また、本発明は、(1) 有機溶媒の総量100重量部に対して脂肪族炭化水素を50重量部以上含有する有機溶媒の中で、エポキシ基含有ビニル系重合体を合成し、溶解させ、

(2) 前記エポキシ基含有ビニル系重合体を分散安定剤とし、一般式(I)

30

【化6】



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、kは1～3の整数である)

で示されるシリル基を有するビニル系重合体を合成し、分散させ、前記有機溶媒、エポキシ基含有ビニル系重合体及びシリル基を有するビニル系重合体からなる非水分散型樹脂組成物を形成させ、さらに

40

(3) 硬化剤としてアミノシラン変性エポキシ化合物を配合し、硬化させることを特徴とする硬化物の製造法に関する。

【0011】

また、本発明は、アミノシラン変性エポキシ化合物が、アミノシラン変性脂肪族エポキシ化合物又はアミノシラン変性脂環式エポキシ化合物である前記硬化物の製造法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明における(A)成分は、有機溶媒の総量100重量部に対して脂肪族炭化水素を50重量部以上含有する有機溶媒であり、人体への安全性や環境保全の点から、脂肪族炭化水素を60重量部以上含有する有機溶媒が好ましい。

50

脂肪族炭化水素としては、例えば、直鎖状脂肪族炭化水素、環状脂肪族炭化水素等が挙げられ、直鎖状脂肪族炭化水素としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等が挙げられ、環状脂肪族炭化水素としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン等が挙げられる。

【0013】

脂肪族炭化水素以外の成分としては、例えば、芳香族炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類等が挙げられ、芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられ、エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

10

また、(A)成分としては、混合溶媒であるミネラルスピリット、ミネラルシンナー、ペトロリウムスピリット、ホワイトスピリット、ミネラルターペン等も使用することができる。

これらの脂肪族炭化水素及び脂肪族炭化水素以外の成分は、それぞれ、単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。

【0014】

本発明における(B)(A)に溶解しているエポキシ基含有ビニル系重合体は、分散安定剤として機能するものであり、例えば、分子中にエポキシ基とビニル基を有する単量体を重合させて得ることができる。

20

分子中にエポキシ基とビニル基を有する単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、メチルグリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0015】

前記エポキシ基含有ビニル系重合体は、前記分子中にエポキシ基とビニル基を有する単量体のみを重合させて得られるものだけでなく、この単量体と他のビニル系単量体を共重合させて得られるものであってもよい。

【0016】

30

前記他のビニル系単量体としては、例えば、アルキル基の炭素数が4以上のアクリル酸エステル、アルキル基の炭素数が4以上のメタクリル酸エステル等が挙げられる。アルキル基の炭素数が4以上のアクリル酸エステルとしては、例えば、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等が挙げられ、アルキル基の炭素数が4以上のメタクリル酸エステルとしては、例えば、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート等が挙げられる。

40

前記アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0017】

また、得られる(B)成分が(A)成分に可溶となる限りにおいて、(B)成分合成の際に、前記アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル以外のビニル系単量体を共重合成分として配合することができる。

【0018】

このような単量体としては、例えば、アルキル基の炭素数が3以下のアクリル酸エステル、アルキル基の炭素数が3以下のメタクリル酸エステル等、水酸基含有アクリル酸エステ

50

ル、水酸基含有メタクリル酸エステル、アミノ基含有アクリル酸エステル、アミノ基含有メタクリル酸エステル、スチレン、置換スチレン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。アルキル基の炭素数が3以下のアクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレートが挙げられ、アルキル基の炭素数が3以下のメタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレートが挙げられ、水酸基含有アクリル酸エステルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等が挙げられ、水酸基含有メタクリル酸エステルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられ、アミノ基含有アクリル酸エステルとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート等が挙げられ、アミノ基含有メタクリル酸エステルとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート等が挙げられ、置換スチレン類としては、例えば、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

これらの単量体は単独で又は2種類以上組み合わせて使用することができる。これらの単量体の配合割合は、得られる(B)成分が(A)成分に可溶となる限りにおいて適宜選択される。

【0019】

前記エポキシ基含有ビニル系重合体の合成において、前記分子中にエポキシ基とビニル基を有する単量体と他のビニル系単量体を共重合させる場合、分子中にエポキシ基とビニル基を有する単量体の配合割合は、得られる(B)成分の粘度と形成される塗膜の耐酸性のバランスの点から、(B)成分の合成に使用するビニル系単量体の総量100重量部に対して1~50重量部とすることが好ましく、2~30重量部とすることがより好ましく、3~15重量部とすることがさらに好ましい。この配合割合が1重量部未満であると、形成される塗膜の耐酸性が劣る傾向にある。一方、50重量部を越えると、得られる(B)成分の粘度が上昇する傾向にあり、そのため、塗料化の際に樹脂溶液の大幅な希釈が必要となる傾向にある。

【0020】

また、前記アルキル基の炭素数が4以上のアクリル酸エステル又はアルキル基の炭素数が4以上のメタクリル酸エステルの配合割合は特に制限されるものではないが、通常、これらのアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの総量で、(B)成分の合成に使用するビニル系単量体の総量100重量部に対して30~99重量部であり、50~99重量部とすることが好ましい。

【0021】

(B)成分の合成に用いられる重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ系化合物等が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、イソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 3, 5-トリメチル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、ジイソブチルパーオキシジカーボネート、2-ジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノン

10

20

30

40

50

パーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等が挙げられる。また、アゾ系化合物としては、例えば、2, 2-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチルアゾイソブチレート、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等が挙げられる。

これらの重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0022】

重合開始剤の使用量は、(B)成分の目的とする分子量により決められるものであるが、通常、(B)成分の合成に使用されるビニル系単量体の総量100重量部に対し0.1～10重量部とすることが好ましいとされる。

10

また、必要に応じて、連鎖移動剤を用いて分子量調節をしてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

また、他の分散安定剤、レオロジーコントロール剤等の添加剤を使用してもよい。

【0023】

(B)成分を合成するためには、公知の種々の重合法を利用することができるが、(B)成分を合成した後にその反応液を次の重合工程にそのまま供することができる点から溶液重合法が好ましい。

