

(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2012-136677

(P2012-136677A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4H020
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4J038
C09D 133/00 (2006.01)	C09D 133/00	
C09K 3/18 (2006.01)	C09K 3/18 104	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2010-291659 (P2010-291659)	(71) 出願人	000110077
(22) 出願日	平成22年12月28日 (2010.12.28)		東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
		(72) 発明者	林 昭人 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
		(72) 発明者	飯村 智浩 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
		Fターム(参考)	4H020 BA33 4J038 CG001 CG002 CH12 CH22 CJ182 CL012 DG262 DL132 GA03 JA01 JA17 JA25 JA53 JB01 JC13 JC30 JC38 JC39 KA03 KA06 MA09 MA14 NA01 NA04 NA05 NA07 PA19 PA20

(54) 【発明の名称】 コーティング剤用添加剤およびそれを含有してなるコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】ごく少量の添加量でも、硬化後のコーティング層に優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性および撥水性を付与することができるコーティング剤用添加剤および該コーティング剤用添加剤を含有してなるコーティング剤を提供する。

【解決手段】特定のカルボシロキサンドリマー構造を有する基および水酸基を含有する共重合体(A)を含有するコーティング剤用添加剤、該コーティング剤用添加剤を含有するコーティング剤。

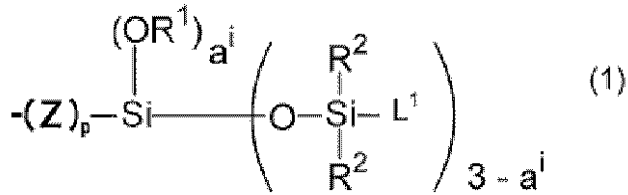
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子中に下記式(1)で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有する基および水酸基を含有する共重合体(A)を含有するコーティング剤用添加剤。

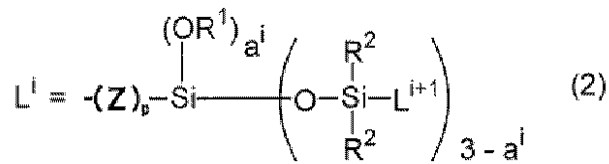
【化 1】



10

{式中、Zは、2価の有機基であり、pは、0又は1であり、R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、L¹は、i=1とした場合の下記構造式(2)で示されるシリルアルキル基

【化 2】



20

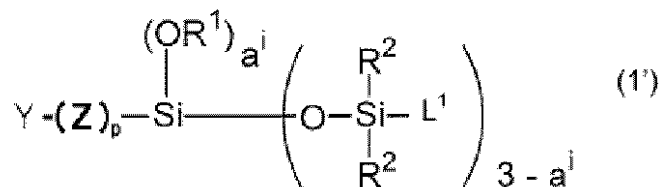
(式中、Z及びpは、前記と同じであり、R¹及びR²は、前記と同じであり、iは、前記シリルアルキル基の総階層数を示す1～10の整数であり、Lⁱ⁺¹は、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、i=c(cは前記シリルアルキル基の階層を示す1～10の整数である)の場合は、Lⁱ⁺¹は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、i<cの場合は前記シリルアルキル基であり、aⁱは0～3の整数である)である}

【請求項 2】

共重合体(A)が、下記(a1)および(a2)の不飽和単量体を、各々、少なくとも1種類以上ずつ共重合させてなる共重合体である、請求項1に記載のコーティング剤用添加剤。(a1) 分子中に1以上の水酸基を含有する不飽和単量体(a2) 下記式(1')

30

【化 3】



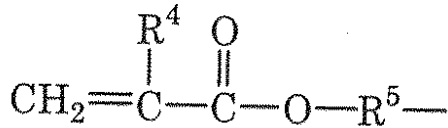
40

(式中、Yはラジカル重合可能な不飽和含有基であり、Z、p、R¹、R²、L¹及びaⁱは前記と同じである)

【請求項 3】

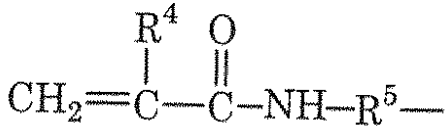
上記式(1')で示されるラジカル重合可能な不飽和単量体において、ラジカル重合可能な不飽和含有基Yが、一般式：

【化 4】



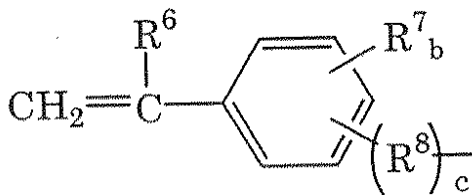
(式中、 R^4 は水素原子若しくはメチル基であり、 R^5 は炭素原子数1～10のアルキレン基である。)、

【化 5】



(式中、 R^4 及び R^5 は前記と同じである。)で示されるアクリル基若しくはメタクリル基含有有機基、一般式：

【化 6】



(式中、 R^6 は水素原子若しくはメチル基であり、 R^7 は炭素原子数1～10のアルキル基であり、 R^8 は炭素原子数1～10のアルキレン基であり、 b は0～4の整数であり、 c は0又は1である。)で示されるアルケニルアリール基含有有機基および炭素原子数2～10のアルケニル基からなる群から選択される基である、請求項2に記載のコーティング剤用添加剤。

【請求項 4】

前記共重合体(A)が、更に、少なくとも1種以上の(a3)分子中に水酸基を含有しない不飽和単量体を共重合させてなる共重合体である、請求項2に記載のコーティング剤用添加剤。

【請求項 5】

前記共重合体(A)がその構成単位として、前記の不飽和単量体(a1)、(a2)および任意で(a3)を共重合させてなる共重合体であり、当該共重合体を構成する不飽和単量体(a1)～(a3)の質量の和が100質量部であるとき、その質量比が、(a1):(a2):(a3)=0.5～50.0:0.5～50.0:0～99.0の範囲にあることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤。

【請求項 6】

前記共重合体(A)を構成する不飽和単量体(a1)が、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルからなる群から選択される1種類以上の水酸基を含有する不飽和単量体である、請求項1～5のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤を含有するコーティング剤。

【請求項 8】

請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤とアクリル系樹脂(ただし、該アクリル系樹脂はカルボシロキサシンドリマー構造を側鎖に含有しない)および硬化剤を含有するコーティング剤。

【請求項 9】

前記アクリル系樹脂が、水酸基を1分子中に2個以上含有するものである請求項8に記載

10

20

30

40

50

のコーティング剤。

【請求項 10】

前記硬化剤が、イソシアネート基を有する化合物である請求項 8 に記載のコーティング剤。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のコーティング剤用添加剤、アクリル系樹脂（ただし、該アクリル系樹脂はカルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に含有しない）およびイソシアネート基を有する化合物からなる硬化剤を含有するコーティング剤であって、コーティング剤中の水酸基 1 当量に対し、イソシアネート化合物中の NCO 基の物質量が 0.1 ~ 2.0 の範囲内にあるコーティング剤。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂、特にイソシアネート系の硬化剤により硬化するアクリル樹脂との相溶性に優れ、ごく少量の添加量でも、硬化後のコーティング層に優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性を付与することができるコーティング剤用添加剤に関するものである。さらに、本願発明は、該コーティング剤用添加剤を含有してなるコーティング剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、側鎖に直鎖状のポリオルガノシロキサン基を有するビニル系重合体からなるシリコーン変性ビニル系樹脂が知られている。この樹脂は、片末端に重合性基を有する直鎖状のポリオルガノシロキサンをビニル系化合物と共重合することにより得られる（特許文献 1）。かかるシリコーン変性ビニル系樹脂は、側鎖のポリオルガノシロキサン基の効果により、耐汚染性、撥水性に優れており、これらの機能を付与するため様々なコーティング剤に配合されている。

20

【0003】

しかしながら、片末端に重合性基を有する直鎖状のポリオルガノシロキサンとビニル系化合物を溶液中で重合すると、用いるポリオルガノシロキサンの分子量が高くなると片末端に重合性基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンの重合性が低下し、主鎖構造に取りこまれにくくなる問題点及び、重合後の樹脂溶液が白濁し、不均一な樹脂溶液になるため、使用上の面および性能のばらつきの面から問題があった。また、分子量が低いポリオルガノシロキサンを用いた場合では、重合後の樹脂溶液は透明になるものの、オルガノシロキサンが各種材料への相溶性が低いため、硬化系に取り込まれにくく、かかるシリコーン変性ビニル系樹脂を用いたコーティング剤は、コーティング処理後の塗膜の汚染性、撥水性が不十分になるという問題点があった。

30

【0004】

一方、特許文献 2 - 6 では、カルボシロキサンデンドリマー構造を含有するビニル系重合体を添加剤として、コーティング剤に用いることが検討されたが、官能基を有していないため所望とする硬化系に組み込むことができず、耐溶剤性が低いという欠点があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開昭 61 - 78806 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 160025 号公報

