(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3820635号
(P3820635)
(45)発行日　平成18年9月13日(2006.9.13)　(24)登録日　平成18年6月30日(2006.6.30)

(51)Int.Cl.　　F I
C08G 77/42 (2006.01)　C08G 77/42
C08L 83/10 (2006.01)　C08L 83/10
C09D 183/10 (2006.01)　C09D 183/10

請求項の数 11　(全 42 頁)

(21)出願番号　特願平8-197478
(22)出願日　平成8年7月26日(1996.7.26)
(65)公開番号　特開平10-36514
(43)公開日　平成10年2月10日(1998.2.10)
審査請求日　平成15年5月19日(2003.5.19)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　工藤　伸一
大阪府泉大津市条南町４－１７－１０７
(72)発明者　木下　宏司
大阪府豊中市寺内１－４－２８－１０２
(72)発明者　大岡　正隆
奈良県奈良市登美ヶ丘６－１１－４

審査官　前田　孝泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合することにより、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）を得た後、得られたポリシロキサン（ａ－２）と加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体（ａ－１）とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめることにより、樹脂（Ａ－１）を得た後、得られた樹脂（Ａ－１）を水に分散ないしは溶解せしめることを特徴とする、水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）の製造法。

【請求項２】

一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合することにより、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）を得た後、得られたポリシロキサン（ａ－２）と、加水分解性シリル基および酸基なる両基と、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有する重合体（ａ－３）とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめることにより、樹脂（Ａ－２）を得た後、得られた樹脂（Ａ－２）を水

に分散ないしは溶解せしめることを特徴とする、水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液（Ａ－ＩＩ）の製造法。

【請求項３】

前記した、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基が、水酸基、ブロックされた水酸基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基および次のような構造式（Ｓ－Ｉ）

【化１】



で示される官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも１種の官能基である、請求項２に記載の製造法。

【請求項４】

前記した、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物が、オルガノトリアルコキシシラン、それらの部分加水分解縮合物および其の部分共加水分解縮合物であるアルコキシシランであり、かつ分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物が、ジオルガノジアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、それらの部分加水分解縮合物および其の部分共加水分解縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも１種のアルコキシシランである、請求項１～３のいずれかに記載の製造法。

【請求項５】

前記した加水分解性シリル基が、アルコキシシリル基である、請求項１～４のいずれかに記載の製造法。

【請求項６】

前記した珪素原子に結合した加水分解性基が、アルコキシ基である、請求項１～５のいずれかに記載の製造法。

【請求項７】

前記したポリシロキサン（ａ－２）を構成する全珪素原子の少なくとも１０モル％が、アリール基が結合した化合物に由来するものである請求項１～６のいずれかに記載の製造法。

【請求項８】

前記した重合体（ａ－１）がビニル系重合体である、請求項１、４～７のいずれかに記載の製造法。

【請求項９】

前記した重合体（ａ－３）がビニル系重合体である、請求項２に記載の製造法。

【請求項１０】

前記した重合体（ａ－１）としての、前記したビニル系重合体がアクリル系重合体である、請求項８記載の製造法。

【請求項１１】

前記した重合体（ａ－３）としての、前記したビニル系重合体がアクリル系重合体である、請求項９記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規にして有用なる水性樹脂の新規にして有用なる製造法と、該水性樹脂を必須の成分として含有する、新規にして有用なる常温硬化型水性樹脂組成物とに関する。さらに詳細には、本発明は、加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体、あるいは

加水分解性シリル基および酸基なる両基と、さらに此等の官能基以外の官能基をも併有する重合体と、

【０００２】

珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有するポリシロキサンとを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめて得られる樹脂を、水に分散ないしは溶解せしめて得られる、それぞれ、水性樹脂の製造法ならびに該水性樹脂を必須の成分として含有する、常温硬化型水性樹脂組成物に関し、

【０００３】

とりわけ、光沢保持性、耐雨垂れ汚染性ならびに耐酸性雨性などのような、いわゆる耐久性をはじめとして、耐溶剤性、耐薬品性ならびに耐水性などの諸性能にも優れる塗膜を形成することが出来て、しかも、優れた硬化性と、優れた保存安定性とを兼備した水性樹脂の製造法をも提供するというものであるし、加えて、該水性樹脂を含有する、硬化性に優れ、しかも、前述したような耐久性をはじめとする諸性能に優れる硬化塗膜を与える常温硬化型水性樹脂組成物をも提供するという発明に関する。

【０００４】

【従来の技術】

これまでにも、塗料用の水性硬化性樹脂組成物としては、塩基性基ないしは酸基と、水酸基のような、いわゆる官能基とを併有するビニル系重合体を、酸性化合物あるいは塩基性化合物で以て中和せしめたのち、水に分散ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂と、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂またはアミノ樹脂のような、種々の硬化剤とから成る水性硬化性樹脂組成物が、幅広く、使用されている。

【０００５】

しかしながら、こうした、これまでに使用されて来たような水性樹脂をベースとする水性硬化性樹脂組成物から得られる硬化塗膜は、とりわけ、曝露時の光沢保持性、耐雨垂れ汚染性ならびに耐酸性雨性などの耐久性が不十分であり、したがって、高度の耐久性などが要求されるような用途には、全くと言ってよいほど、利用し適用することが出来ない、という問題がある。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、本発明者らは、上述したような従来型技術における種々の問題点を、悉く解決するべく、鋭意、研究を開始した。

【０００７】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、とりわけ、光沢保持性、耐雨垂れ汚染性ならびに耐酸性雨性などの耐久性に優れた硬化物を与えることができ、しかも、硬化性や保存安定性などにも優れる、新規にして有用なる水性樹脂の製造方法とを提供することにもあるし、併せて、かかる新規にして有用なる水性樹脂を含有する、前述したような耐久性に加えて、とりわけ、耐溶剤性、耐薬品性ならびに耐水性などの諸性能にも優れるという、極めて実用性の高い常温硬化型水性樹脂組成物をも提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、

【０００９】

加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体、あるいは加水分解性シリル基および酸基なる両基と、さらに、これらの官能基以外の官能基をも併有する重合体と、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合し、次いで得られる珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサ

ンとを縮合反応させることにより、樹脂を得た後、得られた樹脂を塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめて得られる樹脂を、水に分散ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂が、とりわけ、硬化性ならびに保存安定性などに優れるということを見出し、該水性樹脂の製造法を確立するとともに、

【００１０】

該水性樹脂を必須の成分として含有する常温硬化型水性樹脂組成物が、とりわけ、光沢保持性、耐酸性雨性ならびに雨垂れ汚染性などの耐久性に優れるということをも見出し、ひいては、上述したような発明が解決しようとする課題を、見事に、解決することが出来るということを確信するに及んで、ここに、本発明を完成させるに到った。

【００１１】

すなわち、本発明は、基本的には、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合することにより、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）を得た後、得られたポリシロキサン（ａ－２）と加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体（ａ－１）とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめることにより、樹脂（Ａ－１）を得た後、得られた樹脂（Ａ－１）を水に分散ないしは溶解せしめることを特徴とする、水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）の製造法を提供し、該水性樹脂（Ａ－Ｉ）を必須の成分として含有する形の水性硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【００１２】

加えて、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合することにより、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）を得た後、得られたポリシロキサン（ａ－２）と、加水分解性シリル基および酸基なる両基と、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有する重合体（ａ－３）とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめることにより、樹脂（Ａ－２）を得た後、得られた樹脂（Ａ－２）を水に分散ないしは溶解せしめることを特徴とする、水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液（Ａ－ＩＩ）の製造法を提供しようとするものである。

【００１３】

【発明の実施の形態】

本発明は、それぞれ、一つには、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合することにより、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）を得た後、得られたポリシロキサン（ａ－２）と加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体（ａ－１）とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめることにより、樹脂（Ａ－１）を得た後、得られた樹脂（Ａ－１）を水に分散ないしは溶解せしめることを特徴とする、水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）の製造法を請求しようとするものであるし、

【００１７】

二つには、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物、又は前記一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物と分子中に２個もしくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物とを含む混合物を加水分解縮合することにより、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）を得た後、得られたポリシロキサン（ａ－２）と、加水

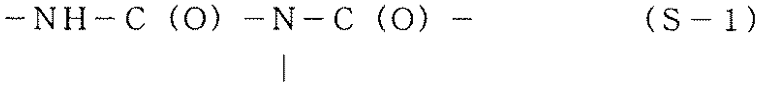
分解性シリル基および酸基なる両基と、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有する重合体（ａ－３）とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめることにより、樹脂（Ａ－２）を得た後、得られた樹脂（Ａ－２）を水に分散ないしは溶解せしめることを特徴とする、水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液（Ａ－ＩＩ）の製造法をも請求しようとするものである。

【００２１】

また、本発明は、前記した、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基が、水酸基、ブロックされた水酸基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基および次のような構造式（Ｓ－Ｉ）

【００２２】

【化３】



（Ｓ－１）

【００２３】

で示される官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも１種の官能基であるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液の製造法をも請求しようとするものであるし、

【００２５】

さらには、本発明は、前記した加水分解性シリル基がアルコキシシリル基であるという、特定の水性樹脂の製造法をも請求しようとするものであるし、

【００２６】

さらにまた、前記した、一分子中に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物が、オルガノトリアルコキシシラン、それらの部分加水分解縮合物および其の部分共加水分解縮合物であるアルコキシシランであり、かつ分子中に２個若しくは４個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物が、ジオルガノジアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、それらの部分加水分解縮合物および其の部分共加水分解縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも１種のアルコキシシランであるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液をも請求しようとするものであるし、さらに、前記した加水分解性シリル基がアルコキシシリル基であるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液をも請求しようとするものであるし、

【００２７】

さらには、前記した珪素原子に結合した加水分解性基がアルコキシ基であるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液をも請求しようとするものであるし、

そして亦、前記したポリシロキサン（ａ－２）を構成する全珪素原子の少なくとも１０モル％が、アリール基が結合した化合物に由来するものであるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液の製造法をも請求しようとするものであるし、

【００２８】

そして更には、それぞれ、前記した重合体（ａ－１）または（ａ－３）がビニル系重合体であるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液の製造法をも請求しようとするものであるし、

【００２９】

そして更には亦、前記したビニル系重合体がアクリル系重合体であるという、特定の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液の製造法をも請求しようとするものである。

【００４８】

以下に、本発明を、さらに一層、詳細に、説明することにする。

【００４９】

ここにおいて、まず、本発明に係る水性樹脂の前駆体である、前記した水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）を調製する際に使用される、加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体（ａ－１）とは、加水分解性シリル基および酸基なる両基とを併有

する重合体を指称するというものであるし、斯かる加水分解性シリル基とは、次のような一般式（Ｓ－ＩＩ）

【００５０】

【化５】



（Ｓ－ＩＩ）

【００５１】

（ただし、式中のＲ^{1}はアルキル基、アリール基またはアラルキル基なる１価の有機基を、Ｒ^{2}はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基を表わすものとし、また、ａは０あるいは１または２なる整数であるものとする。）