20

溶液重合法は、有機溶媒にビニル系単量体及び重合開始剤を含む溶液を滴下し、加熱して重合反応させる方法である。有機溶媒としては前記(A)成分を利用することができる。重合時の反応温度は、重合時間と反応液の粘度の点から、70～140℃とすることが好ましく、90～120℃とすることがより好ましい。この温度が70℃未満であると重合時間が長くなる傾向にあり、140℃を越えると反応液の粘度が著しく増加し、(B)成分の合成が困難になる傾向にある。

【0024】

(B)成分中のエポキシ基のモル数は、得られる(B)成分の粘度と形成される塗膜の耐酸性のバランスの点から、(B)成分1g当り、 $6 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルとすることが好ましく、 $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルとすることがより好ましく、 $2 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$ モルとすることがさらに好ましい。このエポキシ基のモル数が 6×10^{-5} モル未満であると、形成される塗膜の耐酸性が劣る傾向にある。一方、 3×10^{-3} モルを越えると、得られる(B)成分の粘度が上昇する傾向にあり、そのため、塗料化の際に樹脂溶液の大幅な希釈が必要となる傾向にある。

30

【0025】

一般式(I)において、 R^1 としては、例えば、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基等が好ましいものとして挙げられる。炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、炭素数6～18のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、炭素数7～18のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

40

これらの基の中ではメチル基が好ましい。また、Xとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアシロキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられ、炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられ、炭素数1～5のアシロキシ基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基等が挙げられる。これらの基の中では炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。

さらに、kは1～3の整数であり、反応性の点から2又は3が好ましく、3がより好ましい。

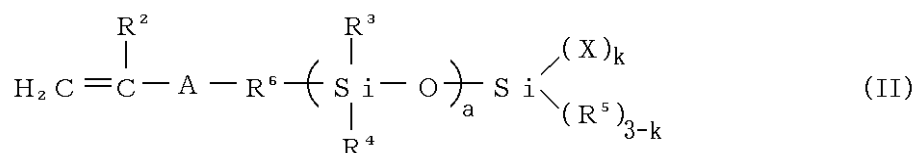
【0026】

一般式(I)で示されるシリル基を有するビニル系単量体としては、例えば、下記一般式

50

(II) で示されるビニル系単量体が挙げられる。

【化 7】



(式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^6 は2価の有機基を示し、 A は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 又はフェニレン基を示し、 X はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基又はヒドロキシ基を示し、 a は0～20の整数であり、 k は1～3の整数である)

10

【0027】

一般式 (II) において、 R^3 、 R^4 及び R^5 としては、例えば、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基等が好ましいものとして挙げられる。炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、炭素数6～18のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、炭素数7～18のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基等が挙げられる。これらの基の中ではメチル基及びベンジル基が好ましい。

また、 R^6 の2価の有機基としては、例えば、炭素数1～6のアルキレン基等が挙げられ、その中ではエチレン基及びプロピレン基が好ましいものとして挙げられる。

20

さらに、 a としては、0～5が好ましく、 k としては2及び3が好ましく、3がより好ましい。

【0028】

一般式 (II) で示されるビニル系単量体として、例えば、 γ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリクロロシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリプロピオキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジプロピオキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -アクリロキシブチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシヘキシルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシデシルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシドデシルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシオクタデシルトリメトキシシラン、1-アクリロキシプロピル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-メトキシジシロキサン、1-アクリロキシプロピル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-5-メトキシトリシロキサン、1-アクリロキシプロピル-1, 1-ジメチル-3, 3, 3-メトキシジシロキサン、 γ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、 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トリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 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ジメチルエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロピオキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジプロピオキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシペンチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシヘキシルトリエトキシシラン、 γ -メタク

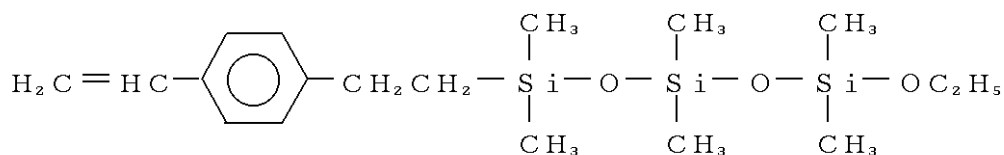
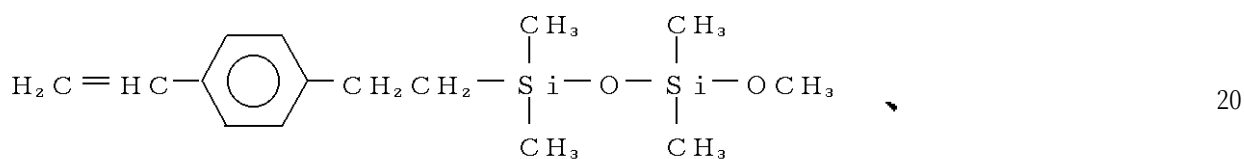
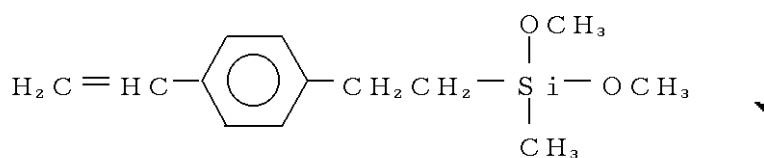
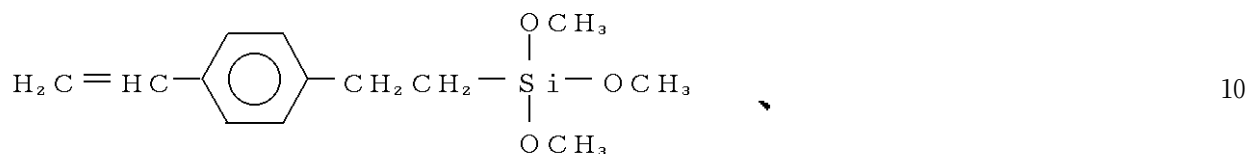
30