【特許文献 3】特開 2000 - 198939 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 192424 号公報

【特許文献 5】特開 2000 - 119351 号公報

【特許文献 6】特開 2002 - 256034 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、硬化性の各種の樹脂溶液との相溶性に優れ、硬化後のコーティング層に優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性および撥水性を付与することができるコーティング剤用添加剤およびコーティング剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の課題は、分子中に特定のカルボシロキサンデンドリマー構造および水酸基を含有する共重合体(A)を含有するコーティング剤用添加剤およびそれを含有してなるコーティング剤により解決される。当該共重合体(A)は、カルボシロキサンデンドリマー構造を有する不飽和単量体と、水酸基を含有する不飽和単量体、および任意で水酸基を含有しない不飽和単量体を共重合反応させることにより得ることができる。

10

【0008】

かかる共重合体(A)は、分子中に、硬化性樹脂溶液との相溶性に優れたカルボシロキサンデンドリマー構造を有し、かつ、硬化性樹脂に対して反応性の水酸基が導入されている。このため、コーティング剤用添加剤として用いることにより、効率的に樹脂の硬化系へ導入されるだけでなく、ごく少量の添加量でも硬化後のコーティング層にカルボシロキサンデンドリマー構造に由来した十分な相溶性、耐溶剤性、耐汚染性および撥水性を付与することができる。

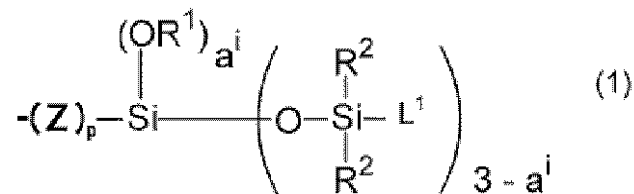
20

【0009】

すなわち、上記目的は、「[1]分子中に下記式(1)で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有する基および水酸基を含有する共重合体(A)を含有するコーティング剤用添加剤。

【0010】

【化1】

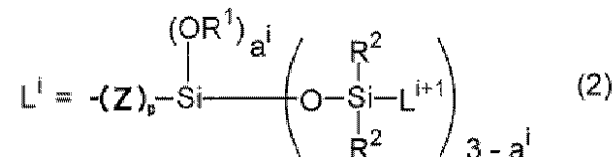


30

{式中、Zは、2価の有機基であり、pは、0又は1であり、R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、L¹は、i=1とした場合の下記構造式(2)で示されるシリルアルキル基

【0011】

【化2】



40

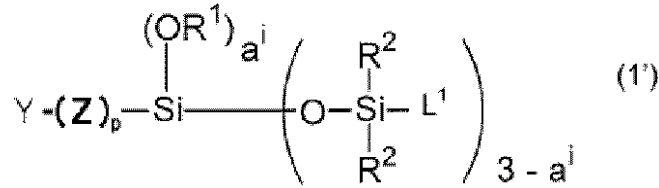
(式中、Z及びpは、前記と同じであり、R¹及びR²は、前記と同じであり、iは、前記シリルアルキル基の総階層数を示す1~10の整数であり、Lⁱ⁺¹は、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、i=c(cは前記シリルアルキル基の階層を示す1~10の整数である)の場合は、Lⁱ⁺¹は水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、i<cの場合は前記シリルアルキル基であり、aⁱは0~3の整数である)である}[2]共重合体(A)が、下記(a1)および(a2)の不飽

50

和単量体を、各々、少なくとも1種類以上ずつ共重合させてなる共重合体である、[1]に記載のコーティング剤用添加剤。(a1) 分子中に1以上の水酸基を含有する不飽和単量体(a2) 下記式(1')で示されるラジカル重合可能な不飽和単量体

【0012】

【化3】

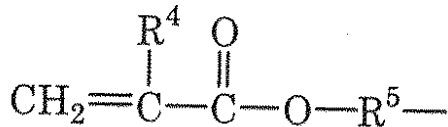


10

(式中、Yはラジカル重合可能な不飽和含有基であり、Z、p、R¹、R²、L¹及びaⁱは前記と同じである)[3] 上記式(1')で示されるラジカル重合可能な不飽和単量体において、ラジカル重合可能な不飽和含有基Yが、一般式：

【0013】

【化4】

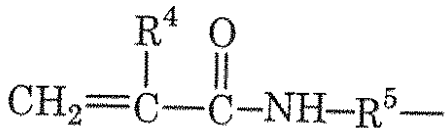


20

(式中、R⁴は水素原子若しくはメチル基であり、R⁵は炭素原子数1~10のアルキレン基である。)、

【0014】

【化5】

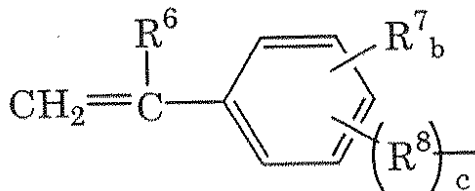


(式中、R⁴及びR⁵は前記と同じである。)で示されるアクリル基若しくはメタクリル基含有有機基、一般式：

30

【0015】

【化6】



(式中、R⁶は水素原子若しくはメチル基であり、R⁷は炭素原子数1~10のアルキル基であり、R⁸は炭素原子数1~10のアルキレン基であり、bは0~4の整数であり、cは0又は1である。)で示されるアルケニルアリアル基含有有機基および炭素原子数2~10のアルケニル基からなる群から選択される基である、[2]に記載のコーティング剤用添加剤。[4] 前記共重合体(A)が、更に、少なくとも1種以上の(a3)分子中に水酸基を含有しない不飽和単量体を共重合させてなる共重合体である、[2]に記載のコーティング剤用添加剤。[5] 前記共重合体(A)がその構成単位として、前記の不飽和単量体(a1)、(a2)および任意で(a3)を共重合させてなる共重合体であり、当該共重合体を構成する不飽和単量体(a1)~(a3)の質量の和が100質量部であるとき、その質量比が、(a1):(a2):(a3)=0.5~50.0:0.5~50.0:0~99.0の範囲にあることを特徴とする、[2]~[4]のいずれか1項に記載のコーティン

40

50

グ剤用添加剤。[6] 前記共重合体 (A) を構成する不飽和単量体 (a1) が、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルからなる群から選択される1種類以上の水酸基を含有する不飽和単量体である、[1]~[5]のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤。[7] [1]~[6]のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤を含有するコーティング剤。[8] [1]~[6]のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤とアクリル系樹脂(ただし、該アクリル系樹脂はカルボシロキサシンドリマー構造を側鎖に含有しない)および硬化剤を含有するコーティング剤。[9] 前記アクリル系樹脂が、水酸基を1分子中に2個以上含有するものである[8]に記載のコーティング剤。[10] 前記硬化剤が、イソシアネート基を有する化合物である[8]に記載のコーティング剤。[11] [1]~[6]のいずれか1項に記載のコーティング剤用添加剤、アクリル系樹脂(ただし、該アクリル系樹脂はカルボシロキサシンドリマー構造を側鎖に含有しない)およびイソシアネート基を有する化合物からなる硬化剤を含有するコーティング剤であって、コーティング剤中の水酸基1当量に対し、イソシアネート化合物中のNCO基の物質量が0.1~2.0の範囲内にあるコーティング剤。」により達成される。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明により、硬化性の各種の樹脂溶液との相溶性に優れ、硬化後のコーティング層に優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性および撥水性を付与することができるコーティング剤用添加剤およびコーティング剤を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明のコーティング剤用添加剤およびコーティング剤について、詳細に説明する。

【0018】

本発明品に係るコーティング剤用添加剤は、分子中に特定のカルボシロキサシンドリマー構造および水酸基を含有する共重合体(A)を含有することを特徴とする。かかる共重合体(A)は、分子中にカルボシロキサシンドリマー構造を有する不飽和単量体および分子中に水酸基を有する不飽和単量体を共重合することにより得られる共重合体であり、ビニル系重合体が好適に例示される。ここで、不飽和重合単位からなる鎖状の分子主鎖に対し、カルボシロキサシンドリマー構造を有する基または水酸基を有する官能基は、その側鎖に導入される。本発明に係るコーティング剤用添加剤は、ビニル重合単位を主鎖とし、その側鎖にカルボシロキサシンドリマー構造および水酸基を有するビニル系の共重合体であることが好ましい。