【００５２】

で示されるような、加水分解されてシラノール基を生成するような基を指称するというものであって、しかも、該加水分解性シリル基それ自体が、直接に、炭素原子と共有結合することにより、あるいはシロキサン結合を介して、炭素原子と共有結合することにより、此の重合体（ａ－１）に結合しているものであるとする。

【００５３】

また、ここでいう酸基とは、カルボキシル基、燐酸基、酸性燐酸エステル基、亜燐酸基、スルホン酸基またはスルフィン酸基などで代表されるような、各種の遊離の酸基に加えて、カルボン酸無水基、燐酸無水基、スルホン酸無水基またはカルボン酸－スルホン酸混合酸無水基などで代表されるような酸無水基を、さらには、たとえば、シリルエステル基、ｔｅｒｔ－ブチルエステル基または１－アルコキシエチルエステル基などのように、容易に、遊離の酸基に変換されるエステル基の形として、いわゆるブロックされた、それぞれ、カルボキシル基、リン酸基、酸性燐酸エステル基、亜リン酸基またはスルホン酸基などで代表されるようなブロックされた酸基などを指称するものである。

【００５４】

前掲したような各種の酸基のうちでも特に望ましいもののみを例示するにとどめれば、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基などである。

【００５５】

斯かる重合体（ａ－１）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体；あるいはポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはポリウレタン系重合体などである。

【００５６】

これらのうちでも特に好ましいものとしては、ビニル系重合体またはポリウレタン系重合体が挙げられ、さらに、ビニル重合体のうちで特に望ましいものとしては、アクリル系重合体が挙げられる。

【００５７】

斯かる重合体（ａ－１）のうちの、此のビニル系重合体を調製するには、たとえば、（ｉ） 加水分解性シリル基を有するビニル系単量体と、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基の如き、いわゆる酸基を有するビニル系単量体などのような、種々の酸基含有ビニル系単量体とを共重せしめたり、前記した両タイプ（二

タイプ）の単量体と、これらの単量体と共重合可能なる其の他の単量体類とを共重合せしめるという方法であるとか、

【００５８】

（ｉｉ） 予め調製しておいた、水酸基と酸基とを併有するビニル系重合体に、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシランのような、各種のイソシアナート基含有シラン化合物を反応せしめるという方法であるとか、

【００５９】

（ｉｉｉ） メルカプト基と加水分解性シリル基とを併有する連鎖移動剤を使用して、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基の如き、各種の酸基を有するビニル系単量体などのような、いわゆる酸基含有ビニル系単量体を重合せしめたり、これらの単量体類と、該単量体と共重合可能なる其の他の単量体とを共重合せしめという方法であるとか、

【００６０】

（ｉｖ） メルカプト基と加水分解性シリル基とを併有する連鎖移動剤を使用して、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体と、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基の如き、各種の酸基を有するビニル系単量体などのような、いわゆる酸基含有ビニル系単量体とを共重合せしめたり、前記した二タイプの単量体と、これらの単量体と共重合可能なる其の他の単量体類とを共重合せしめという方法であるとか、

【００６１】

（ｖ） 加水分解性シリル基を有する重合開始剤を使用して、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基の如き、各種の酸基を有するビニル系単量体などのような、いわゆる酸基含有ビニル系単量体を重合せしめたり、前記した二タイプの単量体と、これらの単量体と共重合可能なる其の他の単量体類とを共重合せしめという方法であるとか、

【００６２】

（ｖｉ） 加水分解性シリル基を有する重合開始剤を使用して、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体と、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基の如き、各種の酸基を有するビニル系単量体などのような、いわゆる酸基含有ビニル系単量体とを共重合せしめたり、前記した二タイプの単量体と、これらの単量体と共重合可能なる其の他の単量体類とを共重合せしめという方法

【００６３】

などのような、公知慣用の種々の方法を利用し適用することが出来るが、これらのうちでも、特に、上記（ｉ）なる方法によるのが、最も簡便であるので推奨され得よう。

【００６４】

当該重合体（ａ－１）を調製する際に使用される、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体とは、前掲したような構造式（Ｓ－ＩＩ）で示される加水分解性シリル基を有する単量体を指称するというものであって、斯かる単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、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－ｎ－ブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、アリルトリメトキシシラン、２－トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、２－トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、２－（メチルジメトキシシリル）エチルビニルエーテル、３－トリメトキシシリルプロピルビニルエーテルもしくは３－トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル

【００６５】

または３－（メチルジメトキシシリル）プロピルビニルエーテル、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、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もしくは３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシランなどである。

【００６６】

重合体（ａ－１）を調製する際に使用される、酸基含有ビニル系単量体のうち、遊離の

カルボキシル基を含有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、（メタ）アクリル酸、２－カルボキシエチル（メタ）アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸類；

【００６７】

イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ－ｎ－ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ－ｎ－ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ－ｎ－ブチルの如き、不飽和ジカルボン酸類と、飽和１価アルコール類との各種のモノエステル類（ハーフエステル類）；アジピン酸モノビニルまたはコハク酸モノビニルの如き、各種の飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル類；

【００６８】

無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸または無水トリメリット酸の如き、各種の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、後掲するような各種の水酸基含有ビニル系単量体類との付加反応生成物などであるし、さらには、前掲したような各種のカルボキシル基含有単量体類と、ラクトン類とを付加反応せしめて得られるような各種の単量体類などである。

【００６９】

重合体（ａ－１）を調製する際に使用される酸基含有単量体のうち、ブロックされたカルボキシル基を有する単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリメチルシリル（メタ）アクリレート、ジメチル－ｔｅｒｔ－ブチルシリル（メタ）アクリレートもしくはトリメチルシリルクロトネートの如き、特開昭６２－２５４８７６号公報に開示されているような、各種のシリルエステル基含有ビニル系単量体類；

【００７０】

１－エトキシエチル（メタ）アクリレート、１－ｎ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシ－２－（メタ）アクリロイルオキシプロパンもしくは２－（メタ）アクリロイルオキシテトラヒドロフランの如き、特開平５－２２２１３４号公報に開示されているような、各種の、ヘミアセタールエステル基ないしはヘミケタールエステル基含有単量体類；またはｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレートもしくはｔｅｒｔ－ブチルクロトネートの如き、各種のｔｅｒｔ－ブチルエステル基含有単量体類などである。

【００７１】

重合体（ａ－１）を調製する際に使用される酸基含有単量体のうち、カルボン酸無水基含有単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸もしくは無水イタコン酸の如き、各種の不飽和ポリカルボン酸の無水物類；無水アクリル酸もしくは無水メタクリル酸の如き、各種の不飽和モノカルボン酸の無水物類；またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸と、酢酸、プロピオン酸もしくは安息香酸などのような、種々の飽和カルボン酸との混合酸無水物などである。

【００７２】

そしてまた、前述した（ｉ）なる方法に従って、斯かるビニル系重合体（ａ－１）を調製する際に使用することが出来る、加水分解性シリル基含有単量体および酸基を有するビニル系単量体と共重合可能なる其の他のビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【００７３】

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートもしくはラウリル（メタ）アクリレートの如き、C_1～C_{22}なる炭素数の１級ないしは２級アルキルアルコールと、（メタ）アクリル酸との各種エステル類；

【００７４】

ベンジル（メタ）アクリレートもしくは２－フェニルエチル（メタ）アクリレートの如き、各種のアラルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレートもしくはイソボロニル（メタ）アクリレートの如き、各種のシクロアルキル（メタ）アクリレ

ート類；２－メトキシエチル（メタ）アクリレートもしくは４－メトキシブチル（メタ）アクリレートの如き、各種のω－アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；

【００７５】

スチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニルもしくは安息香酸ビニルの如き、各種のカルボン酸ビニルエステル類；

【００７６】

クロトン酸メチルもしくはクロトン酸エチルの如き、各種のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ－ｎ－ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジ－ｎ－ブチルフマレート、ジメチルイタコネートもしくはジ－ｎ－ブチルイタコネートの如き、各種の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；

【００７７】

（メタ）アクリロニトリルもしくはクロトノニトリルの如き、各種のシアノ基含有単量体類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチエレンもしくはヘキサフルオロプロピレンの如き、各種のフルオロオレフィン類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、各種のクロル化オレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテンもしくは１－ヘキセンの如き、各種のα－オレフィン類；

【００７８】

エチルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルもしくはｎ－ヘキシルビニルエーテルの如き、各種のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルもしくは４－メチルシクロヘキシルビニルエーテルの如き、各種のシクロアルキルビニルエーテル類；

【００７９】

Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－ビニルピロリドンの如き、３級アミド基含有単量体類；

【００８０】

メトキシポリエチレングリコールもしくはメトキシポリプロピレングリコールの如き、１分子中に１個の水酸基を有するポリエーテル類と、（メタ）アクリル酸とのエステル類の如き、各種の含ポリエーテル含有単量体類などである。

【００８１】

以上に掲げられたような種々の単量体を用いて、当該ビニル系重合体（ａ－１）を調製するには、溶液重合法、非水分散重合法または塊状重合法などのような、公知慣用の種々の重合法を利用し適用することが出来るが、それらのうちでも、特に、有機溶剤中での溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便である。

【００８２】

此の溶液ラジカル重合法を適用する際に使用できる重合開始剤としては、勿論ながら、公知慣用の種々の化合物が使用できるけれども、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【００８３】

２，２'－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）もしくは２，２'－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）の如き、各種のアゾ化合物類；

【００８４】

またはｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、

【００８５】

ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチル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、メチルエチルケトンパーオキサイドもしくはジイソプロピルパーオキシカーボネートの如き、各種の過酸化物類などである。

【００８６】

また、溶液ラジカル重合法を適用する際に使用できる有機溶剤としては、公知慣用の有機溶剤のいずれをも使用することが出来るし、しかも、それらは、単独使用でも２種類以上の併有でもよいことは、勿論である。

【００８７】

それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタンもしくはシクロオクタンの如き、各種の脂肪族系ないしは脂環式系の炭化水素類；

【００８８】

トルエン、キシレンもしくはエチルベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチルもしくは酢酸ｎ－アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたはエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートもしくはエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートの如き、各種のエステル類；

【００８９】

メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－アミルアルコール、ｉ－アミルアルコールもしくはｔｅｒｔ－アミルアルコール

【００９０】

または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もしくはエチレングリコールモノｎ－ブチルエーテルの如き、各種のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルｎ－アミルケトンまたはシクロヘキサノンの如き、各種のケトン類；

