

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133287 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09C 3/08 (2006.01)
C01B 33/149 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09C 1/28 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057720
- (22) 国際出願日: 2012年3月26日(26.03.2012)
- (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 2011-070348 2011年3月28日(28.03.2011) JP
特願 2011-070351 2011年3月28日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 近藤 圭英 (KONDO, Yoshihide) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 白井 博明 (SHIRAI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外(SOGA, Michiharu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1
- 号 国際ビルディング 8階 曾我特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

(54) Title: SILICA COMPOSITION

(54) 発明の名称: シリカ組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an additive for a solvent-based coating material which has high coating material product stability when added to a solvent-based coating material and whereby the resulting coating film has excellent abrasion resistance. Specifically, the present invention provides a silica composition containing silica coated with a cationic surfactant represented by a specific structure, and also provides a solvent-based coating material composition comprising the silica composition.

(57) 要約: 本発明は、溶剤型塗料に添加したとき塗料の製品安定性が高く、得られる塗膜の耐擦傷性が優れる溶剤型塗料用の添加剤を提供することを目的とする。具体的に、本発明は特定の構造で表されるカチオン界面活性剤に被覆されたシリカからなるシリカ組成物、および当該シリカ組成物を含む溶剤型塗料組成物を提供する。



WO 2012/133287 A1

明 細 書

発明の名称：シリカ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、溶剤型塗料に添加することで耐擦傷性が良好な塗膜を得ることができるシリカ組成物に関する。

背景技術

[0002] 自動車等の車両や電化製品等の塗装において、その多くは複数の塗料を重ね塗りしているが、自動車の塗装面の最上部に塗布される塗料には、下塗りされた塗料の保護や光沢等の意匠性が要求されている。しかしながらこうした塗装を施した製品を長年使用していると、例えば自動車であれば、石や砂等が塗装面と接触してチッピングと呼ばれる傷がつく場合や、自動洗浄機のブラシで塗装面が傷つく場合、ドアをロックするための鍵が塗装面に触れて傷がつく場合等、様々な要因で塗装面に傷がつく。係る傷は塗装面の意匠性を悪化させ、更には下塗り等の塗装面に悪影響を及ぼす場合もあることから、塗装面の最上部に塗布される塗料には耐擦傷性が求められている。

[0003] 耐擦傷性の効果を発揮させるためには、樹脂の種類や配合割合等を規定することが最も一般的に行われている。具体的には、塗膜を硬くさせて耐擦傷性を出す方法が知られているが、硬い塗膜は一旦傷がつくと、塗膜が割れる等の問題を生じる場合があり、満足できる耐擦傷性が得られていないのが現状である。一方、塗膜を軟らかくし、塗膜の弾力性を利用して細かい傷を自己修復させる技術も知られている。しかし軟らかい塗膜は、修復できない大きな傷がつきやすく、更に汚れがつきやすいという問題がある。

[0004] そこで耐擦傷性を向上させる添加剤を塗料に添加することで、塗膜の耐擦傷性を向上させる試みがなされている（例えば、特許文献1，2を参照）。使用される添加剤はシリカ等の微粒子であり、こうした微粒子を入れると塗膜が硬くなり、傷がつきにくくなる。しかしながら要求されるほどの耐擦傷性は得ることができず、更に一部の微粒子では塗料中での安定性が不良とい

う問題もある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-189477号公報

特許文献2：国際公開第2005/121265号

発明の概要

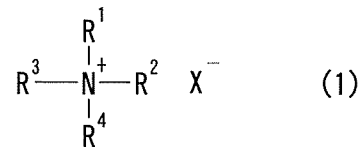
発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明が解決しようとする課題は、溶剤型塗料に添加したとき塗料の製品安定性が高く、得られる塗膜の耐擦傷性が優れる溶剤型塗料用の添加剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] そこで本発明者等は鋭意検討し、耐擦傷性に優れる溶剤型塗料用の添加剤を見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、下記の一般式(1)で表されるカチオン界面活性剤に被覆されたシリカからなるシリカ組成物である。

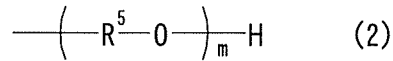
[0008] [化1]



[0009] (式中、Xはハロゲン原子又はメチル硫酸誘導体を表し、R¹～R⁴はそれぞれ独立して炭素数1～36の炭化水素基、またはエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数1～36の炭化水素基、または下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基を表す。ただし、R¹～R⁴の少なくとも1つは(i)下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基、(ii)炭素数6～36の炭化水素、または(iii)エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数6～36の炭化水素基でなければならない。)

[0010]

[化2]



[0011] (式中、mは1～100の数を表し、R⁵は炭素数2～4のアルキレン基を表す。)