30

【0019】

本発明品に係る共重合体(A)は、カルボシロキサシンドリマー構造を有する基を含有することを第一の特徴とする。ここで、カルボシロキサシンドリマー構造とは、一つの核から放射線状に高度に規則的に枝分かれした高分子量の基を意味する。このような構造を有するカルボシロキサシンドリマーとしては、高分岐状シロキサン・シルアルキレン共重合体がある(特開平11-1530号参照)。本発明においては、ビニル系重合体中のカルボシロキサシンドリマー構造は、下記の式(1)で示される基である。

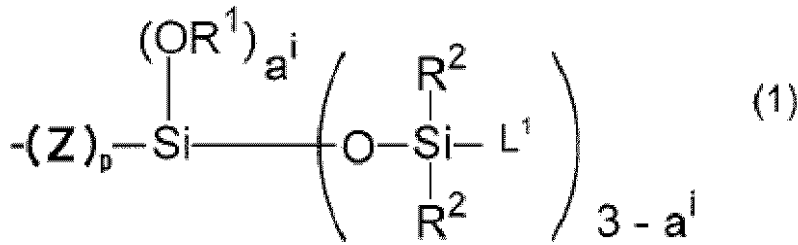
40

【0020】

式(1)：

【0021】

【化7】



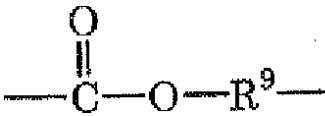
【0022】

10

式(1)において、Zは、2価の有機基であり、その繰り返し単位数pは、0又は1である。Zである2価の有機基は、特に限定されるものではないが、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、エステル含有2価有機基、エーテル含有2価有機基、ケトン含有2価有機基、アミド基含有2価有機基が例示される。これらの中でも、次式で示される有機基が好ましい。

【0023】

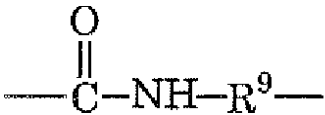
【化8】



20

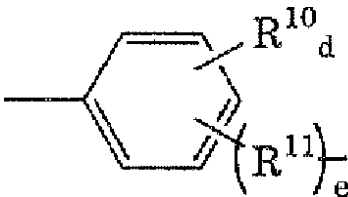
【0024】

【化9】



【0025】

【化10】



30

【0026】

上式中、R⁹は炭素原子数1~10のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が例示される。これらの中でもメチレン基、プロピレン基が好ましい。R¹⁰は炭素原子数1~10のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。これらの中でもメチル基が好ましい。R¹¹は炭素原子数1~10のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が例示される。これらの中でもエチレン基が好ましい。dは0~4の整数であり、eは0または1である。

40

【0027】

R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素原子数1~30の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数3~10の環状のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素原子数6~10のアリール基；ベンジル基等の炭素原子数7~10のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、カルビノール基、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、アミド基、オキシアルキレン基等を含む有機基で置換された基が挙げられ

50

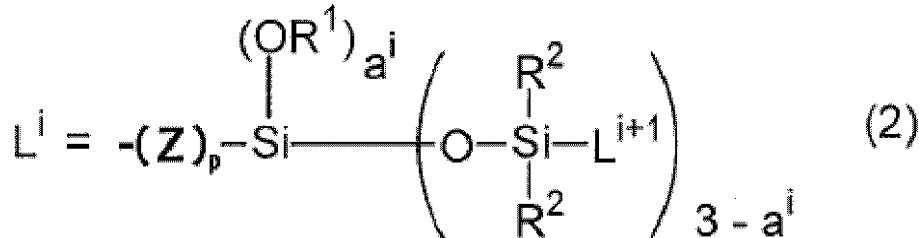
る。アルキル基、アリール又はアラルキル基は、非置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であることが好ましく、非置換の炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はアリール基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、又は、フェニル基が特に好ましい。

【0028】

L^i は、 $i=1$ とした場合の下記式 (2) で示されるシリルアルキル基である。

【0029】

【化11】



10

式中、Z 及び p は、前記と同じであり、 R^1 及び R^2 は、前記と同じであり、 i は、前記シリルアルキル基の総階層数を示す 1 ~ 10 の整数であり、合成の見地から、1 ~ 5 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。一方、本発明に係る硬化性組成物を硬化させてなる硬化層の硬度、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性等の特性の見地から、 i は 2 以上であることが好ましく、 i が 2 または 3 である、第 2 世代型および第 3 世代型のカルボシロキサンドリマー構造は、本発明の特に好適な実施形態に包含される。

20

【0030】

L^{i+1} は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、 $i=c$ (c は前記シリルアルキル基の階層を示す 1 ~ 10 の整数であり、1 ~ 5 が好ましく、1 ~ 3 が更により好ましく、1 又は 2 が更により好ましい) の場合は、 L^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 $i < c$ の場合は前記シリルアルキル基であり、 a^i は、0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 0 ~ 2 であり、より好ましくは 0 ~ 1 であり、更により好ましくは 0 である) である。

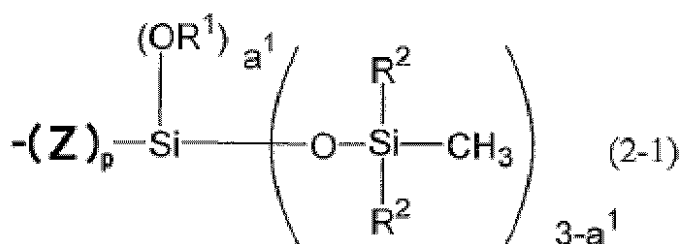
30

【0031】

前記カルボシロキサンドリマー構造は、1 つのケイ素原子から放射状に高度に枝分かれした化学構造であり、前記シリルアルキル基の総階層数を示す i は枝分かれの程度を示す。例えば、総階層数 i が 1 で、且つ、 L^{i+1} が例えばメチル基の場合、前記カルボシロキサンドリマー構造は以下の構造を意味する。

【0032】

【化12】



40

(式中、Z、p、 R^1 及び R^2 は前記と同じであり、 a^1 は 0 ~ 3 の整数である)

【0033】

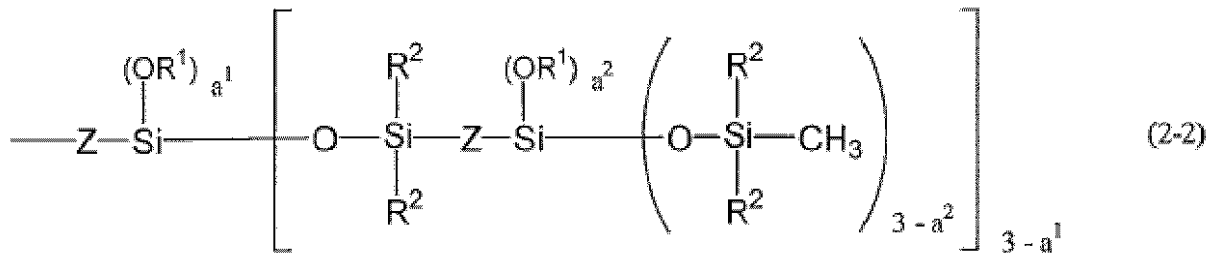
同様に、階層 i が 2 で、且つ、 L^{i+1} が例えばメチル基の場合、前記カルボシロキサンドリマー構造は以下の構造 (但し、 $p=1$ とする) を意味する。下記構造で示されるカルボシロキサンドリマー構造は、「第 2 世代型」と呼ばれることがあり、本発明に係る共重合体 (A) は、当該カルボシロキサンドリマー構造を有する基を有することが

50

特に好適である。

【0034】

【化13】



10

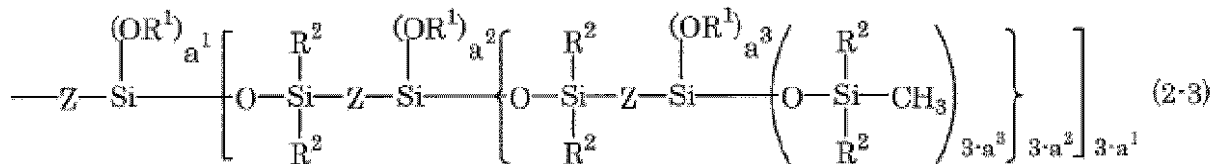
(式中、Z、R¹及びR²は前記と同じであり、a¹及びa²は0～3の整数である)

【0035】

更に、階層iが3で、且つ、Lⁱ⁺¹が例えばメチル基の場合、前記カルボシロキサンデンドリマー構造は以下の構造(但し、p=1とする)を意味する。下記構造で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造は、「第3世代型」と呼ばれることがあり、本発明に係る共重合体(A)は、当該カルボシロキサンデンドリマー構造を有する基を有することが特に好適である。

【0036】

【化14】



20

(式中、Z、R¹及びR²は前記と同じであり、a¹、a²及びa³は0～3の整数である)