40

50

リロキシオクチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシデシルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシドデシルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシオクタデシルトリメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-メトキシジシロキサン、1-メタクリロキシプロピル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-5-メトキシトリシロキサン、1-メタクリロキシプロピル-1, 1-ジメチル-3, 3, 3-メトキシジシロキサン、

【化 8】



等が挙げられる。

【0029】

また、一般式 (II) で示されるビニル系単量体以外で、一般式 (I) で示されるシリル基を有するビニル系単量体としては、例えば、ビニルシラン化合物、アリルシラン化合物等が挙げられ、ビニルシラン化合物としては、例えば、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリス (エチルメチルケトキシム) ビニルシラン、トリアセトキシビニルシラン等が挙げられ、アリルシラン化合物としては、例えば、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリクロロシラン等が挙げられる。

前記一般式 (I) で示されるシリル基を有するビニル系単量体の中では、反応性に優れる点から、 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トリエトキシシラン及び γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

前記一般式 (I) で示されるシリル基を有するビニル系単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0030】

(C) 成分であるシリル基を有するビニル系重合体は、(A) 成分と (B) 成分の混合溶液の中で、一般式 (I) で示されるシリル基を有するビニル系単量体と他のビニル系単量体を共重合させて得ることができる。その際、(B) 成分は分散安定剤として機能し、得られた (C) 成分は (A) 成分に分散する。

一般式 (I) で示されるシリル基を有するビニル系単量体と共重合させる他のビニル系単量体としては、例えば、前記アルキル基の炭素数が3以下のアクリル酸エステル、アルキル基の炭素数が3以下のメタクリル酸エステル、水酸基含有アクリル酸エステル、水酸基含有メタクリル酸エステル、アミノ基含有アクリル酸エステル、アミノ基含有メタクリル

酸エステル等が挙げられる。

これらの他のビニル系単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0031】

また、得られる(C)成分が(A)成分に分散される限りにおいて、(C)成分合成の際に、前記他のビニル系単量体以外のビニル系単量体を共重合成成分として配合することができる。

このようなビニル系単量体としては、例えば、前記アルキル基の炭素数が4以上のアクリル酸エステル、アルキル基の炭素数が4以上のメタクリル酸エステル、スチレン、置換スチレン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

10

これらのビニル系単量体は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0032】

前記(C)成分の合成において、一般式(I)で示されるシリル基を有するビニル系単量体の配合割合は、得られる硬化性組成物の粘度と形成される塗膜の耐候性のバランスの点から、(C)成分の合成に使用するビニル系単量体の総量100重量部に対して2~40重量部とすることが好ましく、3~30重量部とすることがより好ましく、5~20重量部とすることがさらに好ましい。この配合割合が2重量部未満であると、形成される塗膜の耐候性が劣る傾向にあり、40重量部を越えると、得られる硬化性組成物の粘度が貯蔵中に増大し、硬化性組成物がゲル化する傾向にある。

【0033】

20

(C)成分の合成に用いられる重合開始剤としては、前記した重合開始剤を使用することができる。この使用量は(C)成分の目的とする分子量により決められるものであるが、(C)成分の合成に使用する重合性不飽和化合物の総量100重量部に対して、通常、0.1~10重量部とすることが好ましい。

さらに、必要に応じて、前記した連鎖移動剤を用いて分子量調節をしてもよいし、前記した添加剤を使用してもよい。

また、一般式(I)で示されるシリル基を有するビニル系単量体と他のビニル系単量体を共重合させる方法としては、例えば、前述した溶液重合法を利用することができる。

【0034】

このようにして(C)成分が合成されることにより、(C)成分の周囲が(B)成分で覆われた粒子が形成され则认为られる。これにより、(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる組成物は非水分散型樹脂組成物となる。

30

なお、得られる非水分散型樹脂組成物において、(B)成分は(C)成分に物理吸着していると考えられるが、得られる硬化性組成物の分散安定性をさらに向上させる点から、(B)成分と(C)成分を化学的に結合させてもよい。(B)成分と(C)成分を化学的に結合させる方法としては、例えば、(C)成分を合成するために使用する単量体としてカルボキシ基を有するビニル系単量体を使用し、(C)成分の合成の際に(B)成分中のエポキシ基と(C)成分中のカルボキシ基を反応させる方法、(B)成分を合成するために使用する単量体として水酸基を有するビニル系単量体を使用し、(C)成分を合成するために使用する単量体としてイソシアネート基を有するビニル系単量体を使用し、(C)成分の合成の際に(B)成分中の水酸基と(C)成分中のイソシアネート基を反応させる方法等が挙げられる。

40

【0035】

一般式(I)で示されるシリル基のモル数は、(C)成分1g当り、 $10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルとすることが好ましく、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルとすることがより好ましく、 $3 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルとすることがさらに好ましい。このシリル基のモル数が 10^{-4} モル未満であると、形成される塗膜の耐候性が劣る傾向にあり、一方、 3×10^{-3} モルを越えると、得られる硬化性組成物の粘度が貯蔵中に増大し、硬化性組成物がゲル化する傾向にある。

