

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-31297

(P2008-31297A)

(43) 公開日 平成20年2月14日(2008.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 201/02 (2006.01)	C09D 201/02	4G169
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	4J038
C09D 5/16 (2006.01)	C09D 5/16	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-206231 (P2006-206231)
 (22) 出願日 平成18年7月28日 (2006.7.28)

(71) 出願人 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100068238
 弁理士 清水 猛
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 穰
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (72) 発明者 高野橋 寛朗
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系汚染防止用組成物および塗装物

(57) 【要約】

【課題】耐候性、耐水性、光学特性に優れ、長期間にわたって汚れにくい塗装物を、少ない環境負荷で形成できる、常温硬化可能な水系防汚性組成物を提供する。

【解決手段】金属酸化物(A)と、水及び乳化剤の存在下に加水分解性金属化合物(b1)及び2級及びノ又は3級アミド基を有するビニル単量体(b2)を重合して得られる重合体エマルジョン粒子(B2)を含んでなることを特徴とする水系汚染防止用組成物およびその塗装物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物 (A) と水系バインダー (B 1) を含むことを特徴とする水系汚染防止用組成物。

【請求項 2】

該金属酸化物 (A) が光触媒活性を有する金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物と二酸化珪素であることを特徴とする請求項 1 記載の水系汚染防止用組成物。

【請求項 3】

該水系バインダー (B 1) が、アミド基及び / または水酸基を有する数平均粒子径 10 ~ 800 nm の重合体エマルジョン粒子 (B 2) を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の水系汚染防止用組成物。

【請求項 4】

該重合体エマルジョン粒子 (B 2) が、水及び乳化剤の存在下に加水分解性金属化合物 (b 1) と 2 級及び / または 3 級アミド基を有するビニル単量体 (b 2) を重合して得られることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物。

【請求項 5】

該重合体エマルジョン粒子 (B 2) が、コア / シェル構造であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物。

【請求項 6】

該金属酸化物 (A) の数平均粒子径が 1 ~ 400 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物。

【請求項 7】

基材の片面に請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物形成した汚染防止層を有することを特徴とする塗装物。

【請求項 8】

該塗装物表面の 23 の接触角が 60 度以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の塗装物。

【請求項 9】

該基材がアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂からなる群の中から選ばれる樹脂であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の塗装物。

【請求項 10】

該塗装物が屋外表示用途であることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の塗装物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物により形成した汚染防止層を有することを特徴とするマーキングフィルム。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物により形成した汚染防止層を有することを特徴とする看板。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物により形成した汚染防止層を有することを特徴とする遮音壁。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐候性、耐水性、光学特性に優れた水系の常温硬化可能な汚染防止用組成物および塗装物に関する。本発明の塗装物は長期間にわたり親水性で汚れにくく、マーキングフィルム、看板、ディスプレイなどの屋外表示用途に有用である。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

屋外表示用塗装物は、自動車等の排気ガス中の燃焼生成物や大気中に浮遊する煤塵の堆積により汚れる。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、屋外表示用塗装物の表面を流下する際に、表面に雨水の道筋に沿って汚染物質が付着し、表面が乾燥すると縞状の汚れを形成する。このような屋外表示用塗装物の汚れは表示内容を見にくくするとともに、都市の美的景観を乱す。また、多くの屋外表示用塗装物は高所にあるため、清掃作業は危険であり、かつ時間もかかる。

そこで、上記問題に対し、特許文献 1 では、光触媒粒子を含有する表層部を備え、降雨により自己清浄化（セルフクリーニング）される表面を有する屋外表示板、及びその清浄化方法が提案されている。光触媒を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表層部の表面は親水性を呈するので、屋外表示板の表面が降雨にさらされた時に付着堆積物及び/又は汚染物が雨滴により洗い流されることが可能となる。しかしながら、この方法は、表層部中の光触媒の有機物分解作用によって、基材が劣化し、屋外表示板の外観を悪くするという大きな問題があった。そこで、上述した光触媒による劣化を防止する目的で、光触媒含有表層部との間に保護層を介在させる方法も提案されているが、この方法では、塗装工程が増えるため作業性が悪いという欠点があった。また、光触媒を基材へ十分に固定するためのバインダーとして溶剤系のシリコンバインダーが用いられている。しかし、基材が樹脂の場合には耐溶剤性や耐熱性の問題から、シリコンバインダーを用いると光学特性の低下や固定化が十分に行えないという問題があった。

上記問題に対し特許文献 2 では、シリコン樹脂をエマルジョン化して水系化する方法が提案されている。しかし、基材への十分な固定化には 150 程度の焼付け温度が必要であり、樹脂基材には適していない。

一方、塗膜表面の親水性を付与する方法として親水性のコロイダルシリカと水系のバインダーを併用する方法が特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 にそれぞれ提案されている。しかし、いずれも塗液の安定性、塗膜の耐水性や透明性が不十分になるという問題があった。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開平 09 - 230810 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 316937 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 001893 号公報

【特許文献 4】特開平 07 - 026165 号公報

【特許文献 5】特開昭 55 - 040717 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、耐候性、耐水性、光学特性に優れ、長期間にわたって汚れにくい塗装物を、少ない環境負荷で形成できる、常温硬化可能な水系防汚性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の通りである。

1) 金属酸化物 (A) と水系バインダー (B1) を含むことを特徴とする水系汚染防止用組成物。

2) 該金属酸化物 (A) が光触媒活性を有する金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物と二酸化珪素であることを特徴とする上記 1 記載の水系汚染防止用組成物。

3) 該水系バインダー (B1) が、アミド基及び/または水酸基を有する数平均粒子径 10 ~ 800 nm の重合体エマルジョン粒子 (B2) を含有することを特徴とする上記 1 又は 2 記載の水系汚染防止用組成物。

4) 該重合体エマルジョン粒子 (B2) が、水及び乳化剤の存在下に加水分解性金属化合

10

20

30

40

50

物 (b 1) 及び 2 級及び / 又は 3 級アミド基を有するビニル単量体 (b 2) を重合して得られることを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物。

5) 該重合体エマルジョン粒子 (B 2) が、コア / シェル構造であることを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物。

6) 該金属酸化物 (A) の数平均粒子径が 1 ~ 4 0 0 n m であることを特徴とする上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物。

7) 基材の片面に上記 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物形成した汚染防止層を有することを特徴とする塗装物。

8) 該塗装物表面の 2 3 の接触角が 6 0 度以下であることを特徴とする上記 7 に記載の塗装物。

9) 該基材がアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂からなる群の中から選ばれる樹脂であることを特徴とする上記 7 又は 8 記載の塗装物。

1 0) 該塗装物が屋外表示用途であることを特徴とする上記 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の塗装物。

1 1) 上記 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物により形成した汚染防止層を有することを特徴とするマーキングフィルム。

1 2) 上記 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物により形成した汚染防止層を有することを特徴とする看板。

1 3) 上記 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水系汚染防止用組成物により形成した汚染防止層を有することを特徴とする遮音壁。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の水系防汚性組成物は、少ない環境負荷で耐候性、耐水性、光学特性に優れ、長期間にわたって汚れにくい塗装物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 7 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する上記金属酸化物 (A) としては、例えば、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカなどの二酸化珪素 (シリカ) 、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化鉛、酸化鉄、珪酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ニオブ、酸化セリウム及びそれらの複合酸化物等を例示することができる。それらの中でも、表面水酸基の多い二酸化珪素 (シリカ) 、酸化アルミニウム (アルミナ) 、酸化アンチモン及びそれらの複合酸化物等が好ましい。