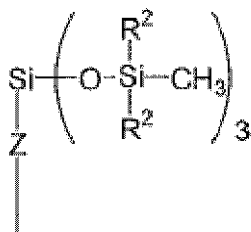
【0037】

前記カルボシロキサンデンドリマー構造としては、以下のものが好ましい。特に、コーティング層の硬度、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性等の特性の見地から、式(2-5)で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造が好適である。

30

【0038】

【化15】



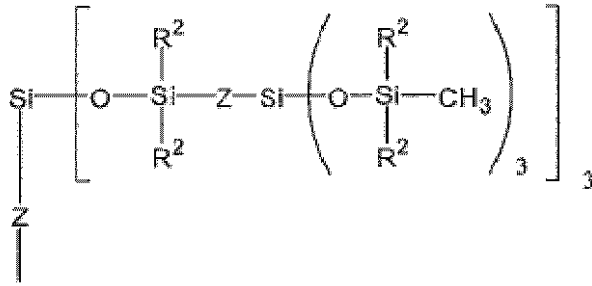
(2-4)

40

(式中、Z及びR²は前記と同じである)

【0039】

【化16】



(2-5)

10

(式中、Z及びR²は前記と同じである)

【0040】

前記カルボシロキサンデンドリマー構造を有する基は、カルボシロキサン単位がデンドリマー状に広がった構造を有しているため、線状或いは単なる分岐状のポリシロキサン単位に比して、硬化性樹脂との相溶性に優れ、かつ、コーティング層に高撥水性(高耐水性)を付与することができ、かつ塗膜表面が極度に平滑化することを抑制する官能基である。また、前記カルボシロキサンデンドリマー構造を有する基は、化学的に安定であるために、幅広いコーティング剤と組み合わせて使用することができる。

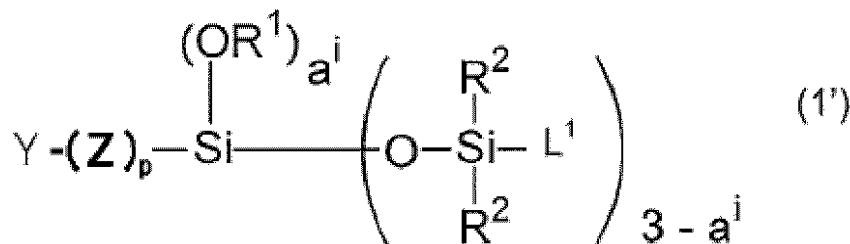
【0041】

前記カルボシロキサンデンドリマー構造を有する基は、(a2) 下記式(1')で示されるラジカル重合可能な不飽和単量体を、他の不飽和単量体と共重合させることにより、共重合体に導入される。

20

【0042】

【化17】



30

{ 式中、Yはラジカル重合可能な不飽和含有基であり、Z、p、R¹、R²、L¹及びaⁱは前記と同じである }

【0043】

前記不飽和含有基は、ラジカル重合可能な不飽和結合を有する限り限定されるものではないが、例えば、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基等が挙げられる。

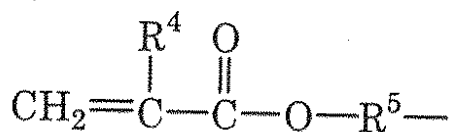
【0044】

前記式(1')において、Yは、一般式：

40

【0045】

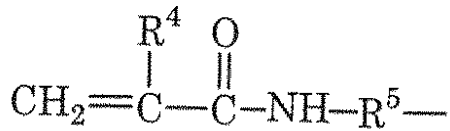
【化18】



(式中、R⁴は水素原子若しくはメチル基であり、R⁵は炭素原子数1~10のアルキレン基である。)、若しくは、

【0046】

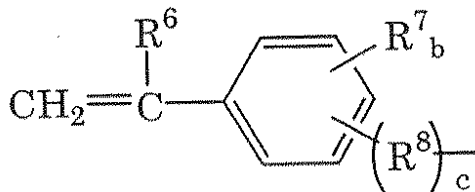
【化 19】



(式中、 R^4 及び R^5 は前記と同じである。) で示されるアクリル基若しくはメタクリル基含有有機基、一般式：

【0047】

【化 20】



10

(式中、 R^6 は水素原子若しくはメチル基であり、 R^7 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^8 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 b は 0 ~ 4 の整数であり、 c は 0 又は 1 である。) で示されるアルケニルアリール基含有有機基、及び、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基からなる群から選択される基を有するものが好ましい。

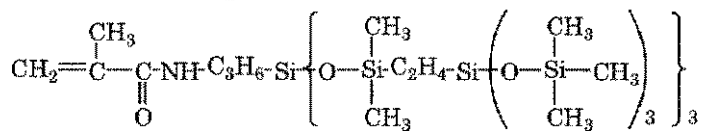
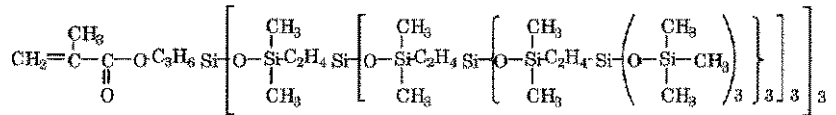
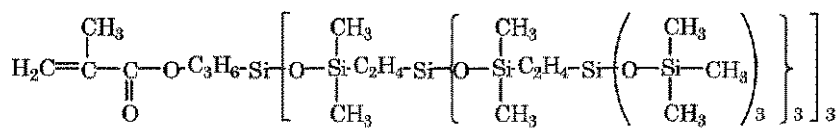
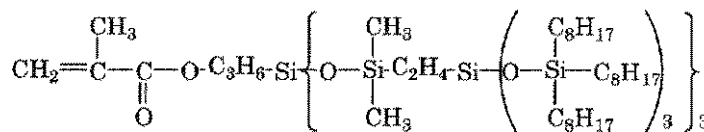
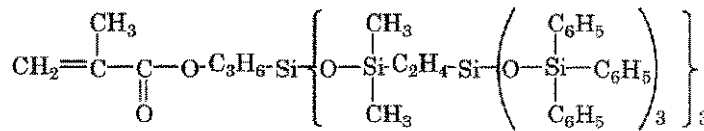
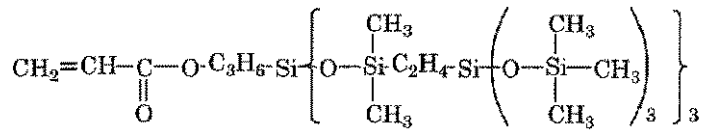
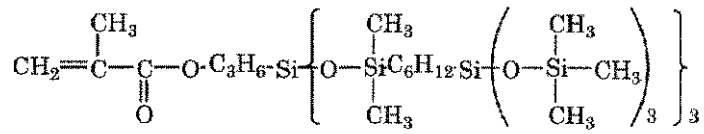
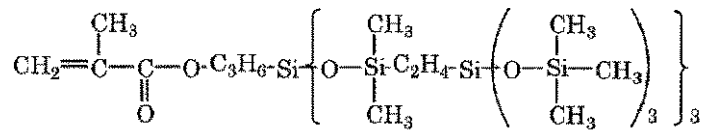
20

【0048】

このような (a2) 成分としては、例えば、下記式

【0049】

【化 2 1】



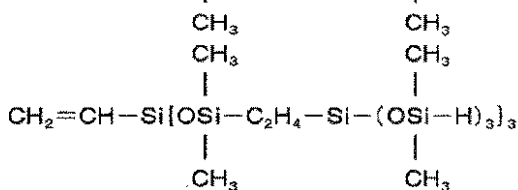
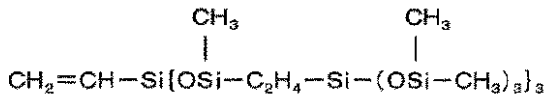
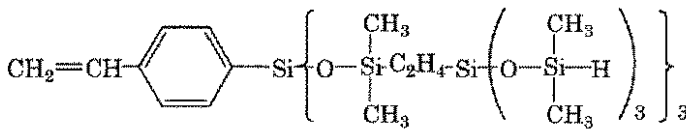
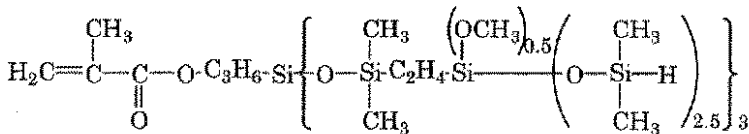
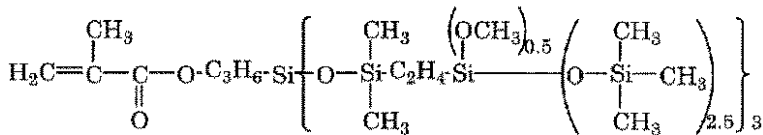
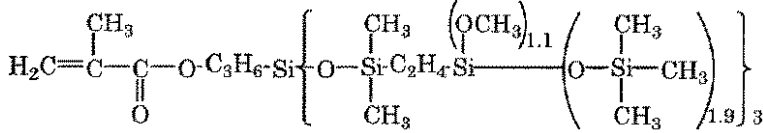
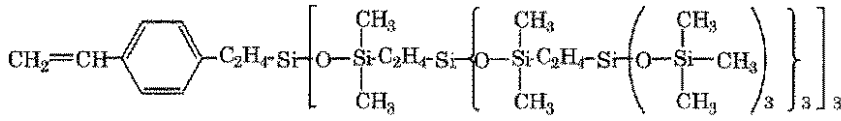
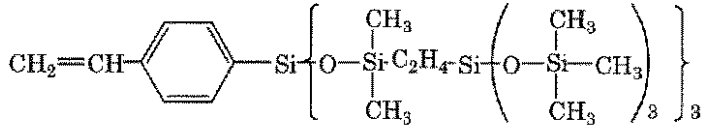
【 0 0 5 0 】

