

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月15日(15.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/190464 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 33/18 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042489

(22) 国際出願日: 2021年11月18日(18.11.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-036222 2021年3月8日(08.03.2021) JP

(71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町3番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 平松 竜輔 (HIRAMATSU, Ryusuke); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
渡辺 和也(WATANABE, Kazuya); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** ACRYLIC RESIN-MODIFIED SILICA PARTICLES, COATING COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING MULTILAYER COATING FILM

(54) 発明の名称: アクリル樹脂変性シリカ粒子、塗料組成物及び複層塗膜形成方法

(57) **Abstract:** The present invention provides acrylic resin-modified silica particles which enable a coating composition to form a coating film that exhibits excellent scratch resistance and excellent adhesion during recoating (recoat adhesion) if used in the coating composition. Acrylic resin-modified silica particles which contain silica particles (A) and an acrylic resin (B) that is bonded to the silica particles (A), wherein the acrylic resin (B) has at least one chain that is selected from among a polyoxyalkylene chain and a polyester chain, and a polysiloxane structure.

(57) 要約: アクリル樹脂変性シリカ粒子であって、塗料組成物に用いた場合に、耐擦り傷性に優れるとともに、塗り重ね時の付着性(リコート付着性)においても優れた塗膜を形成できる塗料組成物とすることができる、アクリル樹脂変性シリカ粒子を提供する。シリカ粒子(A)と前記シリカ粒子(A)に結合したアクリル樹脂(B)とを含む、アクリル樹脂変性シリカ粒子であって、前記アクリル樹脂(B)が、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する、アクリル樹脂変性シリカ粒子。

WO 2022/190464 A1

明 細 書

発明の名称：

アクリル樹脂変性シリカ粒子、塗料組成物及び複層塗膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、アクリル樹脂変性シリカ粒子、並びにこれを用いた塗料組成物及び複層塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車車体等の被塗物に塗装される塗料には、塗膜外観に優れるとともに、耐擦り傷性等の塗膜性能に優れることが要求されている。このような要求に応えるための手段として、化学的に変性したシリカ粒子を塗料組成物に配合することにより、形成される塗膜の耐擦り傷性等を向上させる技術の開発が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1には、特定の加水分解性シラン化合物（a）により表面が修飾されたシリカ粒子（A）及びバインダー成分（B）を含有することを特徴とする、塗料組成物が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、（A）（a）水酸基含有重合性不飽和モノマー25～50質量%、（b）炭素数6～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和モノマー5～30質量%、及び（c）その他の重合性不飽和モノマー20～70質量%からなるモノマー成分の共重合体である、水酸基含有アクリル樹脂、（B）ポリイソシアネート化合物の総量を基準にして、イソシアヌレート3量体含有量が30～70質量%、ウレトジオン2量体含有量が3～30質量%、その他の3量体以上の多量体含有量が0～67質量%である脂肪族ジイソシアネートからなるポリイソシアネート化合物、並びに（C）平均一次粒子径が1～40nmのポリシロキサン変性シリカ粒子、を含有することを特徴とする塗料組成物が開示されている。

[0005] これら従来技術によれば、得られる硬化塗膜に優れた耐擦り傷性等の性能を付与することができる。しかながら、耐擦り傷性に優れた塗膜表面を形成

し得るように変性シリカの特性設計を行うと、塗り重ね時の付着性（リコート付着性）において十分な特性が得られない場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-249400号公報

特許文献2：特開2013-53305号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、アクリル樹脂変性シリカ粒子であって、塗料組成物に用いた場合に、耐擦り傷性に優れるとともに、塗り重ね時の付着性（リコート付着性）においても優れた塗膜を形成できる塗料組成物とすることができる、アクリル樹脂変性シリカ粒子に関するものである。また、本発明は、前記アクリル樹脂変性シリカ粒子を含む塗料組成物、並びに複層塗膜形成方法にも関する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の態様を含む。

[項1]

シリカ粒子（A）と前記シリカ粒子（A）に結合したアクリル樹脂（B）とを含む、アクリル樹脂変性シリカ粒子であって、前記アクリル樹脂（B）が、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する、アクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項2]

前記シリカ粒子（A）が、5～100nmの平均一次粒子径を有するコロイダルシリカである、項1に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項3]

前記アクリル樹脂変性シリカ粒子が、

第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合した、シリカ粒子（a1

）、及び

前記第 1 の化学反応性基との反応が可能な第 2 の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも 1 つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）、

の反応物である、項 1 又は 2 に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項 4]

前記第 1 の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）が、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）と重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）との反応物であって、前記重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）が、その成分の少なくとも一部として、第 1 の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）を含む、項 3 に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項 5]

前記第 1 の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）が、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー及びアミノ基含有重合性不飽和モノマーから選ばれる少なくとも 1 種の重合性不飽和モノマーである、項 4 に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項 6]

前記第 1 の化学反応性基との反応が可能な第 2 の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも 1 つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）が、前記第 2 の化学反応性基として、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基及びイソシアネート基から選ばれる少なくとも 1 種の化学反応性基を有する化合物である、項 3～5 のいずれか 1 項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項 7]

前記第 1 の化学反応性基との反応が可能な第 2 の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも 1 つの鎖と

、ポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）の数平均分子量が、200～4000の範囲内である、項3～6のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項8]

前記第1の化学反応性基との反応が可能な第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）に対する、前記第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）の質量比率が、 $(a 1) / (a 2) = 90 / 10 \sim 98 / 2$ の範囲内である、項3～7のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項9]

前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）が、さらに水酸基を有するアクリル樹脂（B'）である、項1～8のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項10]

前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）が、さらに水酸基を有するアクリル樹脂（B'）であり、前記重合性不飽和モノマー混合物（a 12）から製造されるアクリル樹脂の水酸基価が60～140mg KOH/gの範囲内である、項4に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項11]

前記アクリル樹脂変性シリカ粒子において、前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖に対する、前記ポリシロキサン構造の質量比が、 $(\text{ポリシロキサン構造}) / (\text{ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖})$ の質量比で65/35～5/95の範囲内である、項1～10のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[項 1 2]

項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子及びバインダー成分を含有する、塗料組成物。

[項 1 3]

前記バインダー成分が、水酸基含有樹脂及び架橋剤を含む、項 1 2 に記載の塗料組成物。

[項 1 4]

被塗物に順次、少なくとも 1 層の着色ベースコート塗料及び少なくとも 1 層のクリヤコート塗料を塗装することにより、複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として項 1 2 又は 1 3 に記載の塗料組成物を塗装することを含む、複層塗膜形成方法。

発明の効果

[0009] 本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子によれば、塗料組成物に配合した場合、耐擦り傷性に優れるとともに、塗り重ね時の付着性（リコート付着性）においても優れた塗膜を形成する塗料組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0011] 本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子は、シリカ粒子（A）と、前記シリカ粒子（A）に結合したアクリル樹脂（B）とを含む変性シリカ粒子であって、前記アクリル樹脂（B）が、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも 1 つの鎖を有し、かつポリシロキサン構造を有するものである。

[0012] シリカ粒子（A）

本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子を形成するためのシリカ粒子（A）としては、アクリル樹脂との結合を形成できるシリカ粒子であれば特段制限なく使用することができる。このようなシリカ粒子としては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、シリカゲル、カルシウムイオン交換シリカ微粒子、コロイダルシリカ等を挙げることができるが、特に、水酸基及び／又はアルコ

キシ基を粒子表面に有し、分散媒に分散されたシリカ微粒子であるコロイダルシリカが好ましい。

[0013] 上記分散媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソブタノール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール等の多価アルコール系溶剤；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モノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン系溶剤等が挙げられる。上記分散媒としては、炭素数3以下の低級アルコール系溶剤、低級多価アルコール誘導体が好ましい。後述する重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）の製造における溶剤除去工程で除去しやすいからである。

[0014] コロイダルシリカとしては、例えば、メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、PGM-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL（いずれも日産化学工業社製）等が挙げられる。

[0015] 原料シリカ粒子の平均一次粒子径は、5～100nmが好ましく、5～50nmがより好ましい。平均一次粒子径が5nm未満であると、本分散体を他の有機材料と混合して使用した場合に、機械特性等の改良効果が小さくなる場合がある。平均一次粒子径が100nmを超えると、透明性が損なわれる場合がある。

[0016] 本明細書において、「平均一次粒子径」は、体積基準粒度分布のメジアン径（d50）を意味し、体積基準の粒度分布は、レーザー回折／散乱法によって測定される。本発明において、本分散体の体積基準の粒度分布は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「マイクロトラックMT3300」（商品名、日機装社製）を使用して測定した。その際、サンプル濃度は装置に設定された所定の透過率の範囲となるように調整した。

[0017] 本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子は、シリカ粒子（A）と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）とが、化学的に結合した構造を有するものである。このような構造を形成させる手段は特段限定されない。

[0018] シリカ粒子（A）と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）とが、化学的に結合した構造を形成させる具体的手段の一つとしては、例えば、まず、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）を、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）を含む重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）と反応させることにより、第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）を得、次いでこの第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）と、第2の化学反応性基、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖、並びにポリシロキサン構造を有する化合物（a 2）とを反応させることにより、第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）のアクリル樹脂部分に、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを導入する方法が挙げられる。ここで第1の化学反応性基と第2の化学反応性基は、反応により化学結合を形成し得る任意の化学反応性基の組み合わせから選択することができるものであり、詳細は後述する。また、重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。ここで、「（メタ）アクリロイル基」は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味し、「（メタ）アリル基」は、アリル基又はメタアリル基を意味する。

[0019] 上記した具体的手段の態様につき、さらに詳細に説明する。

[0020] 上記した具体的手段を用いる場合は、まず、重合性不飽和基を有するシリ

カ粒子（a 1 1）を、前記第 1 の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）を含む重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）と反応させて、第 1 の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）を得る。以下、この点につき説明する。

[0021] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）

重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）としては、例えば、原料シリカ粒子と有機溶剤と重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーとを、混合加熱することによって得ることができる重合性不飽和基を有するシリカ粒子を用いることができる。また、前記重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）に、さらに 3 級アミンを添加したものをを用いることもできる。

[0022] 有機溶剤は、親水性有機溶剤であることが好ましく、該親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系有機溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶剤；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n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、ジプロピレ

ングリコールモノイソプロピルエーテル等のグリコールエーテル系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、3-メトキシブチルアセテート等のエステル系有機溶剤等が挙げられ、これらは単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

[0023] 有機溶剤としては、アルコール類及び／又はグリコールエーテル類が好ましい。なかでも、沸点が64～132℃、特に沸点が82～118℃のアルコール類、及び、沸点が120～208℃、特に沸点が120～192℃のグリコールエーテル類がより好ましく、炭素数2～8、特に3～5のアルコール類、及び、炭素数3～5、特に3～4のグリコールエーテル類がさらに好ましい。

[0024] 重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーは、例えば、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、各種シランカップリング剤の有する加水分解性シリル基以外の官能基と不飽和化合物の不飽和基以外の官能基との反応により得られる、重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマー等を挙げることができる。

[0025] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）は、原料シリカ粒子、有機溶剤、並びに重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーを加熱混合することによって得られる。より詳細には、分散媒に分散した原料シリカ粒子と、有機溶剤と、重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーとを混合し、この混合物から、有機溶剤及びシリカ粒子の分散媒（重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーを加水分解して生じた低級アルコールを含む。）を常圧又は減圧下で共沸留出させ、分散媒を