【００９１】

あるいはジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルまたはジ－ｎ－ブチルエーテルの如き、各種のエーテル類；クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、トリクロロエタンまたはテトラクロロエタンの如き、各種の塩素化炭化水素類などであるし、さらには、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはエチレンカーボネートなどである。

【００９２】

当該重合体（ａ－１）を調製する際に、酸基含有単量体の使用量が多くなると、重合時に、ゲル化が起こることが、屡々あるので、注意を要する。

【００９３】

こうしたゲル化を防止するためには、エチルオルソアセテート、エチルオルソ－ｎ－ブチレート、エチルオルソフォーメイト、エチルオルソプロピオネートまたはメチルオルソフォーメイトの如き、各種の加水分解性エステル類を、前掲したような溶剤類と併用するというようにすればよい。

【００９４】

以上に掲げたような、それぞれ、単量体類、重合開始剤類および有機溶剤類を使用して、公知慣用の溶液ラジカル重合法を利用し適用することによって、目的とする加水分解性シリル基および酸基を併有するビニル系重合体（ａ－１）を調製することが出来る。

【００９５】

本発明の製造法により得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－ＩＩ）の前駆体である、前記した樹脂（Ａ－２）を調製する際に使用される、加水分解性シリル基および酸基なる両基と、此の加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有する重合体（ａ－３）とは、前記したような加水分解性シリル基と、前記したような酸基

とに加えて、これらの加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の、公知慣用の種々の官能基をも含有するという形の重合体を指称するものである。

【００９６】

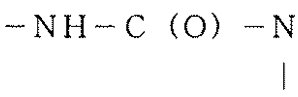
当該重合体（ａ－３）に導入されるべき酸基としては、前記重合体（ａ－１）に導入できるものとして既に例示したような各種の基が挙げられるが、それらのうちでも特に望ましいもののみを例示するにとどめれば、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基などである。

【００９７】

さらに、当該重合体（ａ－３）に導入されるべき、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、水酸基、ブロックされた水酸基、１級アミノ基、２級アミノ基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、鎖状カーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基、オキサゾリン基、カルボニル基、アセトアセチル基または次のような構造式（Ｓ－Ｉ）

【００９８】

【化６】



（Ｓ－１）

【００９９】

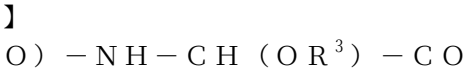
で示される官能基などである。

【０１００】

そして、上記した２級アミド基は、Ｎ－ヒドロキシメチルアミド基、Ｎ－アルコキシメチルアミド基または次のような構造式（Ｓ－ＩＩＩ）

【０１０１】

【化７】



（Ｓ－ＩＩＩ）

【０１０２】

（ただし、式中のR^3は水素原子、炭素数が１～８なるアルキル基またはアリール基を表わし、また、R^4は炭素数が１～８なるアルキル基またはアリール基を表わすものとする。）

【０１０３】

で示される官能基をも包含するというものである。

【０１０４】

また、これらの官能基は、当該重合体（ａ－３）中に、１種のみを含有させるというようにしてもよいし、２種以上を含有させるというようにすることもできる。

【０１０５】

加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の、前掲したような各種の官能基のうちでも特に望ましいもののみを例示するにとどめれば、水酸基、ブロックされた水酸基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基または前掲した構造式（Ｓ－Ｉ）で示されるような官能基などである。

【０１０６】

こうした各種の官能基を有する重合体（ａ－３）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体のような、各種のビニル系重合体；あるいはポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはポリウレタン系重合体などである。

【０１０７】

これらのうちでも特に望ましいものとしては、ビニル系重合体またはポリウレタン系重合体などが挙げられるし、さらに、此のビニル重合体のうちでも特に望ましいものとしては、アクリル系重合体が挙げられる。

【０１０８】
また、当該重合体（ａ－３）のうちの、此のビニル系重合体を調製するには、公知慣用の種々の方法を利用し適用することができるが、それらのうちでも、水酸基、ブロックされた水酸基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基または前掲した構造式（Ｓ－Ｉ）で示されるような官能基の如き、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の各種官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも１種の官能基を有する単量体と、

【０１０９】
加水分解性シリル基を有する種々のビニル系単量体と、酸基を有する種々の単量体とを共重合せしめるというような方法であるとか、あるいは前記した三タイプの官能基を有する単量体とに加えて、これらと共重合可能なる其の他のビニル系単量体とを共重合せしめるというような方法が、特に簡便である。

【０１１０】
こうした諸々の方法によって、特に、当該重合体（ａ－３）のうちの、此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体、酸基含有単量体および此等と共重合可能なる其の他のビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前記したビニル系重合体（ａ－１）を調製する際に使用されるものとして、それぞれにつき、既に例示したような、各種の単量体などである。

【０１１１】
また、此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、水酸基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【０１１２】
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）アクリレートもしくは４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの如き、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；２－ヒドロキシエチルビニルエーテルもしくは４－ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き、各種の水酸基含有ビニルエーテル類；

【０１１３】
２－ヒドロキシエチルアリルエーテルの如き、各種の水酸基含有アリルエーテル類；ポリエチレングリコールなどで以て代表されるような、種々のポリエーテルポリオールと、（メタ）アクリル酸などで以て代表されるような、種々の不飽和カルボン酸とから得られる、各種のポリオキシアルキレングリコールのモノエステル類；

【０１１４】
あるいは前掲したような各種の水酸基含有単量体類と、ε－カプロラクトンなどで以て代表されるような、種々のラクトン類との付加物；またはグリシジル（メタ）アクリレートなどで以て代表されるような、種々のエポキシ基含有不飽和単量体と、酢酸などで以て代表されるような、種々の酸類との付加物などであるし、

【０１１５】
さらには、（メタ）アクリル酸などで以て代表されるような、種々の不飽和カルボン酸類と、「カーデュラ Ｅ」（オランダ国シェル社製の商品名）などで以て代表されるような、α－オレフィンのエポキサイド系化合物以外の、種々のモノエポキシ化合物との付加物などのような種々の水酸基含有単量体類などである。

【０１１６】
此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、ブロックされた水酸基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、２－トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレート、２－トリメチルシロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－トリメチルシロキシブチル（メタ）アクリレート、２－トリメチルシロキシエチルビニルエーテルもしくは４－トリメチルシロキシブチルビニルエーテルの如き、特開昭６２－２８３１６３号公報に開示されているような、各種のシリルエーテル基含有ビニル系単量体類；

【０１１７】

２－（１－エトキシ）エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－（１－ｎ－ブトキシ）エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－〔２－（メタ）アクリロイルオキシ〕エトキシテトラヒドロフランもしくは２，２－ジメチル－４－（メタ）アクリロイルオキシメチルジオキソランの如き、特開平４－４１５１５号公報に開示されているような、各種のアセタール基ないしはケタール基含有含有ビニル系単量体類；

【０１１８】

または３－〔２－（メタ）アクリロイルオキシ〕エチルオキサゾリジン、２，２－ジメチル－３－〔２－（メタ）アクリロイルオキシ〕エチルオキサゾリジンもしくは２－イソブチル－２－メチル－３－〔２－（メタ）アクリロイルオキシ〕エチルオキサゾリジンの如き、各種のオキサゾリジン基含有ビニル系単量体類などである。

【０１１９】

此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、３級アミノ基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【０１２０】

２－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ジ－ｎ－プロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、３－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートもしくは４－ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレートまたはＮ－［２－（メタ）アクリロイルオキシ］エチルモルホリンの如き、各種の３級アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル類；

【０１２１】

ビニルピリジン、Ｎ－ビニルカルバゾールもしくはＮ－ビニルキノリンの如き、各種の３級アミノ基含有芳香族ビニル系単量体類；

【０１２２】

Ｎ－（２－ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ジ－ｎ－プロピルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３－ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（４－ジメチルアミノ）ブチル（メタ）アクリルアミドまたはＮ－［２－（メタ）アクリルアミド］エチルモルホリンの如き、各種の３級アミノ基含有（メタ）アクリルアミド類；

【０１２３】

Ｎ－（２－ジメチルアミノ）エチルクロトン酸アミド、Ｎ－（２－ジエチルアミノ）エチルクロトン酸アミド、Ｎ－（２－ジ－ｎ－プロピルアミノ）エチルクロトン酸アミド、Ｎ－（３－ジメチルアミノ）プロピルクロトン酸アミドまたはＮ－（４－ジメチルアミノ）ブチルクロトン酸アミドの如き、各種の３級アミノ基含有クロトン酸アミド類；

【０１２４】

２－ジメチルアミノエチルビニルエーテル、２－ジエチルアミノエチルビニルエーテル、３－ジメチルアミノプロピルビニルエーテルまたは４－ジメチルアミノブチルビニルエーテルの如き、各種の３級アミノ基含有ビニルエーテル類などである。

【０１２５】

此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、シクロカーボネート基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【０１２６】

２，３－カーボネートプロピル（メタ）アクリレート、２－メチル－２，３－カーボネートプロピル（メタ）アクリレート、３，４－カーボネートブチル（メタ）アクリレート、３－メチル－３，４－カーボネートブチル（メタ）アクリレート、４－メチル－３，４－カーボネートブチル（メタ）アクリレート、４，５－カーボネートペンチル（メタ）アクリレート、５，６－カーボネートヘキシル（メタ）アクリレート、５－エチル－５，６－カーボネートヘキシル（メタ）アクリレートもしくは７，８－カーボネートオクチル（メタ）アクリレート、２，３－カーボネートプロピルビニルエーテル、ジ（２，３－カーボネートプロピル）マレートまたはジ（２，３－カーボネートプロピル）イタコネートの如き、５員環のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類などをはじめ、