10

20

30

【化 2 2】



で示されるものが挙げられる。

【0051】

これらのカルボシロキサン dendrimer 構造を有する不飽和単量体は、例えば、特開平 1 1 1 5 3 0 号公報（特願平 9 - 1 7 1 1 5 4 号）に記載された分岐状シロキサン・シリアルキレン共重合体の製造方法に従って製造できる。

【0052】

本発明品に係る共重合体（A）は、カルボシロキサン dendrimer 構造のほか、分子中に水酸基を有することを第二の特徴とする。水酸基（-OH）は、樹脂、特にイソシアネート系の硬化剤により硬化するアクリル樹脂に対して反応性の成分であり、硬化性樹脂が主に縮合反応により硬化する際に、樹脂の硬化系に共重合体（A）が効率よく取り込まれる。この結果、本発明品に係る共重合体（A）は、硬化性樹脂に対する親和性が改善され、硬化時の相溶性およびコーティング層の透明性（均一性）が改善される。

【0053】

ここで、水酸基（-OH）は、共重合体（A）の主鎖に、直接結合していても良く、2 価の有機基（Z）を介して -Z-OH のように結合していても良い。なお、Z は、前記と同じ 2 価の有機基が例示される。

【0054】

前記水酸基は、（a1）分子中に 1 以上の水酸基を含有する不飽和単量体を、他の不飽和

10

20

30

40

50

単量体と共重合させることにより、共重合体に導入される。このような(a1)成分として、分子中に水酸基を有するビニル系単量体が例示され、分子中に水酸基を有するアクリル酸エステル類、分子中に水酸基を有するメタクリル酸エステル類、分子中に水酸基を有するアリル化合物、分子中に水酸基を有するビニルエーテル化合物、分子中に水酸基を有する不飽和カルボン酸アミド化合物、分子中に水酸基を有する不飽和脂肪酸類、分子中に水酸基を有する不飽和脂肪酸エステル類および各種の水酸基含有単量体を - カプロラクトン付加物と付加反応せしめて得られる単量体等が挙げられる。そして、これらは単独でも、二種類以上を併用して使用することもできる。

【0055】

(a1)成分の具体例として、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(2-ヒドロキシメチル)アクリレート、エチル(2-ヒドロキシメチル)アクリレート、ブチル(2-ヒドロキシメチル)アクリレート、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等のアリル化合物；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールクロトン酸アミド等の不飽和カルボン酸アミド化合物；リシノール酸等の水酸基含有不飽和脂肪酸類；リシノール酸アルキル等の水酸基含有不飽和脂肪酸エステル類 および これらの水酸基含有単量体を - カプロラクトン付加物と付加反応せしめて得られる単量体等が挙げられる。

【0056】

(a1)成分は、特に、分子中にヒドロキシアシル基を有するアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類が好適に例示でき、さらに具体的には、アクリル酸2-ヒドロキシエチル，メタクリル酸2-ヒドロキシエチル，アクリル酸2-ヒドロキシプロピル，メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルの水酸基含有ビニル系単量体が挙げられる。

【0057】

本発明品に係る共重合体(A)は、分子中に前記のカルボシロキサシンドリマー構造および水酸基を有するものであり、前記の(a1)成分および(a2)成分を共重合させることにより得られるものであるが、さらに、任意で(a3)分子中に水酸基を含有しない不飽和単量体を、用いて得られる共重合体であっても良い。特に、(a3)成分である不飽和単量体は、共重合体(A)の主鎖の一部として好適である他、所望により、異種の官能基を本発明品に係る共重合体(A)に導入する手段として好適である。また、これらの単量体を併用することにより、コーティング層に耐ブロッキング性、レベリング性等の所望の特性を付与しつつ、價格的に有利な共重合体を得ることができる。また、飽和単量体の選択により、溶解性などの特性をさらに改善できる場合がある。

【0058】

(a3)成分である不飽和単量体は、ビニル系単量体であって、水酸基を有しないものが好適に例示できる。具体的には、アクリル酸メチル，メタクリル酸メチル，アクリル酸エチル，メタクリル酸エチル，アクリル酸n-プロピル，メタクリル酸n-プロピル，アクリル酸イソプロピル，メタクリル酸イソプロピルなどの低級アルキルアクリレート若しくはメタクリレート；アクリル酸グリシジル，メタクリル酸グリシジル；アクリル酸n-ブチル，メタクリル酸n-ブチル，アクリル酸イソブチル，メタクリル酸イソブチル，アクリル酸tert-ブチル，メタクリル酸tert-ブチル，アクリル酸n-ヘキシル，メタクリル酸n-ヘキシル，アクリル酸n-ヘキシル，メタクリル酸n-ヘキシル，アクリル酸シクロヘキシル，メタクリル酸シクロヘキシル等のC₁ - C₆低級アルキル基を有する低級アクリレート又はメタクリレート；アクリル酸2-エチ

10

20

30

40

50

ルヘキシル，メタクリル酸 2 - エチルヘキシル，アクリル酸オクチル，メタクリル酸オクチル，アクリル酸ラウリル，メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル等の高級アクリレート又はメタクリレート；酢酸ビニル，プロピオン酸ビニルなどの低級脂肪酸ビニルエステル；酪酸ビニル，カブロン酸ビニル，2 - エチルヘキサン酸ビニル，ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の高級脂肪酸エステル；スチレン，ビニルトルエン，ベンジルアクリレート，ベンジルメタクリレート，フェノキシエチルアクリレート，フェノキシエチルメタクリレート，ビニルピロリドン等の芳香族ビニル系単量体；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有ビニル系単量体；アクリルアミド，メタクリルアミド，N - メチロールアクリルアミド，N - メチロールメタクリルアミド，N - メチロールアクリルアミド，N - メチロールメタクリルアミド，N - メトキシメチルアクリルアミド，N - メトキシメチルメタクリルアミド，イソブトキシメトキシアクリルアミド，イソブトキシメトキシメタクリルアミド，N, N - ジメチルアクリルアミド，N, N - ジメチルメタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系単量体；アクリル酸，メタクリル酸，イタコン酸，クロトン酸，フマル酸，マレイン酸等のカルボン酸含有ビニル系単量体；テトラヒドロフルフリルアクリレート，テトラヒドロフルフリルメタクリレート，ブトキシエチルアクリレート，ブトキシエチルメタクリレート，セチルビニルエーテル，2 - エチルヘキシルビニルエーテル等のエーテル結合含有ビニル系単量体；片末端にアクリル基若しくはメタクリル基を含有するポリジメチルシロキサン，片末端にアルケニルアリアル基を含有するポリジメチルシロキサンなどの不飽和基含有シリコン化合物；ブタジエン；塩化ビニル；塩化ビニリデン；アクリロニトリル，メタクリロニトリル；フマル酸ジブチル；無水マレイン酸；ドデシル無水コハク酸；アクリルグリシジルエーテル，メタクリルグリシジルエーテル，3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート，3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート；アクリル酸，メタクリル酸，イタコン酸，クロトン酸，フマル酸，マレイン酸等のラジカル重合性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩，アンモニウム塩，有機アミン塩，スチレンスルホン酸のようなスルホン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体及びそれらのアルカリ金属塩，アンモニウム塩，有機アミン塩；3 - メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのようなアクリル酸若しくはメタクリル酸から誘導される 4 級アンモニウム塩，メタクリル酸ジエチルアミンエステルのような 3 級アミン基を有するアルコールのメタクリル酸エステル及びそれらの 4 級アンモニウム塩が例示される。C₁ - C₆ 低級アルキル基を有する低級アクリレート又はメタクリレートが好ましい。