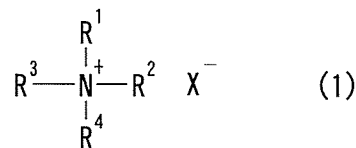
発明の効果

[0012] 本発明の効果は、溶剤型塗料に添加したとき塗料の製品安定性が高く、得られる塗膜の耐擦傷性が優れた溶剤型塗料用の添加剤であるシリカ組成物を提供したことにある。

さらに、一般式(1)で表されるカチオン界面活性剤のR¹～R⁴のいずれかが一般式(2)で表されるポリエーテル基である場合は、更にクリアコートに対して透明性が低下しないという効果も奏する。

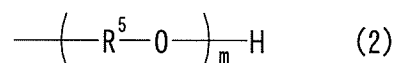
[0013] 本発明のシリカ組成物は、下記の一般式(1)で表されるカチオン界面活性剤に被覆された粒状のシリカである。

[0014] [化3]



[0015] (式中、Xはハロゲン原子又はメチル硫酸誘導体を表し、R¹～R⁴はそれぞれ独立して炭素数1～36の炭化水素基、またはエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数1～36の炭化水素基、または下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基を表す。ただし、R¹～R⁴の少なくとも1つは(i)下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基、(ii)炭素数6～36の炭化水素、または(iii)エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数6～36の炭化水素基でなければならない。)

[0016] [化4]



(式中、 m は1～100の数を表し、 R^5 は炭素数2～4のアルキレン基を表す。)

[0017] 一般式(1)の R^1 ～ R^4 は、炭素数1～36の炭化水素基、またはエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数1～36の炭化水素基、または上記の一般式(2)で表されるポリエーテル基を表す。

[0018] 炭素数1～36の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ターシャリペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、イソウンデシル基、ドデシル基、イソドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、イソテトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、ヘキサコシル基、オクタコシル基、トリアコンチル基、2-ブチルオクチル基、2-ブチルデシル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、2-ヘキサデシルオクタデシル基、モノメチル分枝-イソステアリル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、イソペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トルイル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オ

クチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等のアリール基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、メチルシクロペンテニル基、メチルシクロヘキセニル基、メチルシクロヘプテニル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

[0019] エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数1～36の炭化水素基としては、例えば、上記に挙げた炭化水素基の1箇所または2箇所以上の水素原子を水酸基で置換、もしくは炭素-炭素結合の1箇所または2箇所以上にエステル基やアミド基を導入する形で置換、あるいはこれらの置換基を2種以上置換したものが挙げられる。エステル基で置換すると炭素数が増えるが、全体で炭素数1～36になるように置換する。

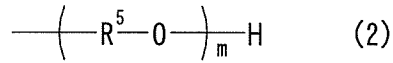
なお、一般式(1)のカチオン界面活性剤がエステル基を有する場合は、ジメチルモノエタノールアミンやモノメチルジメタノールアミン等のジアルキルアルカノールアミンやモノアルキルジアルカノールアミンに、ラウリン酸やオレイン酸等の脂肪酸をエステル化反応させ、その後メチルクロライド等の4級化剤で4級化することで得られる。また、アミド基を含有する場合は、N,N-ジメチル-エチレンジアミン等のジアミンと脂肪酸とをアミド化反応させた後、メチルクロライド等の4級化剤で4級化することで得られる。

[0020] 一般式(2)のR⁶は2～4のアルキレン基を表す。こうしたアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、ブチレン基、1-エチルエチレン基、2-エチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、ターシャリブチレン基等が挙げられる。mは1～100の数を表す。

[0021] 一般式(1)のR¹～R⁴は上記に挙げた基の少なくとも1つの基は、(i) 下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基、(ii) 炭素数6～36の

炭化水素基、または (i i i) エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか 1 種以上の置換基を有する炭素数 6 ~ 3 6 の炭化水素基でなければならない。

[0022] [化5]



(式中、mは1~100の数を表し、R⁵は炭素数2~4のアルキレン基を表す。)

[0023] 上記 (i) において、一般式 (2) の m は 1 ~ 1 0 0 の数を表すが、好ましくは 3 ~ 8 0 の数であり、より好ましくは 5 ~ 4 0 の数である。m の値が小さいと、本発明の効果が十分に発揮されない場合があり、m の値が大きいと、分子内に占めるカチオン基の割合が低下するため添加量を多くしなければならず、m の値が 1 0 0 を超えると添加量が多くなりすぎて塗膜の物性が悪化してしまう。R⁵は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を表し、上記に挙げたものを例示として挙げるができるが、これらは単独の基による単独重合でも、複数の基によるブロック重合あるいはランダム重合のいずれでもよい。