また、本発明において、上記金属酸化物 (A) として光触媒 (a 1) を選択すると、光照射により光触媒活性及び / 又は親水性を発現するために好ましい。

ここで、光触媒 (a 1) とは、光照射によって酸化、還元反応を起こす物質のことを言う。すなわち伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー (すなわち短い波長) の光 (励起光) を照射したときに、価電子帯中の電子の励起 (光励起) が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質であり、このとき、伝導帯に生成した電子の還元力および / または価電子帯に生成した正孔の酸化力を利用して、種々の化学反応を行うことができる。

【 0 0 0 8 】

また、光触媒活性とは、光照射によって酸化、還元反応を起こすことを言う。これらの光触媒活性は、例えば材料表面の光照射時における色素等の有機物の分解性を測定することにより判定することができる。光触媒活性を有する表面は、優れた汚染有機物質の分解活性や耐汚染性を発現する。

さらに、本発明において親水性とは、好ましくは 2 3 での水の接触角が 6 0 ° 以下である場合を言うが、特に水の接触角が 3 5 ° 以下の親水性を有する表面は、降雨等の水による自己浄化能 (セルフクリーニング) による耐汚染性を発現するので好ましい。さらに

優れた耐汚染性発現の点からは表面の水の接触角は 10° 以下であることが好ましく、更に好ましくは 5° 以下である。

本発明の金属酸化物(A)として有用に使用できる光触媒(a1)としては、バンドギャップエネルギーが $1.2 \sim 5.0 \text{ eV}$ 、好ましくは $1.5 \sim 4.1 \text{ eV}$ の半導体化合物を挙げることができる。バンドギャップエネルギーが 1.2 eV より小さいと光照射による酸化、還元反応を起こす能力が弱く好ましくない。バンドギャップエネルギーが 5.0 eV より大きいと、正孔と電子を生成させるのに必要な光のエネルギーが大きくなるため好ましくない。

【0009】

上記光触媒(a1)の例としては、例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaTiO_4 、 BaTi_4O_9 、 K_2NbO_3 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 BiVO_4 、 NiO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 CeO_2 等、さらにはTi、Nb、Ta、Vから選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物(例えば特開昭62-074452号公報、特開平02-172535号公報、特開平07-024329号公報、特開平08-089799号公報、特開平08-089800号公報、特開平08-089804号公報、特開平08-198061号公報、特開平09-248465号公報、特開平10-099694号公報、特開平10-244165号公報等参照)を挙げることができる。

これらの光触媒(a1)の中で TiO_2 (酸化チタン)は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。

また、本発明の金属酸化物(A)に使用する光触媒(a1)として、可視光(例えば約 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の波長)の照射により光触媒活性及び/又は親水性を発現することが出来る可視光応答型光触媒を選択すると、本発明の光触媒組成物で処理された光触媒部材は、室内等の紫外線が十分に照射されない場所等における環境浄化効果や防汚効果が非常に大きなものとなるため好ましい。これらの可視光応答型光触媒のバンドギャップエネルギーは、好ましくは $1.2 \sim 3.1 \text{ eV}$ 、より好ましくは $1.5 \sim 2.9 \text{ eV}$ 、更に好ましくは $1.5 \sim 2.8 \text{ eV}$ である。

【0010】

上記可視光応答型光触媒は、可視光で光触媒活性及び/又は親水性を発現するものであれば全て使用することが出来るが、例えば TaON 、 LaTiO_2N 、 CaNbO_2N 、 LaTaON_2 、 CaTaO_2N 等のオキシナイトライド化合物(例えば特開2002-066333号公報参照)や $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 等のオキシサルファイド化合物(例えば特開2002-233770号公報参照)、 CaIn_2O_4 、 SrIn_2O_4 、 ZnGa_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ 等のd10電子状態の金属イオンを含む酸化物(例えば特開2002-059008号公報参照)、アンモニアや尿素等の窒素含有化合物存在下でチタン酸化物前駆体(オキシ硫酸チタン、塩化チタン、アルコキシチタン等)や高表面酸化チタンを焼成して得られる窒素ドーパ酸化チタン(例えば特開2002-029750号公報、特開2002-087818号公報、特開2002-154823号公報、特開2001-207082号公報参照)、チオ尿素等の硫黄化合物存在下にチタン酸化物前駆体(オキシ硫酸チタン、塩化チタン、アルコキシチタン等)を焼成して得られる硫黄ドーパ酸化チタン、酸化チタンを水素プラズマ処理したり真空下で加熱処理したりすることによって得られる酸素欠陥型の酸化チタン(例えば特開2001-098219号公報参照)、さらには光触媒粒子をハロゲン化白金化合物で処理したり(例えば特開2002-239353号公報参照)、タングステンアルコキシドで処理(特開2001-286755号公報参照)することによって得られる表面処理光触媒等を好適に挙げることができる。

【0011】

上記可視光応答型光触媒の中でオキシナイトライド化合物、オキシサルファイド化合物は可視光による光触媒活性が大きく、特に好適に使用することができる。

本発明において特に好適に使用できるオキシナイトライド化合物は、遷移金属を含むオキシナイトライドであり、光触媒活性が大きいものとして、好ましくは遷移金属がTa、Nb、Ti、Zr、Wからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とするオキシナイトライドであり、より好ましくは、アルカリ、アルカリ土類及びIIIB族の金属からなる群から選択される少なくとも1つの元素を更に含むことを特徴とするオキシナイトライドであり、更に好ましくはCa、Sr、Ba、Rb、La、Ndからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素を更に含むことを特徴とするオキシナイトライドである。

上記遷移金属を含むオキシナイトライドの例としては、 $LaTiO_2N$ 、 $La_vCa_wTiO_2N$ ($v+w=3$)、 $La_vCa_wTaO_2N$ ($v+w=3$)、 $LaTaON_2$ 、 $CaTaO_2N$ 、 $SrTaO_2N$ 、 $BaTaO_2N$ 、 $CaNbO_2N$ 、 $CaWO_2N$ 、 $SrWO_2N$ 等の一般式 AMO_xN_y (A = アルカリ金属、アルカリ土類金属、IIIB族金属； M = Ta、Nb、Ti、Zr、W； $x+y=3$)で表される化合物やTaON、NbON、WON、 $Li_2LaTa_2O_6N$ 等を挙げることができる。これらの中で、 $LaTiO_2N$ 、 $La_vCa_wTiO_2N$ ($v+w=3$)、 $La_vCa_wTaO_2N$ ($v+w=3$)、TaONが可視光での光触媒活性が非常に大きいため好ましい。

【0012】

本発明において特に好適に使用できるオキシサルファイド化合物は、遷移金属を含むオキシサルファイドであり、光触媒活性が大きいものとして、好ましくは遷移金属がTa、Nb、Ti、Zr、Wからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とするオキシサルファイドであり、より好ましくは、アルカリ、アルカリ土類及びIIIB族の金属からなる群から選択される少なくとも1つの元素を更に含むことを特徴とするオキシサルファイドであり、更に好ましくは希土類元素を更に含むことを特徴とするオキシサルファイドである。

上記遷移金属を含むオキシサルファイドの例としては、 $Sm_2Ti_2S_2O_5$ 、 $Nd_2Ti_2S_2O_5$ 、 $La_6Ti_2S_8O_5$ 、 $Pr_2Ti_2S_2O_5$ 、 $Sm_3NbS_3O_4$ 等を挙げることができる。これらの中で、 $Sm_2Ti_2S_2O_5$ 、 $Nd_2Ti_2S_2O_5$ が可視光での光触媒活性が非常に大きいため非常に好ましい。

更に、上述した光触媒(a1)は、好適にPt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及び/又はこれらの酸化物を添加あるいは固定化したり、シリカや多孔質リン酸カルシウム等で被覆したり(例えば特開平10-244166号公報参照)して使用することもできる。

【0013】

本発明の水系汚染防止用組成物において、耐候性、耐水性、透明性等に優れた塗装物を得る為には、金属酸化物(A)の数平均粒子径は1~400nmが良い。好ましくは、1~100nm、より好ましくは5~50nmの金属酸化物(A)が好適に選択される。