上記有機溶剤に置換しながら、又は置換した後に、加熱下で脱水縮合反応させることにより製造することができる。

[0026] 反応中の分散液の不揮発分濃度は約5～約50質量%の範囲が好ましい。不揮発分濃度が約5質量%未満、すなわち溶媒が約95質量%を超えると、シリカ粒子と重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーとの反応時間が長くなり製造効率が低下する場合がある。一方、不揮発分濃度が約50質量%を超えると、生成物がゲル化する恐れがある。

[0027] これらの製造方法により、原料シリカ粒子表面のケイ素原子と重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーのケイ素原子とが酸素原子を介して結合し、シロキサン結合が形成されることにより、シリカ粒子と重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーとが化学的に結合した、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）分散液を得ることができる。

[0028] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）を得る際の重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーの配合割合は、シリカ粒子100質量部に対して、好ましくは約0.2質量部～約95質量部であり、より好ましくは約0.5質量部～約50質量部、さらに好ましくは約1.0質量部～約20質量部である。重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーの割合が約0.2質量部未満であると、生成する重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a）が、分散媒中で安定性に劣る場合がある。重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーの割合が約95質量部よりも多いと、原料シリカ粒子との反応において重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーが未反応のまま残存する場合がある。

[0029] また、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）を得る場合において、必要に応じて、炭素数1以上のアルキル基を有するアルコキシシランを、重合性不飽和基及び加水分解性シリル基を有するモノマーとともに原料シリカ粒子と反応させても良い。炭素数1以上のアルキル基を有するアルコキシシランを反応させることで、得られる塗膜の耐水性を向上させる場合がある。

。かかる炭素数 1 以上のアルキル基を有するアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン等が挙げられ、これら例示した化合物中のメトキシ基をエトキシ基に置換した化合物（例えばメチルトリエトキシシラン等）も挙げられる。

[0030] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）としては、さらに、貯蔵安定性及び耐擦り傷性等の観点から、3級アミンを添加して得られた重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）を用いることができる。

[0031] 3級アミンは、分子量が120～380、好ましくは130～350、さらに好ましくは150～300でありかつ末端がアルキル基及び／又はアリアル基である3級アミンであれば特に制限なく用いることができる。3級アミンとしては、貯蔵性及び耐擦り傷性等の観点から、3級アミンの有するアルキル基のうち少なくとも1つが炭素数3以上、好ましくは4～12、さらに好ましくは5～10のアルキル基であることが好適である。なかでも、貯蔵性及び耐擦り傷性等の観点から、特に3級アミンの有するアルキル基のうち少なくとも1つが直鎖状のアルキル基であることが好ましい。

[0032] 上記3級アミンとしては例えば、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリー n－ペンチルアミン、トリー n－ヘキシルアミン、トリー n－ヘプチルアミン、トリー n－オクチルアミン等の直鎖3級アミン；トリスプロピルアミン、トリスブチルアミン、トリー 2－エチルヘキシルアミン等の分岐トリトリデシルアミン等の分岐3級アミン；ジメチルオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ヘキシルジエチルアミン、オクチルジエチルアミン、ジエチルドデシルアミン等の混合炭化水素基を有する三級アミン；ジメチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の脂環3級アミン；ジメチルベンジルアミン、トリベンジルアミン等の芳香環置換基を持つ3級アミン、等が挙げられる。これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 前記重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）に上記３級アミンを添加する方法としては、従来既知の方法を用いることができる。上記３級アミンの使用量としては、貯蔵安定性、及び、塗料に配合した際に得られる塗膜の耐擦り傷性等の観点から、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）の固形分１００質量部を基準として０．１～５．０質量部、好ましくは１．５～３．０質量部、さらに好ましくは１．７～２．５質量部であることが好適である。

[0034] 上記で得られた重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）を、その成分の少なくとも一部として、前記第１の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）を含む重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）と反応させることにより、第１の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）が得られる。以下、重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）について説明する。

[0035] 重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）

重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）との反応に供される重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）は、その成分の少なくとも一部として、第１の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）を含む。

[0036] 第１の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）は、後述の化合物（a 2）が有する第２の化学反応性基と反応し得る化学反応性基を有する重合性不飽和モノマーである。

[0037] 上記重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）中の第１の化学反応性基と、化合物（a 2）中の第２の化学反応性基との組み合わせとしては、第１の化学反応性基／第２の化学反応性基の組み合わせで、例えば、エポキシ基／カルボキシル基、カルボキシル基／エポキシ基、水酸基／イソシアネート基、イソシアネート基／水酸基、水酸基／アルコキシシリル基、アルコキシシリル基／水酸基、アミノ基／イソシアネート基、イソシアネート基／アミノ基、エポキシ基／アミノ基、アミノ基／エポキシ基等が挙げられる。なかでも、エポキシ基／カルボキシル基、カルボキシル基／エポキシ基、水酸基／イソシ

アネート基、又はエポキシ基／アミノ基のいずれかの組み合わせが好ましく、カルボキシル基／エポキシ基の組み合わせが特に好ましい。

[0038] より具体的には、上記第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）及び第2の化学反応性基を有する化合物（a 2）の組み合わせが、下記のいずれかの組み合わせであることが好ましく、なかでも下記（i）の組み合わせであることが特に好ましい。

（i）第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）が、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーであり、第2の化学反応性基を有する化合物（a 2）がエポキシ基含有化合物；

（i i）第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）が、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーであり、第2の化学反応性基を有する化合物（a 2）がカルボキシル基含有化合物；

（i i i）第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）が、水酸基含有重合性不飽和モノマーであり、第2の化学反応性基を有する化合物（a 2）がイソシアネート基含有化合物。

[0039] エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、グリシジルメタクリレートを好適に使用することができる。なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。「（メタ）アクリル酸」は、「アクリル酸又はメタクリル酸」を意味する。また、「（メタ）アクリルアミド」は、「アクリルアミド又はメタクリルアミド」を意味する。

[0040] カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -カルボキシエチルア

クリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を好適に使用することができる。

[0041] 水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；該（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物の ϵ -カプロラクトン変性体等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び／又は2-ヒドロキシエチルメタクリレートを好適に使用することができる。

[0042] イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、*m*-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。また、該イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーの市販品としては、例えば、「カレンズ MOI」、「カレンズ AOI」、「カレンズ MOI-EG」（以上、昭和電工社製）等が挙げられる。また、上記イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、2-イソシアネートエチルアクリレート及び／又は2-イソシアネートエチルメタクリレートを好適に使用することができる。

[0043] アミノ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等を挙げることができる。

[0044] アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシ

ラン、ビニルトリプトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリプトキシシラン、ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン、ジビニルメトキシシラン、ジビニルジ- β -メトキシエトキシシラン等を挙げることができる。

[0045] 重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）は、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）以外のその他の重合性不飽和モノマーを含んでいてもよい。その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、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、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のC 1～C 24のアルキル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のC 1～C 16アルコキシアルキルエステル；ポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート；ポリエステル鎖を有する（メタ）アクリレート；ポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等の芳香族不飽和単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン等のオレフィン；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物；シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、N-ブトキシ（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加

物等、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ビニルピバレート、ベオバモノマー（シェル化学社製品）等を挙げることができる。

[0046] 前記第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a121）の説明欄において例示したエポキシ基含有重合性不飽和モノマー、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、水酸基含有重合性不飽和モノマー、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー等であっても、後述の化合物（a2）が有する第2の化学反応性基との反応性を有しない重合性不飽和モノマーである場合は、上記その他の重合性不飽和モノマーとして使用することができる。

[0047] また、本発明において、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）は、形成される塗膜の耐擦り傷性及びリコート付着性等の観点から、さらに水酸基を有するアクリル樹脂（B'）であることが好ましい。

[0048] 上記水酸基を有するアクリル樹脂（B'）は、例えば、重合性不飽和モノマー混合物（a12）の構成成分として水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有させることにより得ることができる。水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a121）の説明において例示した水酸基含有重合性不飽和モノマーを用いることができる。また、重合性不飽和モノマー混合物（a12）から製造されるアクリル樹脂の水酸基価は、形成される塗膜の耐擦り傷性及びリコート付着性等の観点から60～140の範囲であることが好ましく、65～130の範囲であることがさらに好ましく、70～120の範囲であることがさらに特に好ましい。

[0049] 重合性不飽和モノマー混合物（a12）が、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a121）以外のその他の重合性不飽和モノマーを含む場合は、その他の重合性不飽和モノマーの含有量は、重合性不飽和モノマー混合物（a12）の全質量を基準として、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましい。

[0050] 第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a1）の形成

第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a1）は、上述した重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）と重合性不飽和モノマー混合物（a12）とを、溶媒の存在下で重合反応させることにより得ることができる。該重合方法としては特に限定されるものではなく、それ自体既知の重合方法を用いることができるが、なかでも、有機溶剤中にて、適宜、触媒、重合開始剤等の存在下で重合を行う溶液重合法を好適に使用することができる。

[0051] 上記溶液重合法において使用される有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、「スワゾール1000」、「スワゾール1500」（商品名、丸善石油化学社製、高沸点石油系溶剤）等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶媒；トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸エチル、メチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、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等のアルコール系溶媒；n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン又は水等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、形

成される塗膜外観の観点から芳香族系溶剤及びエステル系溶剤が好ましく、エステル系溶剤がさらに好ましい。

[0052] 上記重合に際して使用できる重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、例えばベンゾイルパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシバレート、1, 1'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレート、2, 2'-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロキシパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、過酸化水素等の過酸化物系重合開始剤；1, 1-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、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)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-ジ(2-ヒドロキシエチル)アゾビスイソ

ブチロニトリル、4, 4' -アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス-(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)等のアゾ系重合開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸系開始剤、過酸化物と還元剤とからなるレドックス型開始剤等といった、それ自体既知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

[0053] 上記ラジカル重合開始剤の使用量は、重合性不飽和モノマー混合物(a 1 2) 100質量部に対して0.1~20質量部、特には1~10質量部であることが好ましい。上記ラジカル重合開始剤が0.1質量部未満であると、重合性不飽和基を有するシリカ粒子(a 1 1)と反応しない未反応の重合性不飽和モノマーの割合が多くなる場合がある。上記ラジカル重合開始剤が20質量部よりも多いと、アクリル樹脂が結合したシリカ粒子同士の重合によって粒子の凝集が起こる場合がある。

[0054] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子(a 1 1)及び重合性不飽和モノマー混合物(a 1 2)の反応を溶媒中で行なう場合、重合性不飽和基を有するシリカ粒子(a 1 1)及び重合性不飽和モノマー混合物(a 1 2)の合計質量濃度は、約10質量%~約90質量%、特に約20質量%~約70質量%の範囲であることが好ましい。上記合計質量濃度が約10質量%未満であると、反応時間が長くなり製造効率が低下する場合がある。上記合計質量濃度が約90質量%よりも高いと、反応系の粘度が高くなり攪拌が困難になる場合がある。

[0055] 前記反応は、酸素による重合反応阻害を抑制し、反応率を向上させる観点から、反応容器内の気相を不活性ガスにより置換して攪拌しながら行うことが好ましい。反応温度と反応時間は、重合性不飽和モノマー混合物(a 1 2)の種類等により適宜選択することができるが、反応温度は約0℃~約250℃の範囲内であるのが好ましく、反応時間は1~72時間の範囲内である