[0024] 上記 (i i) における炭素数 6 ~ 3 6 の炭化水素基としては、上記に挙げた炭化水素基の中で炭素数 6 ~ 3 6 のものを例示として挙げるができるが、これらの中でも炭素数 8 ~ 1 8 の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数 1 0 ~ 1 8 の脂肪族炭化水素基がより好ましい。炭素数が 6 未満の場合は耐擦傷性や塗膜の透明性が悪くなる場合があり、炭素数が 3 6 を超えると水への溶解性が悪くなり、シリカへの吸着反応が進まない場合がある。

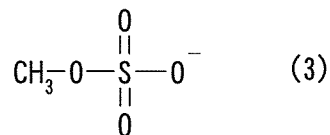
[0025] 上記 (i i i) における、エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか 1 種以上の置換基を有する炭素数 6 ~ 3 6 の炭化水素基としては、上記に挙げたエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか 1 種以上の置換基を有する炭化水素基の中で炭素数 6 ~ 3 6 のものを例示として挙げるができるが、これらの中でもエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか 1 種の置換基を有する炭素数 8 ~ 1 8 の脂肪族炭化水素基が好ましく、エステル基、アミド基および水酸基から選択され

るいずれか1種の置換基を有する炭素数10～16の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

[0026] 上記の(i)～(iii)のいずれかの基が一般式(1)の中に1つ以上あればよいが、これらが1～3つあることが好ましく、1また2つあることが更に好ましく、塗膜の透明性の観点から(i)が1以上あることが最も好ましい。なお、一般式(1)に(ii)または(iii)のみが存在する場合は、これが2つあることが好ましい。また(i)～(iii)以外の基は、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0027] 一般式(1)のX⁻は対イオンであり、Xはハロゲン原子またはメチル硫酸誘導体を表す。メチル硫酸誘導体の場合のX⁻は、下記の一般式(3)で表すことができる。

[0028] [化6]



[0029] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらの中でも、カチオン界面活性剤の製造が容易で安価に製造できることから、ハロゲン原子が好ましく、塩素原子、臭素原子がより好ましく、塩素原子が更に好ましい。

[0030] 本発明に使用するシリカは、粒状であればいずれのシリカであっても利用できる。また、少量であればシリカに酸化アルミニウムや酸化チタン等の他の金属酸化物が含有していてもかまわない。こうした金属酸化物を含有する場合、金属酸化物の含有量はシリカの50モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましく、5モル%以下が更に好ましい。更に、これら粒状のシリカは、粒径が300nm以下であることが好ましく、水系のコロイダルシリカがより好ましい。なお、これらの粒径は、動的光散乱式流動分布測定装置等の粒度分布測定装置を使用して測定すればよい。

- [0031] 水系コロイダルシリカは通常、固形分が10～50質量%水溶液として製品化されており、珪酸塩やテトラアルコキシシラン等を原料に水溶液として製造されるが、原料の種類については特に指定はない。コロイダルシリカの粒径についても特に指定はないが、1～200nmが好ましく、3～100nmがより好ましく、5～50nmが更に好ましい。なおコロイダルシリカは製品安定性が良好なほど好ましく、具体的には40℃の雰囲気下で1ヶ月以上ゲル化しないものであれば製品安定性が良好なコロイダルシリカとして好ましく使用できる。なお、溶剤等に分散したコロイダルシリカ類も知られているが、これらは通常コロイダルシリカを変性剤でアルキル変性等した変性コロイダルシリカであり、本発明には使用することができない。
- [0032] 本発明のシリカ組成物は、上記のシリカの周りに一般式(1)で表されるカチオン界面活性剤を被覆したものである。被覆方法としては、例えば、コロイダルシリカとカチオン界面活性剤とを混合して一定時間加熱反応すればよい。加熱反応により、コロイダルシリカの周囲にカチオン界面活性剤の強固な保護膜が形成される。
- [0033] カチオン界面活性剤の配合量に関して特に規定はないが、シリカ100質量部(コロイダルシリカの場合は、上記質量はシリカ固形分質量)に対して、カチオン界面活性剤が5～600質量部であることが好ましく、10～300質量部がより好ましく、20～200質量部が更に好ましい。カチオン界面活性剤が5質量部未満になると塗料中での分散性が不良になる場合や耐擦傷性が不十分になる場合があり、600質量部を超えると添加量に見合った効果が得られない場合や、塗料に配合したときに塗料の物性や得られる塗膜の物性に悪影響を与える場合がある。
- [0034] また、本発明のシリカ組成物は無溶媒で粉末の形態でもよいが、粉末の状態では長期の保存で粒子同士が融着して粉末が固形化する場合があるため、有機溶媒に分散させることが好ましい。使用できる有機溶媒としては、常温で液状であればいずれの有機溶媒でも使用できる。こうした有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、