(C)成分のビニル系重合体の平均粒子径は、約100~1500nmの範囲にあることが

50

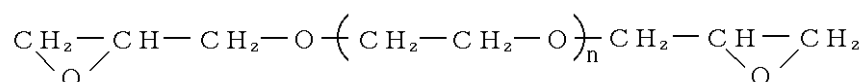
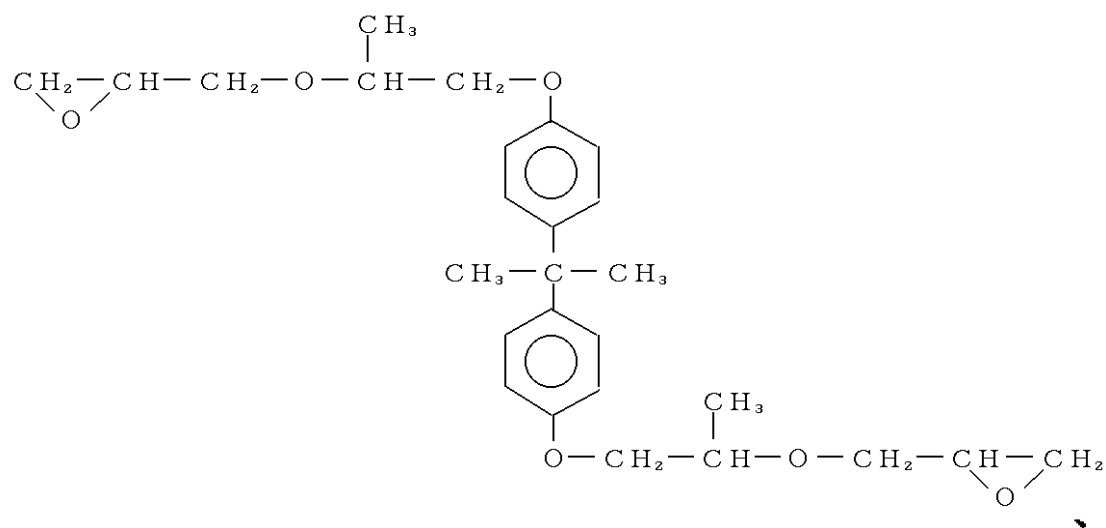
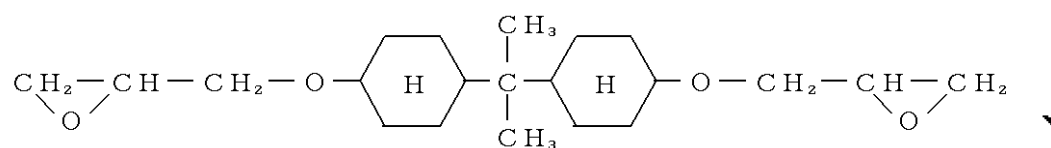
【 0 0 3 6 】

エポキシ化合物としては、一官能、二官能及び三官能のエポキシ化合物等が挙げられ、得られる組成物の硬化性の点から、二官能のエポキシ化合物が好ましい。

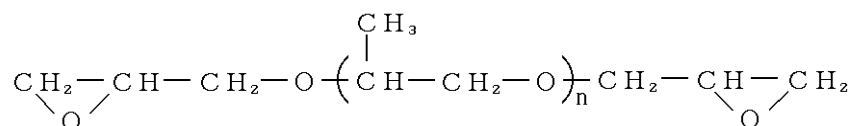
【 0 0 3 7 】

10

【化9】



【化 1 0】



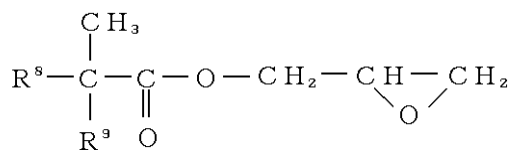
等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

50

また、一官能のエポキシ化合物及び三官能のエポキシ化合物としては、例えば、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、

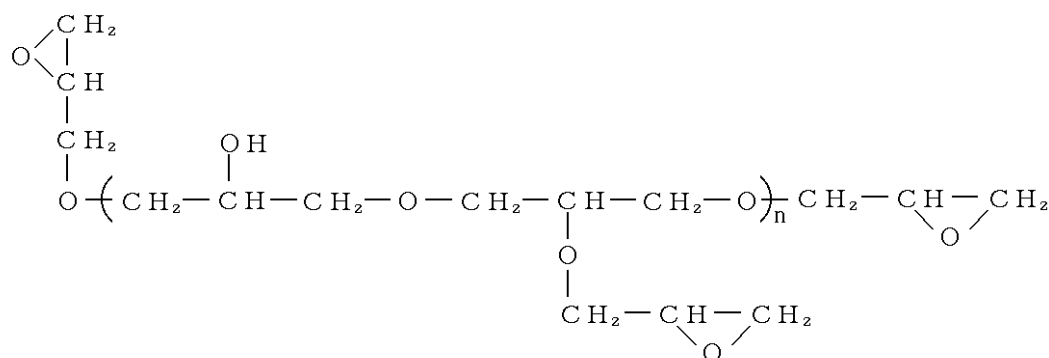
【化 1 1】



(シェル(株)製、商品名：カージュラE)

(R⁸及びR⁹は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基を示す)

【化 1 2】



(n は $2 \sim 5$ の整数)

等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

一方、主鎖上の炭化水素の形状の点から、エポキシ化合物としては、例えば、脂肪族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物及び芳香族エポキシ化合物等が挙げられ、硬化性組成物から得られる塗膜の耐久性、耐候性の点から、黄変しにくい脂肪族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物が好ましく、脂肪族エポキシ化合物がより好ましい。

【 0 0 4 0 】

一方、アミノシラン化合物は、一分子中にアミノ基と加水分解性シシル基を併せもつ化合物であり、具体的には、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

これらのアミノシラン化合物の中では、硬化剤としての効果が高い点から、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

これらのアミノシラン化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【 0 0 4 1 】

エポキシ化合物とアミノシラン化合物は、エポキシ化合物中のエポキシ基の総量 1 モルに対して、アミノシラン化合物中のアミノ基の総量が 0.6 ~ 1.4 モルとなる割合で配合することが好ましく、0.7 ~ 1.3 モルとなる割合で配合することがより好ましく、0.9 ~ 1.2 モルとなる割合で配合することがさらに好ましい。前記アミノ基の総量が 0.6 モル未満であると、得られる塗膜の耐候性と耐水性が劣る傾向にあり、1.4 モルを超えると、得られる塗膜の耐酸性が劣る傾向にある。

【 0 0 4 2 】

エポキシ化合物とアミノシラン化合物を反応させるときの反応温度は、100℃以下が好ましい。この反応温度が100℃を越えると、エポキシ基の開環重合が促進されてゲル化する傾向にある。この反応は、無溶媒又は溶媒存在下のいずれでも可能であるが、エポキシ化合物又はアミノシラン化合物が固形の場合は、溶媒存在下で反応させることが好まし

い。その際、溶媒としては、エポキシ基又はアミノ基と反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、エステル類、ケトン類等が使用できる。

また、必要に応じ、この反応の際に触媒を用いることもでき、このような触媒としては、例えば、三級アミン、四級アンモニウム塩等が好ましいものとして挙げられる。

なお、使用するエポキシ化合物のエポキシ当量は、通常、100～1000程度とされる。

【0043】

(A)成分の配合割合は、塗料化操作が容易である点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、30～70重量部とすることが好ましく、45～65重量部とすることがより好ましい。(A)成分の配合割合が30重量部未満であると、得られる硬化性組成物の粘度が高くなり、塗料化が困難となる傾向にあり、70重量部を越えると、塗料化時の樹脂濃度の調整が困難となる傾向にある。