のが好ましい。反応は、通常、常圧下で行うことができるが、加圧又は減圧下でも行うことができる。

[0056] 上記反応における、重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）の重合率は、約90%以上、特には約95%以上であることが好ましい。重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）の重合率が約90%未満では、耐擦り傷性等の塗膜性能に劣る場合がある。未反応の重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）の量は、反応時間を延長して減少させることができる。未反応の重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）が少量の場合には、ラジカル重合開始剤を添加して重合反応をさらに行うことにより減少させることができる。

[0057] 第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する、化合物（a 2）

第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）に、第2の化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）を反応させることにより、本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子を得ることができる。シリカ粒子（a 1）との反応に供する化合物（a 2）としては、例えば、化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とにより変性した変性シリコン化合物を挙げることができる。ここで化学反応性基は、第1の化学反応性基との反応性を有する化学反応性基（第2の化学反応性基）から選択される。

[0058] このような変性シリコン化合物としては、例えばジメチルポリシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物の側鎖及び／又は末端に、化学反応性基（第2の化学反応性基）とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とを導入してなる変性シリコン化合物が挙げられる。

[0059] ポリシロキサン構造を有する化合物としては、例えば、ジアルキルシリコン、アルキルアリールシリコン、ジアリールシリコン等が挙げられる

。これらのシリコンの構造単位におけるアルキル基は、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、アリール基としては、フェニル基及びナフチル基を挙げることができ、フェニル基であることが好ましい。ジアルキルシリコン、アルキルアリールシリコン、及びジアリールシリコンの一例としては、それぞれ、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、ジフェニルシリコンが挙げられる。

[0060] ポリシロキサン構造を有する化合物の側鎖及び／又は末端に導入される化学反応性基（第2の化学反応性基）としては、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）についての説明において例示した化学反応性基、すなわち、第1の化学反応性基／第2の化学反応性基の組み合わせで、エポキシ基／カルボキシル基、カルボキシル基／エポキシ基、水酸基／イソシアネート基、イソシアネート基／水酸基、水酸基／アルコキシシリル基、アルコキシシリル基／水酸基、アミノ基／イソシアネート基、イソシアネート基／アミノ基、エポキシ基／アミノ基、アミノ基／エポキシ基等が挙げられる。なかでも、エポキシ基／カルボキシル基、カルボキシル基／エポキシ基、水酸基／イソシアネート基、又はエポキシ基／アミノ基のいずれかの組み合わせが好ましく、カルボキシル基／エポキシ基の組み合わせが特に好ましい。

[0061] また、ポリシロキサン構造を有する化合物の側鎖及び／又は末端に導入されるポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシブチレン鎖、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン鎖等の、炭素数2～4のアルキレン構造を含むポリオキシアルキレン鎖が挙げられる。これらのなかでもポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン鎖が好ましく、特にポリオキシエチレンポリオキシプロピレン鎖が好ましい。ここでポリオキシエチレンポリオキシプロピレン鎖は、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との共重合構造により形成される有機残基であり、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の配列はブロック状であってもランダム状

であってもよい。また、このようなポリオキシアルキレン鎖は、分子量が100～3000の範囲であることが好ましく、200～2500の範囲であることがさらに好ましい。また、ポリオキシアルキレン鎖がポリオキシエチレンポリオキシプロピレン鎖である場合は、形成される塗膜のリコート付着性等の観点から、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の割合は、質量比で、100：0～50：50の範囲内であることが好ましく、100：0～60：40の範囲内であることがさらに好ましく、100：0～70：30の範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0062] ポリシロキサン構造を有する化合物の側鎖及び／又は末端に導入されるポリエステル鎖は、例えば、ポリオールとポリカルボン酸（その酸無水物、その低級アルキルエステルを含む）とを構成要素として含むポリエステル鎖を用いることができる。ポリオールとしてはジオール及び3価以上のポリオールが、またポリカルボン酸としてはジカルボン酸及び3価以上のポリカルボン酸が用いられる。

[0063] 第2の化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する化合物（a2）の分子量は、形成される塗膜の耐擦り傷性等の観点から、数平均分子量として200～4000の範囲内であることが好ましく、400～3000の範囲内であることがさらに好ましく、500～2500の範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0064] なお、本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した値である。ゲルパーミエーションクロマトグラフは、「HLC8120GPC」（東ソー社製）を使用した。カラムとしては、「TSKgel G-4000HXL」、「TSKgel G-3000HXL」、「TSKgel G-2500HXL」、「TSKgel G-2000HXL」（いずれも東ソー（株）社製、商品名）の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1mL／分

、検出器；R Iの条件で行った。

[0065] 第2の化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）において、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖に対するポリシロキサン構造の割合は、質量比で、（ポリシロキサン構造）：（ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖）として65：35～5：95の範囲内であることが好ましく、55：45～10：90の範囲内であることがさらに好ましく、45：55～15：85の範囲内であることがさらに特に好ましい。

[0066] ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖に対するポリシロキサン構造の割合は、プロトンNMRの測定により求めることができる。具体的には、プロトンNMRの測定（測定機器：Bruker社製Biospin Avance 600（商品名）、測定溶媒：クロロホルム-d、観測周波数：150MHz、積算回数：32回）において、ポリシロキサン構造のアルキル基のプロトンに基づくピーク（0.0～0.1ppm、0.4～0.6ppm）の積分値及びオキシアルキレン鎖のプロトンに基づくピーク（1.1～1.2ppm、3.5～3.7ppm）の積分値から算出することで定量化した。

[0067] 第2の化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）として好適に用いられる化合物を例示すると、ジアルキルシリコーンの側鎖または末端に、第2の化学反応性基としてエポキシ基、カルボキシル基、水酸基、又はアミノ基を有し、ポリオキシアルキレン鎖として炭素数2～4のポリオキシアルキレン鎖を有するものが好ましく、特に、ジメチルシリコーンの側鎖または末端に、第2の化学反応性基としてエポキシ基又はアミノ基を有し、ポリオキシアルキレン鎖としてポリオキシエチレンーオキシプロピレン鎖を有するものが好ましい。第2の化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロ

キサン構造とを有する化合物（a 2）としては、市販品を用いることもできる。このような市販品としては、例えば、X-22-4741、KF-1002、X-22-3939A（いずれも信越シリコン社製）、DOWSIL BY16-760、DOWSIL BY16-876、DOWSIL FZ-3736 FLUID、DOWSIL SF8421 FLUID、DOWSIL FZ-3789（いずれもダウ・東レ社製）等が挙げられる。

[0068] 第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a 1）を、第2の化学反応性基とポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する化合物（a 2）と反応させることにより、本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子を得ることができる。

[0069] シリカ粒子（a 1）と化合物（a 2）との反応は、例えば有機溶剤中において、シリカ粒子（a 1）と化合物（a 2）とを混合加熱することによって行うことができる。

[0070] 有機溶剤としては、例えば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プロピルエーテル等が挙げられるが、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0071] シリカ粒子（a 1）と化合物（a 2）との反応条件は、第1の化学反応性基／第2の化学反応性基の組み合わせ等に応じて適宜定めることができるものであるが、一般的には例えば80～150℃の温度で1～6時間加熱混合することができる。また、シリカ粒子（a 1）と化合物（a 2）の反応時の比率は、形成される塗膜の耐擦り傷性及び透明性等の観点から、シリカ粒子（a 1）：化合物（a 2）の質量比率が、90：10～98：2の範囲内となるようにすることが好ましく、93：7～97：3の範囲内となるようにすることがさらに好ましい。

[0072] このようにして得られた本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子は、シリカ

粒子（A）とこれに結合したアクリル樹脂（B）とを含み、前記アクリル樹脂（B）は、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する変性シリカ粒子である。

[0073] また、シリカ粒子（A）と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）とが、化学的に結合した構造を形成させるための、他の具体的手段としては、例えば、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）を、重合性不飽和基を有しさらにポリシロキサン構造を有する化合物（a 1 3 1）と、重合性不飽和基を有しさらにポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖を有する重合性不飽和モノマー（a 1 3 2）とを含有する、重合性不飽和モノマー混合物（a 1 3）と反応させる方法が挙げられる。

[0074] 重合性不飽和基を有しさらにポリシロキサン構造を有する化合物（a 1 3 1）としては、例えば、重合性不飽和基により変性した変性シリコーン化合物を挙げることができる。このような変性シリコーン化合物としては、例えばジメチルポリシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物の側鎖及び／又は末端に重合性不飽和基を導入してなる変性シリコーン化合物が挙げられる。ポリシロキサン構造を有する化合物の側鎖及び／又は末端に導入される重合性不飽和基は、前記重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）の重合性不飽和基とラジカル重合し得る基であって、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] 重合性不飽和基を有しさらにポリシロキサン構造を有する化合物（a 1 3 1）としては市販品を用いることもできる。このような市販品としては、例えば、「X-22-174ASX」（商品名、信越シリコーン社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン）、「KF-2012」（商品名、信越シリコーン社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン）、「X-22-174BX」（商品名、信越シリコーン社製、片末端型メタクリル変

性ジメチルシリコーン)、「X-22-2426」(商品名、信越シリコーン社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン)、「X-22-2404」(商品名、信越シリコーン社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン)、「サイラプレーン FM-0711」(商品名、JNC社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン)、「サイラプレーン FM-0721」(商品名、JNC社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン)、「サイラプレーン FM-0725」(商品名、JNC社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコーン)、「BYK-UV 3500」(商品名、BYK社製、アクリル官能基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン)、「BYK-UV 3570」(商品名、BYK社製、アクリル官能基を有するポリエステル変性ポリジメチルシロキサン)等を挙げることができる。

[0076] 重合性不飽和基を有しさらにポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖を有する重合性不飽和モノマー(a132)におけるポリオキシアルキレン鎖、ポリエステル鎖は、既述の「第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する、化合物(a2)」の項において説明したポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択することができる。また、重合性不飽和基は、前記重合性不飽和基を有するシリカ粒子(a11)の重合性不飽和基とラジカル重合し得る基であって、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0077] 重合性不飽和基を有しさらにポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖を有する重合性不飽和モノマー(a132)としては、市販品を用いることもできる。このような市販品としては、例えば、「ライトエステル130MA」、「ライトエステル041MA」、「ライトアクリレートEC-A」、「ライトアクリレートMTG-A」、「ライトアクリレート130A」、「ライトアクリレートDPM-A」、「ラ

イトアクリレートP-200A」(、「ライトアクリレートEHDG-AT」(いずれも共栄社化学社製)、「AM-30G」、「AM-90G」、「AM-130G」、「AM-230G」、「AM-30PG」、「M-20G」、「M-40G」、「M-90G」、「M-130G」、「M-230G」、「M-450G」、「M-30PG」(いずれも新中村化学工業社製)、「ブレンマーPME-100」、「ブレンマーPME-200」、「ブレンマーPME-400」、「ブレンマーPME-1000」、「ブレンマーPME-4000」、「ブレンマーAME-400」、「ブレンマーPE-90」、「ブレンマーPE-200」、「ブレンマーPE-350」、「ブレンマーPP-1000」、「ブレンマーPP-500」、「ブレンマーPP-800」、「ブレンマー50PEP-300」、「ブレンマー55PET-800」、「ブレンマー10PPB-500B」、「ブレンマーAE-200」、「ブレンマーAE-400」、「ブレンマーAP-200」、「ブレンマーAP-400」、「ブレンマーAP-550」(いずれも日油社製)、「BYK-UV 3500」、「BYK-UV 3570」(いずれもBYK社製)等を挙げることができる。