本発明に用いる金属酸化物(A)の形態としては粉体、分散液、ゾルのいずれでも用いることができる。ここで、本発明に用いる金属酸化物(A)ゾルおよび金属酸化物(A)分散液とは、金属酸化物(A)がそれぞれ水及び/又は親水性有機溶媒中に0.01~80質量%、好ましくは0.1~50質量%で一次粒子及び/または二次粒子として分散されたものである。

ここで、上記金属酸化物(A)ゾルおよび金属酸化物(A)分散液に使用される上記親水性有機溶媒としては、例えばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等、さらにはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】

本発明に用いる金属酸化物(A)の形態が、水系汚染防止用組成物を塗布した塗装物の

10

20

30

40

50

光学特性等の機能発現にとって重要な因子となる。本発明に好適に使用される金属酸化物(A)としては、1次粒子と2次粒子との混合物(1次粒子、2次粒子何れかのみでも良い)の数平均粒子径が400nm以下の金属酸化物(A)ゾルまたは金属酸化物(A)分散液が望ましい。特に数平均粒子径が100nm以下の金属酸化物(A)ゾルまたは金属酸化物(A)分散液を使用した場合、本発明の水系汚染防止用組成物からは透明性に優れた塗装物を得ることができるため非常に好ましい。より好ましくは数平均粒子径が80nm以下3nm以上、さらに好ましくは50nm以下3nm以上の金属酸化物(A)ゾルまたは金属酸化物(A)分散液が好適に選択される。

本発明に使用する水系バインダー(B1)としては、ポリビニルアルコール、カチオン変成ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド類、デンプン及びデンプン誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、水性媒体中でのラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などによって得られる従来公知のポリ(メタ)アクリレート系、ポリビニルアセテート系、酢酸ビニル-アクリル系、エチレン酢酸ビニル系、シリコーン系、ポリブタジエン系、スチレンブタジエン系、NBR系、ポリ塩化ビニル系、塩素化ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリスチレン系、塩化ビニリデン系、ポリスチレン-(メタ)アクリレート系、スチレン-無水マレイン酸系等の共重合体、シリコーン変性アクリル系、フッソ-アクリル系、アクリルシリコン、エポキシ-アクリル系等の変性共重合体の水分散体が挙げられる。

【0015】

ここで本発明の水系汚染防止用組成物において、金属酸化物(A)は、バインダー(B1)と相互作用することにより硬化剤として働く場合がある。このことにより、本発明の水系汚染防止用組成物から、耐候性、耐水性、光学特性に優れた汚れが付きにくい塗装物を形成することが可能となる。

ここで、金属酸化物(A)とバインダー(B1)との相互作用としては、例えば二酸化珪素が有する水酸基とバインダー(B1)が有する水酸基、アミド基等との水素結合を例示することが出来る。従って、2級及び/又は3級アミド基や、加水分解性金属化合物(b1)を有する重合体エマルジョン粒子(B2)は、水素結合だけでなく、二酸化珪素が有する水酸基と加水分解性金属化合物(b1)の重合生成物との縮合(化学結合)により、上記効果が顕著となるため好ましく用いることが出来る。

本発明の水系汚染防止用組成物に用いる重合体エマルジョン粒子(B2)は、水及び乳化剤の存在下に加水分解性金属化合物(b1)と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体(b2)を重合することにより得ることができる。

この際、加水分解性金属化合物(b1)と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体(b2)の質量比[(b1)/(b2)]は5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10である。

また、このようにして得られる重合体エマルジョン粒子(B2)は、加水分解性金属化合物(b1)の重合生成物が有する水酸基と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体(b2)の重合生成物が粒子内で水素結合により複合化されたものとなる。

【0016】

本発明の重合体エマルジョン粒子(B2)を製造するのに用いる上記加水分解性金属化合物(b1)としては、下記式(1)で表される化合物やその縮合生成物、又はそのキレート化合物を例示することができる。



(式中、Mは金属原子を表す。Rは、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、及び置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基を表す。Wは、炭素数1~20のアルコキシ基、水酸基、炭素数1~20のアセトキシ基、ハロゲン原子、

10

20

30

40

50

水素原子、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、エノキシ基、アミノキシ基、アミド基から選ばれた少なくとも 1 種の基を表す。x は金属原子 M の原子価、n は 1 以上 x 以下の整数を示す。)

本発明に好ましく用いることができる加水分解性金属化合物 (b1) としては、塗膜強度の補強効果、取り扱いの容易さ、材料コスト等の観点から、珪素アルコキシド、シランカップリング剤、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、及びそれらの縮合生成物、または、それらのキレート化合物を例示することができる。

本発明において、加水分解性金属化合物 (b1) は単独でまたは 2 種以上を混合して、あるいは複合加水分解性金属化合物として用いることができる。

【0017】

上記珪素アルコキシド及びシランカップリング剤の具体例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - i - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、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、i - プロピルトリメトキシシラン、i - 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、n - ブチルトリエトキシシラン、n - ペンチルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリメトキシシラン、n - ヘプチルトリメトキシシラン、n - オクチルトリメトキシシラン、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、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2 - ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、3 - (メタ) アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリ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トリ - i - プロポキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；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 - i - プロピルジメトキシシラン、ジ - i - 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、ジ - n - ブチルジエトキシシラン、ジ - n - ペンチルジメトキシシラン、ジ - n - ペンチルジエトキシシラン、ジ - n - ヘキシルジメトキシシラン、ジ - n - ヘキシルジエトキシシラン、ジ - n - ヘプチルジメトキシシラン、ジ - n - ヘプチルジエトキシシラン、ジ - n - オクチルジメトキシシラン、ジ - n - オクチルジエトキシシラン、ジ - n - シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ - n - シクロヘキシルジエトキシシラン、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、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等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類等を挙げることができる。また、これらの珪素アルコキシドやシランカップリング剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0018】

10

20

30

40

50

上記珪素アルコキシドやシランカップリング剤が縮合生成物として使用されるとき、該縮合生成物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは200～5000、さらに好ましくは300～1000である。

上記珪素アルコキシドの中では、フェニル基を有する珪素アルコキシド、例えばフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等が、水及び乳化剤の存在下における重合安定性に優れるため非常に好ましい。

また、上記チタンアルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン等が挙げられる。

上記チタンアルコキシドが縮合生成物として使用されるとき、該縮合生成物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは200～5000、さらに好ましくは300～1000である。

【0019】

また、上記ジルコニウムアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*tert*-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

上記ジルコニウムアルコキシドが縮合生成物として使用されるとき、該縮合生成物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは200～5000、さらに好ましくは300～1000である。

また、遊離の金属化合物に配位させてキレート化物を形成するのに好ましいキレート化剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；アセチルアセトン；アセト酢酸エチルなどであって分子量1万以下のものを例示することができる。これらのキレート化剤を用いることにより、加水分解性金属化合物（b1）の重合速度を制御することができ、水及び乳化剤の存在下における重合安定性を優れたものにするため非常に好ましい。この際、キレート化剤は、これを配位させる遊離の金属化合物の金属原子1モル当たり、0.1モル～2モルの割合で用いると効果が大きく好ましい。

【0020】

本発明に用いることができる加水分解性金属化合物（b1）の中で、3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アタクリ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、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリ-*i*-プロポキシシラン、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、2-トリメトキシシリルエチルビニルエーテル等の二重結合を有するシランカップリング剤や、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤は、上述した2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b1）と共重合、あるいは連鎖移動反応により化学結合を生成することが可能である。この為、二重結合やチオール基を有するシランカップリング剤を単独または上述した珪素アルコキシド、シランカップリング剤、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、及びそれらの縮合生成物、または、それらのキレート化物と混合や複合化させて用いた場合、本発明の重合体エマルジョン粒子（B2）を構成する加水分解性金属化合物（b1）の重合生成物と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）の重合生成物は、水素結合に加えて化学結合により複合化できる。この様な重合体エマルジョン粒子（B2）を含有する本発明の水系汚染防止組成物からは、耐候性、耐水性、光学特性に優れた塗装物を形成することができるため、非常に好ましい。

