

(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2012-201858

(P2012-201858A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/10 (2006.01)	C O 8 L 83/10	4 J 0 0 2
C O 8 L 101/12 (2006.01)	C O 8 L 101/12	4 J 0 3 1
C O 8 G 77/458 (2006.01)	C O 8 G 77/458	4 J 2 4 6
C O 8 G 81/00 (2006.01)	C O 8 G 81/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-69850 (P2011-69850)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成23年3月28日 (2011. 3. 28)		D I C株式会社
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100124970
			弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	桐澤 理恵
			大阪府高石市高砂一丁目3番 D I C株式
			会社堺工場内
		(72) 発明者	松沢 博
			大阪府高石市高砂一丁目3番 D I C株式
			会社堺工場内
		Fターム(参考)	4J002 BA01X BD12X BG00X CC03X CC18X
			CD00X CF00X CF01X CG00X CK01X
			CK02X CL00X CP03X CP17W GH01
			HA07
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高耐久性、高耐候性、高基材追従性に加えて、高い伸び率を保持する塗膜を形成可能な水性硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 親水性基含有ポリウレタン(a1)とビニル重合体(a2)とがポリシロキサン(a3)を介して結合した複合樹脂(A)、伸度良好な樹脂(D)及び、水系媒体を含有する水性硬化性樹脂組成物であって、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)と前記ポリシロキサン(a3)との結合が、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)の有する加水分解性シリル基及び/またはシラノール基と前記ポリシロキサン(a3)の有する加水分解性シリル基及び/またはシラノール基との反応によって形成されかつ、前記複合樹脂(A)全体に対する前記ポリシロキサン(a3)由来の構造の質量割合が15～55重量%の範囲であることを特徴とする水性硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性基含有ポリウレタン（a 1）とビニル重合体（a 2）とがポリシロキサン（a 3）を介して結合した複合樹脂（A）、伸度良好な樹脂（D）及び、水系媒体を含有する水性硬化性樹脂組成物であって、前記親水性基含有ポリウレタン（a 1）と前記ポリシロキサン（a 3）との結合が、前記親水性基含有ポリウレタン（a 1）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基と前記ポリシロキサン（a 3）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基との反応によって形成されるものであり、かつ前記ビニル重合体（a 2）と前記ポリシロキサン（a 3）との結合が、前記ビニル重合体（a 2）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基と前記ポリシロキサン（a 3）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基との反応によって形成されるものであり、かつ、前記複合樹脂（A）全体に対する前記ポリシロキサン（a 3）由来の構造の質量割合が 15 ～ 55 重量％の範囲であることを特徴とする水性硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

水性硬化性樹脂組成物中のポリシロキサンセグメント含有量が、複合樹脂（A）と伸度良好な樹脂（D）の合計の 5 ～ 50 重量％である請求項 1 記載の水性硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記伸度良好な樹脂（D）が、25 における伸度が 100％以上の樹脂である請求項 1 記載の水性硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記伸度良好な樹脂（D）が、アクリル構造を有する樹脂、ウレタン構造を有する樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂である請求項 3 記載の水性硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記伸度良好な樹脂（D）が、ウレタン変性アクリル樹脂、アクリル変性ウレタン樹脂からなる群から選ばれる 1 種以上の樹脂である請求項 3 記載の水性硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーティング剤、塗料等に好適な水性硬化性樹脂組成物に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

コーティング剤には、各種基材へ意匠性を付与するだけでなく、基材の劣化を防止可能な優れた耐久性を備えた塗膜を形成できることが求められている。特に近年は、有機溶剤や酸性雨等が塗膜表面に付着した場合であっても、該塗膜の溶解や剥離、光沢の低下、クラックの発生等を引き起こすことのないレベルの耐久性や耐候性を備えた塗膜を形成可能なコーティング剤が、産業界から求められている。

【0003】

前記のような優れた耐久性や耐候性を備えた塗膜を形成できるコーティング剤としては、例えば、親水性基含有ポリウレタンとビニル重合体とがポリシロキサンを介して結合した複合樹脂を用いることが提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。 40