10

20

30

【0059】

このような (a3) 成分は、ケイ素原子結合アルコキシ基を有する不飽和単量体であってもよく、具体的には、メタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリルオキシプロピ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) シランが例示できる。

【0060】

また、(a3) 成分として、多官能ビニル系単量体も使用可能であり、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート，トリメチロールプロパントリメタクリレート，エチレングリコールジアクリレート，エチレングリコールジメタクリレート，1, 4 - ブタンジオールジアクリレート，1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート，1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート，1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート，ネオペンチルグリコールジアクリレート，ネオペンチルグリコールジメタクリレート，トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート，トリメチロールプロパントリオキシエチルメタクリレート，分子鎖両末端アルケニルアリアル基封鎖ポリジメチルシロキサンなどの不飽和基含有シリコン化合物が例示される。

40

【0061】

更に、(a3) 成分として、フッ素化有機基を含有するビニル系単量体を使用してもよい

50

。前記フッ素化有機基を含有するビニル系単量体は、一般式： $\text{CH}_2 = \text{CR}^{15} \text{COOR}^f$ で表されるものが好ましい。式中、 R^{15} は水素原子又はメチル基であり、 R^f はフッ素化有機基であり、前記したようなフルオロアルキル基やフルオロアルキルオキシフルオロアルキレン基が挙げられる。このような(a3)成分として具体的には、下記式で示される化合物が挙げられる。下式中、 z は1~4の整数である。 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z-\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z-\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{nC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{nC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{nC}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{nC}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{nC}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z-\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z-\text{OC}_3\text{F}_7$ 。

【0062】

これらの中でも、下記式で示されるビニル単量体が好ましい。 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 。特に、下記式で示されるビニル単量体がより好ましい。 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 。

【0063】

前記共重合体(A)は前記の不飽和単量体(a1)、(a2)および任意で(a3)を共重合させてなる共重合体であり、その共重合の比は任意であるが、不飽和単量体(a1)~(a3)の質量の和である全不飽和単量体の質量が100質量部であるとき、各成分の質量比は、(a1):(a2):(a3)=0.1~99.9:0.1~99.9:0~99.8の範囲内で適宜設定することができ、(a1):(a2):(a3)=0.5~50.0:0.5~80.0:0~99.0の範囲にあることが好ましく、(a1):(a2):(a3)=3.0~30.0:2.0~70.0:0~95.0の範囲にあることがより好ましく、(a1):(a2):(a3)=5.0~20.0:7.0~60.0:20.0~88.0の範囲にあることが特に好ましい。また、{(a2)成分の質量} / {(a1)成分の質量}の条件を満たす共重合体(A)が特に好ましい。

【0064】

上記の重合比で得られた共重合体(A)は、カルボシロキサンドリマー構造を有する基および水酸基が主鎖に所定の比率で導入されているため、硬化性樹脂に対する溶解性に特に優れ、また、溶媒中での合成の際に、白濁せず、透明な状態であり、コーティング剤用添加剤の経時安定性と、任意のコーティング剤に対する配合安定性に特に優れる点で有用である。さらに、水酸基およびカルボシロキサンドリマー構造を含有しない共重合体に比して、ごく少量の添加量でも、硬化後のコーティング層に優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性および撥水性を付与することができる利点がある。

【0065】

共重合方法としては、ラジカル重合法やイオン重合法が使用されるが、中でもラジカル重合法が好ましく、特に溶液重合法が好適に使用される。この溶液重合は、溶媒中で、上記各不飽和単量体をラジカル開始剤の存在下に50～150の温度条件下で3～20時間反応させることにより行われる。このとき用いる溶媒としては、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等のオルガノシロキサンオリゴマーが例示される。ラジカル開始剤としては、一般にラジカル重合法に使用される従来公知の化合物が用いられ、具体的には、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾビス系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、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等の有機過酸化物が例示される。このラジカル開始剤は1種を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。ラジカル開始剤の使用量は、上記(a1)成分～(a3)成分の合計100質量部に対して0.1～5質量部の範囲であることが好ましい。また、重合時には連鎖移動剤を添加することができる。この連鎖移動剤として具体的には、2-メルカプトエタノール、ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピル基を有するポリジメチルシロキサン等のメルカプト化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化ブチル、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン化合物が挙げられる。

10

20

【0066】

なお、重合後は、加熱下で減圧処理することにより、残存する未反応のビニル系単量体を除去する方法、もしくは水素化触媒の存在下、無溶媒もしくは溶媒中で水素添加反応による無臭化処理を行い、減圧下に窒素ガスを接触させて、軽質物を留去する方法を用いて精製することができる。特に、臭気の低減および他の化粧品成分との相溶性が求められる外用剤用途で使用する場合にはかかる精製品が好ましく用いられる。かかる水素添加反応、ストリッピング工程は、公知のオルガノポリシロキサン共重合体の精製に用いられる溶媒、反応条件、減圧条件等を特に制限なく用いることができ、また選択することができる。

30

【0067】

本発明に使用される共重合体(A)の数平均分子量は、コーティング剤の原料としての配合のしやすさから、好ましくは、3,000～2000,000であり、さらに好ましくは、5,000～800,000である。また、その性状は、液状、ガム状、ペースト状、固体状、粉体状などが例示され、好ましくは、溶剤の希釈による溶液や分散液が好ましい。

【0068】

本発明に係るコーティング剤用添加剤は、所望のコーティング剤に配合することができる。コーティング剤の主成分は、塗料またはコート剤に使用できる熱硬化または室温硬化が可能な有機樹脂と硬化剤とから構成され、必要に応じて硬化触媒を添加しても良い。前記の有機樹脂は、より具体的には、アルキッド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂及びそれらの混合物から選択される有機樹脂であって、本発明に使用される共重合体(A)に該当しないものが例示される。

40

【0069】

本発明に係るコーティング剤用添加剤は、アクリル系樹脂を含有するコーティング剤に配合した場合、特に、相溶性、硬化後のコーティング層に対する均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性の改善効果が著しいものである。なお、コーティング剤の主剤である

50

アクリル系樹脂は、本発明に使用される共重合体(A)に該当しないものであり、カルボシロキサシンドリマー構造を側鎖に含有しないアクリル系樹脂である。

【0070】

本発明に係るコーティング剤は、好適には、前記の共重合体(A)を含有するコーティング剤用添加剤、アクリル系樹脂および硬化剤を含有してなり、さらに、必要に応じて硬化触媒を添加しても良い。また、前記の共重合体(A)、アクリル系樹脂および硬化剤は、各々、2種類以上の成分を併用しても良い。

【0071】

好適なアクリル系樹脂は、前記の不飽和単量体のうち、主としてアクリル酸エステル類またはアクリル酸エステル類である単量体を重合させて得られるものであり、好適には、水酸基を1分子中に2個以上含有するものを挙げることができる。かかるアクリル系樹脂は、前記の不飽和単量体のうち、アクリル酸エステル類またはアクリル酸エステル類である単量体と、分子中に水酸基を有するアクリル酸エステル類、分子中に水酸基を有するメタクリル酸エステル類等の分子中に水酸基を有する不飽和単量体を重合させることにより得ることができる。また、このような水酸基を持つアクリル系樹脂は、「アクリルポリオール樹脂」と呼ばれることがあり、市販品としては、大日本インキ化学工業株式会社製の“アクリディック(商標)、パーノック(商標)”などが挙げられる。かかるアクリル樹脂は、1種のみを単独で使用することができるし、2種以上を併用して使用することもできる。

10

【0072】

硬化剤としては、イソシアネート化合物およびメラミン化合物を挙げることができる。イソシアネート化合物の具体例としては、脂肪族系のキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはこれらの多価アルコール付加タイプ、ビュレットタイプ、トリマータイプ、芳香族系のトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、およびブロックイソシアネート化合物が挙げられる。イソシアネート化合物の市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製の“パーノック(商標)”,パイエル住友ウレタン(株)製の“スミジュール(商標)”,武田薬品工業(株)製の“タケネート(商標)”,日本ポリウレタン工業(株)製の“コロネート(商標)”,旭化成工業(株)製の“デュラネート(商標)”などが挙げられる。イソシアネート化合物は、1種のみ単独で使用することができるし、2種以上を併用して使用することもできる。

20

30

【0073】

また、メラミン化合物の具体例としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、イソブチルエーテル型メラミン、n-ブチルエーテル型メラミンなどが挙げられる。これらのメラミン化合物は、1種のみ単独または2種以上の併用で使用することができる。該メラミン化合物の使用量は、コーティング剤の樹脂成分100質量部に対して1~30質量部が好ましい。