ブタノール等のアルコール系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ポリアルキレングリコールモノアセテート、ポリアルキレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；アセトン、ブタノン、ジエチルケトン、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等のケトン系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル等の炭化水素系溶媒が挙げられる。これらの中でも製造が容易なことから、水と分離するエステル系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲン系溶媒、炭化水素系溶媒が好ましく、更に安全性が高いことからエステル系溶媒、ケトン系溶媒、炭化水素系溶媒がより好ましい。なお、水と分離する溶媒が好ましい理由は下記の製造方法で詳しく説明する。

[0035] 有機溶媒中に本発明のシリカ組成物を分散させる場合、本発明のシリカ組成物の含量は、組成物全量に対して5～50質量%になるように含有させることが好ましく、10～40質量%がより好ましい。5質量%未満の場合は塗料に配合したときに大量の有機溶媒が塗料に配合され、塗料の物性に悪影響がでる場合がある。また50質量%を超えると、本発明のシリカ組成物の有機溶媒中での安定性が悪化する場合がある。

[0036] 本発明のシリカ組成物の具体的な製造方法としては、例えば、有機溶媒とカチオン界面活性剤を入れた系に対して、40～100℃でコロイダルシリカ水溶液を滴下し、同温度で1～10時間混合して被覆反応させればよい。なお反応中あるいは反応終了後に、系内に存在する水分を除去することが好ましく、水を除去すると同時に有機溶媒に分散させることがより好ましい。水の除去方法及び有機溶媒に分散させる方法としては、例えば、混合時に共沸して蒸発した有機溶媒と水とを冷却して分液ロートに導き、分液ロート内で有機溶媒と水とを分離し、水のみを除去して有機溶媒を系内に戻せばよい。この工程によりほとんどの水を除去することが可能であるが、そのためには使用する有機溶媒が水と分離する性質を持つものであることが好ましい。

なお水と混合する有機溶媒を使用する場合には、一定量の水及び有機溶媒を除去した後に有機溶媒を追加する工程を設け、水分量が一定値以下になるまでこの工程を繰り返せばよい。上記反応と水の除去を行った後、必要であれば100～150℃で30分～3時間程度の熟成を行うことで、有機溶媒に分散した本発明のシリカ組成物を得ることができる。また、本発明のシリカ組成物を粉末として得る場合には、有機溶媒に分散した本発明のシリカ組成物から有機溶媒を減圧蒸留等で全量除去する、あるいは反応が終了した時点で水または有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒を全量除去すればよい。

[0037] 得られた本発明のシリカ組成物を溶剤型塗料に添加し、均一になるまで混合することで本発明の溶剤型塗料組成物を得ることができる。添加時に有機溶媒が溶剤型塗料内に配合されてもよいが、塗料に有機溶剤が多量に入ると塗料の物性に悪影響が出るので、有機溶剤中の本発明のシリカ組成物の濃度は、上記のように一定量の濃度であることが好ましい。溶剤型塗料としては公知の溶剤型塗料であればいずれも使用でき、例えば、(メタ)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、メラミン樹脂及びこれらの混合物等の塗料が挙げられる。これらの塗料の中でも、耐擦傷性の効果を発揮し易いことから、(メタ)アクリル樹脂を含有する溶剤型塗料が好ましい。

[0038] こうした(メタ)アクリル樹脂を構成するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸のC₁～C₁₈のアルキル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸が挙げられる。これらのモノマーの中でも、他のモノマーと共重合できるヒドロキシル基含有(メタ)

) アクリル酸が好ましい。

[0039] これらのモノマーを重合して得られる樹脂の分子量は規定されないが、(メタ)アクリル酸系ホモポリマー及び他のモノマーと共重合したコポリマーともに、重量平均分子量が500~100000のものが好ましく、1000~50000がより好ましく、2000~30000が更に好ましい。なお、他のモノマーと共重合したコポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリルウレタン樹脂、(メタ)アクリルポリエステル樹脂、(メタ)アクリルメラミン樹脂等が挙げられるが、主剤に(メタ)アクリル系樹脂を使用し、硬化剤にウレタン系硬化剤を使用した(メタ)アクリルウレタン樹脂が好ましい。

[0040] 本発明のシリカ組成物の添加量は規定されないが、溶剤型塗料に含まれる樹脂成分の0.1~30質量%添加することが好ましく、0.5~10質量%がより好ましい。0.1質量%未満であると耐擦傷性の効果が得られない場合があり、30質量%を超えると溶剤型塗料組成物の安定性が悪化する場合がある。