【0004】

しかし、前記の組成では、基材追従性に優れる塗膜は得られるものの、塗膜の経時変化に伴い塗膜の伸度が低下する傾向にあり、結果として、長期的に高伸度を保持する塗膜を得るには不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2010 - 1457 公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、高耐久性、高耐候性、高基材追従性に加えて、高い伸び率を保持する塗膜を形成可能な水性硬化性樹脂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】

【0007】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討の結果、前記水性複合樹脂組成物に、伸度良好な樹脂成分を併用することで、高耐久性、高耐候性、高基材追従性を損なうことなく、経時的に、伸度の低下しない塗膜を得ることを見出し発明を完成した。

【0008】

10

即ち、本発明は

親水性基含有ポリウレタン（a1）とビニル重合体（a2）とがポリシロキサン（a3）を介して結合した複合樹脂（A）、伸度良好な樹脂（D）及び、水系媒体を含有する水性硬化性樹脂組成物であって、前記親水性基含有ポリウレタン（a1）と前記ポリシロキサン（a3）との結合が、前記親水性基含有ポリウレタン（a1）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基と前記ポリシロキサン（a3）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基との反応によって形成されるものであり、かつ前記ビニル重合体（a2）と前記ポリシロキサン（a3）との結合が、前記ビニル重合体（a2）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基と前記ポリシロキサン（a3）の有する加水分解性シリル基及び／またはシラノール基との反応によって形成されるものであり、かつ、前記複合樹脂（A）全体に対する前記ポリシロキサン（a3）由来の構造の質量割合が15～55重量％の範囲であることを特徴とする水性硬化性樹脂組成物を提供する。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の水性硬化性樹脂組成物は、金属基材、プラスチック基材、無機基材、繊維質基材、布材、紙、木質基材等の様々な基材に対して良好な密着性を有することから、コーティング剤や接着剤に使用することができる。とりわけ、本発明の水性複合樹脂組成物は、耐久性や耐候性、基材追従性に優れた塗膜を形成できることから、各種基材のプライマー層形成用コーティング剤やトップコート層形成用コーティング剤等に好適に使用することができる。

30

【0010】

また、本発明の水性硬化性樹脂組成物は、優れた耐久性や耐候性ととともに、優れた防錆性を有する塗膜を形成できることから、例えば外壁、屋根等の建築部材、ガードレール、防音壁、排水溝等の土木部材、家電製品、産業機械、自動車の部品等に使用される亜鉛めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金鋼板等のめっき鋼板や、アルミ板、アルミ合金板、電磁鋼板、銅板、ステンレス鋼板等の金属基材の表面被覆用コーティング剤や、前記した各種の鋼板とトップコート層との間のプライマーコート層形成用コーティング剤として好適に使用することができる。

【0011】

40

また、本発明の水性硬化性樹脂組成物は、ポリカーボネート基材やアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン基材をはじめとする様々なプラスチック基材に対して優れた密着性を有することから、例えば携帯電話、家電製品、OA機器、自動車内装材等のプラスチック製品の、表面被覆用コーティング剤として好適に使用することができる。

【0012】

また、本発明の水性硬化性樹脂組成物は、経時的に長期間高伸度を保持する塗膜を形成できることから、例えば偏光板を構成する各種機能フィルムの接着剤等にも使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

50

本発明に用いる水性硬化性樹脂組成物は、例えば、親水性基含有ポリウレタン（a 1）とビニル重合体（a 2）とがポリシロキサン（a 3）を介して結合した複合樹脂（A）、伸度良好な樹脂（D）、及び、水系媒体、必要に応じてその他の添加剤を含有するものであって、前記複合樹脂（A）全体に対する前記ポリシロキサン（a 3）由来の構造の重量割合が 15 ~ 55 重量% が好ましい。

【0014】

また、前記水性硬化性樹脂組成物中のポリシロキサン（a 3）由来の構造の重量割合が、複合樹脂（A）と伸度良好な樹脂（D）の合計の 5 ~ 50 重量% であることが好ましく、10 ~ 40 重量% がより好ましい。

【0015】

また、伸度良好な樹脂（D）は、前記複合（A）100重量部に対して10 ~ 1000重量部含有していることが好ましく、35 ~ 450重量部含有していることがより好ましい。