10

(B)成分と(C)成分の配合量の総量は、塗料化操作が容易である点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、30～70重量部とすることが好ましく、35～55重量部とすることがより好ましい。(B)成分の配合割合が30重量部未満であると、塗料化時の樹脂濃度の調整が困難となる傾向にあり、70重量部を越えると、得られる硬化性組成物の粘度が高くなり、塗料化が困難となる傾向にある。

【0044】

また、分散安定性及び乾燥性の点から、(B)成分の配合割合は、(B)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、10～60重量部とすることが好ましく、20～50重量部とすることがより好ましく、30～40重量部とすることがさらに好ましい。(B)成分の配合割合が10重量部未満であると、分散安定性が悪くなる傾向にあり、60重量部を越えると、得られる塗膜の乾燥性が劣って塗装作業性が低下する傾向にある。

20

【0045】

(D)成分の配合割合は、得られる塗膜の性能及び塗料の特性の点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、0.01～20重量部とすることが好ましく、0.05～15重量部とすることがより好ましく、0.1～10重量部とすることがさらに好ましい。(D)成分の配合割合が0.01重量部未満であると、得られる塗膜の付着性、耐候性等が不十分となる傾向にあり、20重量部を越えると、塗料のポットライフが短くなって実用上問題が生じる傾向にある。

30

【0046】

(B)成分の数平均分子量は特に制限されるものではないが、得られる非水分散型樹脂組成物の分散安定性と粘度のバランスの点から、1,000～80,000とすることが好ましく、10,000～50,000とすることがより好ましく、20,000～40,000とすることがさらに好ましい。

(C)成分の周囲が(B)成分で覆われて形成された粒子の数平均分子量は特に制限されるものではないが、得られる塗膜の耐候性の点から、1,000～120,000とすることが好ましく、10,000～100,000とすることがより好ましく、20,000～80,000とすることがさらに好ましい。

40

なお、ここでいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定し、標準ポリスチレンで換算した値である。

【0047】

(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる非水分散型樹脂組成物の粘度は、塗料化操作が容易である点から500～40,000mPa・sとすることが好ましく、1,000～20,000mPa・sとすることがより好ましく、3,000～10,000mPa・sとすることがさらに好ましい。この粘度が500mPa・s未満であると塗料化時の樹脂濃度の調整が困難となる傾向にあり、40,000mPa・sを越えると、高粘度のため塗料化が困難となる傾向にある。

なお、ここでいう粘度は、B型粘度計で回転数20rpmで測定した値である。

50

また、この非水分散系樹脂組成物の酸価は、この樹脂組成物の貯蔵安定性の点から、20以下とすることが好ましく、10以下とすることがより好ましく、5以下とすることがさらに好ましい。この酸価が20を越えると、この樹脂組成物の貯蔵安定性が低下する傾向にある。

なお、ここでいう酸価は、JIS K5400に定められた水酸化カリウム滴下法で測定した値である。

【0048】

次に、本発明の硬化性組成物及び硬化物の製造法について説明する。

まず、前記(A)成分の中で、前記(B)成分を合成し、溶解させる。

次に、前記(B)成分を分散安定剤とし、前記(C)成分を合成し、分散させる。その結果、前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分は、非水分散型樹脂組成物となる。 10

そして、この非水分散型樹脂組成物に、硬化剤として(D)成分を配合し、硬化させる。

(D)成分を配合することにより、(B)成分のエポキシ基と(D)成分中のアミノ基又はアルキル基等で置換されたアミノ基が反応し、共有結合が形成され、それにより、(A)～(D)成分からなる組成物の中で硬化反応が進行し、(A)～(D)成分からなる組成物は硬化物となる。

また、(C)成分において、前記一般式(I)で示されるシリル基同士の間で加水分解反応及び縮合反応が生じ、それにより、酸素原子を介在させて2個のシリコン原子が結合する。この結合により、得られる硬化性組成物の耐酸性や耐候性が向上すると考えられる。

【0049】

20

本発明の硬化性組成物は塗料に利用することができる。その場合、本発明の硬化性組成物に、顔料、体質顔料及び溶剤を加えて、常法によりエナメル塗料とすることができる。顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等が挙げられ、体質顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられ、溶剤としては、例えば、前記(A)成分として例示されたものが挙げられる。

エナメル塗料化する方法としては、例えば、ロール、サンドミル、ディスパーザー等の公知の方法を使用することができる。

【0050】

なお、非水分散系の樹脂でエナメル塗料化する際、高せん断力がかかり、樹脂が凝集化をおこすことがあるので、本発明により得られる硬化性組成物に相溶性の良好な種ペンを用い、エナメル塗料を作製することもできる。 30

さらに、前記顔料を加えずに、クリアー塗料とすることも可能である。

また、塗料としての性能向上のため、顔料分散剤、レベリング剤等を塗料化の際または塗料化後に添加することも可能である。

得られた塗料は、優れた硬化性を有し、鉄、アルミニウム、ブリキ等の金属素材、珪酸カルシウム板、パルプセメント板、軽量コンクリート板、石綿セメント板、モルタル等の無機建材、木材、紙、プラスチック基材等の塗装に使用でき、塗布後、塗膜は硬化物となる。

【0051】

【実施例】

40

次に本発明の実施例を示す。

合成例1

(1) (A)成分及び(B)成分を含むエポキシ基含有ビニル系重合体溶液(A-1)の作製

攪拌装置、還流冷却器及び温度計の付いたフラスコにミネラルターペン(昭和シェル石油(株)製)400gを仕込んだ。100℃に昇温後、表1のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0052】

【表1】

表 1

化 合 物 名	配 合 量
グリシジルメタクリレート	40 g
n-ブチルメタクリレート	140 g
スチレン	60 g
2-エチルヘキシルメタクリレート	240 g
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20 g
2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2 g