【０１２７】
さらには、〔５－Ｎ－（メタ）アクリロイルカルバモイルオキシ〕メチル－５－エチル－１，３－ジオキサン－２－オン、５－〔Ｎ－｛２－（メタ）アクリロイルオキシ｝エチルカルバモイルオキシ〕メチル－５－エチル－１，３－ジオキサン－２－オン、５－エチル－５－（メタ）アクリロイルオキシメチル－１，３－ジオキサン－２－オンまたは４－（５－エチル－２－オキソ－１，３－ジオキサン－５－イル）メトキシメチルスチレンの如き、６員環のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類である。
【０１２８】
此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、エポキシ基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グリシジル（メタ）アクリレート、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、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシジルビニルエーテル、メチルグリシジルビニルエーテルまたはアリルグリシジルエーテルの如き、種々の化合物などである。
【０１２９】
当該ビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、１級アミド基ないしは２級アミド基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルフォルムアミド、メチル（メタ）アクリルアミドグリコレート、メチル（メタ）アクリルアミドグリコレートメチルエーテル、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレートとアセチルアセトンまたはアセト酢酸エステル類との付加反応物の如き、種々の化合物などである。
【０１３０】
此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、カーバメート基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、
【０１３１】
Ｎ－（メタ）アクリロイルカルバミン酸メチル、Ｎ－（メタ）アクリロイルカルバミン酸エチル、Ｎ－〔２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルカルバミン酸エチル、２－カルバモイルオキシエチル（メタ）アクリレート、２－（Ｎ－メチルカルバモイルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（Ｎ－エチルカルバモイルオキシ）エチル（メタ）アクリレートもしくは３－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネートと、２－ヒドロキシプロピルカーバメートとの付加反応物；２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレートと、フェノールとの付加反応物；２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレートと、エタノールとの付加反応物；または２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレートと、メチルエチルケトオキシムとの付加反応物のような種々の化合物などである。
【０１３２】
当該ビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、前掲した構造式（Ｓ－Ｉ）で示されるような官能基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレートもしくは３－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネートの如き、各種のイソシアナート基含有ビニル系単量体と、ε－カプロラクタムもしくはγ－ブチロラクタムの如き、各種のアミド化合物との付加反応物のような種々の化合物などである。
【０１３３】
此のビニル系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、前記したような種々の官能基のうちの２種以上の官能基を併有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、モノ－（２－ヒドロキシエチル）イタコネートまたはモノ－（２，３－カーボネートプロピル）イタコネートなどのような種々の化合物などである。
【０１３４】

上述した、加水分解性シリル基含有単量体と、酸基含有単量体と、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有する単量体と、さらに、必要に応じて、これらと共重合可能なる其の他の単量体とを使用して、此のビニル系重合体（ａ－３）を調製するには、

【０１３５】

前述したビニル系重合体（ａ－１）を調製する際に使用されるものとして既に例示したような、それぞれ、溶剤類、重合開始剤、さらには、必要に応じて、重合時のゲル化を防止するための、前掲したような各種の加水分解性エステル類を使用して、公知慣用の種々の方法に従って、溶液ラジカル重合せしめるというようにすればよい。

【０１３６】

以上に掲げたような、単量体類、重合開始剤類および有機溶剤類を使用して、公知慣用の溶液ラジカル重合法を利用し適用することによって、目的とする加水分解性シリル基および酸基なる両基と、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有するビニル系重合体（ａ－３）を調製することが出来る。

【０１３７】

上述のようにして調製されるビニル系重合体（ａ－１）または（ａ－３）中に導入されるべき加水分解性シリル基の量としては、それぞれの重合体の固形分の１，０００グラム当たり、０．００５～３モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、０．０１～２モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、０．０５～１モルなる範囲内が適切である。

【０１３８】

０．００５モル未満の場合には、どうしても、ビニル系重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応が進行しずらくなり、ひいては、得られる硬化物の耐久性などを低下するようになるし、一方、３モルを超えて余りにも多くなる場合には、どうしても、前記した縮合反応時の溶液粘度が上昇し、ひいては、ゲル化が起きてしまうなど不都合が惹起されるということにもなるので、いずれの場合も好ましくない。

【０１３９】

また、これらのビニル系重合体（ａ－１）または（ａ－３）中に導入されるべき酸基量としては、それぞれの重合体の固形分の１，０００グラム当たり、０．０５～１３．５モルなる範囲内が適切であるし、好ましくは、０．０７～７．０モルなる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、０．１～２．０モルなる範囲内が適切である。

【０１４０】

さらに、ビニル系重合体（ａ－３）中に導入されるべき、それぞれ、水酸基、ブロックされた水酸基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基または前掲の構造式（Ｓ－Ｉ）で示されるような官能基などにより代表される、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基の少なくとも１種の官能基の量としては、ビニル系重合体（ａ－３）の固形分の１，０００グラム当たり、０．１～５モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、０．２～３モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、０．３～２モルなる範囲内が適切である。

【０１４１】

５モルを超えて余りにも多くなるような場合には、どうしても、硬化物の、とりわけ、耐水性ならびに耐薬品性などが低下するようになるので、好ましくない。

【０１４２】

また、これらのビニル系重合体（ａ－１）または（ａ－３）の数平均分子量としては、５００～１００，０００なる範囲内が、好ましくは、１，０００～５０，０００なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、１，５００～３０，０００なる範囲内が適切である。

【０１４３】

これらのビニル系重合体（ａ－１）または（ａ－３）の数平均分子量が、５００未満の

場合には、どうしても、硬化性や、硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、１００，０００を超えて余りにも高くなる場合には、どうしても、本発明で得られる水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液を用いた水性硬化性樹脂組成物の不揮発分が著しく低くなったり、塗装作業性などにも劣るようになったり、また、硬化塗膜の外観が低下したりするので、いずれの場合も好ましくない。

【０１４４】

ビニル系重合体（ａ－１）として、重合性不飽和二重結合を有する、それぞれ、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、加水分解性シリル基含有単量体と、酸基含有単量体とを必須成分とする単量体混合物を、ラジカル重合せしめるということによって得られる、加水分解性シリル基および酸基なる両基とを併有するビニル系重合体セグメントをグラフト化せしめた形の、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などを使用することも出来る。

【０１４５】

また、ビニル系重合体（ａ－３）として、重合性不飽和二重結合を有する、それぞれ、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、加水分解性シリル基含有単量体と、酸基含有単量体と、これら以外の官能基を有する単量体とを必須成分とする単量体混合物を、ラジカル重合せしめるということによって得られる、加水分解性シリル基および酸基なる両基と、これら以外の官能基を有するビニル系重合体セグメントをグラフト化せしめた形の、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などを使用することも出来る。

【０１４６】

重合体（ａ－１）のうちのポリウレタン樹脂を調製するには、各種のジヒドロキシ化合物および各種のジイソシアネート化合物に加えて、加水分解性シリル基を有するジアミン化合物または加水分解性シリル基を有するモノアミン化合物、さらには、ジメチロールプロピオン酸もしくはジメチロールブタン酸の如き、各種の酸基含有ジヒドロキシ化合物の如き、公知慣用の種々の原料成分を使用して、特開昭５１－９０３９１号公報、特開昭５５－７３７２９号公報または特開昭６０－２５５８１７号公報に記述されているような方法を利用し適用するというようにすればよい。

【０１４７】

重合体（ａ－３）のうちのポリウレタン樹脂を調製するには、前記したポリウレタン系重合体（ａ－１）を調製する際に使用されるものとして既に掲げたような公知慣用の各種の原料類に加えて、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の、前記したような各種の官能基を有し、しかも、イソシアネート基と反応する活性水素を有する基を、１個または２個、有するというような種々の化合物を原料成分として使用して、公知慣用の種々の方法を利用し適用するというようにすればよい。

【０１４８】

ポリウレタン系重合体（ａ－３）を調製する際に使用される、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の、前記したような各種の官能基を有し、しかも、イソシアネート基と反応する活性水素を有する基を、１個または２個、有するというような化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、４－ヒドロキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、グリシドール、Ｎ－メチルジエタノールアミン、２－ヒドロキシエチルカーバメートもしくは２－ヒドロキシプロピルカーバメートの如き、各種の官能基と水酸基とを併有する化合物などである。

【０１４９】

前述したような方法で以て調製されるポリウレタン系重合体（ａ－１）または（ａ－３）中に導入されるべき加水分解性シリル基の量としては、それぞれの重合体の固形分１，０００グラム当たり、０．００５～３モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、０．０１～２モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、０．０５～１モルなる範囲内が適切である。

【０１５０】

０．００５モル未満の場合には、どうしても、ポリウレタン系重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、珪素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応が進行しずらくなり、ひいては、得られる硬化物の、とりわけ、耐久性などが低下するというようになるし、一方、３モルを超えて余りにも多くなる場合には、前記した縮合反応時の溶液粘度が上昇し、ひいては、ゲル化を惹起してしまうようになるなどの不都合が認められるようにもなるので、いずれの場合も好ましくない。

【０１５１】

また、ポリウレタン系重合体（ａ－１）または（ａ－３）中に導入されるべき酸基量としては、それぞれの重合体の固形分の１，０００グラム当たり、０．０７～５．０モルなる範囲内が適切であるし、好ましくは、０．０７～２．０モルなる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、０．１～０．７モルなる範囲内が適切である。

【０１５２】

さらに、ポリウレタン系重合体（ａ－３）中に導入されるべき、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基の少なくとも１種の量としては、ポリウレタン系重合体（ａ－３）の固形分の１，０００グラム当たり、０．１～５モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、０．２～３モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、０．３～２モルなる範囲内が適切である。

【０１５３】

また、ポリウレタン系重合体（ａ－１）または（ａ－３）の数平均分子量としては、５００～１００，０００なる範囲内が、好ましくは、１，０００～５０，０００なる範囲内が適切であるし、一層好ましくは、１，５００～３０，０００なる範囲内が適切である。

【０１５４】

ポリウレタン系重合体（ａ－１）または（ａ－３）の数平均分子量が、５００未満の場合には、どうしても、硬化性や硬化物の機械的強度などが劣るようになるし、一方、１００，０００を超えて余りにも高くなる場合には、どうしても、本発明で得られる水性樹脂分散体ないしは水性樹脂溶液を用いた水性硬化性樹脂組成物の不揮発分が著しく低くなったり、塗装作業性などにも劣るようになったり、また、硬化塗膜の外観が低下したりするようにもなるので、いずれの場合も好ましくない。

【０１５５】

本発明において用いられる樹脂（Ａ－１）または（Ａ－２）を調製する際に使用される他方の成分である、前記した、ポリシロキサン（ａ－２）とは、一般的に、シラノール基と呼称される珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有するポリシロキサンを指称するというものである。

【０１５６】

ここにおいて、珪素原子に結合した加水分解性基とは、珪素原子に結合した、それぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基の如き、加水分解されて、シラノール基を生成するというような種々の基を指称するというものである。

【０１５７】

こうしたポリシロキサン（ａ－２）として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、一分子中に、少なくとも２個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物を加水分解縮合せしめるということによって調製される形の、当該珪素化合物の加水分解縮合物あるいは斯かる珪素化合物を部分加水分解縮合せしめるということによって調製される形の、当該珪素化合物の部分加水分解縮合物などである。

【０１５８】

樹脂（Ａ－１）または（Ａ－２）を調製するに際して使用される、当該ポリシロキサン（ａ－２）としては、後掲するような手段ないしは処方によって調製されるような、一分子中に、少なくとも２個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物の加水

分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物を使用するということが出来る。

【０１５９】

前記した、一分子中に少なくとも２個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物の加水分解ないしは部分加水分解によって、当該ポリシロキサン（ａ－２）を調製する際に使用される珪素化合物としては、一分子に３個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する３官能シラン化合物を必須成分として用いるものではあるが、その他、公知慣用の種々の化合物が、いずれも、使用できる。それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、次のような一般式（Ｓ－ＩＶ）