【0021】

本発明の重合体エマルジョン粒子（B2）を製造するのに用いる上記2級及び/又は3

10

20

30

40

50

級アミド基を有するビニル単量体 (b 2) としては、N - アルキルまたはN - アルキレン置換 (メタ) アクリルアミドを例示することができ、具体的には、例えばN - メチルアクリルアミド、N - メチルメタアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジメチルメタアクリルアミド、N , N - ジエチルアクリルアミド、N - エチルメタアクリルアミド、N - メチル - N - エチルアクリルアミド、N - メチル - N - エチルメタアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - n - プロピルアクリルアミド、N - イソプロピルメタアクリルアミド、N - n - プロピルメタアクリルアミド、N - メチル - N - n - プロピルアクリルアミド、N - メチル - N - イソプロピルアクリルアミド、N - アクリロイルピロリジン、N - メタクリロイルピロリジン、N - アクリロイルペリジン、N - メタクリロイルペリジン、N - アクリロイルヘキサヒドロアゼピン、N - アクリロイルモルホリン、N - メタクリロイルモルホリン、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N , N ' - メチレンビスアクリルアミド、N , N ' - メチレンビスメタアクリルアミド、N - ビニルアセトアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタアクリルアミド等を挙げるができる。

上記2級及び / 又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b 2) の中で、特にN , N - ジエチルアクリルアミドは、水及び乳化剤の存在下における重合安定性に非常に優れるとともに、上述した加水分解性金属化合物 (b 1) の重合生成物の水酸基や金属酸化物 (A) の水酸基と強固な水素結合を形成することが可能であるため、非常に好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、本発明において、上記2級及び / 又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b 2) の重合を、これと共重合可能な他のビニル単量体 (b 2 ') と共に行うと、生成する重合生成物の特性 (ガラス転移温度、分子量、水素結合力、極性、分散安定性、耐候性、加水分解性金属化合物 (b 1) の重合生成物との相溶性等) を制御することが可能となり好ましい。この際、2級及び / 又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b 2) は、最低でも全ビニル単量体中の0 . 5 質量 % 以上を使用する必要があるが、好ましくは5 質量 % 、さらに好ましくは20 質量 % 以上使用する。

該ビニル単量体 (b 2 ') としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル類の他、カルボキシル基含有ビニル単量体、水酸基含有ビニル系単量体、エポキシ基含有ビニル単量体、カルボニル基含有ビニル単量体、アニオン型ビニル単量体の様な官能基を含有する単量体等を挙げるができる。

【 0 0 2 3 】

上記 (メタ) アクリル酸エステルの例としては、アルキル部の炭素数が1 ~ 50 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル、エチレンオキシド基の数が1 ~ 100 個の (ポリ) オキシエチレンジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。 (メタ) アクリル酸エステルの具体例としては、 (メタ) アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸エチル、 (メタ) アクリル酸 n - ブチル、 (メタ) アクリル酸2 - エチルヘキシル、 (メタ) アクリル酸メチルシクロヘキシル、 (メタ) アクリル酸シクロヘキシル、 (メタ) アクリル酸ラウリル、 (メタ) アクリル酸ドデシル等が挙げられる。 (ポリ) オキシエチレンジ (メタ) アクリレートの具体例としては、ジ (メタ) アクリル酸エチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ (メタ) アクリル酸ジエチレングリコール、ジ (メタ) アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。

ここで、 (メタ) アクリルとはメタアクリル又はアクリルを簡便に表記したものである。

(メタ) アクリル酸エステルの使用量は、1 種または2 種以上の混合物として、全ビニル単量体中において好ましくは0 ~ 99 . 9 質量 % 、より好ましくは5 ~ 80 質量 % である。

【 0 0 2 4 】

上記カルボキシル基含有ビニル単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、あるいはイタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの2 塩基酸のハーフエステル等である。カルボン酸基含有

のビニル単量体を用いることによって、重合体エマルジョン粒子（B）にカルボキシル基を導入することができ、エマルジョンとしての安定性を向上させ、外部からの分散破壊作用に抵抗力を持たせることが可能となる。この際、導入したカルボキシル基は、一部または全部を、アンモニアやトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン類やNaOH、KOH等の塩基で中和することもできる。

カルボキシル基含有ビニル単量体の使用量は、1種または2種以上の混合物として、全ビニル単量体中において好ましくは0～50質量%、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%である。30質量%を超えると塗膜の耐水性が低下する恐れがあるため好ましくない。

【0025】

また、上記水酸基含有ビニル単量体としては、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、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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のヒドロキシアシルエステルやジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレート、アリルアルコールやエチレンオキシド基の数が1～100個の（ポリ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド基の数が1～100個の（ポリ）オキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート、さらには、「ブラクセルFM、FAモノマー」[ダイセル化学（株）製の、カプロラクトン付加モノマーの商品名]や、その他の、-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアシルエステル類などを挙げることができる。上記（ポリ）オキシエチレン（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸エチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。また、（ポリ）オキシプロピレン（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール等が挙げられる。水酸基含有ビニル単量体を用いることによって、2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）との重合生成物の水素結合力を制御することが可能となるとともに、重合体エマルジョン粒子（B2）の水分散安定性を向上させることが可能となる。

【0026】

上述した水酸基含有ビニル単量体の使用量は、1種または2種以上の混合物として、全ビニル単量体中において好ましくは0～80質量%、より好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.1～10質量%である。

また、上記グリシジル基含有ビニル単量体としては、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルジメチルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

上記カルボニル基含有ビニル単量体としては、例えばアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、アクリルオキシアルキルプロパナール類、メタクリルオキシアルキルプロパナール類、ジアセトンアクリレート、ジアセトンメタクリレート、アセトニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートアセチルアセテート、ブタンジオールアクリレートアセチルアセテート、アセトンジカルボン酸、ジヒドロキシアセトン、モノヒドロキシアセトン、及びジヒドロキシベンズアルデヒド等が挙げられる、ただし、カルボン酸およびエステル類の持つカルボニル基を含有するビニル単量体は除外する。

【0027】

10

20

30

40

50

グリシジル基含有ビニル単量体や、カルボニル基含有ビニル単量体を使用すると、重合体エマルジョン粒子(B2)が反応性を有し、ヒドラジン誘導体やカルボン酸誘導体、イソシアネート誘導体等により架橋させて耐溶剤性等の優れた有機・無機複合体の形成が可能となる。グリシジル基含有ビニル単量体や、カルボニル基含有ビニル単量体の使用量は、全ビニル単量体中において好ましくは0~50質量%である。

また、上記以外のビニル単量体(b2')の具体例としては、例えば(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、塩化ビニル、塩化ビニリデンフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等のハロオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2-エチルヘキサ酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニル等のカルボン酸イソプロペニルエステル類、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、酢酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルエチルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、さらに4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、パーフルオロメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピロメチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アリル等やそれらの併用が挙げられる。

【0028】

本発明においては、2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体(b2)[必要に応じてこれと共重合可能な上記ビニル単量体(b2')を用いても良い]の重合生成物の分子量を制御する目的で、連鎖移動剤を使用しても良い。