【0053】

滴下終了後、100℃で1時間保温し、更に、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 2 gをシクロヘキサノン20 gに溶解した液を30分かけて滴下させた。滴下終了後同温度で1時間保温し、重合反応を完結させ、エポキシ基含有ビニル系重合体の溶液を得た。

得られた溶液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、エポキシ基含有ビニル系重合体の加熱残分が50重量%となるよう調整し、均一な樹脂溶液 (本発明における (A) 成分及び (B) 成分を含むエポキシ基含有ビニル系重合体溶液 (A-1)) を作製した。

【0054】

(2) (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を含む非水分散型樹脂組成物 (N-1) の作製

(1) と同様のフラスコに、(1) で作製したエポキシ基含有ビニル系重合体溶液 (A-1) 350 gを採取し、ミネラルターペン200 gを加えた。100℃に昇温後、表2のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0055】

【表2】

表 2

化 合 物 名	配 合 量
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	75 g
メチルメタクリレート	75 g
エチルアクリレート	125 g
スチレン	50 g
2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2 g

【0056】

滴下前は透明だった液が、重合が進むにしたがって白濁し、非水分散液になった。滴下終了後、同温度で1時間保温し、更に、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 2 gをシクロヘキサノン20 gに溶解した液を追滴下し、100℃で2時間保温し、重合反応を完結させ、非水分散液を得た。

得られた非水分散液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、非水分散液の加熱残分が50重量%になるように調整し、乳白色をした、本発明における (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を含む非水分散型樹脂組成物 (N-1) を作製した。

得られた非水分散型樹脂組成物（N-1）の粘度は1700センチポイズであり、酸価は0であり、この非水分散型樹脂組成物の水散相を形成するビニル系重合体の平均粒子径は950nmであった。

【0057】

合成例2

（1）（A）成分及び（B）成分を含むエポキシ基含有ビニル系重合体溶液（A-2）の作製

攪拌装置、還流冷却器及び温度計の付いたフラスコにミネラルターペン400gを仕込んだ。100℃に昇温後、表3のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0058】

【表3】

表 3

化 合 物 名	配 合 量
3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート	40g
n-ブチルメタクリレート	140g
スチレン	60g
2-エチルヘキシルメタクリレート	240g
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20g
2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）	2g

【0059】

滴下終了後、100℃で1時間保温し、更に、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）2gをシクロヘキサノン20gに溶解した液を30分かけて滴下させた。滴下終了後同温度で1時間保温し、重合反応を完結させ、エポキシ基含有ビニル系重合体の溶液を得た。得られた溶液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、エポキシ基含有ビニル系重合体の加熱残分が50重量%となるよう調整し、均一な樹脂溶液（本発明における（A）成分及び（B）成分を含むエポキシ基含有ビニル系重合体溶液（A-2））を作製した。

【0060】

（2）（A）成分、（B）成分及び（C）成分を含む非水分散型樹脂組成物（N-2）の作製

（1）と同様のフラスコに、（1）で合成したエポキシ基含有ビニル系重合体溶液（A-2）350gを採取し、ミネラルターペン200gを加えた。100℃に昇温後、表4のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0061】

【表4】

10

20

30

40

表 4

化 合 物 名	配 合 量
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	75 g
メチルメタクリレート	75 g
エチルアクリレート	125 g
スチレン	50 g
2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2 g

10

【0062】

滴下前は透明だった液が、重合が進むにしたがって白濁し、非水分散液になった。滴下終了後、同温度で1時間保温し、更に、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 2 gをシクロヘキサノン20 gに溶解した液を追滴下し、100℃で2時間保温し、重合反応を完結させ、非水分散液を得た。

得られた非水分散液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、非水分散液の加熱残分が50重量%になるように調整し、乳白色をした、本発明における(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含む非水分散型樹脂組成物(N-2)を作製した。

20

得られた非水分散型樹脂組成物(N-2)の粘度は2500センチポイズであり、酸価は0であり、この非水分散型樹脂組成物の水散相を形成するビニル系重合体の平均粒子径は890nmであった。

【0063】

合成例3

(D)成分のアミノシラン変性エポキシ化合物を含有する溶液(H-1)の作製
攪拌装置、環流冷却器及び温度計の付いたフラスコにミネラルターペン150 g、n-ブタノール140 g、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル124 g及びγ-アミノプロピルトリエトキシシラン166 gを仕込んだ。これを60℃に昇温し、3時間保温した。

30

反応生成物のIRスペクトルを測定し、エポキシ基の吸収(920 cm⁻¹)が消失していることを確認した後、保温を終了し、(D)成分のアミノシラン変性エポキシ化合物含有溶液(H-1)を作製した。

【0064】

合成例4

(D)成分のアミノシラン変性エポキシ化合物を含有する溶液(H-2)の作製
攪拌装置、環流冷却器及び温度計の付いたフラスコにミネラルターペン150 g、n-ブタノール140 g、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル79 g及びγ-アミノプロピルトリエトキシシラン166 gを仕込んだ。これを60℃に昇温し、3時間保温した。

40

反応生成物のIRスペクトルを測定し、エポキシ基の吸収(920 cm⁻¹)が消失していることを確認した後、保温を終了し、(D)成分のアミノシラン変性エポキシ化合物含有溶液(H-2)を作製した。

【0065】

比較合成例1

(1)ビニル系重合体溶液(A-3)の作製
攪拌装置、環流冷却器及び温度計の付いたフラスコにミネラルターペン400 gを仕込んだ。100℃に昇温後、表5のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0066】

【表5】

50

表 5

化 合 物 名	配 合 量
n-ブチルメタクリレート	160 g
スチレン	60 g
2-エチルヘキシルメタクリレート	260 g
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20 g
2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2 g

10

【0067】

滴下終了後、100℃で1時間保温し、更に、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 2 gをシクロヘキサノン20 gに溶解した液を30分かけて滴下させた。滴下終了後同温度で1時間保温し、重合反応を完結させ、ビニル系重合体の溶液を得た。得られた溶液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、エポキシ基含有ビニル系重合体の加熱残分が50重量%となるよう調整し、均一な樹脂溶液 (ビニル系重合体溶液 (A-3)) を作製した。