【０１６０】

【化８】

$R^5{}_bSiR^6{}_{4-b}$ （Ｓ－ＩＶ）

【０１６１】

（ただし、式中のR^5は、それぞれ、置換基を有していても有していなくてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルケニル基なる１価の有機基を、R^6はハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基を表わすものとし、また、ｂは０あるいは１または２なる整数であるものとする。）

【０１６２】

で以て示される珪素化合物；これらの珪素化合物の１種の部分加水分解縮合によって得られる形の部分加水分解縮合物；または此等の珪素化合物の２種以上の混合物の部分加水分解縮合によって得られる形の部分共加水分解縮合物；

【０１６３】

あるいは

【０１６４】

【化９】

$(CH_3CH_2O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$

【０１６５】

または

【０１６６】

【化１０】

$(CH_3CH_2O)_3SiCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$

【０１６７】

などのような、一分子中に２個以上の加水分解性シリル基を有する珪素化合物などである。

【０１６８】

前掲したような一般式で示される珪素化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランもしくはテトラ－ｎ－ブトキシシランの如き、各種のテトラアルコキシシラン類；

【０１６９】

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシランもしくはｎ－ブチルトリエトキシシラン、

【０１７０】

フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ－ｎ－ブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ－ｎ－ブトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シランもしくはアリルトリメトキシシラン、

【０１７１】

または２－トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、２－トリエトキシシリルエチルビ

ニルエーテル、３－トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、３－トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、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もしくは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の如き、各種のオルガノトリアルコキシシラン類；

【０１７２】

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ－ｎ－ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ブチルジメトキシシランもしくはジ－ｎ－ブチルジエトキシシラン、

【０１７３】

またはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ－ｎ－ブトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、２－（メチルジメトキシシリル）エチルビニルエーテル、３－（メチルジメトキシシリル）プロピルビニルエーテルもしくは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の如き、各種のジオルガノジアルコキシシラン類；

【０１７４】

テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ｎ－プロピルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ビニルメチルジクオロロシランもしくは３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシランの如き、各種のクロロシラン類；

【０１７５】

またはテトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランもしくはジフェニルジアセトキシシランの如き、各種のアセトキシシラン類などである。

【０１７６】

これらの加水分解性基を有する珪素化合物のうちで、ポリシロキサン（ａ－２）を調製する際に使用される珪素化合物として特に望ましいもののみを例示すれば、テトラアルコキシシラン、オルガノトリアルコキシシランまたはジオルガノジアルコキシシラン、それらの部分加水分解縮合物または其れらの部分共加水分解縮合物などであるし、さらには、各種のクロルシラン類の加水分解縮合物などである。

【０１７７】

また、当該珪素化合物として、テトラエトキシシランなどに代表されるような４官能の珪素化合物を使用する際には、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との間の縮合反応中のゲル化の防止、ならびに塩基性化合物による中和反応中のゲル化の防止などのためにも、３官能珪素化合物と共に２官能の珪素化合物を併用するというのが望ましい。

【０１７８】

斯かるポリシロキサン（ａ－２）を調製するに際して、前掲したような各種の珪素化合物に加えて、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシランまたはトリフェニルクロロシランのような、一分子中に珪素原子に結合した加水分解性基を１個のみ有する、いわゆる１官能性の珪素化合物をも併用するということが出来る。

【０１７９】

前記したような各種の珪素化合物を加水分解縮合ないしは部分加水分解縮合せしめることによって、ポリシロキサン（ａ－２）として使用される加水分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物を得るということが出来るが、その際に、触媒を使用してもよいし、使用し

なくてもよく、これらの縮合反応を容易に進行せしめるようにするという面からは、触媒を使用することが望ましい。

【０１８０】

ここにおいて、触媒を使用する場合には、公知慣用の種々の触媒のいずれをも使用することが出来るし、しかも、それらは単独使用でも、２種類以上の併用でもよいことは、勿論である。

【０１８１】

斯かる触媒として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、塩酸、硫酸または燐酸の如き、各種の無機酸類；ｐ－トルエンスルホン酸、燐酸モノイソプロピルまたは酢酸の如き、各種の有機酸類；

【０１８２】

水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの如き、各種の無機塩基類；テトライソプロピルチタネートまたはテトラブチルチタネートの如き、各種のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレートまたはオクチル酸錫の如き、各種の錫カルボン酸塩類；

【０１８３】

鉄、コバルト、マンガンまたは亜鉛の如き、各種の金属のナフテン酸塩；あるいはオクチル酸塩の如き、各種の金属カルボン酸塩類；あるいは亦、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの如き、各種のアルミニウム化合物；

【０１８４】

１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノネン－５（ＤＢＮ）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、トリ－ｎ－ブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミンまたはブチルアミンもしくはオクチルアミン、

【０１８５】

モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、１－メチルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾールもしくは１，４－ジエチルイミダゾールの如き、各種のアミン化合物類；

【０１８６】

テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチル（２－ヒドロキシルプロピル）アンモニウム塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、テトラキス（ヒドロキシルメチル）アンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩もしくはｏ－トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウム塩の如き、各種の４級アンモニウム塩類であって、

【０１８７】

さらには、代表的なる対アニオンとして、それぞれ、クロライド、ブロマイド、カルボキシレートもしくはハイドロオキサイドなどを有する４級アンモニウム塩類などである。

【０１８８】

使用される斯かる触媒の量としては、加水分解ないしは部分加水分解に供される珪素化合物に対して、０．０００００１～１０重量％なる範囲内が、好ましくは、０．０００００５～５重量％なる範囲内が、特に好ましくは、０．００００１～１重量％なる範囲内が適切である。

【０１８９】

また、前記した反応に用いられる水の量としては、かかる珪素化合物の珪素原子に結合している加水分解性基の１モルに対して、０．０５モル以上が、好ましくは、０．１モル以上が適切であるし、さらに好ましくは、０．２モル以上が適切である。

【０１９０】

０．０５モル未満の場合には、どうしても、加水分解の速度が著しく遅くなってしまい、実用上、好ましくないけれども、此の水の量が、５モルとか、１０モルとか、珪素原子に結合している加水分解性基の１モルに対して、余りにも過剰となるように使用するということは、一向に、支障が無い。

【０１９１】
そして、これらの触媒および水の添加は、一括添加でも、分割添加でもよく、また、触媒と水を混合した形で以て添加しても、あるいは別々に、添加してもよいことは、勿論である。
【０１９２】
斯かる反応の反応温度としては、０℃～１５０℃程度が適切であり、好ましくは、２０℃～１００℃が適切であるし、一方、これらの反応の圧力としては、常圧、加圧または減圧下の、いずれの条件においても行なうということが出来る。
【０１９３】
そして、こうした反応の副生成物である、それぞれ、アルコールや水などが、引き続いて行われる重合体（ａ－１）と、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応や、得られる水性硬化性樹脂組成物の安定性などの上で以て問題を起こすようであれば、蒸留などの手段によって、系外に除くことが出来るし、問題が無ければ、そのまま、系内に存在させておいて、一向に、支障は無い。
【０１９４】
また、かかる反応にあっては、有機溶剤を使用してもよいし、使用しなくてもよいけれども、攪拌などが、容易に、行なえるというようにするためにも、有機溶剤を使用することが望ましい。
【０１９５】
ここにおいて、斯かる有機溶剤を使用するというような場合には、公知慣用の種々の有機溶剤のいずれをも使用することが出来るし、しかも、それらは、単独使用でも２種類以上の併用でもよいことは、勿論である。
【０１９６】
その際に使用される有機溶剤としては、ビニル系重合体（ａ－１）または（ａ－３）を調製する際に使用できるものとして既に掲げたような種々のものを使用することが出来る。
【０１９７】
そして、斯かる有機溶剤を使用して、当該ポリシロキサン（ａ－２）を調製する際には、一分子中に少なくとも２個の珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物の、斯かる有機溶剤中における濃度としては、５重量％程度以上にするということが望ましい。
【０１９８】
また、当該ポリシロキサン（ａ－２）として、市販のポリシロキサンを使用することもできるが、そのようなポリシロキサンとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、シラノール基あるいは珪素原子に結合したメトキシ基を有するポリシロキサンとして市販されているような、それぞれ、「ＴＳＲ－１６０もしくは１６５」［東芝シリコーン（株）製の商品名］、「ＳＨ－６０１８」［東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製の商品名］または「ＧＲ－１００、９０８もしくは９５０」［昭和電工（株）製の商品名］などで以て代表されるような、線状、環状、分岐状（分枝状）あるいはラダー（型）構造を有する、加水分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物などである。
【０１９９】
上述したようなポリシロキサンのうちでも、水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）の安定性などの面からは、当該ポリシロキサン（ａ－２）を構成する全珪素原子のうち、１０モル％以上、好ましくは、２０モル％以上、さらに好ましくは、４０モル％以上の珪素原子に、フェニル基のような、いわゆるアリール基が結合した形の化合物を使用するのが適切である。
【０２００】
また、水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）の硬化性と、耐久性との面からは、当該ポリシロキサン（ａ－２）を構成する全珪素原子のうち、１０モル％以上、好ましくは、２０モル％以上、さらに好ましくは、３０モル％以上が、メ

チルトリアルコキシシラン類、メチルトリクロロシラン、フェニルトリアルコキシラン類またはフェニルトリクロロシランのような、いわゆる３官能シラン化合物に由来するものを使用するものである。

【０２０１】

次いで、前記した重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、前記したポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応について述べることにする。

【０２０２】

当該縮合反応を行なうに当たり、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）の使用割合は、［重合体（ａ－１）または（ａ－３）］：（ａ－２）なる重量割合として、５：９５～９９：１程度になるように、好ましくは、１５：８５～９５：５になるように、さらに好ましくは、２０：８０～８５：１５になるように設定するのがよい。

【０２０３】

重合体（ａ－１）または（ａ－３）の重量割合が５％未満になるように設定すると、どうしても、ポリシロキサン（ａ－２）が多すぎるために、とりわけ、耐アルカリ性などに乏しい硬化塗膜が得られるというようになってしまうし、一方、重合体（ａ－１）または（ａ－３）の重量割合が９９％を超えて余りにも多くなるような場合には、どうしても、ポリシロキサン（ａ－２）が少なすぎるために、高度の耐久性などを有する硬化塗膜が得られ難くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【０２０４】

こうした重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応を行なうに当たり、此の反応をスムーズに進行させるために、触媒を添加することが出来るが、斯かる触媒としては、ポリシロキサン（ａ－２）を調製する際に使用されるものとして既に掲げたような種々の触媒類を、そのまま、使用することが出来る。

【０２０５】

また、当該縮合反応に際して、殊更に、触媒を添加せずとも、前述したような手段ないしは処方で以て調製されたポリシロキサン（ａ－２）中に残留している触媒のみでも、当該縮合反応を促進せしめ得ることは可能である。