かかる連鎖移動剤の一例としては、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンの如きアルキルメルカプタン類；ベンジルメルカプタン、ドデシルベンジルメルカプタンの如き芳香族メルカプタン類；チオリンゴ酸の如きチオカルボン酸あるいは、それらの塩もしくは、それらのアルキルエステル類、またはポリチオール類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジ(メチレントリメチロールプロパン)キサントゲンジスルフィドおよびチオグリコール、さらにはn-メチルスチレンのダイマー等のアリル化合物等を挙げることができる。

これら連鎖移動剤の使用量は、全ビニル単量体に対して好ましくは0.001~30質量%、さらに好ましくは0.05~10質量%の範囲で用いることができる。

【0029】

本発明において、重合体エマルジョン粒子(B2)の合成に用いることができる乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルスルホン酸等の酸性乳化剤、酸性乳化剤のアルカリ金属(Li、Na、K等)塩、酸性乳化剤のアンモニウム塩、脂肪酸石鹸等のアニオン性界面活性剤や、例えばアルキルトリメチルアンモニウムプロマイド、アルキルピリジニウムプロマイド、イミダゾリニウムラウレート等の四級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩型のカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル等のノニオン型界面活性剤やラジカル重合性の二重結合を有する反応性乳化剤等を例示することができる。

これらの乳化剤の中で、ラジカル重合性の二重結合を有する反応性乳化剤を選択すると、本発明の重合体エマルジョン粒子(B2)の水分散安定性が非常に良好になると共に、該重合体エマルジョン粒子(B2)を含有する本発明の水系汚染防止用組成物からは、耐

10

20

30

40

50

候性、耐水性、光学特性に優れた塗装物を形成することができるため、非常に好ましい。

【 0 0 3 0 】

上記ラジカル重合性の二重結合を有する反応性乳化剤としては、例えばスルホン酸基又はスルホネート基を有するビニル単量体、硫酸エステル基を有するビニル単量体やそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、ポリオキシエチレン等のノニオン基を有するビニル単量体、4級アンモニウム塩を有するビニル単量体等を挙げることができる。

上記反応性乳化剤の具体例として、スルホン酸基又はスルホネート基を有するビニル単量体の塩を例にとって述べると、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～4のアルキルエーテル基、炭素数2～4のポリアルキルエーテル基、炭素数6または10のアリール基及びコハク酸基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であるか、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物である。硫酸エステル基を有するビニル単量体は、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつ硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～4のアルキルエーテル基、炭素数2～4のポリアルキルエーテル基及び炭素数6または10のアリール基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物である。

【 0 0 3 1 】

上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により一部が置換されたコハク酸基を有する化合物の具体例としては、アリルスルホコハク酸塩が挙げられる。これらの具体例として、例えば、エレミノールJS-2(商品名)(三洋化成(株)製)、ラテムルS-120、S-180AまたはS-180(商品名)(花王(株)製)等を挙げることができる。

また、上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数2～4のアルキルエーテル基又は炭素数2～4のポリアルキルエーテル基を有する化合物の具体例として、例えばアクアロンHS-10またはKH-1025(商品名)(第一工業製薬(株)製)、アデカリアソープSE-1025NまたはSR-1025(商品名)(旭電化工業(株)製)等を挙げることができる。

その他、スルホネート基により一部が置換されたアリール基を有する化合物の具体例として、p-スチレンスルホン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩等が挙げられる。

上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物として例えば、2-スルホエチルアクリレート等のアルキルスルホン酸(メタ)アクリレートやメチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、アリルスルホン酸等のアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

また、上記の硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩により一部が置換された炭素数2～4のアルキルエーテル基又は炭素数2～4のポリアルキルエーテル基を有する化合物としては、例えばスルホネート基により一部が置換されたアルキルエーテル基を有する化合物等がある。

また、ノニオン基を有するビニル単量体の具体例としては、-〔1-〔(アリルオキシ)メチル〕-2-(ノニルフェノキシ)エチル〕-ヒドロキシポリオキシエチレン(商品名:アデカリアソープNE-20、NE-30、NE-40等、旭電化工業(株)製)、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル(商品名:アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50等、第一製薬工業(株)製)等を挙げることができる。

上記乳化剤の使用量としては、重合体エマルジョン粒子(B2)100質量部に対して、10質量部以下となる範囲内が適切であり、なかでも、0.001～5質量部となる範

10

20

30

40

50

圈内が好ましい。

【0033】

また、上記乳化剤以外に、本発明の重合体エマルジョン粒子（B2）の水分散安定性を向上させる目的で分散安定剤を使用することもできる。該分散安定剤としては、ポリカルボン酸およびスルホン酸塩よりなる群から選ばれる各種の水溶性オリゴマー類や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリルアミド、水溶性あるいは水分散性アクリル樹脂などの合成あるいは天然の水溶性あるいは水分散性の各種の水溶性高分子物質が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

これらの分散安定剤を使用する場合、その使用量としては、重合体エマルジョン粒子（B2）100質量部に対して、10質量部以下となる範囲内が適切であり、なかでも、0.001～5質量部となる範囲内が好ましい。

本発明において、加水分解性金属化合物（b1）および2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）の重合は、重合触媒存在下で実施するのが好ましい。

【0034】

ここで、加水分解性金属化合物（b1）の重合触媒としては、塩酸、フッ酸等のハロゲン化水素類、酢酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、乳酸等のカルボン酸類、硫酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルスルホン酸等の酸性乳化剤類、酸性あるいは弱酸性の無機塩、フタル酸、リン酸、硝酸のごとき酸性化合物類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン類、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-（2-アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシランのごとき塩基性化合物類；ジブチル錫オクチレート、ジブチル錫ジラウレートのような錫化合物等を挙げるができる。

これらの中で、加水分解性金属化合物（b1）の重合触媒としては、重合触媒のみならず乳化剤としての作用を有する酸性乳化剤類、特に炭素数が5～30のアルキルベンゼンスルホン酸（ドデシルベンゼンスルホン酸等）が非常に好ましい。

【0035】

一方、2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b1）の重合触媒としては、熱または還元性物質などによってラジカル分解してビニル単量体の付加重合を起こさせるラジカル重合触媒が好適であり、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物等が使用される。その例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス（2-ジアミノプロパン）ヒドロクロライド、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等があり、その量としては全ビニル単量体100質量部に対して、0.001～5質量部の配合が好ましい。なお、重合速度の促進、及び70以下での低温の重合を望むときには、例えば重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いると有利である。

上述したように、本発明の水系汚染防止用組成物に用いる重合体エマルジョン粒子（B2）は、水及び乳化剤の存在下に加水分解性金属化合物（b1）と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）[必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル単量体（b2'）を用いても良い]を、好ましくは重合触媒存在下で重合することにより得ることができる。

【0036】

ここで、加水分解性金属化合物（b1）および2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）の重合は、別々に実施することも可能であるが、同時に実施すること

により粒子内に水素結合等によるミクロな有機・無機複合化が達成できるので好ましい。

また、本発明において、重合体エマルジョン粒子（B2）の数平均粒子径が10～800nmであることが重要である。この様な粒子径の範囲に調整し、数平均粒子径が1～400nmの金属化合物（A）と組み合わせることで粒子内に水素結合等によるミクロな有機・無機複合化を形成することにより、耐候性、耐水性、光学特性に優れ、長期間汚れが付きにくいという特性を顕著に有する塗装物を形成することが可能となる。また、重合体エマルジョン粒子（B2）の数平均粒子径も10nm～800nmであることが好ましく、より好ましくは50～300nmである。

この様な粒子径の重合体エマルジョン粒子（B2）を得る方法として、乳化剤がミセルを形成するのに十分な量の水の存在下に加水分解性金属化合物（b1）と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）を重合する、いわゆる乳化重合が最も適した方法である。