[0041] 本発明の溶剤型塗料組成物の用途は限定されず、溶剤型の塗料が使用される用途であればいずれの用途にも使用できるが、耐擦傷性が良好なことから被塗布物の最表面に塗布する用途に使用することが好ましい。こうした用途としては、例えば、建築・建材用の塗料、家電製品用の塗料、自動車用の塗料が挙げられ、これらのなかでも表面の傷が問題になる、家電製品用の塗料(トップコート)及び自動車用の塗料(トップコート)に使用することが好ましい。また、一般式(1)のカチオン界面活性剤が上記の一般式(2)で表されるポリエーテル基を有する場合は塗料の透明性を低下させないため、透明性が問題になる自動車用のクリアコートに使用することがより好ましい。

実施例

[0042] 以下本発明を実施例により、具体的に説明する。

<カチオン界面活性剤に被覆されたシリカの製造：試料1の製造>

冷却器付き分液ロート、温度計、滴下ロート及び攪拌機を付した容量1000mlの4つ口フラスコに、表1に示した試料1のカチオン界面活性剤36g及び有機溶媒としてメチルイソブチルケトン(MIBK)245gを入れ、攪拌しながら96℃に加熱した。続いて、滴下ロートに入れた360gのコロイダルシリカ(アデライトAT-20Q(シリカ固形分20質量%):株式会社ADEKA製)を系内に8時間かけて滴下した。コロイダルシリカ滴下中は、系内の温度を95~98℃に維持し、MIBKと水を共沸させた。MIBKと水の蒸留物を断続的に冷却器を通して集め、分液にて水を除去し、MIBKのみを回収して系内に戻す作業を繰り返し、反応中の系内の水分量を常に2~4質量%になるように保持した。

なお、コロイダルシリカ(アデライトAT-20Q)の平均粒径は20nmであった。この平均粒径は、コロイダルシリカ5gに純粋10gを添加した溶液を動的光散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所株式会社製:LB-550)にて測定した。

[0043] 滴下終了後、系内を130℃に昇温させて熟成し、同時に共沸を続けて系内の水分を除去した。熟成と水分除去を1時間行った後、系内を冷却してからペーパーフィルターでろ過し、カチオン界面活性剤に被覆されたコロイダルシリカの分散液(試料1)を得た。実施例1は、固形分30質量%、水分含量0.1%の液状である。

[0044] 試料12は、カチオン界面活性剤としてラウリルトリメチルアンモニウムを使用したこと以外は試料1と同様の製造方法でシリカ分散液を製造した。

[0045] <試料2~32>

試料1と同様の製造方法で、カチオン界面活性剤の種類と有機溶媒の種類を変えたもの、及び界面活性剤の種類を変えたものを使用して、試料2~28のコロイダルシリカの分散液を製造した。使用したカチオン界面活性剤等の構造と有機溶媒の種類を表1および2に記載した。また、いずれの試料においても平均粒径は20nmであった(測定方法は上記と同じ。)

なお、表1における試料1~20は本発明品、試料21~32は比較品で

ある。また、以下の比較例 3 1 は未変性のコロイダルシリカを使用し、比較例 3 2 は塗料のみで試験を行った。

[0046] 試料 2 9

冷却器付き分液ロート、温度計、滴下ロート及び攪拌機を付した容量 2 0 0 0 m l の 4 つ口フラスコに、コロイダルシリカ（アデライト A T - 2 0 Q（シリカ固形分 2 0 質量%）：株式会社 A D E K A 製）を 1 8 0 g、イソプロパノールを 1 8 0 g、2 5 質量%のアンモニア水 1. 5 g を入れ攪拌し、そこにジメチルジメトキシシラン 1 8 g を 3 0 分かけてゆっくり添加した。添加終了後、7 0 ~ 7 5 ° C に加熱して 6 時間反応させ、反応終了後室温まで冷却した。その後、酢酸ブチル 5 4 0 g を添加し、3 0 ~ 4 0 ° C で水とイソプロパノールが蒸留する程度に減圧し、水分が 0. 5 質量%以下になるまで蒸留を行い、酢酸ブチルに分散したジメチル変性コロイダルシリカ（試料 2 9）を得た。試料 2 9 の固形分は 3 0. 2 質量%、水分含量 0. 2 質量%であった。

[0047] 試料 3 0

試料 2 9 と同様の装置を使用し、ジメチルジメトキシシラン 1 8 g をトリメチルメトキシシラン 1 8 g に変え、酢酸ブチル 5 4 0 g を M I B K 5 4 0 g に変えた以外は同様の方法で反応し、M I B K に分散したトリメチル変性コロイダルシリカ（試料 2 3）を得た。試料 3 0 の固形分は 3 0. 1 質量%、水分含量 0. 1 質量%であった。なお水の除去方法に関しては、試料 1 の製造と同様方法で分液を行って水の除去を行った。

試料 3 1 : アデライト A T - 2 0 Q

[0048]

[表1]