【０２０６】

使用される触媒の量としては、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）の合計量に対して、０．０００１～１０重量％なる範囲内が、好ましくは、０．０００５～３重量％なる範囲内が、特に好ましくは、０．０００５～１重量％なる範囲内が適切である。

【０２０７】

また、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との間の縮合反応をスムーズに進行せしめるというためには、重合体（ａ－１）または（ａ－３）中に含有される加水分解性シリル基の加水分解と、ポリシロキサン（ａ－２）中に、場合によっては含有される珪素原子に結合した加水分解性基の加水分解とを円滑に進行せしめることが望ましく、したがって、こうした縮合反応を、水の存在下で以て行なうということが、特に望ましい。

【０２０８】

水の存在下に、当該縮合反応を行なって縮合物を得るには、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との混合物に、水を加えて、重合体（ａ－１）または（ａ－３）中に含まれる加水分解性シリル基と、ポリシロキサン（ａ－２）中に、場合によっては含まれる珪素原子に結合した加水分解性基との双方を加水分解せしめ、引き続いて、縮合反応を行なうというようにすればよいし、

【０２０９】

また、殊更に、水を加えずに、前記したような手段ないしは処方で以て調製された、此のポリシロキサン（ａ－２）中に残存している水を利用するということによって、重合体（ａ－１）中に含まれる加水分解性シリル基と、ポリシロキサン（ａ－２）中に、場合によ

っては含まれる珪素原子に結合した加水分解性基との双方を加水分解せしめ、しかるのち、引き続いて、縮合反応を行なうということによって達成することが出来る。

【０２１０】

当該縮合反応を行なう際に添加される水の量は、適宜、選択することが出来るし、触媒および水の添加方法は、一括添加でもよいし、分割添加でもよいし、また、触媒と水とを混合した形で以て添加しても、あるいは別々に、添加してもよいということは、勿論である。

【０２１１】

こうした縮合反応の反応温度としては、０℃～１５０℃程度が適切であり、好ましくは、２０℃～１００℃が適切であるし、一方、当該縮合反応の圧力としては、常圧下と、加圧または減圧下との、いずれの条件においても行なうということが出来る。

【０２１２】

また、当該縮合反応の副生成物である、アルコールや水などは、蒸留などの手段によって、これらを系外に除くということが出来るし、問題が無ければ、そのまま、系内に存在させておいても、一向に、支障は無い。

【０２１３】

さらに、当該縮合反応にあっては、有機溶剤を使用してもよいし、使用しなくてもよいが、攪拌などが容易に行なえるようにするためには、ビニル系重合体（ａ－１）を調製する際に使用できるものとして既に掲げたような、種々の有機溶剤類を使用することが望ましい。

【０２１４】

ここにおいて、有機溶剤を使用するという場合には、それらは、単独使用でも２種類以上の併用でもよいことは、勿論である。

【０２１５】

また、有機溶剤の存在下において、当該縮合反応を行なう場合の、それぞれ、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との、有機溶剤中における濃度としては、両成分の合計量として、５重量％程度以上にすることが望ましい。

【０２１６】

このようにして調製される、重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応生成物中に含有される酸基を、塩基性化合物で以て、部分的に、あるいは完全に中和反応せしめるということによって、それぞれ、樹脂（Ａ－１）および（Ａ－２）が調製される。

【０２１７】

かかる中和反応の際に使用される此の塩基性化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、２－アミノ－２－メチルプロパノール、２－アミノエタノールもしくは２－ジメチルアミノエタノールなどによって代表されるような、各種の有機アミン化合物；

【０２１８】

またはアンモニアをはじめ、さらには、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムなどによって代表されるような、各種の無機塩基性物質；またはテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムハイドロオキサイドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイドなどによって代表されるような、各種の第四級アンモニウムハイドロオキサイド類などである。

【０２１９】

このような各種の塩基性化合物のうちでも、アンモニアまたは各種の有機アミン類の使用が、特に望ましい。

【０２２０】

そして、斯かる塩基性化合物の添加量としては、少なくとも、前記した重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、前記したポリシロキサン（ａ－２）の縮合反応生成物に対して、

水分散性を付与するということが可能なる量であり、これらの重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応生成物中に含まれる酸基の当量数に対する、当該塩基性化合物の当量数の比率、

【０２２１】

つまり、当該塩基性化合物の当量数／〔重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応生成物中の酸基の当量数〕なる当量比が０．１以上となるような量が適切ではあるが、塗膜諸性能を損なわない範囲の量として、好ましくは、概ね、０．１～３なる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、０．３～２なる範囲内が適切である。

【０２２２】

斯かる中和反応は、水の存在下において行なってもよいし、また、水が存在しない状態で行なってもよいが、水が存在しない状態においては、前記した重合体（ａ－１）または（ａ－３）あるいは前記したポリシロキサン（ａ－２）などの種類や其れらの組成であるとか、さらには、当該中和反応の条件などによって、当該中和反応時における溶液粘度が上昇する処となり、ひいては、ゲル化が起きてしまうというような場合にさえなることもあるので、注意を要する。

【０２２３】

こうした問題が生じるような場合には、当該中和反応を、水の共存下で行なうことが特に望ましく、この際に添加される水の量は、前記した重合体（ａ－１）または（ａ－３）と、前記したポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応生成物の固形分１０００グラムに対して、１００グラム以上、好ましくは、２００グラム以上、さらに好ましくは５００グラム以上という比率となるように設定するのが適切である。

【０２２４】

そして、当該中和反応を行なう際の塩基性化合物および水の添加方法は、一括添加でも、分割添加でもよいし、また、別々に、添加してもよいということは、勿論であるが、特に、塩基性化合物と水とを混合した形で以て添加するのが最適である。

【０２２５】

こうした中和反応の反応温度としては、０℃～１５０℃程度が適切であり、好ましくは、２０℃～１００℃が適切であるし、一方、これらの反応の圧力としては、常圧下と、加圧または減圧下との、いずれの条件においても行なうことが出来る。

【０２２６】

このようにして得られる樹脂（Ａ－１）または（Ａ－２）から、それぞれ、前記した水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）を調製するには、公知慣用の種々の方法を適用することが出来る。たとえば、これらの樹脂（Ａ－１）または（Ａ－２）に対して、単に、水を添加せしめるか、あるいは（Ａ－１）または（Ａ－２）を、水に対して加えるということによって、水中に分散せしめるか、あるいは溶解せしめるということによって、それぞれ、水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）および（Ａ－ＩＩ）を製造するということが出来る。

【０２２７】

また、前述したように、こうした中和反応を、多量の水の存在下で以て行なうというような場合には、当該中和反応の終了後において、殊更に、水を添加せずとも、水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液を調製することが出来る。

【０２２８】

さらにまた、必要に応じて、このようにして得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）に含有される有機溶剤を、加熱および／または減圧によって、部分的に、あるいは完全に除去するということによって、有機溶剤の含有率が低いか、あるいは有機溶剤を含有しない形の水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）を調製することが出来る。

【０２２９】

このようにして得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）中に含まれる

官能基は、重合体（ａ－１）と、ポリシロキサン（ａ－２）とに由来するシラノール基と、場合によっては含有される珪素原子に結合した加水分解性基と、重合体（ａ－１）に由来する遊離の酸基と、塩基性化合物により中和された酸基とである。

【０２３０】

また、このようにして得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－ＩＩ）中に含まれる官能基は、重合体（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）とに由来するシラノール基と、場合によっては含有される珪素原子に結合した加水分解性基と、重合体（ａ－３）に由来する遊離の酸基と、塩基性化合物により中和された酸基とに加えて、重合体（ａ－３）に由来する、それぞれ、水酸基、ブロックされた水酸基、３級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、１級アミド基、２級アミド基、カーバメート基および／または前掲した構造式（Ｓ－Ｉ）で示される官能基などのうちの、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基の、少なくとも１種のものとである。

【０２３１】

水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）を調製する過程で、重合体（ａ－１）または（ａ－２）中に、酸基として、ブロックした酸基あるいは酸無水基を導入せしめたものを使用したような場合には、かかるブロックした酸基あるいは酸無水基のうちの少なくとも一部分は、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合過程で、あるいは塩基性化合物による中和過程で、加水分解、酸触媒分解、熱分解またはアルコリシスなどによって、遊離の酸基に変換されて、水性化のための親水性基として機能するようになる。

【０２３２】

もし、酸基として、前記したブロックした酸基あるいは酸無水基を導入せしめたような際に、塩基性化合物による中和過程ののちも、水性化に必要なる量の遊離の酸基が生成しない場合には、斯かる中和過程あるいはポリシロキサン（ａ－２）との縮合過程の反応条件を厳しくするということによって、遊離の酸基に変換せしめる必要がある。

【０２３３】

また、水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液（Ａ－ＩＩ）を調製する際に、重合体（ａ－３）に、ブロックされた水酸基、エポキシ基またはシクロカーボネート基を導入せしめた形のものを使用した場合には、重合体（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）とを縮合反応させる段階で以て、

【０２３４】

さらには、縮合反応ののちに行なわれる塩基性化合物を用いた中和反応による樹脂（Ａ－２）の調製段階で以て、さらに加えて、水に対する樹脂（Ａ－２）の分散または溶解の段階で以て、これらの官能基の少なくとも一部分は、加水分解、酸触媒分解またはアルコリシスなどによって、遊離の水酸基に変換されるということもある。

【０２３５】

そして、斯かるブロックされた水酸基、エポキシ基またはシクロカーボネート基の種類とか、あるいは重合体（ａ－３）と、ポリシロキサン（ａ－２）との縮合反応、該縮合反応ののちに行なう中和反応ならびに水に対する分散ないしは溶解せしめる際の諸条件などによっては、斯かる各種の官能基は、完全に、遊離の水酸基に変換されるということもある。

【０３１０】

本発明で得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液は、とりわけ、耐久性などに極めて優れる硬化物を与えるものであるという処から、該水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液を必須の成分として含有する、常温硬化型水性樹脂組成物は、主として、自動車上塗り用塗料、建築外装用塗料あるいは建材用塗料などの、種々の塗料用に利用し適用することが出来るし、さらには、接着剤用、インク用、繊維・紙の含浸剤用ならびに表面処理剤用などとして、広範囲なる用途にも利用し適用することが出来る。

【０３１１】

さらに具体的なものとしては、自動車、自動二輪車、電車、自転車、船舶または飛行機

、あるいは其の他の輸送関連機器類と、それらの諸部品類；テレビ、ラジオ、冷蔵庫、洗濯機、クーラー、クーラー室外機またはコンピュータ、あるいは其の他の家電製品類と、それらの諸部品類；各種の瓦、金属製の屋根材、窓枠、ドアまたは内外壁材の如き、各種の建材類；道路、道路標識、ガードレール、橋梁、タンク、煙突またはビルディングの如き、各種の屋外構築物などが挙げられるというものであって、それぞれ、本発明の製造法により得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液、あるいは常温硬化型水性樹脂組成物は、こうした用途に、有効に、利用し適用することが出来るというものである。したがって、被塗物基材の方も、上述の用途に即して、既に明らかとなろう。