【0016】

前記複合樹脂（A）は、水系媒体中に分散したものであるが、前記複合樹脂（A）の一部が水系媒体中に溶解していても良い。水系媒体中に分散した複合樹脂（A）は、10 ~ 500 nmの平均粒子径を有することが、基材追従性に優れ、かつ耐クラック性等の耐久性や耐候性に優れた塗膜を形成するうえで好ましい。なお、ここでいう平均粒子径とは、粒子の動的散乱光を検出する測定原理で粒度分布を求める方法で測定した値を指す。

【0017】

また、前記複合樹脂（A）は、耐久性及び耐候性に優れた塗膜を形成するうえで、複合樹脂（A）全体に対して15 ~ 55重量%のポリシロキサン（a 3）由来の構造を有することが重要である。例えば、前記ポリシロキサン（a 3）の重量割合が10重量%である複合樹脂では、比較的良好な基材追従性を有する塗膜を形成できるものの、かかる塗膜は耐久性及び耐候性の点で十分でなく、経時的に基材からの剥離等が生じる場合がある。

【0018】

一方、前記ポリシロキサン（a 3）由来の構造の重量割合が65重量%である複合樹脂含有の組成物は、前記親水性基含有ポリウレタン（a 1）や前記ビニル重合体（a 2）由来の構造の重量割合が低くなるのに伴い造膜性が低下し、その結果、塗膜表面にクラックが発生する場合がある。

【0019】

前記複合樹脂（A）全体に対するポリシロキサン（a 3）由来の構造の重量割合は、20重量% ~ 35重量%の範囲であることが、優れた耐久性及び耐候性と基材追従性とを兼ね備えた塗膜を形成するうえで好ましい。

【0020】

なお、前記ポリシロキサン（a 3）由来の構造とは、前記複合樹脂（A）を構成する親水性基含有ポリウレタン（a 1）とビニル重合体（a 2）との連結部分を構成する主鎖が酸素原子と珪素原子とからなる構造を指す。また、前記ポリシロキサン（a 3）由来の構造の重量割合は、前記複合樹脂（A）の製造に使用する原料の仕込み割合に基づき、ポリシロキサン（a 3）等の加水分解縮合反応によって生成しうるメタノールやエタノール等の副生成物の生成を考慮し算出した値である。

【0021】

また、前記複合樹脂（A）は、水系媒体中に安定して分散するうえで、親水性基含有を有することが必須である。

【0022】

親水性基含有は、主として前記複合樹脂（A）の外層を構成するポリウレタン（a 1）中に存在することが好ましいが、必要に応じて、前記ビニル重合体（a 2）中に存在していても良い。

【0023】

親水性基としてはアニオン性基、カチオン性基、及びノニオン性基を含んでいても良い

10

20

30

40

50

。

【 0 0 2 4 】

前記アニオン性基の親水性基としては、例えばカルボキシル基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等の酸基の一部または全部が塩基性化合物等によって中和したものが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

前記アニオン性基を中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンや、Na、K、Li、Ca等を含む金属塩基化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

前記親水性基は、複合樹脂(A)全体に対して50～1000mmol/kgの範囲で存在することが、複合樹脂(A)を含む粒子の良好な水分散安定性を維持するうえで好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、前記カチオン性基としては、例えば3級アミノ基等を使用することができる。

前記3級アミノ基の一部又は全てを中和する際に使用することができる酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、乳酸、マレイン酸などの有機酸類や、スルホン酸、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、及び、塩酸、硫酸、オルトリン酸、オルト亜リン酸等の無機酸等を単独または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 2 8 】

また、前記3級アミノ基の一部又は全てを4級化する際に使用することができる4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸類や、メチルクロライド、エチルクロライド、ベンジルクロライドなどのハロゲン化アルキル類、メタンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸メチル等のアルキル又はエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン等のエポキシ類を単独または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 2 9 】

また、前記ノニオン性基としては、例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)基、及びポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を使用することができる。なかでもオキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレン基を使用することが、親水性をより一層向上させるうえで好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、前記複合樹脂(A)としては、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)と前記ビニル重合体(a2)との重量割合[(a2)/(a1)]が、20/1～1/20の範囲であるものを使用することが、基材追従性に優れ、かつ耐久性及び耐候性に優れた塗膜を形成するうえで好ましく、1/1～1/12の範囲であることがより好ましい。