表1

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	有機溶媒	
試料	1	ポリオキシエチレン (10E0)	エチル	エチル	メチル	MIBK
	2	ポリオキシプロピレン (10P0)	エチル	エチル	メチル	MIBK
	3	ポリオキシブチレン (5B0)	エチル	エチル	メチル	酢酸ブチル
	4	ポリオキシプロピレン (20P0)	エチル	エチル	メチル	MIBK
	5	ポリオキシプロピレン (10P0)	ポリオキシプロピレン (10P0)	メチル	メチル	MIBK
	6	ポリオキシプロピレン (10P0)	ポリオキシプロピレン (10P0)	ポリオキシプロピレン (10P0)	メチル	MIBK
	7	ポリオキシプロピレン (10P0)	ヒドロキシエチル	メチル	メチル	MIBK
	8	ポリオキシプロピレン (10P0)	ポリオキシプロピレン (10P0)	オクチル	メチル	MIBK
	9	ドデシル	ポリオキシプロピレン (10P0)	ポリオキシプロピレン (10P0)	メチル	MIBK
	10	ヒドロキシプロピル	エチル	エチル	メチル	MIBK
	11	ポリオキシプロピレン (3P0)	エチル	エチル	メチル	MIBK
	12	ドデシル	メチル	メチル	メチル	MIBK
	13	デシル	メチル	メチル	メチル	MIBK
	14	テトラデシル	メチル	メチル	メチル	MIBK
	15	オクタデシル	メチル	メチル	メチル	MIBK
	16	オレイル	メチル	メチル	メチル	MIBK
	17	オクタデシル	オクタデシル	メチル	メチル	MIBK
	18	ドデシル	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	メチル	酢酸ブチル
	19	エステル基含有	ヒドロキシエチル	ヒドロキシエチル	メチル	MIBK
	20	アミド基含有	メチル	メチル	メチル	酢酸ブチル

[0049] [表2]

表2

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	有機溶媒	
試料	21	メチル	メチル	メチル	メチル	MIBK
	22	エチル	エチル	エチル	エチル	酢酸ブチル
	23	ブチル	ブチル	ブチル	ブチル	酢酸ブチル
	24	ポリオキシエチレン(3E0)ラウリルエーテルホスフェート				MIBK
	25	ポリオキシエチレン(3E0)ラウリルエーテルサルフェートNa塩				MIBK
	26	ポリオキシエチレン(12E0)ラウリルアルコール				MIBK
	27	ブルロニック型界面活性剤 (アデカブルロニックL-62 : (株)ADEKA 製)				MIBK
	28	ポリオキシエチレン(10P0)ジエチルアミン				MIBK

[0050] *対イオンはいずれもクロルイオン (一般式 (1) においてXはCl)

*ポリオキシエチレン (10E0) : 一般式 (2) においてR⁵がエチレン基、mが10

*ポリオキシプロピレン (10P0) : 一般式 (2) においてR⁵がプロピレン基、mが10

*ポリオキシブチレン (5B0) : 一般式 (2) においてR⁵がブチレン基、

mが5

*ポリオキシプロピレン（20PO）：一般式（2）においてR⁵がプロピレン基、mが20

*エステル含有基： $C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2-$

*アミド含有基： $C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2-$

*試料24、25はアニオン界面活性剤

*試料26、27はノニオン界面活性剤

*試料28は3級アミン化合物

*MIBK：メチルイソブチルケトン

[0051] <耐擦傷性用試験板の作成>

下記のアクリル樹脂系の溶剤型塗料の樹脂成分に対して、上記の試料を5質量%添加し、均一になるまで混合して試験塗料とした。この試験塗料の状態を混合1時間後に観察した後、黒色ベースの電着塗装板にアプリケーションを使用して10milの厚さで塗布し、室温で10分間養生後、70℃で1時間焼付けを行い、更に1日養生した後に耐擦傷性試験を行った。なお試験塗料を観察した状態について下記の通り評価した。

[0052] （アクリル-ウレタン硬化型溶剤塗料）

スーパーダイヤモンドクリヤーベース（関西ペイント社製、アクリル系主剤）：100部

スーパーダイヤモンドクリヤー硬化剤（関西ペイント社製、ウレタン系硬化剤）：50部

レタンPG2Kシンナー（関西ペイント社製）：10部

（観察による評価）

○：均一透明

×：沈殿、浮遊物、濁り等の不均一な状態

[0053] <耐擦傷性試験>

荷重変動型摩擦・摩耗試験機（HHS-2000：HEIDON社製）の稼動部分にスチールウールを取り付け、下記の試験条件に従い当該スチール

ウールで試験板を擦り、色差計（CM-3700d：コニカミノルタ社製）を使用して試験前後のL値（明度）を測定してL値の差（ ΔL ）を算出した。試験前の試験板は、透明の塗膜越しに黒色の外観を有しているが、塗膜に傷がつくと白くなるためL値に差が出てくる。L値の差が少ないほど耐擦傷性が良好な塗膜と判断できる。なお、試験前のL値は、6.15であった。結果は表3に示した。