【0037】

乳化重合の方法としては、例えば、加水分解性金属化合物（b1）と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）[必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル単量体（b2'）]は、そのまま、若しくは乳化した状態で、一括、若しくは分割、或は連続的に反応容器中に滴下し、前記重合触媒の存在下、好ましくは圧力としては大気圧から必要により10MPa、反応温度約30～150の温度で重合させれば良い。場合によっては、これ以上の圧力あるいは、これ以下の温度条件でも重合させても差し支えない。加水分解性金属化合物（b1）および全ビニル単量体量の総量と水との比率は最終固形分量が0.1～70質量%、好ましくは1～55質量%の範囲になるように設定するのが好ましい。又、乳化重合をするにあたり粒子径を成長もしくは制御させるために、予め水相中にエマルジョン粒子を存在させ重合させるシード重合法によっても良い。重合反応は、系中のpHが好ましくは1.0～10.0、より好ましくは1.0～6.0の範囲で進行させればよい。pHの調節は、燐酸2ナトリウムやボラックスあるいは、炭酸水素ナトリウム、アンモニアなどのpH緩衝剤を用いて調節することが可能である。

また、本発明の重合体エマルジョン粒子（B2）を得る方法として、加水分解性金属化合物（b1）を重合させるのに必要な水および乳化剤の存在下に加水分解性金属化合物（b1）および2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）を、必要により溶剤存在下で重合した後、重合生成物がエマルジョンとなるまで水を添加する手法も適用できるが、上述した乳化重合方法と比べ、得られる重合体エマルジョン粒子（B2）の粒子径制御が困難である。

【0038】

本発明において、重合体エマルジョン粒子（B2）がコア/シェル構造であると、該重合体エマルジョン粒子（B2）を含有する水系汚染防止用組成物からは機械的物性（強度と柔軟性のバランス等）に優れた塗装物を形成することが可能となり好ましい。

上記コア/シェル構造の重合体エマルジョン粒子（B2）を製造する方法として、多段乳化重合が非常に有用である。

ここで、多段乳化重合とは、2種類以上の異なった組成の加水分解性金属化合物（b1）や2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）[必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル単量体（b2'）]を調整し、これらを別々の段階に分けて重合することを意味する。

以下に、多段乳化重合の中で最も単純で有用な2段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（B2）の合成を例に、本発明の多段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（B2）の合成について説明する。

【0039】

本発明において、2段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（B2）の合成として、例えば水及び乳化剤の存在下にビニル単量体（C）及び/又は加水分解性金属化合物（b1）を重合して得られるシード粒子存在下に、加水分解性金属化合物（b1）と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2）を重合する方法を例示できる。

ここで、ビニル単量体 (C) とは、2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b2) 及び/又は上述した他のビニル単量体 (b2') を意味する。

上記2段乳化重合による重合体エマルジョン粒子 (B) の合成は、第1系列 [ビニル単量体 (C) 及び/又は加水分解性金属化合物 (b1)] を供給して乳化重合する第1段の重合と、第1段に引き続き、第2系列 { 加水分解性金属化合物 (b1) と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b2) [必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル単量体 (b2')] } を供給し、水性媒体中において乳化重合する第2段の重合からなる2段階の重合行程により得られる。この際、第1系列中の固形分質量 (M1) と第2系列中の固形分質量 (M2) との質量比は、好ましくは (M1) / (M2) = 9 / 1 ~ 1 / 9、より好ましくは 8 / 2 ~ 2 / 8、更に好ましくは 7 / 3 ~ 3 / 7 である。

10

【0040】

本発明において、好ましいコア/シェル構造の重合体の特徴は、第1段の重合で得られたシード粒子の粒子径が、粒径分布 (体積平均粒子径/数平均粒子径) の大きな変化なしに (好ましくは単分散の状態)、第2段の重合によって大きくなる (粒子径の増大) ことを挙げることができる。

また、コア/シェル構造の確認は、例えば、透過型電子顕微鏡等による形態観察や粘弾性測定による解析等により実施することが可能である。

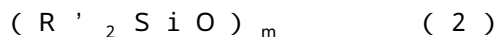
また、上述したコア/シェル構造の重合体エマルジョン粒子 (B2) において、コア相のガラス転移温度 (Tg) が 0 以下、すなわち上記シード粒子のガラス転移温度が 0 以下のものは、それを含有する水系汚染防止用組成物から、室温における柔軟性に優れ、割れ等が生じにくい塗装物を形成することが可能となり好ましい。

20

コア相のガラス転移温度 (Tg) が 0 以下で耐候性に優れた重合体エマルジョン粒子 (B2) の製造方法として、水及び乳化剤の存在下に加水分解性珪素化合物 (b1) 及び/又は環状シロキサンオリゴマーを重合して得られるシード粒子存在下に、加水分解性金属化合物 (b1) と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b2) を重合する方法を好適に例示できる。

【0041】

ここで、環状シロキサンオリゴマーとしては、下記式 (2) で表される化合物を例示することができる。



30

(式中、R' は、水素原子、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、及び置換されていないか或いは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれる少なくとも 1 種を表す。m は整数であり、2 ≤ m ≤ 20 である。)

上記環状シロキサンオリゴマーの中で、反応性等の点からオクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状ジメチルシロキサンオリゴマーが好ましい。

上記環状シロキサンオリゴマーは、加水分解性金属化合物 (b1) の重合触媒として例示したものを好適に重合触媒として使用することができる。

40

【0042】

本発明において、3段以上の多段乳化重合を実施する場合は、上述した2段重合による重合体エマルジョン粒子 (B2) の合成例を参考に、重合する系列の数を増加させれば良い。

本発明の水系汚染防止用組成物は、上述した数平均粒子径が 1 ~ 400 nm の金属酸化物 (A) と、水及び乳化剤の存在下に加水分解性金属化合物 (b1) と2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体 (b2) を重合して得られる数平均粒子径が 10 ~ 800 nm である重合体エマルジョン粒子 (B2) を含んでなることを特徴とする。

ここで、金属酸化物 (A) と重合体エマルジョン粒子 (B2) の質量比 (A) / (B2) は、1 / 99 ~ 99 / 1、好ましくは 5 / 95 ~ 90 / 10、さらに好ましくは 10 / 90 ~ 80 / 20 である。該水系汚染防止用組成物をコーティング剤として用いる場合

50

の固形分は、好ましくは0.01～60質量%、より好ましくは1～40質量%である。その時の粘度は、好ましくは20 において0.1～100000 mPa・s、好ましくは1～10000 mPa・sである。

また、本発明の水系汚染防止用組成物には金属酸化物(A)と重合体エマルジョン粒子(B2)の水素結合等の相互作用を制御する目的で、アルコール類を添加することもできる。アルコールの添加により、貯蔵安定性等が非常に向上する。

【0043】

上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、変性エタノール、グリセリン、アルキル鎖の炭素数が3～8のモノアルキルモノグリセリルエーテル、プロピ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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル又はジないしテトラエチレングリコールモノフェニルエーテルが好ましい。これらの中で、エタノールが環境上最も好ましい。

本発明の基材としては、例えば合成樹脂、天然樹脂等の有機基材や、金属、セラミックス、ガラス、石、セメント、コンクリート等の無機基材や、それらの組み合わせ等を挙げることができる。

上記合成樹脂としては、熱可塑性樹脂と硬化性樹脂(熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、湿気硬化性樹脂等)の使用が可能であり、例えばシリコン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン-アクリル樹脂等を挙げることができる。

また、上記天然樹脂としては、セルロース系樹脂、天然ゴム等のイソプレン系樹脂、カゼイン等のタンパク質系樹脂等を挙げることができる。

本発明において、樹脂板の表面は、コロナ放電処理やフレイム処理、プラズマ処理等の表面処理がされてあっても構わないが、これらの表面処理は必須ではない。

本発明に使用する基材の種類や膜厚は用途に応じて使い分けることができる。例えばマーキングフィルム用途の場合、膜厚20～200 μmのポリ塩化ビニル樹脂製のフィルムが成型性、経済性の観点から好ましく、面発光板などの看板、遮音壁用途の場合、アクリル樹脂板が強度、耐候性、透明性等の観点から好ましく用いられる。