【 0 0 3 1 】

また、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)と前記ポリシロキサン(a3)との結合は、例えば前記親水性基含有ポリウレタン(a1)の有する加水分解性シリル基及び/またはシラノール基と前記ポリシロキサン(a3)の有する加水分解性シリル基及び/またはシラノール基との反応によって形成されるものであることが好ましい。また、前記ビニル重合体(a2)と前記ポリシロキサン(a3)との結合は、前記ビニル重合体(a2)の有する加水分解性シリル基及び/またはシラノール基と前記ポリシロキサン(a3)の有する加水分解性シリル基及び/またはシラノール基との反応によって形成されるものであることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

次に、前記複合樹脂(A)を構成する親水性基含有ポリウレタン(a1)について説明する。

【 0 0 3 3 】

前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) は、優れた基材追従性を本発明の水性硬化性樹脂組成物に付与するうえで必須成分である。

【0034】

前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) としては、各種のものを使用することができるが、例えば 3000 ~ 10000 の数平均分子量を有するものを使用することが好ましく、5000 ~ 10000 の数平均分子量を有するものを使用することが、基材追従性に優れ、かつ耐久性及び耐候性に優れた塗膜を形成するうえで好ましい。

【0035】

前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) は、前記複合樹脂 (A) に水分散安定性を付与する上で親水性基を有することが必須である。親水性基は、前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) 全体に対して、50 ~ 1000 mmol / kg の範囲存在することが、複合樹脂に一層良好な水分散性を付与する上で好ましい。

10

【0036】

前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) としては、例えばポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタンを使用することができる。前記ポリウレタン (a 1) の有する親水性基は、例えば前記ポリオールを構成する一成分として、親水性基含有ポリオールを使用することによって、前記ポリウレタン (a 1) 中に導入することができる。

【0037】

前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) の製造に使用可能なポリオールとしては、例えば前記親水性基含有ポリオール及びその他のポリオールを組み合わせ使用することができる。

20

【0038】

前記親水性基含有ポリオールとしては、例えば 2, 2' - ジメチロールプロピオン酸、2, 2' - ジメチロールブタン酸、2, 2' - ジメチロール酪酸、2, 2' - ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基含有ポリオールや、5 - スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4 - スルホフタル酸、5 [4 - スルホフェノキシ] イソフタル酸等のスルホン酸基含有ポリオールを使用することができる。また、前記親水性基含有ポリオールとしては、前記した低分子量の親水性基含有ポリオールと、例えばアジピン酸等の各種ポリカルボン酸とを反応させて得られる親水性基含有ポリエステルポリオール等を使用することもできる。

30

【0039】

前記親水性基含有ポリオールと組み合わせ使用可能なその他のポリオールとしては、本発明の水性硬化性樹脂組成物に求められる特性や、水性硬化性樹脂組成物を適用する用途等に応じて適宜使用することができ、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオール等を使用することができる。

【0040】

前記ポリエーテルポリオールは、本発明の水性硬化性樹脂組成物に、特に優れた基材追従性を付与することができるため、前記親水性基含有ポリオールと組み合わせ使用することが好ましい。

40

【0041】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を 2 個以上有する化合物の 1 種または 2 種以上を開始剤として、アルキレンオキシドを付加重合させたものを使用することができる。

【0042】

前記開始剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。

【0043】

50

また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

【0044】

前記ポリエステルポリオールは、本発明の水性硬化性樹脂組成物に、特に優れた耐久性を付与することができるため、前記親水性基含有ポリオールと組み合わせ使用することが好ましい。

【0045】

また、前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られる脂肪族ポリエステルポリオールや芳香族ポリエステルポリオール、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

【0046】

前記低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等を使用することができる。

【0047】

また、前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及びこれらの無水物またはエステル形成性誘導体などを使用することができる。

【0048】

また、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)の製造に使用できるポリカーボネートポリオールは、本発明の水性硬化性樹脂組成物のプラスチック基材に対する密着性を格段に向上するうえで好ましい。

【0049】

前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるものや、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものを使用することができる。

【0050】

前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

【0051】

前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4,4'-ビフェノール等の比較的 low molecular weight のジヒドロキシ化合物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

【0052】

前記ポリカーボネートポリオールとしては、前記ジメチルカーボネートと、前記1,6

10

20

30

40

50

- ヘキサンジオールとを反応させて得られるものを使用することが、優れたプラスチック基材に対する密着性と優れた基材追従性とを両立でき、かつ安価であることからより好ましい。