【0074】

本発明のコーティング剤は、上記硬化剤としてイソシアネート基を有する化合物を含有することが特に好ましい。前記の共重合体(A)は、水酸基を有するため、イソシアネート基に対する反応性に優れ、硬化剤と反応してコーティング剤の硬化系に効率よく取り込まれるためである。好適な硬化剤は、前記のイソシアネート化合物と同じである。

40

【0075】

本発明のコーティング剤において、硬化剤の使用量は、所望により選択することができるが、硬化剤がイソシアネート基を有する化合物である場合、コーティング剤中の水酸(-OH)基の1当量に対し、イソシアネート化合物のイソシアネート(-NCO)基の物質量が0.1~2.0の範囲内にあることが好ましい。ここで、コーティング剤中の水酸基は、主に、水酸基を有するアクリル系樹脂および本発明に係るコーティング剤用添加剤である共重合体(A)に含まれる水酸基の和である。特に、コーティング剤中の水酸基の1

50

当量に対して、イソシアネート基が、0.5～1.5当量となるような範囲内、つまり、 $-OH / -NCO$ なる当量比が1.0/0.5～1.0/1.5なる範囲内が好ましい。さらに好ましくは、1/0.7～1.2なる当量比の範囲内である。この範囲内であれば、アクリル系樹脂を含有するコーティング剤が、発泡や硬化不良を起こすことなく、安定に硬化しうる。一方、水酸基1モルに対するイソシアネート基の使用量が0.1モル未満では、硬化後に得られるコーティング層の耐汚染性、撥水性、非粘着性が充分でない場合がある。また、水酸基1モルに対するイソシアネート基の使用量が2モルを越える場合は、硬化後に得られるコーティング層の加工性が不良となる場合がある。なお、それぞれの使用量は共重合体(A)およびアクリル系樹脂の水酸基価とイソシアネート化合物のイソシアネート基の含有量とから公知慣用の方法で計算できる。

10

【0076】

硬化触媒は任意で配合することができ、有機金属化合物、アミン化合物および酸性化合物などが挙げられる。有機金属化合物の具体例としては、オクチル酸錫、ジ-n-ブチル錫ジオクテート、ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-オクチル錫ビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジ-n-ブチル錫サルファイド、ジ-n-オクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネートなどの有機チタニウム化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)などの有機アルミニウム化合物；オクチル酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウムなどが挙げられる。アミン化合物としては、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレ

20

ントリアミン、ジメチルアミノエタノール、イソホロンジアミンなどが挙げられる。酸性化合物としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フタル酸、無水フタル酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、これらの有機アミンブロック化合物などが挙げられる。これらの硬化触媒は必要に応じて1種または2種以上併用して使用することができる。該硬化触媒の使用量は、コーティング剤の樹脂成分100質量部に対して、0.001～5質量部とすることが好ましい。

【0077】

添加剤としては、脱水剤、顔料、分散剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、たれ防止剤、レベリング剤、艶消し剤、擦り傷防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、抗菌剤などが挙げられ、これらは1種以上を用いることができる。

30

【0078】

脱水剤としては、ジメトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1,1-ジメトキシプロパン、1,1-ジメトキシブタン、1,1-ジメトキシシクロヘキサン、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、ジメチルジメトキシシラン、メ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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性のエステルが挙げられる。これを添加することで、系中の水分を除去でき、保存安定性を一層向上させることができる。該脱水剤の使用量は、コーティング剤の樹脂成分100質量部に対して0.1～50質量部とすることが好ましい。

40

【0079】

その他の添加剤の使用量は特に制限はなく、用途に応じて硬化性樹脂コーティング剤に対して公知慣用の添加剤の使用量を添加して使用することができる。

【0080】

本発明のコーティング剤を基材に塗布する方法としては、硬化性樹脂コーティング剤に対して公知慣用の塗布方法を、基材の形状およびコーティングの目的により特に制限なく選択することができる。具体的には、パーコーター法、ロールコーター法、ブレードコーター法、グラビアコーター法、ビートコーター法、カーテンフローコーター法、浸漬塗布法

50

およびスプレー塗布法のいずれを用いてもよく、基材の片面、両面、一部または全体に塗布することができる。

【0081】

塗布後、常温～300の任意の温度で硬化させることができるが、溶剤の揮散促進、架橋反応の促進のためには60～250の温度で5秒～60分間加熱乾燥することが好ましい。硬化温度が高い程、硬化時間は短くでき、硬化触媒を併用することでさらに硬化時間を短縮できる。また、架橋反応を促進させるためには塗布乾燥後のコーティング物を30～120の温度で1～7日間養生処理することもできる。

【0082】

本発明のコーティング剤を塗布する際の塗膜の厚みは、基材の形状およびコーティングの目的により特に制限なく選択することができるが、通常、0.1～100μmの範囲であり、0.5～50μmが好ましい。

10

【0083】

本発明のコーティング剤を塗布する材料として、金属、無機材料、プラスチックおよび複合材料が挙げられる。金属としては、ステンレス、アルミニウム、プリキ、トタン、軟鋼板、銅、真鍮、各種メッキ鋼板、チタンなどが挙げられる。化成処理、アルマイト処理などの表面処理を施した金属基材でも好適に使用できる。無機材料としては、ガラス、モルタル、スレート、コンクリート、瓦などが挙げられる。プラスチックとしては、表面処理を施したポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエステル、ゴム、エラストマーなどの成形品およびこれらをフィルム状に加工した製品などが挙げられる。複合材料としては、繊維強化熱硬化性プラスチック(FRP)、繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)、積層板、金属と有機物を圧着したサンドイッチ材、金属蒸着膜したプラスチックなどが挙げられる。

20

【0084】

本発明のコーティング剤を硬化させてなるコーティング層は、均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性などに優れており、たとえば、油汚れ、空気中の埃や塵、排ガス、雨水に混入した汚れ、落書き、貼り紙などの各種汚染物質の防止；着雪、着氷、水中生物の付着防止に効果がある。具体的な用途としては、台所用レンジ周辺、収納扉、換気扇、照明カバーなどの油汚れ防止；コンクリート、タイルなどの外壁の汚れ防止；道路トンネルや高速道路防音壁などの排ガスによる汚れ防止；外壁、公衆電話ボックス、電柱、公衆トイレなどの落書き、貼り紙などの付着防止；屋根、電線などの着雪、着氷防止；一般船舶の船底に付着するフジツボなどの付着防止；などが挙げられる。

30

【実施例】

【0085】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。粘度は25における測定値であり、共重合体(A)の諸特性は以下に示す方法により測定した。

【0086】

[共重合体の粘度の測定方法]共重合体の動粘度は、毛管粘度測定法により、ウペローデ型の粘度計を使用して測定した。[共重合体の分子量および分散度の測定方法]共重合体の分子量および分散度は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。得られた共重合体の分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量により示した。[共重合体の固形分濃度の測定方法]アルミ皿に、各実施例により得られたシリコン変性ビニル系共重合体を1gずつ計りとった後、150のオープンで2時間加熱し、溶剤の揮発分(g)から固形分濃度を算出した。

40

【0087】

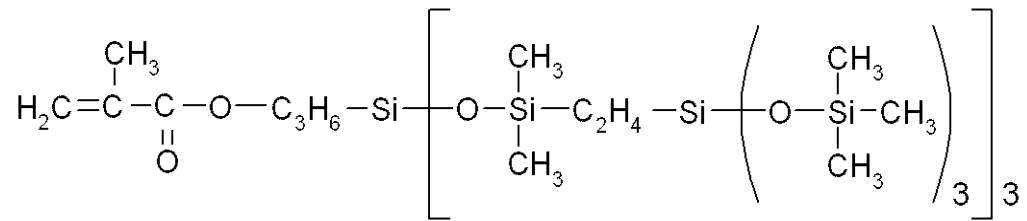
[実施例1]攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素導入管を取り付けた容量1000ミリリットルの四つ口フラスコに酢酸ブチル355gを仕込み、窒素雰囲気下70に加熱、攪拌した。この酢酸ブチルに、(a-3-1)メタクリル酸メチル 102.5g、(a

50

- 3 - 2) アクリル酸 n - ブチル 2.5 g、(a - 1 - 1) メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 2.5 g、(a - 2 - 1) 次式で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系単量体 100 g、

【 0 0 8 8 】

【 化 2 3 】



10

およびラジカル重合開始剤 V - 6 0 1 (和光純薬 (株) 製) 2.5 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、70 で 6 時間反応させたところ、ポリスチレン換算数平均分子量が 8 2 0 0、分散度 9.24、動粘度 108.26 mm² / s、固形分濃度 36.9% のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A 1) を含有するコーティング剤用添加剤を得た。