- [0078] 重合性不飽和モノマー混合物(a13)は、化合物(a131)及び重合性モノマー(a132)以外の重合性不飽和モノマーを含有することができる。ここで、化合物(a131)及び重合性モノマー(a132)以外の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、既述の「重合性不飽和モノマー混合物(a12)」の項において説明した「第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー(a121)以外のその他の重合性不飽和モノマー」として例示した重合性不飽和モノマーを使用することができる。また、本方法においては、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー(a121)の説明欄において例示したエポキシ基含有重合性不飽和モノマー、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、水酸基含有重合性不飽和モノマー、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー等であっても、化合物(a131)及び重合性モノマー(a132)以外の重合性不飽和モノマーとして使用する

ことができる。重合性不飽和モノマー混合物（a 1 3）が、化合物（a 1 3 1）及び重合性モノマー（a 1 3 2）以外のその他の重合性不飽和モノマーを含む場合は、その他の重合性不飽和モノマーの含有量は、重合性不飽和モノマー混合物（a 1 3）の全質量を基準として、99質量%以下であることが好ましく、97質量%以下であることがより好ましい。

[0079] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）を、上記した重合性不飽和モノマー混合物（a 1 3）と反応させることにより、シリカ粒子（A）と前記シリカ粒子（A）に結合したアクリル樹脂（B）とを含むアクリル樹脂変性シリカ粒子であって、前記アクリル樹脂（B）が、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する、アクリル樹脂変性シリカ粒子を得ることができる。

[0080] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）と重合性モノマー混合物（a 1 3）との反応は、溶媒の存在下で重合反応させることにより得ることができる。該重合方法としては特に限定されるものではなく、それ自体既知の重合方法を用いることができるが、なかでも、有機溶剤中にて、適宜、触媒、重合開始剤等の存在下で重合を行う溶液重合法を好適に使用することができる。また、重合反応に使用される有機溶剤、重合開始剤等には特段の制限はなく、例えば、上述した重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）と重合性不飽和モノマー混合物（a 1 2）との重合反応に関して例示した有機溶剤、重合開始剤等を使用することができる。

[0081] 前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂（B）が、さらに水酸基を有するアクリル樹脂（B'）である場合、該水酸基を有するアクリル樹脂（B'）は、例えば、重合性不飽和モノマー混合物（a 1 3）の構成成分として水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有させることにより得ることができる。水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a 1 2 1）の説明において例示した水酸基含有重合性不飽和モノマーを用いることができる。また、重合性不飽和モ

ノマー混合物（a 1 3）から製造されるアクリル樹脂の水酸基価は、形成される塗膜の耐擦り傷性及びリコート付着性等の観点から60～140の範囲であることが好ましく、65～130の範囲であることがさらに好ましく、70～120の範囲であることがさらに特に好ましい。

[0082] 本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子は、これを塗料組成物に配合した場合には、耐擦り傷性に優れるとともに、塗り重ね時の付着性（リコート付着性）においても優れた塗膜を形成することができる。本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子がこのような優れた効果を奏する理由は必ずしも明らかではないが、本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子がポリシロキサン構造を有することで塗膜表面に偏析するため、耐擦り傷性に優れ、本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子がポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖を有することで、塗り重ね時の濡れ性が良好になるため、リコート付着性に優れた塗膜が形成されることが推察される。

[0083] さらに、本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子は、これを塗料組成物に配合した場合には、透明性に優れる塗膜を形成することができる。本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子がこのような優れた効果を奏する理由は必ずしも明らかではないが、上記アクリル樹脂変性シリカ粒子が、アクリル樹脂を含むため、該アクリル樹脂変性シリカ粒子及び塗料組成物に含まれるバインダー成分の親和性が比較的高いため、透明性に優れた塗膜が形成されることが推察される。

[0084] 塗料組成物

本発明はまた、本発明のアクリル樹脂変性シリカ粒子とバインダー成分とを含む塗料組成物を提供するものである。

[0085] 本塗料組成物を提供する際の、前記アクリル樹脂変性シリカ粒子の配合量は、形成される塗膜の耐擦り傷性、リコート付着性及び透明性等の観点から、バインダー成分の合計固形分100質量部を基準として、好ましくは0.3～90質量部、より好ましくは0.5～30質量部、さらに好ましくは1～15質量部である。

- [0086] 本発明の塗料組成物に用いられるバインダー成分としては、塗料用として公知の各種バインダー成分を用いることができるが、架橋性官能基を有する基体樹脂と硬化剤とを含有するバインダー成分を用いることが好ましい。
- [0087] 上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シラノール基等を挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂などを挙げることができる。硬化剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、カルボキシル基含有化合物、カルボキシル基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、エポキシ基含有化合物などを挙げることができる。
- [0088] 上記基体樹脂／硬化剤の好ましい組合せとしては、水酸基含有樹脂／ポリイソシアネート化合物、カルボキシル基含有樹脂／エポキシ基含有樹脂、水酸基含有樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基含有樹脂／メラミン樹脂等が挙げられる。
- [0089] 基体樹脂としては、水酸基含有樹脂が好ましい。水酸基含有樹脂としては、水酸基を含有していれば特に限定されないが、熱硬化性樹脂として公知のものを好適に使用することができる。例えば、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、セルロース樹脂等が挙げられるが、形成される塗膜の耐候性、耐擦傷性及び透明性等の観点から、水酸基含有アクリル樹脂を含むことが好ましい。
- [0090] 上記水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有重合性不飽和モノマー及び該水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能なその他の重合性不飽和モノマーを、共重合せしめることによって製造することができる。水酸基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に水酸基と重合性不飽和基とをそれぞれ1個以上有する化合物である。
- [0091] 該水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、具体的には、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2～10の2価アルコールとのモノエステル化物が

好適であり、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（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、カプロラクトン変性水酸基含有（メタ）アクリレート、4-メチロールシクロヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。カプロラクトン変性水酸基含有（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、「ブラクセルFM」（商品名、ダイセル化学社製）等が挙げられ、4-メチロールシクロヘキシルアクリレートの市販品としては、例えば、「CHDMMA」（商品名、日本化成社製）等が挙げられる。

[0092] 該水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、形成される塗膜の耐擦り傷性の観点から、特に炭素原子数2～20の水酸基含有炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー、具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-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、4-メチロールシクロヘキシルアクリレート等を使用することが好ましい。水酸基含有重合性不飽和モノマーに基づく水酸基は、得られる共重合体樹脂の架橋性官能基として機能する。

[0093] 前記その他の共重合可能な重合性不飽和モノマーは、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー以外の、1分子中に1個以上の重合性不飽和基を有する化合物であり、その具体例を以下の（1）～（11）に列挙する。

[0094] （1）芳香族系重合性不飽和モノマー：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

（2）炭素原子数3～20の脂環式炭化水素基含有重合性不飽和モノマー：例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、3,5-ジメチルアダマンチル（メタ）アクリレート、3-テトラシクロドデシル（メタ）アクリレート等の炭素原子数10～20の有橋脂環式炭化水素基含有重合性不飽和モノマー；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等。

ルメチル（メタ）アクリレート、4-エチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、4-メトキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の炭素原子数3～12の脂環式炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー。

[0095] (3) 分岐構造を有する炭素原子数8以上の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。市販品としては、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業（株）製）等が挙げられる。

(4) (メタ)アクリル酸の炭素数1～7の直鎖状又は分岐状アルキルエステル：メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート等。

[0096] (5) (メタ)アクリル酸の炭素数8～22の直鎖状アルキルエステル：例えば、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等。

(6) エポキシ基含有重合性不飽和モノマー：例えば、グリシジル（メタ）アクリレート等。

(7) 窒素含有重合性不飽和モノマー：例えば、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等。

(8) その他のビニル化合物：例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジビニルエーテル、パーサティック酸ビニルエステルである「ベオバ9」、「ベオバ10」（商品名、ジャパンエポキシ

レジン社製）等。

（９）不飽和基含有ニトリル化合物：例えば、（メタ）アクリロニトリル等。

[0097] （１０）酸性官能基含有重合性不飽和モノマー：例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及び無水マレイン酸等のカルボキシル基含有不飽和モノマー；ビニルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基含有不飽和モノマー；２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシ－３－クロロプロピルアシッドホスフェート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸等の酸性リン酸エステル系不飽和モノマー。

[0098] （１１）アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマー：例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタ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エトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等を挙げることができる。

[0099] 上記その他の共重合可能な重合性不飽和モノマーは、単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0100] 前記水酸基含有重合性不飽和モノマー及び上記その他の重合性不飽和モノマーからなる重合性不飽和モノマー混合物を共重合して、水酸基含有アクリル樹脂を得ることができる。水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、形成される塗膜の耐擦傷性、リコート付着性、透明性及び仕上り性の点から、共重合モノマー成分の全質量に基づいて、１５～５０質量％、好ましくは２０～４５質量％であることが適当である。

[0101] その他の重合性不飽和モノマーとして、仕上り性（特に光沢）、耐水性及び耐候性の点から、上記モノマー（１）を使用することが望ましく、その使

用割合は、共重合モノマー成分の全質量に基づいて、3～40質量％程度、好ましくは5～30質量％程度であることが適当である。

[0102] また、その他の重合性不飽和モノマーとして、仕上り性、耐擦り傷性及び耐水性の点から、上記モノマー（2）を使用することが望ましく、その使用割合は、共重合モノマー成分の全質量に基づいて、3～40質量％程度、好ましくは5～30質量％程度であることが適当である。

[0103] また、その他の重合性不飽和モノマーとして、被塗物へのヌレ性及び仕上り性の点から、上記モノマー（3）を使用することが望ましく、その使用割合は、共重合モノマー成分の全質量に基づいて、3～45質量％程度、好ましくは8～40質量％程度であることが適当である。

[0104] また、上記共重合モノマー成分の全質量に基づいて、塗膜の耐酸性と耐擦傷性とのいずれにも極めて優れる樹脂を得る観点から、モノマー（1）、モノマー（2）及びモノマー（3）の合計質量は、共重合モノマー成分の全質量に基づいて、35～85質量％程度、好ましくは40～80質量％程度の範囲内であることが適当である。

[0105] その他の重合性不飽和モノマーの内、カルボキシル基含有不飽和モノマー、スルホン酸基含有不飽和モノマー、酸性リン酸エステル系不飽和モノマー等の酸性官能基含有重合性不飽和モノマーは、得られた水酸基含有樹脂がポリイソシアネート化合物と架橋反応する時の内部触媒として作用することができるものであり、その使用量は、樹脂を構成するモノマー混合物全量に基づいて、0.1～5質量％程度の範囲内が好ましく、0.5～3質量％程度の範囲内で使用することができる。

[0106] 上記モノマー混合物を共重合して水酸基含有アクリル樹脂を得るための共重合方法は、特に限定されるものではなく、公知の共重合方法を用いることができる。特に、有機溶剤中にて、重合開始剤の存在下で重合を行なう溶液重合法を用いるのが好ましい。

[0107] 上記溶液重合法に際して使用される有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、高沸点芳香族系炭化水素等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸

ブチル、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤；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、ジ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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート等を挙げることができる。高沸点芳香族系炭化水素の市販品としては、例えば、「スワゾール1000」（商品名、コスモ石油（株）製、高沸点石油系溶剤）を挙げることができる。