【0068】

20

(2) 非水分散型樹脂組成物 (N-3) の作製

(1) と同様のフラスコに、(1) で作製したビニル系重合体溶液 (A-3) 350 gを採取し、ミネラルターペン200 gを加えた。100℃に昇温後、表6のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0069】

【表6】

表 6

化 合 物 名	配 合 量
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	75 g
メチルメタクリレート	75 g
エチルアクリレート	125 g
スチレン	50 g
2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)	2 g

30

【0070】

滴下前は透明だった液が、重合が進むにしたがって白濁し、非水分散液になった。滴下終了後、同温度で1時間保温し、更に、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 2 gをシクロヘキサノン20 gに溶解した液を追滴下し、100℃で2時間保温し、重合反応を完結させ、非水分散液を得た。

40

得られた非水分散液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、非水分散液の加熱残分が50重量%になるように調整し、乳白色をした、非水分散型樹脂組成物 (N-3) を作製した。

得られた非水分散型樹脂組成物 (N-3) の粘度は2000センチポイズであり、酸価は0であり、この非水分散型樹脂組成物の水散相を形成するビニル系重合体の平均粒子径は870 nmであった。

【0071】

50

比較合成例 2

非水分散型樹脂組成物（N-4）の作製

攪拌装置、環流冷却器及び温度計の付いたフラスコに、合成例 1（1）で作製したビニル系重合体溶液（A-1）350 g を採取し、ミネラルターペン 200 g を加えた。100℃に昇温後、表 7 のビニル系単量体及び重合開始剤を 2 時間かけて滴下した。

【0072】

【表 7】

表 7

化 合 物 名	配 合 量
メチルメタクリレート	100 g
エチルアクリレート	150 g
スチレン	75 g
2, 2' -アゾビス（イソブチロニトリル）	2 g

10

【0073】

滴下前は透明だった液が、重合が進むにしたがって白濁し、非水分散液になった。滴下終了後、同温度で 1 時間保温し、更に、2, 2' -アゾビス（イソブチロニトリル）2 g をシクロヘキサノン 20 g に溶解した液を追滴下し、100℃で 2 時間保温し、重合反応を完結させ、非水分散液を得た。

20

得られた非水分散液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、非水分散液の加熱残分が 50 重量%になるように調整し、乳白色をした、非水分散型樹脂組成物（N-4）を作製した。

得られた非水分散型樹脂組成物（N-4）の粘度は 1800 センチポイズであり、酸価は 0 であり、この非水分散型樹脂組成物の水散相を形成するビニル系重合体の平均粒子径は 950 nm であった。

【0074】

比較合成例 3

（1）ビニル系重合体溶液（A-4）の作製

攪拌装置、還流冷却器及び温度計の付いたフラスコにミネラルターペン 400 g を仕込んだ。100℃に昇温後、表 8 のビニル系単量体及び重合開始剤を 2 時間かけて滴下した。

【0075】

【表 8】

表 8

化 合 物 名	配 合 量
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	75 g
n-ブチルメタクリレート	175 g
スチレン	70 g
2-エチルヘキシルメタクリレート	180 g
2, 2' -アゾビス（イソブチロニトリル）	2 g

30

40

【0076】

滴下終了後、100℃で 1 時間保温し、更に、2, 2' -アゾビス（イソブチロニトリル）2 g をシクロヘキサノン 20 g に溶解した液を 30 分かけて滴下させた。滴下終了後同

50

温度で1時間保温し、重合反応を完結させ、ビニル系重合体の溶液を得た。

得られた溶液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、ビニル系重合体の加熱残分が50重量%となるよう調整し、均一な樹脂溶液ビニル系重合体溶液（A-4）を作製した。

【0077】

（2）非水分散型樹脂組成物（N-5）の作製

（1）と同様のフラスコに、（1）で作製したビニル系重合体溶液（A-4）350gを採取し、ミネラルターペン200gを加えた。100℃に昇温後、表9のビニル系単量体及び重合開始剤を2時間かけて滴下した。

【0078】

【表9】

表 9

化 合 物 名	配 合 量
メチルメタクリレート	100g
エチルアクリレート	150g
スチレン	75g
2, 2' -アゾビス (イソブチロニトリル)	2g

【0079】

滴下前は透明だった液が、重合が進むにしたがって白濁し、非水分散液になった。滴下終了後、1時間保温し、更に、2, 2' -アゾビス (イソブチロニトリル) 2gをシクロヘキサノン20gに溶解した液を追滴下し、100℃で2時間保温し、重合反応を完結させ、非水分散液を得た。

得られた非水分散液を冷却後、更にミネラルターペンを加え、非水分散液の加熱残分が50重量%になるように調整し、乳白色をした、非水分散型樹脂組成物（N-5）を作製した。

得られた非水分散型樹脂組成物（N-5）の粘度は7500センチポイズであり、酸価は0であり、この非水分散型樹脂組成物の水散相を形成するビニル系重合体の平均粒子径は1200nmであった。

【0080】

実施例1～3及び比較例1～4

合成例1で作製したエポキシ基含有ビニル系重合体溶液（A-1）40重量部、タイペークCR-95（石原産業(株)製チタン白の商品名）80重量部及びミネラルターペン47重量部を混練し、白種ペンを作製した。

得られた白種ペンの顔料重量分率（P.W.C.）は80重量%であり、塗装固形分濃度は60重量%であった。

合成例1～5又は比較合成例1～3で得られた非水分散型樹脂組成物（（N-1）～（N-5））、アミノシラン変性エポキシ化合物を含有する溶液（（H-1）～（H-2））又はγ-アミノプロピルトリエトキシシランと、前記白種ペンを、表10に示す配合割合で混練し、白色エナメル塗料を作製した。

【0081】

得られた白色エナメル塗料を、ミネラルターペンをうい、フォードカップ#4で12秒（25℃）となるように粘度を調整し、乾燥後の塗膜膜厚が25～35μmになるように、#144処理鋼板（日本テストパネル(株)製）、アルミ板及び予めエポキシ塗料が塗布されているブリキ板にスプレー塗装し、JIS K5400で定められた養生条件で2週間放置し、評価試験板とした。

得られた評価試験板の光沢、付着性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐湿性及び促進耐候性を下記の方法で評価し、結果を表10に示した。