（試験条件）

荷重：1000g

スピード：10mm/秒

作動幅：40mm

往復回数：10回

[0054]

[表3]

表 3

		試料	L 値	ΔL 値	観察による評価
実施例	1	1	8.40	2.25	○
	2	2	8.17	2.02	○
	3	3	8.27	2.12	○
	4	4	8.20	2.05	○
	5	5	8.37	2.22	○
	6	6	8.50	2.35	○
	7	7	8.42	2.27	○
	8	8	8.51	2.36	○
	9	9	8.27	2.12	○
	10	10	8.70	2.55	○
	11	11	8.63	2.48	○
	12	12	8.50	2.36	○
	13	13	8.20	2.05	○
	14	14	8.57	2.42	○
	15	15	8.88	2.73	○
	16	16	8.47	2.32	○
	17	17	8.49	2.34	○
	18	18	8.53	2.38	○
	19	19	8.23	2.08	○
	20	20	8.31	2.16	○
比較例	1	21	11.78	5.63	×
	2	22	11.69	5.54	×
	3	23	11.60	5.45	×
	4	24	11.78	5.63	×
	5	25	11.88	5.73	×
	6	26	11.27	5.12	×
	7	27	11.37	5.22	×
	8	28	11.29	5.14	×
	9	29	10.27	4.12	○
	10	30	11.01	4.86	○
	11	31	11.34	5.19	×
	12	32	12.43	6.28	—

[0055] 試験前のL値：6.15

比較例 1 1 は、試料 3 1 であるアデライト A T - 2 0 Q をそのまま塗料に 5 質量%添加

比較例 1 2 は、塗料に添加剤未添加

[0056] 本発明者らは、一般式 (1) で表されるカチオン界面活性剤が一般式 (2) で表されるポリエーテル基を有する場合、当該カチオン界面活性剤を使用したシリカ組成物が塗料の透明性を低下させないことも見出した。これを示す実験結果を以下に示す。

[0057] <透明性用試験板の作成>

耐擦傷性用試験板の作成に使用した 2 液ウレタン硬化型溶剤塗料の樹脂成分に対して、上記の試料を 5 質量%添加し、均一になるまで混合して試験塗料とした。この試験塗料を無色透明のガラス板にアプリケーションナーを使用して 2 0 m i l の厚さで塗布し、室温で 1 0 分間養生後、7 0 ° C で 1 時間焼付けを行い、更に 1 日養生した後に塗膜の透明性を測定した。

<透明性試験>

作成した試験塗膜を、ヘーズメーター N D H - 2 0 0 0 (日本電色工業株式会社製) でガラス板に塗布した塗膜の濁度を測定した。濁度の数値が小さいほど、塗膜に濁りがなく透明に近い塗膜である。濁度の数値が 0 . 5 以下では目視でほぼ透明に見え、0 . 5 を超えると目視で濁りが確認でき、1 . 0 を超えると濁りがはっきり確認できる。

結果を表 4 に示した。この結果から分かるように、一般式 (1) で表されるカチオン界面活性剤が一般式 (2) で表されるポリエーテル基を有する場合、塗膜の透明性を悪化させないことが示された。

[0058]

[表4]

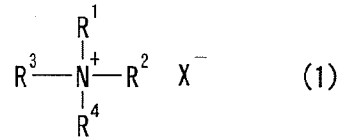
表4

試料	透明性試験結果
1	0.47
2	0.45
3	0.46
4	0.44
5	0.38
6	0.41
7	0.43
8	0.40
9	0.38
10	0.61
11	0.53
12	1.06
17	1.02
22	2.41
28	1.23
29	1.88
30	0.96
31	2.56
—	0.23

請求の範囲

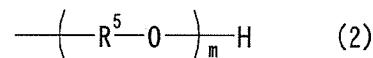
[請求項1] 下記的一般式（1）で表されるカチオン界面活性剤に被覆されたシリカからなるシリカ組成物。

[化7]



（式中、Xはハロゲン原子又はメチル硫酸誘導体を表し、R¹～R⁴はそれぞれ独立して炭素数1～36の炭化水素基、またはエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数1～36の炭化水素基、または下記的一般式（2）で表されるポリエーテル基を表す。ただし、R¹～R⁴の少なくとも1つは（i）下記的一般式（2）で表されるポリエーテル基、（ii）炭素数6～36の炭化水素、または（iii）エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数6～36の炭化水素基でなければならない。）

[化8]