【0044】

また、本発明の水系汚染防止用組成物には、その用途ならびに使用方法などに応じて、通常、塗料や成型用樹脂に添加配合される成分、例えば、増粘剤、レベリング剤、チクソ化剤、消泡剤、凍結安定剤、艶消し剤、架橋反応触媒、顔料、硬化触媒、架橋剤、充填剤、皮張り防止剤、分散剤、湿潤剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、成膜助剤、防錆剤、染料、可塑剤、潤滑剤、還元剤、防腐剤、防黴剤、消臭剤、黄変防止剤、静電防止剤あるいは帯電調整剤等をそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。

本発明の水系汚染防止用組成物を含む汚染防止層を形成した塗装物は耐候性、耐水性、光学特性に優れ、また23 における水接触角が60°以下で防汚性にも優れる。特に、金属酸化物(A)として光触媒活性を有する金属酸化物(光触媒)を用いた場合は、それに含まれる光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより優れた汚染有機物質を分解することで、23 における水接触角を長期間にわたり維持することが可能となる。

ここで、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光の光源としては

、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯、LED等の光が利用できる。

【0045】

本発明においては、二酸化珪素などの金属酸化物(A)が重合体エマルジョン粒子(B2)の硬化剤として有効に働いた状態で塗装物を形成しているのが好ましい。このような好ましい塗膜の例として、二酸化珪素などの金属酸化物(A)が、重合体エマルジョン粒子(B2)と相互作用しながら重合体エマルジョン粒子(B2)の粒子間に連続層を形成して存在している形態を挙げることができる。このような形態の形成により、特に耐候性、光学特性等に優れた塗装物が得られる。

上述したような形態の塗膜を有する塗装物を得る為には、水系汚染防止用組成物における金属酸化物(A)と重合体エマルジョン粒子(B2)の質量比(A)/(B2)を最適範囲にする事が最も有効である。該質量比(A)/(B2)の最適範囲は、例えば質量比(A)/(B2)を変化させた塗膜の透明性を測定し、相対的に透明性が良好な質量比(A)/(B2)の範囲として求めることができる。ここで、使用する金属酸化物(A)と重合体エマルジョン粒子(B2)が同一の場合、上記の最適な質量比(A)/(B2)の範囲は、二酸化珪素などの金属酸化物(A)の粒径(r_A)と重合体エマルジョン粒子(B2)の粒径(r_{B2})の比(r_A)/(r_{B2})により異なる。

例えば、(r_A)/(r_{B2})が0.05~0.2の場合、質量比(A)/(B2)の範囲は、好ましくは20/80~80/20であり、より好ましくは30/70~70/30であり、最も好ましくは40/60~60/40である。

また、金属酸化物(A)として、二酸化珪素(A1)と光触媒活性を有する金属酸化物(A2)を組み合わせると、塗膜のセルフクリーニング性を長期間持続させることができる。よって、二酸化珪素(A1)と光触媒活性を有する金属酸化物(A2)の質量比(A1)/(A2)の範囲は、好ましくは50/50~99/1であり、より好ましくは80/20~97/3であり、最も好ましくは85/15~95/5である。

一方、重合体エマルジョン粒子(B2)に対する光触媒活性を有する金属酸化物(A2)の質量比(A2)/(B2)が高すぎると、基材上に形成された有機・無機複合体の光照射による劣化が著しくなり、好ましくない。よって、質量比(A2)/(B2)の範囲は、好ましくは1/99~50/50であり、より好ましくは3/97~20/80であり、最も好ましくは5/95~15/85である。

【0046】

本発明において、重合体エマルジョン粒子(B2)がコア/シェル構造であり、そのシェル相が金属酸化物(A)と相互作用した状態で連続層を形成し、粒子状のコア相が該連続層中に存在する形態が最も好ましい。このような形態の塗膜は、耐候性、耐水性、光学特性に優れるばかりか、機械的特性(強度と柔軟性のバランス等)にも優れたものになる。

本発明の塗装物は、例えば上記水系汚染防止用組成物を基材に塗布し、20~80の低温で乾燥した後、所望により好ましくは20~500、より好ましくは40~250の熱処理や紫外線照射等を行い、基材上に汚染防止層の塗膜を形成することにより得ることができる。上記塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピニング法、スクリーン印刷法、キャスト法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

【0047】

本発明の水系汚染防止用組成物を基材上に塗膜として形成させる場合、該塗膜の厚みは0.05~100 μ m、好ましくは0.1~10 μ mである事が好ましい。透明性の面から100 μ m以下の厚みであることが好ましく、防汚性、光触媒活性等の機能を発現するためには0.05 μ m以上の厚みであることが好ましい。

なお、本明細書では、塗膜という表現を使用しているが、必ずしも連続膜である必要はなく、不連続膜、島状分散膜等の態様であっても構わない。

本発明の塗装物の製造方法は、基材上に本発明の水系汚染防止用組成物を形成する場合

に限定されない。基材と本発明の水系汚染防止用組成物を同時に成形、たとえば、一体成形してもよい。また、本発明の有機・無機複合体を成形後、基材の成形を行ってもよい。また、塗装物と基材を個別に成形後、接着、融着等により製造してもよい。

【実施例】

【0048】

以下の実施例、参考例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例、参考例及び比較例中において、各種の物性は下記の方法で測定した。

1. 数平均粒子径

試料中の固形分含有量が1～20質量%となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日機装製マイクロトラックUPA-9230）を用いて測定した。 10

2. 塗膜硬度

JIS-K5400に準じ、鉛筆硬度（皮膜のすり傷）として求めた。

3. 透明性

日本電色工業製濁度計NDH2000を用いて、JIS-K7105に準じてヘイズ値及び全光線透過率を測定した。

4. 塗膜表面に対する水の接触角

塗膜の表面に脱イオン水の滴を乗せ、23℃で1分間放置した後、協和界面科学製CA-X150型接触角計を用いて測定した。

塗膜に対する水の接触角が小さいほど、塗膜表面は親水性が高い。 20

5. 耐水性

試料を23℃水中に10日間浸漬した後、23℃で1日乾燥させ、透明性を上記3の方法で評価した。

【0049】

6. 耐候性

スガ試験器製サンシャインウェザーメーターを使用して曝露試験（ブラックパネル温度63℃、降雨18分/2時間）を行った。曝露500時間後の透明性を上記3の方法で、水の接触角を上記4の方法で評価した。

7. 耐汚染性

試験板を一般道路（トラック通行量500～1000台/日程度）に面したフェンスに1ヶ月間、及び6ヶ月間張りつけた後、汚染の度合いを目視にて評価した。 30

○：汚れなし、△：やや雨スジ汚れ有り、×：著しく雨スジ汚れ有り

8. 光触媒活性

塗膜表面にメチレンブルーの5質量%エタノール溶液を塗布した後、東芝ライテック製FL20S-BLB型ブラックライトの光を3日間照射した。なおこのとき、日本国トプコン製UVR-2型紫外線強度計{受光部として、日本国トプコン製UD-36型受光部（波長310～400nmの光に対応）を使用}を用いて測定した紫外線強度が1mW/cm²となるよう調整した。

その後、メチレンブルーの分解の程度（塗膜表面の退色の程度に基づき、目視で評価）に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。 40

○：メチレンブルーが完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

【0050】

[調整例1]