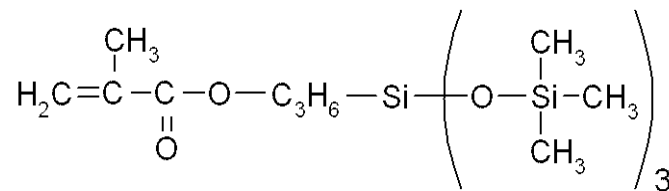
【 0 0 8 9 】

[実施例 2] 実施例 1 において、上記の (a - 2 - 1) 成分に代えて、(a - 2 - 2) 次式で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系単量体

20

【 0 0 9 0 】

【 化 2 4 】



を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 2 5 3 0 0、分散度 6.92、動粘度 422.69 mm² / s、固形分濃度 40.4% のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A 2) を含有するコーティング剤用添加剤を得た。

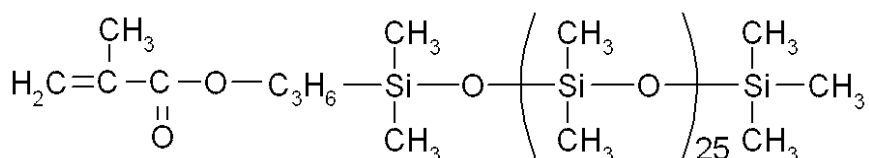
30

【 0 0 9 1 】

[比較例 1] 実施例 1 において、(a - 2 - 1) 成分に代えて、式：

【 0 0 9 2 】

【 化 2 5 】



40

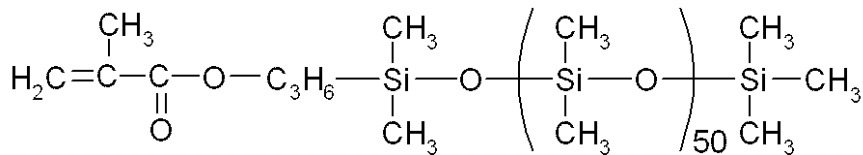
で表される直鎖状ポリシロキサン構造を有するビニル系単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 1 2 9 0 0、分散度 9.04、動粘度 404.93 mm² / s、固形分濃度 39.1% のシリコーン変性ビニル共重合体 (B 1) を含有するコーティング剤用添加剤を得た。

【 0 0 9 3 】

[比較例 2] 実施例 1 において、(a - 2 - 1) 成分に代えて、式：

【 0 0 9 4 】

【化 2 6】



で表される直鎖状ポリシロキサン構造を有するビニル系単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 2700、分散度 9.94、動粘度 21.67 mm²/s、固形分濃度 31.7% の白濁したシリコーン変性ビニル系共重合体 (B2) を含有するコーティング剤用添加剤を得た。

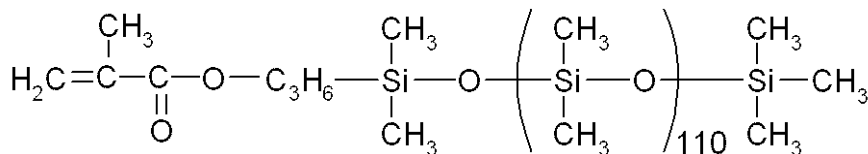
10

【0095】

[比較例 3] 実施例 1 において、(a-2-1) 成分に代えて、式：

【0096】

【化 2 7】



20

で表される直鎖状ポリシロキサン構造を有するビニル系単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 6900、分散度 7.63、動粘度 2052.79 mm²/s、固形分濃度 37.8% の白濁したシリコーン変性ビニル系重合体 (B3) を含有するコーティング剤用添加剤を得た。

【0097】

実施例 1、2 および比較例 1~3 で得られたシリコーン変性ビニル系重合体を含有したコーティング剤の評価は以下のように行った。なお、各実験例において、シリコーン変性ビニル系重合体の添加量は、アクリルポリオール樹脂中の全ての水酸基の物質質量 (以下、「全ポリオール」という) に対して、1 モル% となるように添加した。

30

【0098】

[コーティング剤の評価] 酢酸ブチルを用いて濃度を 3 wt% に調整したコーティング剤用添加剤 (OH 価 43.2) 16.1 g (全ポリオールに対して 1 モル% となる量)、アクリルポリオール樹脂 {大日本インキ化学工業 (株) 製の“アクリディック (商標) A-829” (固形分濃度 60 wt%、OH 価 44)} 78.3 g、ポリイソシアネート化合物 {大日本インキ化学工業 (株) 製の“パーノック (商標) D-950” (固形分濃度 75%、NCO 含有量 12.5%)} 25.0 g および希釈溶剤 (酢酸ブチル) 101.3 g を攪拌混合して、シリコーン変性ビニル系共重合体を含有するコーティング剤 (モル比: NCO/OH = 1.5) を得た。

【0099】

40

上記のコーティング剤をマイヤーバーによりアルミニウム板 (JIS H 4000.5 × 50 × 150 mm) に塗布し、150 で 15 分加熱し、硬化させ、コーティング層 (塗膜) の乾燥膜厚が 10 μm の塗装アルミ板を得た。このようにして得られた塗装アルミ板を用い、以下の基準により各特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0100】

[外観] 得られた塗膜の外観を目視にて観察し、以下の基準で評価した。○: 透明な塗膜である。△: 塗膜にわずかな濁りまたはムラがある。×: 塗膜が白濁している。[耐溶剤性] ラビングテスター (大平理化学工業製) にキシレンを染み込ませたフェルトを装着して、1.2 kg の荷重をかけ、塗膜表面を 100 往復擦った後の塗膜の状態を目視にて観察し、以下の基準で評価した。○: 表面外観に変化なし △: 表面外観に少し変化あり ×: 表

50

面外観に変化あり [耐汚染性] 硬化塗膜上に青色インクペン [ぺんてる (株) 製、マジックインキ] でマーキングし、10分間風乾した後、キムワイプで拭き取った。マーキングの際のマジックインキのはじき方および拭き取れ方を目視にて観察し、次の基準で評価した。○：マジックインキがはじかれ、容易にふき取ることができる。×：マジックインキのはじきがなく、印字部をふき取るのが困難である。 [水の接触角] 硬化塗膜上に水滴を接触させて接触角計 (協和界面化学 (株) 製 DM-700 型) により水の接触角を測定した。 [鉛筆硬度] JIS K5400 第6、14項による鉛筆ひっかき試験に準じた方法で測定。 [摩擦係数] 摩擦試験機 (新東科学 (株) 製ヘイドン-14型) を用い、10×15mmのSUS円筒体、荷重50g、引張速度100mm/分の条件で測定した。

【0101】

【表1】

共重合体の添加量 (全ポリオールに対する添加量)	評価内容	実施例 (共重合体No.)		比較例 (共重合体No.)		
		1 (A-1)	2 (A-2)	1 (B-1)	2 (B-2)	3 (B-3)
1モル%	外観	○	○	×	△	△
	耐溶剤性	○	△	○	○	○
	耐汚染性	○	×	○	○	○
	水の接触角	100.1	100.1	102.9	106.6	103.8
	鉛筆硬度	H	H	H	H	H
	静止摩擦係数	2.156	2.505	1.066	0.93	0.964
	動摩擦係数	1.278	1.767	0.261	0.207	0.11

【0102】

既存の直鎖状ポリシロキサンを有するコーティング剤用添加剤では、全ポリオールに対する1モル%という、極少の添加量でも、塗膜の外観が白濁してしまい均一な塗膜が得られない。一方、本発明のコーティング剤用添加剤は、コーティング剤の主剤である硬化性樹脂成分との相溶性に優れ、均一かつ透明な塗膜が得られるという特徴を有していた。また、実施例1に示した第2世代型のカルボシロキサンデンドリマー構造を有するシリコーン変性ビニル系共重合体 (A1) を用いることにより、上記の特性に加えて、耐汚染性、撥水性等のコーティング層の特性にも優れた、コーティング剤を得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明のコーティング剤用添加剤は、側鎖にカルボシロキサンデンドリマー構造と水酸基を有する共重合体であり、透明な樹脂溶液とすることができる。また、本発明のコーティング剤用添加剤を配合したコーティング剤は、カルボシロキサンデンドリマー構造の効果により、極少量の添加でも硬化後に得られるコーティング層 (塗膜) に耐溶剤性、耐汚染性、撥水性などが付与される。このため、本発明のコーティング剤は、各種物品に塗布することにより、表面保護剤として耐汚染性を付与することができ、油汚れ、空気中の埃や塵、排ガス、雨水に混入した汚れなどの幅広い汚れの種類に対して用いることができる。また、本発明に係るコーティング剤用添加剤は、一般的な塗料・コーティング剤への配合成分としても有用であり、体育館の床の塗装など、平滑性を抑えつつ撥水性のような他のシリコーンの特性を付与したい場合にも効果的である。