【 0 0 5 3 】

また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、500～6000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。

【 0 0 5 4 】

前記ポリカーボネートポリオールは、前記ポリウレタン (a 1) の製造に使用するポリオール及びポリイソシアネートの全量に対して、30～95重量%の範囲で使用することが、プラスチック基材に対する密着性及び耐候性及び耐久性を両立するうえで好ましい。

10

【 0 0 5 5 】

また、前記親水性基含有ポリウレタン (a 1) を製造する際に使用するポリイソシアネートとしては、例えばフェニレンジイソシアネート、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、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂肪族環式構造含有ジイソシアネート等を、単独で使用または2種以上を併用して使用することができる。なかでも、脂肪族環式構造含有ジイソシアネートを使用することが、長期耐候性に優れた塗膜を形成できるため好ましい。

20

【 0 0 5 6 】

前記親水性基含有ポリウレタン樹脂 (a 1) は、前記したような親水性基の他に、必要に応じてその他の官能基を有していてもよく、かかる官能基としては、後述するポリシロキサン (a 3) と反応しうる加水分解性シリル基、シラノール基や、アミノ基、イミノ基、水酸基等が挙げられ、なかでも加水分解性シリル基であることが、長期耐候性に優れた塗膜を形成できるため好ましい。

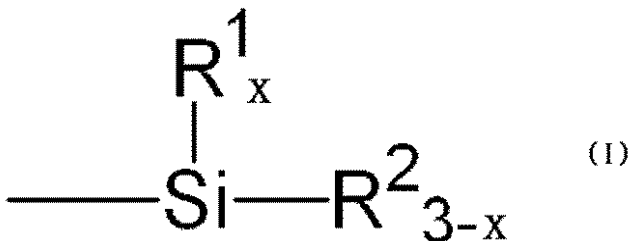
【 0 0 5 7 】

前記親水性基含有含有ポリウレタン (a 1) が有していても良い加水分解性シリル基は、加水分解性基が珪素原子に直接結合した官能基であり、例えば、下記の一般式で表される官能基が挙げられる。

30

【 0 0 5 8 】

【 化 1 】



【 0 0 5 9 】

(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基等の1価の有機基を、 R^2 はハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基又はアルケニルオキシ基である。また x は0～2の整数である。)

40

【 0 0 6 0 】

前記アルキル基としては、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、ペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、2-メチルフェニル基等

50

が挙げられ、前記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0062】

前記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。

【0063】

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

【0064】

前記アシロキシ基としては、例えば、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、フェニルアセトキシ、アセトアセトキシ等が挙げられ、前記アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ等が挙げられ、前記アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基等が挙げられる。

10

【0065】

前記 R^2 は、加水分解によって生じうる一般式 R^2OH 等の脱離成分の除去が容易であることから、好ましくはそれぞれ独立してアルコキシ基であることが好ましい。

【0066】

また、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)が有していても良いシラノール基は、水酸基が直接珪素原子に結合した官能基であって、主に前記した加水分解性シリル基が加水分解して生じる官能基である。

20

【0067】

前記加水分解性シリル基及びシラノール基は、前記親水性基含有ポリウレタン(a1)全体に対して10~400mmol/kg存在することが、複合樹脂の良好な水分散安定性を確保するうえで好ましい。

【0068】

次に、前記複合樹脂(A)を構成するビニル重合体(a2)について説明する。

前記ビニル重合体(a2)は、後述するポリシロキサン(a3)を介して前記親水性基含有ポリウレタン(a1)と結合しうるものである。

【0069】

前記ビニル重合体(a1)としては、3000~100000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましく、5000~25000の数平均分子量を有するものを使用することが、基材追従性に優れ、かつ耐クラック性等の耐久性及び耐候性に優れた塗膜を形成するうえでより好ましい。

30

【0070】

前記ビニル重合体(a1)としては、例えば各種ビニル単量体を重合開始剤の存在下で重合することによって製造したものをを使用することができ。

【0071】

前記ビニル単量体としては、前記ポリシロキサン(a3)の有する加水分解性シリル基等と反応しうる官能基を、ビニル重合体(a1)中に導入する観点から、加水分解性シリル基含有ビニル単量体や水酸基含有ビニル単量体等を使用することが好ましい。