重合体エマルジョン粒子（B2-1）水分散体の合成

還流冷却器、滴下槽、温度計および攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水1750g、ドデシルベンゼンスルホン酸2gを投入した後、攪拌下で温度を80℃に加熱した。これに、アクリル酸ブチル86g、フェニルトリメトキシシラン133g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.3gの混合液とジエチルアクリルアミド197g 50

、アクリル酸 3 g、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープSR-1025」、旭電化（株）製、固形分 25%水溶液）13 g、過硫酸アンモニウムの 2 質量%水溶液 40 g、イオン交換水 1950 g の混合液を、反応容器中の温度を 80 に保った状態で約 2 時間かけて同時に滴下した。さらに反応容器中の温度が 80 の状態で約 2 時間攪拌を続行した後、室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過した後、イオン交換水で固形分を 10.0 質量%に調整し、数平均粒子径 100 nm の重合体エマルジョン粒子（B2-1）水分散体を得た。

【0051】

[調整例 2]

重合体エマルジョン粒子（B2-2）水分散体の合成

還流冷却器、滴下槽、温度計および攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水 1750 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 4 g を投入した後、攪拌下で温度を 80 に加温した。これに、ジメチルジメトキシシラン 185 g、フェニルトリメトキシシラン 117 g の混合液を反応容器中の温度を 80 に保った状態で約 2 時間かけて滴下し、その後、反応器中の温度が 80 の状態で約 1 時間攪拌を続行した。次にアクリル酸ブチル 86 g、フェニルトリメトキシシラン 133 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 13 g の混合液とジエチルアクリルアミド 197 g、アクリル酸 3 g、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープSR-1025」、旭電化（株）製、固形分 25%水溶液）13 g、過硫酸アンモニウムの 2 質量%水溶液 40 g、イオン交換水 1950 g の混合液を、反応器中の温度を 80 に保った状態で約 2 時間かけて同時に滴下した。さらに反応器中の温度が 80 の状態で約 2 時間攪拌を続行した後、室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過した後、イオン交換水で固形分を 10.0 質量%に調整し、数平均粒子径 180 nm の重合体エマルジョン粒子（B2-2）水分散体を得た。

【0052】

[実施例 1]

調整例 1 で合成した重合体エマルジョン粒子（B2-1）水分散体 100 g に、数平均粒子径 12 nm の水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスO」、日産化学工業（株）製、固形分 20%）5 g、数平均粒子径 10 nm のシリカ被覆酸化チタンヒドロゾル（商品名「MPT-422」、石原産業（株）製、固形分 20%）5 g を混合、攪拌する事により水系汚染防止用組成物（E-1）を得た。

10 cm × 10 cm のポリ塩化ビニルフィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、ルミラーQ100D）に上記水系汚染防止用組成物（E-1）を膜厚が 2 μm となるようにバーコートした後、室温で 1 週間乾燥する事により塗装物（F-1）を得た。その評価結果を表 1 に示した。

【0053】

[実施例 2]

調整例 2 で合成した重合体エマルジョン粒子（B2-2）水分散体 100 g に、数平均粒子径 12 nm の水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスO」、日産化学工業（株）製、固形分 20%）5 g、数平均粒子径 10 nm のシリカ被覆酸化チタンヒドロゾル（商品名「MPT-422」、石原産業（株）製、固形分 20%）5 g を混合、攪拌する事により水系汚染防止用組成物（E-2）を得た。

10 cm × 10 cm のポリ塩化ビニルフィルム及びポリ塩化ビニルフィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、ルミラーQ100D）に上記水系汚染防止用組成物（E-2）を膜厚が 2 μm となるようにバーコートした後、室温で 1 週間乾燥する事により、塗装物（F-2）を得た。その評価結果を表 1 に示した。

【0054】

[実施例 3]

調整例 2 で合成した重合体エマルジョン粒子（B2-2）水分散体 100 g に、数平均粒子径 12 nm の水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスO」、日産化学工業（株）製、固形分 20%）5 g を混合する事により水系汚染防止用組成物（E-3）を得

10

20

30

40

50

た。

10 cm × 10 cmのポリ塩化ビニルフィルム及びポリ塩化ビニルフィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、ルミラーQ100D）に上記水系汚染防止用組成物（E-3）を膜厚が2 μmとなるようにパーコートした後、室温で1週間乾燥する事により塗装物（F-3）を得た。その評価結果を表1に示した。

【実施例4】

実施例1で調整した水系汚染防止用組成物（E-1）を10 cm × 10 cmのメタクリル樹脂板（旭化成ケミカルズ株式会社製、デラグラスK）に膜厚が2 μmとなるようにパーコートした後、室温で1週間乾燥する事により塗装物（F-6）を得た。その評価結果を表1に示した。

【0055】

【比較例1】

調整例1で合成した重合体エマルジョン粒子（B2-1）水分散体100 gに、数平均粒子径10 nmのシリカ被覆酸化チタンヒドロゾル（商品名「MPT-422」、石原産業（株）製、固形分20%）5 gを攪拌する事により水系汚染防止用組成物（E-4）を得た。

10 cm × 10 cmのポリ塩化ビニルフィルムに上記水系汚染防止用組成物（E-4）を膜厚が2 μmとなるようにパーコートした後、室温で1週間乾燥する事により塗装物（F-4）を得た。その評価結果を表1に示した。

【0056】

【比較例2】

10 cm × 10 cmのポリ塩化ビニルフィルムに参考例1で合成した重合体エマルジョン粒子（B2-1）水分散体を膜厚が2 μmとなるようにパーコートした後、室温で1週間乾燥する事により塗装物（F-5）を得た。その評価結果を表1に示した。

【0057】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
水系バインダー	B2-1	B2-2	B2-2	B2-1	B2-1	B2-1
粒子径 (nm)	100	180	180	100	100	100
コロイダルシリカ	あり	あり	あり	あり	なし	なし
酸化チタンヒドロゾル	あり	あり	なし	あり	あり	なし
初期接触角	18	8	8	18	32	35
(*1)初期透明性 (ヘイズ)	1.5	0.1	0.1	1.5	4.0	5.0
(*1)耐水性 (ヘイズ)	2.0	0.2	0.2	2.0	7.0	8.0
(*1)耐候性 (ヘイズ)	4.0	0.5	0.5	4.0	8	10
耐候性 (接触角)	35	15	15	18	42	65
耐汚染性 (1ヵ月後)	○	○	○	○	△	△
耐汚染性 (6ヵ月後)	○	○	△	○	△	×
光触媒活性	○	○	×	○	○	×

(*1):透明性の評価はポリエチレンテレフタレートフィルム基材を用いて実施した。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明によって提供される、耐候性、耐水性、光学特性に優れ、長期間にわたり耐汚染性を発現する塗装物は、マーキングフィルム、面発光板などの看板、遮音壁、ディスプレイなどの屋外表示用途として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 J 37/02 (2006.01) B 0 1 J 37/02 3 0 1 D

(72)発明者 浅見 陽子
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 廣瀬 淳一
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA02A BA02B BA04B BA22A BA22B BA48A BB04A BE01A BE06A
 BE08A BE08B BE09A BE09B BE19A BE33A BE33B BE37A BE37B CA05
 DA05 DA06 EA02X EA08 EB18X ED02 ED04 FA03 FB06 FB23
 FC05 HA01 HA03 HA09 HA10 HB01 HD10 HD22 HE06 HE08
 HE12 HF09
 4J038 BA021 BA121 BA181 BA191 CA021 CA041 CB021 CB051 CB171 CC041
 CD021 CE021 CF021 CG121 CG171 CK031 CP001 DL031 GA03 GA09
 HA146 HA216 HA446 HA456 JA17 JA20 JA24 JA32 JC30 KA03
 KA04 KA06 KA08 KA09 KA10 KA20 MA03 MA08 MA10 MA14
 NA01 NA03 NA04 NA05 PA18 PA19 PC02 PC03 PC04 PC08