【０３１２】

【実施例】

次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明をすることにするが、本発明は、決して、これらの例示例のみに限定されるものではない。なお、以下において、部および％は、特に断りの無い限り、すべて、重量基準であるものとする。

【０３１３】

参考例１〔重合体（ａ－１）の調製例〕

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素導入管を備えた反応容器に、イソプロパノールの４７０部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、８０℃にまで昇温した。

【０３１４】

次いで、同温度で、スチレンの１００部、メチルメタアクリレートの３００部、ｎ－ブチルメタクリレートの３３４部、ｎ－ブチルアクリレートの１８６部、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン３０部およびアクリル酸の５０部と、イソプロパノールの４５０部と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートの５０部とからなる混合物を、４時間かけて滴下した。

【０３１５】

滴下終了後も、同温度で、１６時間のあいだ攪拌するということによって、不揮発分が５３．５％で、かつ、数平均分子量が１２，８００なる、カルボキシル基およびトリメトキシシリル基を併有する目的重合体の溶液を得た。以下、これを（ａ－１－１）と略記する。

【０３１６】

参考例２～参考例４（同上）

単量体および溶剤類の種類と、それらの使用量とを、第１表に示すように変更した以外は、参考例１と同様に重合を行なって、同表に示すような性状値を有する、各種の目的重合体（ａ－１）を得た。それらの重合体は、同表に示すように略記をする。

【０３１７】

【表１】

第　1　表（1－1）		参考例2	参考例3	参考例4
初期仕込み溶剤	イソプロパノール	470	470	470
単量体類	スチレン	100	100	100
	メチルメタアクリレート	300	300	300
	n－ブチルメタアクリレート	304	301	289
	n－ブチルアクリレート	186	210	188
	アクリル酸	50		
	メタクリル酸		59	
	無水マレイン酸			68
	MPTMS	60	30	30
溶剤類	イソプロパノール	450	450	450
開始剤	TBPOEH	50	50	50

【0318】
《第1表の脚注》原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。
【0319】
「MPTMS」……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の略記
「TBPOEH」……tert－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエートの略記
【0320】
【表2】

第１表（１－２）		参考例２	参考例３	参考例４
樹脂の性状値	不揮発分（％）	５２．２	５４．２	５７．２
	数平均分子量	１２０	１２４	１３３
重合体の呼称		ａ－１－２	ａ－１－３	ａ－１－４

【０３２１】
《第１表の脚注》
数平均分子量を示す各数値は、いずれも、百分の一となっているので、百倍（つまり、「×１００」）をした値が、真のものである。
【０３２２】
参考例５～７〔重合体（ａ－３）の調製例〕
単量体および重合開始剤の種類と、それらの使用量とを、第１表に示すように変更した以外は、参考例１と同様に重合を行なって、同表に示すような性状値を有する、各種の目的重合体（ａ－３）を得た。それらの重合体は、同表に示すように略記をする。
【０３２３】
【表３】

第　1　表（2－1）		参考例5	参考例6	参考例7
初期仕込み溶剤	イソプロパノール	470	470	470
単量体類	スチレン	100	100	100
	メチルメタクリレート	200	300	200
	n－ブチルメタクリレート	374	324	190
	n－ブチルアクリレート	186	186	180
	アクリル酸	50	50	50
	HEMA	60		
	DMAEMA		10	
	2，3－CPMA			250
	MPTMS	30	30	30
溶剤類	イソプロパノール	450	450	450
開始剤	TBPOEH	50		50
	ABMBN		40	

【0324】
《第1表の脚注》
「HEMA」……2－ヒドロキシエチルメタクリレートの略記
「DMAEMA」……2－ジメチルアミノエチルメタアクリレートの略記
【0325】
「2，3－CPMA」…2，3－カーボネートプロピルメタクリレートの略記
【0326】
「ABMBN」……2，2'－アゾビス－（2－メチルブチロニトリル）の略記
【0327】
【表4】

第１表（２－２）		参考例５	参考例６	参考例７
樹脂の性状値	不揮発分（％）	５１．４	５２．１	５３．４
	数平均分子量	１２３	１２７	１３０
重合体の呼称		ａ－３－１	ａ－３－２	ａ－３－３

【０３３７】

実施例１

【０３３８】

本例は、水性樹脂（Ａ－Ｉ）の調製例を示すものである。

【０３３９】

温度計、還流冷却器、攪拌機および滴下漏斗を備えた反応容器に、フェニルトリメトキシシランの３５４部およびイソプロパノールの３６５部を仕込んで、８０℃にまで昇温した。

【０３４０】

次いで、同温度で、「ＡＰ－３」［大八化学工業所（株）製の、イソプロピルアシッドホスフェートの商品名］の２．９部と、イオン交換水の９６部とを、５分間を要して滴下し、同温度で、４時間のあいだ攪拌したのちに、核磁気共鳴分析（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）で以て、フェニルトリメトキシシランの加水分解が、１００％進行していることを確認した。

【０３４１】

しかるのち、重合体（ａ－１－１）の１，４８０部を添加し、同温度で、４時間のあいだ攪拌して、ポリシロキサンと、重合体（ａ－１－１）との縮合物を調製した。この縮合物を、^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析した処、此の重合体（ａ－１－１）に含まれていたトリメトキシシリル基の加水分解が、１００％進行していることが判明した。

【０３４２】

次いで、同温度で、トリエチルアミンの５５部と、イオン交換水の１，４８５部との混合物を、３０分間かけて滴下したのち、減圧蒸留で、メタノールと、イソプロパノールなどのアルコール類を除いて、不揮発分が４４．９％なる目的水性樹脂を得た。以下、これを（Ａ－Ｉ－１）と略記する。

【０３４３】

しかるのち、此の水性樹脂（Ａ－Ｉ－１）を、４０℃に、１ヶ月間保存したが、保存後の水性樹脂において、ゲル化や、沈澱物の析出などの異状は、全く、認められずに、此の水性樹脂（Ａ－Ｉ－１）は、極めて、保存安定性に優れるものであるということが判明した。

【０３４４】

実施例２～実施例１０

【０３４５】

これらの諸例も亦、水性樹脂（Ａ－Ｉ）の調製例を示すものである。

【０３４６】

ポリシロキサン（ａ－２）を合成するための珪素化合物の種類と、その量ならびに溶剤、触媒および水の使用量とを、そして、重合体（ａ－１）の種類と、その使用量とを、さらには亦、中和反応の際の塩基性化合物の使用量と、水の使用量とを、第２表に示すように変更した以外は、実施例１と同様に縮合反応、中和反応ならびに水性化を行なって、同表に示すような性状値を有する、各種の水性樹脂（Ａ－Ｉ）を得た。それらの水性樹脂は、同表に示すように略記をする。

【０３４７】

【表５】

第２表（１－１）		実施例２	実施例３	実施例４
ａ－２の調製	イソプロパノール	４４６	６０４	４４１
	ＰＴＭＳ	４６７	７７１	３５４
	ＤＭＤＭＳ			２１４
	イオン交換水	１２７	２１０	１９３
	「ＡＰ－３」	３．８	６．３	５．８
Ａ－Ｉの調製	重合体（ａ－１－１）	１２５５	８９８	１２０２
	トリエチルアミン	４９	３５	４６
	イオン交換水	１４４７	１３４３	１３７５
不揮発分　（％）		４４．２	４２．３	４６．０
保存安定性		異　状　な　し		
水性樹脂の呼称		Ａ－Ｉ－２	Ａ－Ｉ－３	Ａ－Ｉ－４

【０３４８】

《第２表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。
【０３４９】
「ＰＴＭＳ」……フェニルトリメトキシシランの略記
「ＤＭＤＭＳ」……ジメチルジメトキシシランの略記
【０３５０】
「保存安定性」は、上記のように調製された、それぞれの水性樹脂を、しかるのちに、４０℃に、１ヵ月間のあいだ保存をして、保存後の水性樹脂において、保存前には認められなかった、それぞれ、ゲル化や沈澱物の析出などの、いわゆる異状が無いかどうかを確認した、それらの結果を示しているものである。
【０３５１】
【表６】

第　2　表（1－2）		実施例5	実施例6	実施例7
a－2の調製	イソプロパノール	568	436	390
	PTMS	495	354	212
	DMDMS	300	107	
	MTES		159	
	「SH－6018」			169
	イオン交換水	270	193	58
	「AP－3」	8．1	5．8	1．7
A－Iの調製	重合体（a－1－1）	928	1213	1312
	トリエチルアミン	35	46	49
	イオン交換水	1282	1375	1516
不揮発分　（%）		43．9	44．7	44．3
保存安定性		異　状　な　し		
水性樹脂の呼称		A－I－5	A－I－6	A－I－7

【0352】
《第2表の脚注》
「MTES」……メチルトリエトキシシランの略記
「SH－6018」……東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製の、シラノール基含有ポリシロキサンの商品名
【0353】
【表7】

第　2　表（1－3）

		実施例8	実施例9	実施例10
a－2の調製	イソプロパノール	455	409	352
	PTMS	467	467	467
	イオン交換水	127	127	127
	「AP－3」	3．8	3．8	3．8
A－Iの調製	重合体（a－1－2）	1246		
	重合体（a－1－3）		1292	
	重合体（a－1－4）			1224
	トリエチルアミン	49	49	49
	イオン交換水	1447	1447	1447
不揮発分　（%）		44．2	42．3	46．0
保存安定性		異状なし		
水性樹脂の呼称		A－I－8	A－I－9	A－1－10

【0354】
実施例11～13
【0355】
これらの諸例は、水性樹脂（A－II）の調製例を示すというものである。
【0356】
ポリシロキサン（a－2）を合成するための珪素化合物の種類と、その使用量ならびに溶剤、触媒および水の使用量とを、そして、重合体（a－3）の種類と、その使用量とを、さらには亦、中和反応の際の塩基性化合物の使用量と、水の使用量とを、第2表に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、縮合反応、中和反応ならびに水性化を行なって、同表に示すような性状値を有する、各種の水性樹脂（A－II）を得た。それらの水性樹脂は、同表に示すように略記をする。
【0357】
【表8】