40

【0072】

前記加水分解性シリル基含有ビニル単量体としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、2-トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル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クロロシラン等が挙げられ、なかでも加水分解反応を容易に進行でき、また反応後の副生成物を容易に除去することが可能なことから、ビニルトリメトキシシラ

50

ン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0073】

また、前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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等を使用することができる。

【0074】

前記ビニル単量体としては、前記加水分解性シリル基含有ビニル単量体や水酸基含有ビニル単量体等の他に、必要に応じてその他のビニル単量体を併用しても良い。

【0075】

前記その他のビニル単量体としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の三級アミノ基含有ビニル単量体；N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の二級アミノ基含有ビニル単量体；アミノメチルアクリレート等の一級アミノ基含有ビニル単量体等の塩基性窒素原子含有基含有ビニル単量体；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有ビニル単量体；酢酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和カルボン酸のニトリル類；スチレン等の芳香族環を有するビニル化合物；イソプレン等の-オレフィン類、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル単量体；(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有ビニル単量体；N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のメチロールアミド基及びそのアルコキシ化物含有ビニル単量体；2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基含有ビニル単量体；(メタ)アクリロイルイソシアナート等のイソシアナート基及び/またはブロック化イソシアナート基含有ビニル単量体；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有ビニル単量体；ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等のシクロペンテニル基含有ビニル単量体；アクロレイン等のカルボニル基含有ビニル単量体；アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート等のアセトアセチル基含有ビニル単量体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、もしくはこれらの半エステルまたはこれらの塩等のカルボキシル基含有単量体等を1種または2種以上使用することができる。

【0076】

前記ビニル重合体(a2)を製造する際に使用可能な重合開始剤としては、例えば過硫酸塩類、有機過酸化物類、過酸化水素等のラジカル重合開始剤や、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ開始剤を使用することができる。また、前記ラジカル重合開始剤は、例えばアスコルビン酸等の還元剤と併用しレドックス重合開始剤として使用しても良い。

【0077】

前記重合開始剤の代表的なものである過硫酸塩類としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられ、有機過酸化物類として、具体的には、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類等を使用することができる。

【0078】

重合開始剤の使用量は、重合が円滑に進行する量を使用すれば良いが、ビニル重合体(a2)の製造に使用するビニル単量体の全量に対して、10重量%以下とすることが好ましい。

【0079】

10

20

30

40

50

次に、前記複合樹脂（A）を構成するポリシロキサン（a3）について説明する。

前記ポリシロキサン（a3）は、前記親水性基含有ポリウレタン（a1）と前記ビニル重合体（a2）との連結部分を構成するものである。

【0080】

前記ポリシロキサン（a3）は、ケイ素原子と酸素原子とからなる鎖状構造、分岐構造、環状構造、またはカゴ型構造を有するものであって、必要に応じて加水分解性シリル基やシラノール基等を有するものである。

【0081】

前記加水分解性シリル基は、加水分解性基が前記ケイ素原子に直接結合した原子団であって、例えば前記親水性基含有ポリウレタン（a1）の説明の際に例示した一般式（1）に示されるような構造からなるものを使用することができる。

10

【0082】

前記加水分解性基は、水の影響により水酸基を形成しうるものであって、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、なかでもアルコキシ基や置換アルコキシ基であることが好ましい。

【0083】

また、前記シラノール基は、水酸基が前記ケイ素原子に直接結合した原子団を示すものであって、前記加水分解性シリル基が加水分解した際に形成される。

20

【0084】

また、前記ポリシロキサン（a3）としては、前記したもの他に、必要に応じてメチル基等のアルキル基やフェニル基等を有しているものを使用することができ、例えばポリシロキサン（a3）を構成するケイ素原子に、フェニル基等の芳香族環式構造、炭素原子数1～3個を有するアルキル基、及び炭素原子数1～3個を有するアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上が直接結合したものを使用することが、水性複合樹脂の良好な水分散安定性を維持するうえでより好ましい。