[0108] これらの有機溶剤は、1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。特に、有機溶剤としては、水酸基含有アクリル樹脂が高い水酸基価を有する場合、樹脂の溶解性の点から高沸点のエステル系溶剤、ケトン系溶剤を使用することが好ましい。また、更に、高沸点の芳香族系溶剤を組合せて使用することもできる。

[0109] 水酸基含有アクリル樹脂の共重合に際して使用できる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、2, 2'-ジ(t-アミルパーオキシ)ブタン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-t-アミルパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等の公知のラジカル重合開始剤を挙げることができる。

[0110] 水酸基含有アクリル樹脂は、1種の共重合体からなっているもよいが、2種以上の共重合体からなっているもよい。水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は、耐擦傷性及びリコート付着性等の観点から、好ましくは10~200 mg KOH/g、さらに好ましくは50~200 mg KOH/g、さらに特に好ましくは80~200 mg KOH/gの範囲内である。

[0111] 水酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は、形成される塗膜の耐擦り傷

性及び透明性等の観点から、好ましくは、3,000～40,000の範囲内であり、さらに好ましくは4,000～30,000、さらに特に好ましくは5,000～20,000の範囲内である。

[0112] 水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は、形成される塗膜の耐擦り傷性及び透明性等の観点から、 -30°C ～ 50°C 、特に -20°C ～ 40°C の範囲内であることが好ましい。

[0113] 硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物（ブロックしたものも含む）や、メラミン樹脂、グアナミン樹脂及び尿素樹脂等のアミノ樹脂を用いることができる。耐候性、耐擦傷性、塗膜硬度、付着性等により優れた塗膜を得る観点から、ポリイソシアネート化合物及び／又はメラミン樹脂が好ましい。

[0114] ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物である。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネートもしくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類などの有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等が挙げられるが、これらのポリイソシアネート化合物をブロック化剤でブロックしたものも用いることができる。ブロックイソシアネート化合物を用いる場合には解離触媒を併用することが好ましい。

[0115] 上記イソシアネート化合物の代表的な市販品の例としては、バーノックD-750、-800、DN-950、-970もしくは15-455（以上、商品名、DIC株式会社製）、スミジュールN3300、N3390、デスジュールN3400、N3900（以上、商品名、住友バイエルウレタ

ン社製)、デュラネート 24A-100、TPA-100、TLA-100、P301-75E」(以上、商品名、旭化成ケミカルズ株式会社製)等が挙げられる。

ブロックされたイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、上記、フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物をオキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、マロン酸エステル、メルカプタン等の公知のブロック剤でブロックしたものが挙げられる。これらの代表的な市販品の例としては、バーノックD-550(商品名、DIC株式会社製)又はデュラネートSBN-70(商品名、旭化成株式会社製)等が挙げられる。

[0116] メラミン樹脂としては、例えば、メチロール化メラミンのメチロール基を炭素数1~8の1価アルコールでエーテル化したメラミン樹脂を、好ましく使用できる。エーテル化メラミン樹脂は、メチロール化メラミンのメチロール基がすべてエーテル化されているものでもよいし、又部分的にエーテル化され、メチロール基やイミノ基が残存しているものでもよい。

[0117] エーテル化メラミン樹脂の具体例としては、例えば、メチルエーテル化メラミン、エチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミン等のアルキルエーテル化メラミンを挙げることができる。エーテル化メラミン樹脂は、1種のみ用いてもよいし、又2種以上を併用してもよい。

[0118] 上記メラミン樹脂の市販品としては、例えば、ブチル化メラミン樹脂(三井化学株式会社製;ユーバン20SE-60、ユーバン225、DIC株式会社製;スーパーベッカミンG840、スーパーベッカミンG821等)、メチル化メラミン樹脂(日本サイテックインダストリーズ株式会社製;サイメル303、住友化学株式会社製;スミマールM-100、スミマールM-40S等)、メチルエーテル化メラミン樹脂(日本サイテックインダストリーズ株式会社製;サイメル303、サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル370、住友化学製スミマールM55等)、メチル化、ブチル化混合エーテル化メラミン樹脂(日本サイテックインダストリーズ

株式会社製；サイメル 253、サイメル 202、サイメル 238、サイメル 254、サイメル 272、サイメル 1130、住友化学株式会社製；スミマール M66B 等）、メチル化、イソブチル化混合エーテル化メラミン樹脂（日本サイテックインダストリーズサイメル XV805 等）等のメラミン樹脂を用いることができる。

[0119] 硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように適宜配合すればよいが、得られる塗膜の硬化性の観点から、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は質量比で 80／20～50／50 の範囲が好適である。

[0120] 硬化剤にポリイソシアネート化合物を使用する場合、その配合割合は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基と、本発明の塗料組成物中の水酸基含有樹脂の水酸基との当量比（NCO／OH）が、通常 0.5～2.0、特に 0.7～1.5 の範囲内となることが好適である。

[0121] 本塗料組成物製造方法においては、前記塗料組成物にさらに、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤（例えばベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等）、光安定剤（例えば、ヒンダードピペリジン類等）、増粘剤、消泡剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤等を、それぞれ単独でもしくは 2 種以上組合せて含有させることができる。

[0122] 前記硬化触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸鉛等の有機金属触媒；パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、モノブチルリン酸、ジブチルリン酸、オクチルリン酸、ジ2-エチルヘキシルリン酸等の酸化合物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-テトラメチルヘキサノー 1，6-ジアミン、N-ペンタメチルジエチレントリアミン、2-メチルー 1，4-ジアザビシクロ〔2，2，2〕オクタン等の

塩基化合物等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0123] 前記塗料組成物が硬化触媒を含有する場合、硬化触媒の配合量は、前記水酸基含有樹脂及び硬化剤の合計樹脂固形分100質量部を基準として、0.05～10質量部の範囲内であることが好ましく、0.1～5質量部の範囲内であることがより好ましく、0.2～3質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0124] 前記塗料組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、紫外線吸収剤の配合量は、前記水酸基含有樹脂及び硬化剤の合計樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～10質量部の範囲内であることが好ましく、0.2～5質量部の範囲内であることがより好ましく、0.3～4質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0125] 前記塗料組成物が光安定剤を含有する場合、光安定剤の配合量は、前記水酸基含有樹脂及び硬化剤の合計樹脂固形分100質量部を基準として、0.1～10質量部の範囲内であることが好ましく、0.2～5質量部の範囲内であることがより好ましく、0.3～4質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0126] 前記塗料組成物は、一液型塗料であってもよいし、二液型塗料等の多液型塗料であってもよい。本発明の塗料組成物において、硬化剤としてブロック化されていないポリイソシアネート化合物を使用する場合には、貯蔵安定性の観点から、水酸基含有樹脂を含む主剤及び硬化剤を含有する二液型塗料とし、使用直前に両者を混合して使用することが好適である。

[0127] 前記塗料組成物の形態は、特に限定されるものではないが、有機溶剤溶液型もしくは非水分散液型が好ましい。

有機溶剤としては、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のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエー

テル類；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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート等のグリコールエーテル類；芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

これらは、粘度の調整、塗布性の調整等の目的に応じて適宜組合せて使用することができる。

[0128] 前記塗料組成物の固形分は、特に限定されるものではない。例えば、硬化塗膜の平滑性及び乾燥時間の短縮化の点で、20℃におけるフォードカップNo. 4による粘度が15～60秒の範囲となるように、上記有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

本明細書において固形分とは、揮発成分を除いた残存物を意味するものであり、残存物は常温で固形状であっても液状であっても差し支えない。固形分質量は、乾燥させた時の残存物質量の乾燥前質量に対する割合を固形分率とし、固形分率を乾燥前の試料質量に乗じることで算出することができる。

[0129] 塗装方法

前記塗料組成物を適用される被塗物としては、特に限定されるものではない。例えば、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板等の鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板等の金属基材；各種プラスチック素材等を挙げることができる。またこれらにより形成された自動車、二輪車、コンテナ等の各種車両の車体であってもよい。

[0130] また、被塗物としては、上記金属基材や車体の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。更に、被塗物としては、上記金属基材や車体等に、各種電着塗料等の下塗り塗膜が形成されたものであってもよく、該下塗り塗膜及び中塗り塗膜が形成されたものであってもよく、下塗り塗膜、中塗り塗膜及びベースコート塗膜が形成されたものであってもよく、下塗り塗膜、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜が形成されたものであってもよい。

前記塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装等の塗装方法が挙げられ、これらの方法によりウェット塗膜を形成することができる。これらの塗装方法では、必要に応じて、静電印加してもよい。これらのうちでは、エアスプレー塗装又は回転霧化塗装が特に好ましい。

[0131] 前記塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度となる量とするのが好ましい。

また、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装及び回転霧化塗装を行う場合には、本塗料の粘度を、該塗装に適した粘度範囲、通常、フォードカップNo. 4粘度計において、 20°C で $15 \sim 60$ 秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤等の溶媒を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

[0132] 被塗物に前記塗料組成物を塗装してなるウェット塗膜の硬化は、加熱することにより行われ、加熱は公知の加熱手段により行うことができ、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を使用することができる。加熱温度は、 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内にあるのがよい。加熱時間は、特に制限されるものではないが、 $10 \sim 60$ 分間、好ましくは $15 \sim 30$ 分間の範囲内であるのが好適である。

前記塗料組成物は、耐擦り傷性及び塗膜外観のいずれにも優れる硬化塗膜を得ることができることから、上塗りトップクリヤコート塗料組成物として好適に用いることができる。本塗料は、自動車用塗料として特に好適に用いることができる。

[0133] 複層塗膜形成方法

本発明の塗料組成物が上塗りトップクリヤコート塗料として塗装される複層塗膜形成方法としては、被塗物に順次、少なくとも1層の着色ベースコート塗料及び少なくとも1層のクリヤコート塗料を塗装することにより複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として本発明の塗料組成物を塗装することを含む複層塗膜形成方法を挙げることができる。

[0134] 具体的には、例えば、電着塗料によって下塗り塗膜を形成し、該下塗り塗

膜を硬化させた後、該下塗り塗膜上に中塗り塗料によって中塗り塗膜を形成し、該中塗り塗膜を硬化させた後、該中塗り塗膜上に、着色ベースコート塗料を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、必要に応じて着色ベースコート塗料中の溶媒の揮散を促進させるために、例えば、40～90℃で3～30分間程度のプレヒートを行い、この未硬化の着色ベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本発明の塗料組成物の塗装を行った後、着色ベースコート塗膜とクリヤコート塗膜とを一緒に硬化させる、2コート1ベーク方式；電着塗料によって下塗り塗膜を形成し、該下塗り塗膜を硬化させた後、該下塗り塗膜上に中塗り塗料によって中塗り塗膜を形成し、該中塗り塗膜を硬化させることなく、必要に応じて中塗り塗料中の溶媒の揮散を促進させるために、例えば、40～90℃で3～30分間程度のプレヒートを行い、この未硬化の中塗り塗膜上に、着色ベースコート塗料を塗装し、該塗膜を硬化させることなく、必要に応じて着色ベースコート塗料中の溶媒の揮散を促進させるために、例えば、40～90℃で3～30分間程度のプレヒートを行い、この未硬化の着色ベースコート塗膜上にクリヤコート塗料として本発明の塗料組成物の塗装を行った後、該中塗り塗膜、着色ベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を一緒に硬化させる、3コート1ベーク方式の複層塗膜形成方法を挙げることができる。