なお、付着性の評価は、アルミ板及び予めエポキシ塗料が塗布されているブリキ板を用い、他の項目の評価は前記処理鋼板を用いて行った。

【0082】

(1) 光沢：光沢計（日本電色(株)製）を用い、20度鏡面反射率及び60度鏡面反射率（グロス）を測定した。

(2) 付着性：1mm×1mmの碁盤目試験法で行った。塗膜上にナイフで1mm間隔で縦横各10本の線を引いて100個のゴバン目を作成し、その上にセロファンテープを接着させ、テープを剥がし、塗膜上に残存するゴバン目の数を測定した。

なお、エポキシ塗膜は、「マイティエポシーラ」（大日本塗料(株)商品名）を用い、その仕様書に記載される配合、塗布量及び養生条件で作製した。

10

(3) 耐水性：評価試験板を水道水に1ヶ月浸漬させた後の塗膜外観を目視判定した。

(4) 耐酸性：評価試験板を5%硫酸水溶液に1ヶ月浸漬させた後の塗膜外観を目視判定した。

【0083】

(5) 耐アルカリ性：評価試験板を飽和消石灰水溶液に1ヶ月浸漬させた後の塗膜外観を目視判定した。

(6) 耐湿性：評価試験板を、50℃、相対湿度98%の湿潤試験機「プリスタリングボックス」（スガ試験機(株)製商品名）の中に1ヶ月置いた後の塗膜外観を目視判定した。

(7) 促進耐候性：サンシャイン・ウエザ・オ・メーター（スガ試験機(株)製商品名）を使用し、JIS K5400の条件で光沢を測定し、下記式から光沢保持率を求めた。

20

【数1】

$$\text{光沢保持率 (\%)} = \frac{\text{所定時間照射後の光沢}}{\text{初期光沢}} \times 100$$

【0084】

【表10】

表 10

項 目	例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配 合 (重量部)	種 べ ン	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
	N-1	94	94	—	—	—	94	—
	N-2	—	—	94	—	—	—	—
	N-3	—	—	—	94	—	—	—
	N-4	—	—	—	—	94	—	—
硬化剤	N-5	—	—	—	—	—	—	94
	H-1	6	—	—	—	—	—	—
	H-2	—	6	6	6	6	—	6
	アミノシラン化合物*	—	—	—	—	—	6	—
	60° グロス	88	93	90	85	87	75	90
光 沢	20° グロス	75	80	78	69	70	54	75
	エポキシ塗膜	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	80/100	100/100
付着性	アル ミ	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	70/100	100/100
	水 性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	白化	一部白化	異常なし
耐 酸 性	酸 性	異常なし	異常なし	異常なし	ブリストー発生	ブリストー発生	ブリストー発生	ブリストー発生
耐 アルカリ性	アルカリ性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	一部白化	異常なし	異常なし
耐 湿 性	湿 性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	ブリストー発生	異常なし	異常なし
促進耐候性 (光沢保持率)	500時間(%)	100	100	100	100	85	98	98
	1000時間(%)	95	99	98	98	79	89	88
	2000時間(%)	88	95	95	85	65	84	84

*γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

【0085】

表10によれば、比較例1で得られた塗料は、耐酸性の欄の評価結果が「ブリストー発生」(即ち、塗装面にふくれが発生)となっており、耐酸性に劣っていた。

また、比較例2で得られた塗料は、付着性の欄の評価結果が予めエポキシ塗料が塗布されているブリキ板を用いた場合もアルミ板を用いた場合も「0/100」となっており、ま

10

20

30

40

50

た、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性及び耐湿性の欄の評価結果が、それぞれ、「白化」、「ブリストー発生」、「一部白化」及び「ブリストー発生」となっており、さらに、促進耐候性の欄の評価結果が1000時間後で「79」、2000時間後で「65」となっており、この塗料は付着性、耐水性、耐酸性、耐湿性及び促進耐候性に著しく劣っており、耐アルカリ性にも劣っていた。

【0086】

そして、比較例3で得られた塗料は、光沢の欄の評価結果が60°グロスで「75」、20°グロスで「54」となっており、また、付着性の欄の評価結果が予めエポキシ塗料が塗布されているブリキ板を用いた場合で「80/100」、アルミ板を用いた場合で「70/100」となっており、さらに、耐水性及び耐酸性の欄の評価結果が、それぞれ、「一部白化」及び「ブリストー発生」となっており、この塗料は耐酸性に著しく劣っており、光沢、付着性及び耐水性にも劣っていた。

10

また、比較例4で得られた塗料は、耐酸性の欄の評価結果が「ブリストー発生」となっており、耐酸性に著しく劣っていた。

【0087】

これに対し、表10によれば、実施例1～3で得られた塗料は、光沢の欄の評価結果が60°グロスで「85」以上、20°グロスで「75」以上となっており、付着性の欄の評価結果が予めエポキシ塗料が塗布されているブリキ板を用いた場合もアルミ板を用いた場合も「100/100」となっており、また、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性及び耐湿性の欄の評価結果がいずれも「異常なし」となっており、さらに、促進耐候性の欄の評価結果が500時間後で「100」、1000時間後で「95」以上、2000時間後で「88」以上となっており、これらの塗料は、光沢、付着性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐湿性及び促進耐候性に優れていた。

20

【0088】

【発明の効果】

請求項1記載の硬化性組成物は、付着性、耐水性、耐湿性及び耐候性に優れ、塗料に好適である。

請求項2記載の硬化性組成物は、請求項1記載の発明の効果を奏し、さらに、耐候性により優れ、塗料に好適である。

請求項3記載の硬化性組成物の製造法は、付着性、耐水性、耐湿性及び耐候性に優れる硬化性組成物の製造に好適である。

30

請求項4記載の硬化性組成物の製造法は、請求項3記載の発明の効果を奏し、さらに、耐候性により優れる硬化性組成物の製造に好適である。

請求項5記載の硬化物の製造法は、付着性、耐水性、耐湿性及び耐候性に優れる硬化物の製造に好適である。

請求項6記載の硬化物の製造法は、請求項5記載の発明の効果を奏し、さらに、耐候性により優れる硬化物の製造に好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-258503 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 43/04, 63/00

C09D143/04, 163/00