第　２　表（２－１）		実施例１１	実施例１２	実施例１３
a－2の調製	イソプロパノール	３３９	３５７	３９１
	ＰＴＭＳ	４６７	４６７	４６７
	イオン交換水	１２７	１２７	１２７
	「ＡＰ－３」	３．８	３．８	３．８
A－IIの調製	重合体（ａ－３－１）	１３６２		
	重合体（ａ－３－２）		１３４４	
	重合体（ａ－３－３）			１３１０
	トリエチルアミン	４９	４９	４９
	イオン交換水	１４４７	１４４７	１４４７
不揮発分　（％）		４２．１	４３．３	４２．０
保存安定性		異　状　な　し		
水性樹脂の呼称		Ａ－ＩＩ－１	Ａ－ＩＩ－２	Ａ－ＩＩ－３

【０３５８】
《第２表の脚注》
原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。
【０３５９】
「ＰＴＭＳ」……フェニルトリメトキシシランの略記
【０３６０】
「保存安定性」は、上記のように調製された、それぞれの水性樹脂を、しかるのちに、４０℃に、１ヵ月間のあいだ保存をして、保存後の水性樹脂において、保存前には認められなかった、それぞれ、ゲル化や沈澱物の析出などの、いわゆる異状が無いかどうかを確認した、それらの結果を示しているものである。
【０３６１】
応用例１～９

まず、水性樹脂（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）の一部と、顔料と、エチレングリコールモノブチルエーテルとの混合物を、サンドミルを使用して分散せしめ、顔料重量濃度（ＰＷＣ）が６０％なる、各種のミルベースを調製せしめ、次いで、それぞれのミルベースに、（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）の残りの全量を添加して、混合せしめるということによって、各種の白色ベースを調製した。

【０３６２】

そして、それぞれの白色ベースに対して、水と、必要に応じて、化合物（Ｂ）とを配合せしめるということによって、ＰＷＣが３５％なる、各種の白色塗料を調製した。

【０３６３】

上記のように調製される、それぞれの白色塗料に使用した、水性樹脂（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）、顔料、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび化合物（Ｂ）の使用比率は、第３表に示す通りである。

【０３６４】

かくして得られた、それぞれの白色塗料を、予め、ポリエステル／メラミン系の塗料が塗装され、焼き付けされた塗装鋼板であって、しかも、水研ぎされた此の鋼板上に、乾燥膜厚が約４０マイクロ・メーター（μｍ）となるように、アプリケーターで塗布し、同表に示すような硬化条件で以て、各種の硬化塗膜を得た。

【０３６５】

此処において得られた、本発明に係る常温硬化型水性樹脂組成物を用いた、それぞれの塗膜は、いずれもが、とりわけ、外観に優れるというものであることが明らかとなった。それぞれの塗膜についての諸性能の評価判定を行なった。それらの結果は、まとめて、同表に示す。

【０３８５】

【表９】

第　３　表（３－１）

		応用例１	応用例２	応用例３
水性樹脂	樹脂（Ａ－Ｉ－１）	１２１４	１１４２	９２５
化合物（Ｂ）	ＧＰＴＭＳ 「エチルシリケート４０」	１０５	９９ ３９	８０ １５４
溶剤	ＥＧＭＢＥ	５０	５０	５０
顔料	「ＣＲ－９７」	３５０	３５０	３５０

【０３８６】

《第３表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【０３８７】

「ＧＰＴＭＳ」……３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランの略記

「エチルシリケート４０」は、コルコート（株）製の、テトラエトキシシランの部分加水

分解縮合物の商品名である。
「ＣＲ－９７」は、「タイペーク ＣＲ－９７」の略記であって、石原産業（株）製の、ルチル型酸化チタンの商品名である。
「ＥＧＭＢＥ」……エチレングリコールモノブチルエーテルの略記
【０３８８】
【表１０】

第 ３ 表（３－２）

		応用例１	応用例２	応用例３
硬化条件	硬化温度（℃）	室温に	室温に	室温に
	硬化時間	１週間	１週間	１週間
塗膜諸性能	耐候性	８７	８９	８８
	耐汚染性	３．８	２．１	１．６
	耐酸性	◎	◎	◎
	耐アルカリ性	異状なし	異状なし	僅かに光沢低下

「耐候性」は、サンシャイン・ウエザオメーターによる、２，０００時間に及ぶ曝露を行なったのちの、塗膜の６０度鏡面反射率（％）なる光沢値を、未曝露時における、塗膜の同上の光沢値で以て除して、それを、１００倍した値（光沢保持率：％）を表示したものである。
その値が大きいほど、耐候性が良好であるということを示している。
「耐汚染性」は、屋外において、２ヵ月間に及ぶ曝露を行なったのちの塗膜と、未曝露時の塗膜との色差△Ｅを表示したものである。その値が、０に近いほど、耐汚染性が良好であるということを示している。
「耐酸性」は、「耐酸性雨性」の代用試験として行なうものであり、それぞれの硬化塗膜の表面上に、１０％硫酸水溶液の０．１ミリ・リットルを載せた試験板を、６０℃の熱風乾燥器中に、３０分間のあいだ保持したのち、塗膜表面を水洗乾燥してから、その表面の状態を、目視により評価判定した。その際の評価判定の基準は、次の通りである。
◎…エッチングなし
○…若干ながら、エッチングあり
△…光沢が低下している
×…エッチングが著しい
「耐アルカリ性」は、それぞれの試験板を、５％水酸化ナトリウム水溶液中に、室温下において、２４時間のあいだ浸漬せしめたのちに、塗膜表面を、各別に、水洗し乾燥してから、その表面状態を、目視により評価判定したものである。
【０３８９】
【表１１】

第　3　表（4－1）		応用例4	応用例5	応用例6
水性樹脂	樹脂（A－I－5）	1320		
	樹脂（A－I－6）		1255	
	樹脂（A－I－8）			1253
化合物（B）	GPTMS	71	90	95
溶剤	EGMBE	50	50	50
顔料	「CR－97」	350	350	350

【0390】
《第3の脚注》
原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。
【0391】
【表12】

第　3　表（4－2）		応用例4	応用例5	応用例6
硬化条件	硬化温度（℃）	室温に	室温に	室温に
	硬化時間	1週間	1週間	1週間
塗膜諸性能	耐候性	87	89	90
	耐汚染性	4.0	3.5	3.4
	耐酸性	◎	◎	◎
	耐アルカリ性	異状なし	異状なし	異状なし

【0392】
【表13】

第　3　表（5－1）		応用例7	応用例8	応用例9
水性樹脂	重合体（A－I－9）	1301		
	重合体（A－I－10）		1336	
	重合体（A－II－2）			1346
化合物（B）	「EX－612」	98		
	「KP－392」		36	
	「EGM－202」			66
溶剤	EGMBE	50	50	50
顔料	「CR－97」	350	350	350

【0393】
《第3表の脚注》
原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。
【0394】
「EX－612」は、「デナコール EX－612」の略記であって、ナガセ化成工業（株）製の、ソルビトールポリグリシジルエーテルの商品名である。
【0395】
「KP－392」は、信越化学工業（株）製の、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物である。
【0396】
「EGM－202」は、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製の、珪素原子に結合したメトキシ基と、3－グリシドキシプロピル基とを併有する形の、環状のポリシロキサンの商品名である。
【0397】
【表14】

第　３　表（５－２）		応用例７	応用例８	応用例９
硬　化 条　件	硬化温度（℃） 硬化時間	室温に １週間	室温に １週間	室温に １週間
塗　膜 諸性能	耐候性 耐汚染性 耐酸性 耐アルカリ性	８９ ３．６ ◎ 異状なし	８８ ３．５ ◎ 異状なし	８９ ４．１ ○ 異状なし

【０３９８】
応用例１０
【０３９９】
本例は、各種の水性樹脂についての、とりわけ、保存安定性の評価判定を行なっているものである。
【０４００】
実施例１～１３において得られた、各種の水性樹脂（Ａ－Ｉ）および（Ａ－ＩＩ）を、４０℃に、１ヵ月間のあいだ保存せしめたのち、応用例１～９と同様の方法で以て、各種の白色ベースを調製し、水を、さらに必要に応じて、化合物（Ｂ）をも配合せしめるということによって、ＰＷＣが３５％なる各種の白色塗料を調製した。
【０４０１】
かくして得られた、それぞれの白色塗料に使用した、水性樹脂（Ａ－Ｉ）または（Ａ－ＩＩ）、顔料、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび化合物（Ｂ）の使用比率は、第３表に示す通りである。
【０４０２】
次いで、応用例１～９と同様の方法で以て、それぞれの白色塗料を試験塗板上に塗布せしめ、しかるのち、同表に示すような硬化条件で以て硬化せしめるということによって、各種の硬化塗膜を得た。
【０４０３】
此処において得られた、４０℃に、１ヵ月間のあいだ保存したのちの水性樹脂より調製された白色ベースを含有する、常温硬化型水性樹脂組成物を用いた、それぞれの塗膜は、いずれもが、とりわけ、外観に優れるというものであると共に、それぞれの塗膜の諸性能が、同表に示すような結果と、殆ど、差異が認められなかった。
【０４０４】
此等の各事実から、水性樹脂（Ａ－Ｉ）および（Ａ－ＩＩ）は、とりわけ、保存安定性に優れるというものであると判断されよう。
【０４０５】
以上に詳説した通り、本発明の製造法により得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液は、加水分解性シリル基および酸基を併有する重合体；あるいは加水分解性シリル基および酸基なる両基と、さらに、これらの両基以外の官能基をも併有する重合体と、珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有するポリシロキサンとを縮合反応せしめたのち、塩基性化合物で以て部分中和ないし完全に中和せしめて得られる樹脂を、水に分散ないしは溶解せしめるという、斬新なる製造方法により得ら

れるものであり、優れた硬化性ならびに優れた保存安定性を兼備するという、極めて実用性の高いものである。

【０４０６】

また、こうした水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液を必須の成分として含有する、常温硬化型水性樹脂組成物は、とりわけ、光沢保持性、耐雨垂れ汚染性ならびに耐酸性雨性などのような、いわゆる耐久性などに優れる塗膜を形成することの出来る、極めて実用性の高いものである。

【０４０７】

【発明の効果】

本発明の製造法により得られる水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液は、とりわけ、優れた硬化性と、優れた保存安定性とを兼備するというものであり、こうした水性樹脂分散体もしくは水性樹脂溶液を必須の成分として含有する、常温硬化型水性樹脂組成物は、とりわけ、曝露時の光沢保持性、耐雨垂れ汚染性ならびに耐酸性雨性などの、いわゆる耐久性に優れる硬化塗膜を形成することの出来る、特に、被覆用組成物として、極めて実用性の高いものである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－１５４３６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１６７３２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２０８３１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６９１３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１６３０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０００３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５１４６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２６１４５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５７７５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０２６６２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５６３６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５５９１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０６７３２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０９５３８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１７６４８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２７８３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－００３５１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０９１４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９６７５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 77/00- 77/62
C08L 83/00- 83/16
C09D183/00-183/16
C08G 81/00- 81/02
C08F290/00-290/14
C08F299/00-299/08
CA(STN)
REGISTRY(STN)