[0135] 上記で用いられる中塗り塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型中塗り塗料を使用することができ、具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂系等の基体樹脂にアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物等の架橋剤を基体樹脂が含有する反応性官能基と適宜組合せてなる塗料を使用することができる。上記基体樹脂が含有する反応性官能基は水酸基であることが好ましい。

[0136] また、中塗り塗料としては、例えば、水性塗料、有機溶剤系塗料、粉体塗料を用いることができる。なかでも、環境負荷低減及び塗膜の仕上り外観等の観点から水性塗料が好ましい。

[0137] また、上記で用いられるベースコート塗料としては、従来から公知の通常の熱硬化型ベースコート塗料を使用することができ、具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂系等の基体樹脂にアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物等の架橋剤を基体樹脂が含有する反応性官能基と適宜組合せてなる塗料を使用することができる。上記基体樹脂が含有する反応性官能基は水酸基であることが好ましい。

[0138] また、ベースコート塗料としては、例えば、水性塗料、有機溶剤系塗料、粉体塗料を用いることができる。なかでも、環境負荷低減及び塗膜の仕上り外観等の観点から水性塗料が好ましい。

[0139] 上記複層塗膜形成方法において、クリヤコートを2層以上塗装する場合、最上層以外のクリヤコート塗料としては、本発明の塗料組成物を使用してもよく、従来から公知の熱硬化型クリヤコート塗料を使用してもよい。

実施例

[0140] 以下、製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらにより限定されるものではない。各例において、「部」および「%」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づくものである。

[0141] 重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a 1 1）の製造

還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付けたセパラブルフラスコに、「P G M－S T」（商品名、日産化学工業社製、シリカ平均一次粒子径；15 nm、シリカ濃度；30質量%、分散媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル）333部（固形分100部）及び脱イオン水10部を入れた後、「K B M－5 0 3」（商品名、信越化学工業社製、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン）10部を添加し、80℃で2時間攪拌しながら脱水縮合反応を行い、その後、フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム0.03部を加えて更に1時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテル30部を添加し、次いで減圧状態で揮発

成分を留出させて、表面が修飾されたシリカ粒子の固形分40%の重合性不飽和基含有シリカ粒子（a11）分散液を得た。

[0142] アクリル樹脂変性シリカ粒子（AB）分散体の製造

実施例1

還流冷却器、温度計、攪拌機及び窒素ガス導入口を取り付けたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル135部を仕込み、窒素ガス通気下で100℃まで昇温した。100℃に達した後、上記重合性不飽和基含有シリカ粒子（a11）分散液312.5部（固形分125部）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）19部、スチレン（St）30部、メチルメタクリレート（MMA）1部、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）49部、アクリル酸（AAc）1部及び2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）1.5部からなるモノマー混合物を、2時間かけて滴下した。次いで、100℃で1時間熟成させた後、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）0.5部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル20部の混合溶液を投入し、更に2時間熟成させた。次いで、「X-22-4741」（商品名、信越シリコーン社製、側鎖型 エポキシ基・ポリオキシエチレン-オキシプロピレン鎖変性ジメチルシリコーン、下記の方法により算出されたポリオキシアルキレン鎖に対するポリシロキサン構造の質量比は22/78）10部を投入し、更に3時間熟成させた。不揮発分から求めた重合率は99%であった。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、減圧状態で共沸留出することにより溶剤を置換し、実測された不揮発分が40%であるアクリル樹脂変性シリカ粒子（AB-1）分散体を得た。

[0143] 実施例2～13、比較例1

表1～表2に示す配合とする以外は実施例1と同様にして、アクリル樹脂被覆シリカ粒子（AB-2）～（AB-14）を得た。

[0144]

[表1]

[illegible]

[0145] [表2]

表 2

		実施例							比較例
		8	9	10	11	12	13	1	
アクリル樹脂変性シリカ粒子									AB-14
第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子 (a 1)	重合性不飽和基を有するシリカ粒子 (a 1 1)	AB-8	AB-9	AB-10	AB-11	AB-12	AB-13	AB-14	
	HEMA	125	125	125	125	125	125	125	
	HEA	14	19	27.5	32	36.5	23.2	23.2	
	St	30	30	25.5	23	20	27.7	30	
	MMA	6	1	1	1	1	1	1	
	2EHA	49	49	45	43	41.5	41.4	44.8	
	「X-22-174ASX」注1						1.2	1	
	「ライトエステル130MA」注2						4.55		
	第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー (a 1 2 1)	1	1	1	1	1	1	1	
	AAC								
該第1の化学反応性基との反応が可能な第2の化学反応性基と、ポリオキシアレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物 (a 2)	「X-22-4741」	10	10	10	10	10	5		
	「KF-1002」注3								
	(a 2) の分子量	2500	2500	2500	2500	2500	2500		
(a 1) / (a 2) 比率		96/4	96/4	96/4	96/4	96/4	98/2	-	
ポリシロキサン構造／ポリオキシアレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖の質量比		22/78	22/78	22/78	22/78	22/78	22/78	-	
(a 1 2) から製造されるアクリル樹脂の水酸基価		60.4	82.0	118.1	138.1	157.5	100.1	100.1	

[0146] なお、表中の（注１）～（注３）は以下の意味を有する。

（注１）「X-22-174ASX」：商品名、信越シリコン社製、片末端型 メタクリル変性ジメチルシリコン、

（注２）「ライトエステル130MA」：商品名、共栄社化学社製、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、

（注３）「KF-1002」：商品名、信越シリコン社製、側鎖型 エポキシ基・ポリオキシエチレン-オキシプロピレン鎖変性ジメチルシリコン、下記の方法により算出されたポリオキシアルキレン鎖に対するポリシロキサン構造の質量比は50/50。

[0147] 上記ポリオキシアルキレン鎖に対するポリシロキサン構造の質量比はプロトンNMRによる解析から算出した。

具体的には、上記プロトンNMRでの解析は、プロトンNMRの測定機器として、Bruker社製Biospin Avance 600（商品名）を使用し、溶媒としてクロロホルム-d使用し、観測周波数150MHz、積算回数32回の測定条件において、ポリシロキサン構造のアルキル基のプロトンに基づくピーク（0.0～0.1ppm、0.4～0.6ppm）の積分値及びオキシアルキレン鎖のプロトンに基づくピーク（1.1～1.2ppm、3.5～3.7ppm）の積分値を算出し、得られたオキシアルキレン鎖のプロトンに基づくピーク（1.1～1.2ppm、3.5～3.7ppm）の積分値に対する、該ポリシロキサン構造のアルキル基のプロトンに基づくピーク（0.0～0.1ppm、0.4～0.6ppm）の積分値の比から、上記ポリオキシアルキレン鎖に対するポリシロキサン構造の質量比を算出した。

[0148] 実施例14

還流冷却器、温度計、攪拌機及び窒素ガス導入口を取り付けたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル135部を仕込み、窒素ガス通気下で100℃まで昇温した。100℃に達した後、上記重合性不飽和基含有シリカ粒子（a11）分散液312.5部（固形分125部）

、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）19部、スチレン（St）27.4部、メチルメタクリレート（MMA）1部、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）44.7部、アクリル酸（AAc）1部、「X-22-174ASX」（商品名、信越シリコン社製、片末端型メタクリル変性ジメチルシリコン）2.4部、「ライトエステル130MA」（商品名、共栄社化学社製、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート）4.6部及び2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）1.5部からなるモノマー混合物を、2時間かけて滴下した。次いで、100℃で1時間熟成させた後、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）0.5部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル20部の混合溶液を投入し、更に2時間熟成させた。不揮発分から求めた重合率は99%であった。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、減圧状態で共沸留出することにより溶剤を置換し、実測された不揮発分が40%であるアクリル樹脂変性シリカ粒子（AB-15）分散体を得た。

[0149] 実施例15～17、比較例2

表3に示す配合とする以外は実施例14と同様にして、アクリル樹脂被覆シリカ粒子（AB-16）～（AB-19）を得た。

[0150]

[表3]

表 3

	実施例				比較例	
	14	15	16	17		
	AB-15	AB-16	AB-17	AB-18	AB-19	
重合成性不飽和モノマー混合物 (a 1 3)	アクリル樹脂変性シリカ粒子					
	重合成性不飽和基を有するシリカ粒子 (a 1 1)					
	H E M A					
	S t					
	M M A					
	2 E H A					
	A A C					
	重合成性不飽和基を有しさらにポリシロキサン構造を有する化合物 (a 1 3 1)	「X-22-174ASX」注 1				
		「KF-2012」注 4				1
	重合成性不飽和基を有しさらにポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも 1 つの鎖を有する重合成性不飽和モノマー (a 1 3 2)	4.6 9.1 18.2 10				0.1 1
(a 2) の分子量					-	
(a 1) / (a 2) 比率					-	
ポリシロキサン構造／ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも 1 つの鎖の質量比					37/63 22/78 13/87 1/99	
(a 1 3) から製造されるアクリル樹脂の水酸基価					100.1 100.1 100.1 100.1 100.1	

[0151] なお、表中の（注 4）は以下の意味を有する。

（注 4）「KF-2012」：商品名、信越シリコン社製、片末端型 メタクリル変性ジメチルシリコン。

[0152] 水酸基含有アクリル樹脂の製造

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、「スワゾール 1000」（商品名、コスモ石油（株）製、芳香族系有機溶剤）30部及びn-ブタノール10部を仕込んだ。反応容器に窒素ガスを吹き込みながら125℃で仕込み液を攪拌し、この中に2-ヒドロキシプロピルアクリレート35部、スチレン20部、イソブチルメタクリレート45部及び2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）1.5部からなるモノマー混合物を4時間かけて均一速度で滴下した。その後、125℃で30分間熟成させた後、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5部及び「スワゾール 1000」5.0部からなる溶液を1時間かけて均一速度で滴下した。その後、125℃で1時間熟成させた後冷却し、さらに酢酸イソブチルを6部加えて希釈し、固形分濃度65質量%の水酸基含有アクリル樹脂溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は151 mg KOH/g、重量平均分子量は7,000、ガラス転移温度36.4℃であった。

[0153] 水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂の製造

製造例 2

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、「スワゾール 1000」（商品名、コスモ石油（株）製、芳香族系有機溶剤）30部及びn-ブタノール10部を仕込んだ。反応容器に窒素ガスを吹き込みながら125℃で仕込み液を攪拌し、この中にγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン30部、2-ヒドロキシプロピルアクリレート35部、スチレン20部、イソブチルメタクリレート15部及び2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（重合開始剤）1.5部からなるモノマー混合物を4時間かけて均一速度で滴下した。その後、125℃で30分間熟成させた後、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5部及び「スワゾール 1000」5.0部からなる溶液を

1時間かけて均一速度で滴下した。その後、125℃で1時間熟成させた後冷却し、さらに酢酸イソブチルを6部加えて希釈し、固形分濃度65質量%の水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂溶液を得た。得られた水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂のアルコキシシリル基含有量は1.2 mmol/g、水酸基価は151 mg KOH/g、重量平均分子量は7,000、ガラス転移温度16.6℃であった。

[0154] 水酸基含有ポリエステル樹脂の製造

製造例3

攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、ヘキサヒドロフタル酸無水物100.1部、1,6-ヘキサンジオール118部を仕込み、230℃で6時間反応させた後、酢酸ブチルで希釈し、固形分濃度80%である水酸基含有ポリエステル樹脂溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が2 mg KOH/g、水酸基価が192 mg KOH/g、数平均分子量が578であった。