（式中、mは1～100の数を表し、R⁵は炭素数2～4のアルキレン基を表す。）

[請求項2] シリカ100質量部に対して、被覆しているカチオン界面活性剤が5～600質量部であることを特徴とする請求項1に記載のシリカ組成物。

[請求項3] 前記シリカが、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項1または2に記載のシリカ組成物。

[請求項4] 前記コロイダルシリカの粒径が1～200nmであることを特徴とする請求項3に記載のシリカ組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のシリカ組成物および塗料用樹

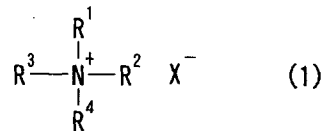
脂を含む溶剤型塗料組成物。

[請求項6] 前記塗料用樹脂が（メタ）アクリル系ポリマーを含有する樹脂である、請求項5に記載の溶剤型塗料組成物。

補正された請求の範囲
[2012年7月9日(09.07.2012)国際事務局受理]

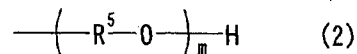
[請求項1] (補正後) 下記の一般式(1)で表されるカチオン界面活性剤に被覆されたシリカ、並びに、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲン系溶媒、炭化水素系溶媒及びこれらの混合物からなる群から選択される有機溶媒を含む、シリカ組成物。

[化7]



(式中、Xはハロゲン原子又はメチル硫酸誘導体を表し、R¹~R⁴はそれぞれ独立して炭素数1~36の炭化水素基、またはエステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数1~36の炭化水素基、または下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基を表す。ただし、R¹~R⁴の少なくとも1つは(i)下記の一般式(2)で表されるポリエーテル基、(ii)炭素数6~36の炭化水素、または(iii)エステル基、アミド基および水酸基から選択されるいずれか1種以上の置換基を有する炭素数6~36の炭化水素基でなければならない。)

[化8]



(式中、mは1~100の数を表し、R⁵は炭素数2~4のアルキレン基を表す。)

[請求項2] (補正後) シリカ100質量部に対して、被覆しているカチオン界面活性剤が5~600質量部であり、組成物全量に対するシリカ及びカチオン界面活性剤の合計量が5~50質量%であることを特徴とする請求項1に記載のシリカ組成物。

[請求項3] 前記シリカが、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項1または2に記載のシリカ組成物。

- [請求項4] 前記コロイダルシリカの粒径が1～200nmであることを特徴とする請求項3に記載のシリカ組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のシリカ組成物および塗料用樹脂を含む溶剤型塗料組成物。
- [請求項6] 前記塗料用樹脂が（メタ）アクリル系ポリマーを含有する樹脂である、請求項5に記載の溶剤型塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, C01B33/149(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i

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)

C09D201/00, C01B33/149, C09C1/28, C09C3/08, C09D7/12, C09D133/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-506611 A (Cabot Corp.), 16 July 1996 (16.07.1996), page 11, line 27 to page 31, line 10 & US 5472493 A & EP 683809 A & WO 1994/018277 A1 & DE 69403631 C & AU 6160494 A & BR 9405723 A & CA 2155407 A & ES 2104359 T & DK 683809 T & AT 154064 T & KR 10-0150096 B & CN 1118605 A & AU 673583 B	1-5 6
Y	WO 2005/121265 A1 (Toray Industries, Inc.), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraphs [0082] to [0084] & US 2007/0266896 A1 & EP 1760126 A1 & CN 1969023 A	6

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
10 May, 2012 (10.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057720

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-103318 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 30 April 1991 (30.04.1991), page 2, upper left column, line 8 to page 5, lower right column, line 8 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, C01B33/149(2006.01)i, C09C1/28(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i

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))
 Int.Cl. C09D201/00, C01B33/149, C09C1/28, C09C3/08, C09D7/12, C09D133/00

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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)

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
X Y	JP 8-506611 A (キャボット コーポレイション) 1996.07.16, 第1 1頁第27行-第31頁第10行 & US 5472493 A & EP 683809 A & WO 1994/018277 A1 & DE 69403631 C & AU 6160494 A & BR 9405723 A & CA 2155407 A & ES 2104359 T & DK 683809 T & AT 154064 T & KR 10-0150096 B & CN 1118605 A & AU 673583 B	1-5 6
Y	WO 2005/121265 A1 (東レ株式会社) 2005.12.22, 段落【0082】 - 【0084】 & US 2007/0266896 A1 & EP 1760126 A1 & CN 1969023 A	6

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。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「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
 「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)
 「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日の後に公表された文献
 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.05.2012	国際調査報告の発送日 22.05.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 康彰	4V	4864
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 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 3-103318 A (旭電化工業株式会社) 1991.04.30, 第2頁左上欄第8行ー第5頁右下欄第8行 (ファミリーなし)	1-6