[0155] 水酸基含有非水ディスパーション型アクリル樹脂の製造

製造例4

攪拌装置、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコにヘプタン93部及び下記55%高分子分散安定剤溶液(※1)98部を仕込み加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物を3時間かけて滴下し、更に2時間熟成することにより、水酸基含有非水ディスパーション型アクリル樹脂を得た。

(モノマー及び重合開始剤の混合物)

スチレン15部、メチルメタクリレート40部、アクリロニトリル30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部の混合物。

得られた非水ディスパーション型アクリル樹脂は、質量固形分濃度53%、ガードナー粘度B、平均粒子径(電子顕微鏡による測定)0.2~0.3 μmの乳白色の安定な低粘度重合体の分散液であった。

(高分子分散安定剤溶液 (※1) の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに酢酸イソブチル40部及びトルエン40部を仕込み、加熱還流させ、下記のモノマー及び重合開始剤の混合物を3時間かけて滴下し、滴下後2時間熟成を行なうことにより高分子分散安定剤溶液を得た。

(モノマー及び重合開始剤の混合物)

スチレン10部、イソブチルメタクリレート49部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート11部及びアゾビスイソブチロニトリル2部の混合物。

[0156] 塗料組成物の製造

実施例18

実施例1で得たアクリル樹脂変性シリカ粒子 (A B-1) 分散体5部 (固形分2部)、製造例1で得た水酸基含有アクリル樹脂75.4部 (固形分49部)、製造例3で得た水酸基含有ポリエステル樹脂12.5部 (固形分10部)、製造例4で得た水酸基含有非水ディスパージョン型アクリル樹脂3.8部 (固形分2部)、「スミジュール N3300」 (商品名、住化コベストロウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物、固形分含有率100%) 39部 (固形分39部)、「NACURE 4167」 (商品名、KING INDUSTRIES社製、アルキルリン酸のトリエチルアミン塩、硬化触媒、有効成分25%) 1.2部 (固形分0.3部)、「SETALUX 61767 VX-60」 (商品名、a l l n e x社製、粘性調整剤、固形分60%) 0.5部 (固形分0.3部)、「LHP-96」 (商品名、楠本化成社製、表面調整剤、有効成分50%) 0.2部 (固形分0.1部)、「TINUVIN 400」 (商品名、BASF社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、有効成分100%) 2部 (固形分2部)及び「HOSTAVIN 3058」 (商品名、CLARILANT社製、ヒンダードアミン系光安定剤、アシル化ヒンダードアミン、有効成分100%) 4部 (固形分4部)を配合し、塗料固形分が52%になる

ように酢酸ブチルで希釈攪拌して、塗料組成物 N o. 1 を得た。

[0157] 実施例 19～46、比較例 3～6

表 4～表 8 に示す配合とする以外は実施例 18 と同様にして、塗料組成物 N o. 2～33 を得た。

なお、表中の（注 5）～（注 7）は以下の意味を有する。

（注 5）「デスモジュール N3900」：商品名、住化コベストロウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネート化合物、

（注 6）「サイメル 250」：商品名、オルネクスジャパン社製、メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂、

（注 7）「ディスパロン NSH8430」：商品名、楠本化成社製、シリコーン変性アクリル。

[0158] 試験用塗装板の作製

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm のガル鋼板上に、「エレクトロン GT-10」（関西ペイント社製、商品名、熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料）を膜厚が 20 μm になるように電着塗装し、170℃で 30 分間加熱し硬化させ、その上に「WP-523H」（商品名、関西ペイント社製、アクリル・メラミン樹脂系水性中塗り塗料組成物）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 20 μm となるように静電塗装し、5 分間放置して、未硬化の中塗り塗膜を形成した。該未硬化の中塗り塗膜上に水性ベースコート「WBC713T」（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系自動車上塗りベースコート塗料、黒塗色）を乾燥膜厚 15 μm となるように塗装し、室温で 5 分間放置してから、80℃で 5 分間プレヒートを行い、未硬化のベースコート塗膜を形成した。次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に上記実施例及び比較例で得た各塗料組成物を膜厚 35 μm となるように塗装し、室温で 10 分間放置してから、140℃で 30 分間加熱し硬化させることにより試験用塗装板を得た。得られたそれぞれの試験用塗装板を常温で 7 日間静置してから下記塗膜性能試験を行なった。評価結果を表 4～表 8 に示す。

[0159] 耐擦り傷性

上記で得られた各試験用塗装板について学振型摩擦試験機（SDL ATLAS社、Crock Meter M238BB CM-5）を用いて10往復させる。その際に使用する研磨剤は「ウェット・オア・ドライ・ポリッシングシート 281Q 粒度 $9\mu\text{m}$ 」（商品名、3M社製、研磨剤）である。試験後、塗膜表面をエアスプレーした後に試験前後の 20° 光沢を光沢計（Byk-Gardner社製、装置名：Micro Tri Gross）を用いて測定し、下式より光沢保持率を算出した。S、A及びBが合格レベルである。

試験後の光沢／初期光沢 $\times 100$

S：85%以上、

A：80以上85%未満、

B：65以上80%未満、

C：50以上65%未満、

D：50%未満。

[0160] リコート付着性

上記で得られた各試験用塗装板に再度、水性ベースコート「WBC713T」（関西ペイント社製、商品名、アクリル・メラミン樹脂系自動車用塗りベースコート塗料、黒塗色）を膜厚 $15\mu\text{m}$ となるように塗装し、室温で5分間放置し、 80°C で5分間プレヒートを行い、未硬化のベースコート塗膜を形成した。次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に上記実施例及び比較例で得た各塗料組成物を膜厚 $35\mu\text{m}$ となるように塗装し、室温で10分間放置してから、 140°C で30分間加熱し硬化し、リコート付着性試験用塗装板を得た。

得られた各リコート付着性試験用塗装板のリコート付着性をJIS K5600記載のゴバン目（大きさ $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ のゴバン目を100個）粘着セロハンテープ剥離試験により試験を行ない、以下の基準で評価した。S、A及びBが合格レベルである。

- S : ゴバン目の残存数が100個、
- A : ゴバン目の残存数が99個～90個、
- B : ゴバン目の残存数が89個～70個、
- C : ゴバン目の残存数が69個～35個、
- D : ゴバン目の残存数が34個以下。

[0161] 透明性

上記で得られた各試験用塗装板について「CM-512m3」（商品名、コニカミノルタ社製、多角度分光測色計）によって測定されるL*値に基づいて透明性を評価した。本試験においてL*値は、受光角（塗面に対して垂直方向を0°としたもの）に対して、25°（ハイライト方向）、45°、75°（シェード方向）の3角度からそれぞれ標準の光D65を照射した場合の各L*値を合計した値である。L*値が小さいほど、下層のベースコート塗膜の黒色が鮮明に見えることを示し、形成されたクリヤコート塗膜の透明性が高いことを示す。S、A及びBが合格レベルである。

- S : L*値の合計が1.5未満、
- A : L*値の合計が1.5以上2.0未満、
- B : L*値の合計が2.0以上2.5未満、
- C : L*値の合計が2.5以上3.5未満、
- D : L*値の合計が3.5以上。

[0162]

[表4]

表 4

		実施例						
		18	19	20	21	22	23	24
塗料組成物No.		1	2	3	4	5	6	7
アクリル樹脂変性シリカ粒子の種類		AB-1	AB-2	AB-3	AB-4	AB-5	AB-6	AB-7
アクリル樹脂変性シリカ粒子の量		2	2	2	2	2	2	2
水酸基含有樹脂	水酸基含有アクリル樹脂	49	49	49	49	49	49	49
	水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂							
	水酸基含有ポリエステル樹脂	10	10	10	10	10	10	10
	水酸基含有非水ディスペーション型アクリル樹脂	2	2	2	2	2	2	2
硬化剤	「スミジュール N3300」	39	39	39	39	39	39	39
	「デスモジュール N3900」注 5							
	「サイメル250」注 6							
触媒	「NACURE 4167」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
粘性調整剤	「SETALUX 61767 VX-60」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面調整剤	「LHP-96」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	「NSH8430」注 7							
紫外線吸収剤	「TINUVIN400」	2	2	2	2	2	2	2
光安定化剤	「HOSTAVIN3058」	4	4	4	4	4	4	4
評価	耐擦傷性	S	A	A	S	S	A	S
	リコート付着性	S	B	S	S	S	S	A
	透明性	S	A	S	S	A	A	A

[0163] [表5]

表 5

		実施例						
		25	26	27	28	29	30	31
塗料組成物No.		8	9	10	11	12	13	14
アクリル樹脂変性シリカ粒子の種類		AB-8	AB-9	AB-10	AB-11	AB-12	AB-13	AB-15
アクリル樹脂変性シリカ粒子の量		2	2	2	2	2	2	2
水酸基含有樹脂	水酸基含有アクリル樹脂	49	49	49	49	49	49	49
	水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂							
	水酸基含有ポリエステル樹脂	10	10	10	10	10	10	10
	水酸基含有非水ディスペーション型アクリル樹脂	2	2	2	2	2	2	2
硬化剤	「スミジュール N3300」	39	39	39	39	39	39	39
	「デスモジュール N3900」注 5							
	「サイメル250」注 6							
触媒	「NACURE 4167」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
粘性調整剤	「SETALUX 61767 VX-60」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面調整剤	「LHP-96」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	「NSH8430」注 7							
紫外線吸収剤	「TINUVIN400」	2	2	2	2	2	2	2
光安定化剤	「HOSTAVIN3058」	4	4	4	4	4	4	4
評価	耐擦傷性	S	S	S	A	B	S	S
	リコート付着性	A	S	S	S	S	S	B
	透明性	S	S	S	S	S	S	S

[0164]

[表6]

表 6

		実施例						
		32	33	34	35	36	37	38
塗料組成物No.		15	16	17	18	19	20	21
アクリル樹脂変性シリカ粒子の種類		AB-16	AB-17	AB-18	AB-1	AB-3	AB-1	AB-1
アクリル樹脂変性シリカ粒子の量		2	2	2	2	2		
水酸基含有樹脂	水酸基含有アクリル樹脂	49	49	49			46	58
	水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂				49	49		
	水酸基含有ポリエステル樹脂	10	10	10	10	10	15	
	水酸基含有非水ディスパージョン型アクリル樹脂	2	2	2	2	2		3
硬化剤	「スミジュール N3300」	39	39	39	39	39	39	39
	「デスモジュール N3900」注 5							
	「サイメル250」注 6							
触媒	「NACURE 4167」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
粘性調整剤	「SETALUX 61767 VX-60」	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面調整剤	「LHP-96」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	「NSH8430」注 7							
紫外線吸収剤	「TINUVIN400」	2	2	2	2	2	2	2
光安定化剤	「HOSTAVIN3058」	4	4	4	4	4	4	4
評価	耐擦傷性	S	S	S	S	S	S	S
	リコート付着性	A	S	B	S	S	S	A
	透明性	S	A	S	S	S	S	S

[0165] [表7]

表 7

		実施例							
		39	40	41	42	43	44	45	46
塗料組成物No.		22	23	24	25	26	27	28	29
アクリル樹脂変性シリカ粒子の種類		AB-1	AB-1	AB-1	AB-1	AB-1	AB-1	AB-1	AB-1
アクリル樹脂変性シリカ粒子の量			2	2	2	1	4	2	2
水酸基含有樹脂	水酸基含有アクリル樹脂	61	49	50	61	49	49	49	49
	水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂								
	水酸基含有ポリエステル樹脂		10	10	10	10	10	10	10
	水酸基含有非水ディスパージョン型アクリル樹脂		2	2	2	2	2	2	2
硬化剤	「スミジュール N3300」	39	39			39	39	39	39
	「デスモジュール N3900」注 5			38					
	「サイメル250」注 6				27				
触媒	「NACURE 4167」	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
粘性調整剤	「SETALUX 61767 VX-60」	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面調整剤	「LHP-96」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
	「NSH8430」注 7							0.1	
紫外線吸収剤	「TINUVIN400」	2		2	2	2	2	2	2
光安定化剤	「HOSTAVIN3058」	4		4	4	4	4	4	4
評価	耐擦傷性	S	A	S	S	S	S	S	S
	リコート付着性	A	S	S	S	S	S	S	S
	透明性	S	S	S	S	S	S	S	S

[0166]

[表8]

表 8

		比較例			
		3	4	5	6
塗料組成物No.		30	31	32	33
アクリル樹脂変性シリカ粒子の種類		AB-14	AB-14	AB-19	
アクリル樹脂変性シリカ粒子の量		2	2	2	
水酸基含有樹脂	水酸基含有アクリル樹脂	49	49	49	49
	水酸基及びアルコキシシリル基を有するアクリル樹脂				
	水酸基含有ポリエステル樹脂	10	10	10	10
	水酸基含有非水ディスパージョン型アクリル樹脂	2	2	2	2
硬化剤	「スミジュール N3300」	39	39	39	39
	「デスモジュール N3900」注 5				
	「サイメル250」注 6				
触媒	「NACURE 4167」	0.3	0.3	0.3	0.3
粘性調整剤	「SETALUX 61767 VX-60」	0.3	0.3	0.3	0.3
表面調整剤	「LHP-96」	0.1		0.1	0.1
	「NSH8430」注 7				
紫外線吸収剤	「TINUVIN400」	2	2	2	2
光安定化剤	「HOSTAVIN3058」	4	4	4	4
評価	耐擦傷性	C	D	S	D
	リコート付着性	S	S	D	S
	透明性	S	S	C	S

[0167] 以上、本発明の実施形態及び実施例について具体的に説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] シリカ粒子（A）と前記シリカ粒子（A）に結合したアクリル樹脂（B）とを含む、アクリル樹脂変性シリカ粒子であって、前記アクリル樹脂（B）が、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有する、アクリル樹脂変性シリカ粒子。
- [請求項2] 前記シリカ粒子（A）が、5～100nmの平均一次粒子径を有するコロイダルシリカである、請求項1に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。
- [請求項3] 前記アクリル樹脂変性シリカ粒子が、
第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合した、シリカ粒子（a1）、及び
前記第1の化学反応性基との反応が可能な第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物（a2）、
の反応物である、請求項1又は2に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。
- [請求項4] 前記第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子（a1）が、重合性不飽和基を有するシリカ粒子（a11）と重合性不飽和モノマー混合物（a12）との反応物であって、前記重合性不飽和モノマー混合物（a12）が、その成分の少なくとも一部として、第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a121）を含む、請求項3に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。
- [請求項5] 前記第1の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマー（a121）が、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー及びアミノ基含有重合性不飽和モノマーから選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーである、請求項4に記載のアクリル樹脂変性シ

リカ粒子。

[請求項6] 前記第1の化学反応性基との反応が可能な第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物(a2)が、前記第2の化学反応性基として、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基及びイソシアネート基から選ばれる少なくとも1種の化学反応性基を有する化合物である、請求項3～5のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[請求項7] 前記第1の化学反応性基との反応が可能な第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物(a2)の数平均分子量が、200～4000の範囲内である、請求項3～6のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[請求項8] 前記第1の化学反応性基との反応が可能な第2の化学反応性基と、ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖と、ポリシロキサン構造とを有する化合物(a2)に対する、前記第1の化学反応性基を有するアクリル樹脂と結合したシリカ粒子(a1)の質量比率が、 $(a1)/(a2) = 90/10 \sim 98/2$ の範囲内である、請求項3～7のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[請求項9] 前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂(B)が、さらに水酸基を有するアクリル樹脂(B')である、請求項1～8のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[請求項10] 前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖とポリシロキサン構造とを有するアクリル樹脂(B)が、さらに水酸基を有するアクリル樹脂(B')であり、前記重合性不飽和モノマー混合物(a12)から製造されるアクリル樹脂の水

酸基価が60～140 mg KOH / g の範囲内である、請求項4に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[請求項11] 前記アクリル樹脂変性シリカ粒子において、前記ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖に対する、前記ポリシロキサン構造の質量比が、（ポリシロキサン構造）／（ポリオキシアルキレン鎖及びポリエステル鎖から選択される少なくとも1つの鎖）の質量比で65／35～5／95の範囲内である、請求項1～10のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載のアクリル樹脂変性シリカ粒子及びバインダー成分を含有する、塗料組成物。

[請求項13] 前記バインダー成分が、水酸基含有樹脂及び架橋剤を含む、請求項12に記載の塗料組成物。

[請求項14] 被塗物に順次、少なくとも1層の着色ベースコート塗料及び少なくとも1層のクリヤコート塗料を塗装することにより、複層塗膜を形成する方法であって、最上層のクリヤコート塗料として請求項12又は13に記載の塗料組成物を塗装することを含む、複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 33/18**(2006.01)i; **C09D 201/00**(2006.01)i; **C09D 7/62**(2018.01)i

FI: C09D201/00; C09D7/62; C01B33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/18; C09D201/00; C09D7/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/051718 A1 (KANSAI PAINT CO LTD) 30 March 2017 (2017-03-30) examples	1-14
A	WO 2017/056911 A1 (KANSAI PAINT CO LTD) 06 April 2017 (2017-04-06) examples	1-14
A	WO 2019/237093 A1 (ADAPTIVE SURFACE TECHNOLOGIES, INC.) 12 December 2019 (2019-12-12) claims	1-14
A	JP 2008-88300 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 17 April 2008 (2008-04-17) examples	1-14
A	JP 2018-177844 A (KANSAI PAINT CO LTD) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraph [0033], examples	1-14
A	JP 2004-314468 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 11 November 2004 (2004-11-11) paragraph [0022], examples	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2022

Date of mailing of the international search report

01 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042489**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-297155 A (GOLDSCHMIDT AG) 24 October 2000 (2000-10-24) examples	1-14
A	JP 2010-144009 A (FUJIFILM CORP) 01 July 2010 (2010-07-01) examples	1-14
A	JP 11-241047 A (KANSAI PAINT CO LTD) 07 September 1999 (1999-09-07) examples	1-14
A	JP 2009-541542 A (BYK CHEM GMBH) 26 November 2009 (2009-11-26) examples	1-14
P, A	WO 2021/131444 A1 (KANSAI PAINT CO LTD) 01 July 2021 (2021-07-01) examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/042489

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2017/051718	A1	30 March 2017	US	2018/0265717	A1
				claims		
				EP	3354693	A1
				CA	2998833	A1
				CN	108026384	A
				KR	10-2018-0058707	A
WO	2017/056911	A1	06 April 2017	US	2018/0265730	A1
				claims		
				EP	3357984	A1
				CA	2999405	A1
				CN	108026411	A
				KR	10-2018-0063047	A
WO	2019/237093	A1	12 December 2019	WO	2020/005840	A1
				EP	3801446	A1
				EP	3810616	A1
JP	2008-88300	A	17 April 2008	(Family: none)		
JP	2018-177844	A	15 November 2018	(Family: none)		
JP	2004-314468	A	11 November 2004	(Family: none)		
JP	2000-297155	A	24 October 2000	US	6194596	B1
				claims		
				EP	1035153	A2
				DE	19910975	A
				CA	2297504	A1
JP	2010-144009	A	01 July 2010	(Family: none)		
JP	11-241047	A	07 September 1999	(Family: none)		
JP	2009-541542	A	26 November 2009	US	2010/0240842	A1
				claims		
				WO	2008/003470	A1
				EP	2035487	A1
				DE	102006031152	A
				KR	10-2009-0024780	A
				CN	101484506	A
				TW	200808874	A
WO	2021/131444	A1	01 July 2021	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/18(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i FI: C09D201/00; C09D7/62; C01B33/18														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/18; C09D201/00; C09D7/62														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); Japio-GPG/FX														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	WO 2017/051718 A1（関西ペイント株式会社）30.03.2017（2017 - 03 - 30） 実施例	1-14												
A	WO 2017/056911 A1（関西ペイント株式会社）06.04.2017（2017 - 04 - 06） 実施例	1-14												
A	WO 2019/237093 A1（ADAPTIVE SURFACE TECHNOLOGIES, INC.）12.12.2019（2019 - 12 - 12） Claims	1-14												
A	JP 2008-88300 A（三菱レイヨン株式会社）17.04.2008（2008 - 04 - 17） 実施例	1-14												
A	JP 2018-177844 A（関西ペイント株式会社）15.11.2018（2018 - 11 - 15） [0033], 実施例	1-14												
A	JP 2004-314468 A（住友化学工業株式会社）11.11.2004（2004 - 11 - 11） [0022], 実施例	1-14												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 14.01.2022	国際調査報告の発送日 01.02.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 横山 敏志 4Z 2927 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-297155 A (ゴルトシュミット アクチエンゲゼルシャフト) 24.10.2000 (2000 - 10 - 24) 実施例	1-14
A	JP 2010-144009 A (富士フイルム株式会社) 01.07.2010 (2010 - 07 - 01) 実施例	1-14
A	JP 11-241047 A (関西ペイント株式会社) 07.09.1999 (1999 - 09 - 07) 実施例	1-14
A	JP 2009-541542 A (ペーパシロンカー ヘミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレン クター ハフトゥング) 26.11.2009 (2009 - 11 - 26) 実施例	1-14
P, A	WO 2021/131444 A1 (関西ペイント株式会社) 01.07.2021 (2021 - 07 - 01) 実施例	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/042489

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/051718	A1	30.03.2017	US	2018/0265717	A1	
				Claims			
				EP	3354693	A1	
				CA	2998833	A1	
				CN	108026384	A	
				KR	10-2018-0058707	A	
WO	2017/056911	A1	06.04.2017	US	2018/0265730	A1	
				Claims			
				EP	3357984	A1	
				CA	2999405	A1	
				CN	108026411	A	
				KR	10-2018-0063047	A	
WO	2019/237093	A1	12.12.2019	WO	2020/005840	A1	
				EP	3801446	A1	
				EP	3810616	A1	
JP	2008-88300	A	17.04.2008	(ファミリーなし)			
JP	2018-177844	A	15.11.2018	(ファミリーなし)			
JP	2004-314468	A	11.11.2004	(ファミリーなし)			
JP	2000-297155	A	24.10.2000	US	6194596	B1	
				Claims			
				EP	1035153	A2	
				DE	19910975	A	
				CA	2297504	A1	
JP	2010-144009	A	01.07.2010	(ファミリーなし)			
JP	11-241047	A	07.09.1999	(ファミリーなし)			
JP	2009-541542	A	26.11.2009	US	2010/0240842	A1	
				Claims			
				WO	2008/003470	A1	
				EP	2035487	A1	
				DE	102006031152	A	
				KR	10-2009-0024780	A	
				CN	101484506	A	
				TW	200808874	A	
WO	2021/131444	A1	01.07.2021	(ファミリーなし)			