【0085】

前記ポリシロキサン（a3）としては、例えば後述するシラン化合物を完全にまたは部分的に加水分解縮合して得られるものを使用することができる。

【0086】

30

前記シラン化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、i s o-ブチ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、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、ビニルトリメトキシシランもしくは3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシランもしくはメチルフェニルジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン類；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシランもしくはジフェニルジクロロシラン等の各種のクロロシラン類や、それらの部分加水分解縮合物等を使用することができ、なかでもオルガノトリアルコキシシランやジオルガノジアルコキシシランを使用することが好ましい。これらシラン化合物は単独使用でも2種類以上の併用でもよい。

40

【0087】

また、前記ポリシロキサン（a3）は、複合樹脂（A）を製造する工程において、2段階の反応工程を経ることによって形成することが好ましい。具体的には、前記ビニル重合体（a2）の有する加水分解性基等に、フェニルトリメトキシシラン等の比較的低分子量のシラン化合物を反応させることでポリシロキサン構造を形成し、次いで、該反応物と、

50

メチルトリメトキシシランやエチルトリメトキシシラン等の縮合物とを反応させることによって、ポリシロキサン（a3）からなる構造を形成することができる。これにより、より一層、基材追従性に優れ、かつ耐久性や耐汚染性に優れた塗膜を形成可能な水性複合樹脂組成物を得ることができる。

【0088】

また、その他のシラン化合物として、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランもしくはテトラn-プロポキシシランなどの4官能アルコキシシラン化合物；該4官能アルコキシシラン化合物の加水分解縮合物等を、本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

【0089】

前記4官能アルコキシシラン化合物やその加水分解縮合物を併用する場合には、前記ポリシロキサン（a3）を構成する全珪素原子100モル％に対して、該4官能アルコキシシラン化合物やその加水分解縮合物の有する珪素原子が、20モル％を超えない範囲で併用することが好ましい。

【0090】

次に、本発明に用いる伸度良好な樹脂（D）について説明する。

【0091】

本発明の伸度良好な樹脂（D）は、25における伸度が100％以上である樹脂であり、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル変性ウレタン樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、石油樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができ、これらは1種を単独でまたは2種以上混合して使用することができる。

【0092】

中でも、塗膜伸度に優れるという点から、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル変性ウレタン樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、等が好ましい。

【0093】

また、本発明の伸度良好な樹脂（D）は予め水性媒体中に溶解または分散した水性化物が好ましく、その際使用される水系媒体としては、水のみを使用してもよいし、水と水溶性溶剤の混合溶液を使用してもよい。水溶性溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の極性溶剤が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用できる。

【0094】

前記伸度良好な樹脂（D）の水性化物は、複合樹脂（A）との混合の際の急激な粘度上昇を抑制し、かつ、水性硬化性樹脂組成物の塗工のしやすさや乾燥性等を向上する観点から、20～70質量％の不揮発分を有するものであることが好ましく、30～60質量％の範囲であることがより好ましい。

【0095】

また、本発明の伸度良好な水性樹脂（D）の水性化物は、必要に応じて乳化剤や分散安定剤を含んでも良いが、塗膜の耐水性の低下を抑制する観点から、前記水性樹脂（D）の固形分に対して5質量％以下であることが好ましい。

【0096】

本発明で用いるアクリル構造を有する水性樹脂としては、塗膜として高伸度を発現する樹脂であれば、特に制限なく用いることができるが、例えば、アクリル樹脂として、エマルジョン型アクリル共重合体、ディスパージョン型アクリル共重合体が挙げられる。

【0097】

前記アクリル共重合体を構成する単量体としては（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及び所望により官能性単量体や他の単量体を用いることができる。（メタ）アクリル酸エ

10

20

30

40

50

ステルとしては、アルキル基の炭素数が 1 ~ 20 の (メタ) アクリル酸エステルが好ましい。具体的には、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ミリスチル、(メタ) アクリル酸パルミチル、(メタ) アクリル酸ステアシル等が挙げられる。これらは単独でもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0098】

また、官能性単量体としては、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル、(メタ) 3 ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 4 - ヒドロキシブチルなどの (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ) アクリルアミド、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのアクリルアミド類、(メタ) アクリル酸モノ又はジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸モノ又はジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸モノ又はジメチルアミノプロピル、(メタ) アクリル酸モノ又はジエチルアミノプロピルなどの (メタ) アクリル酸モノ又はジアルキルアミノアルキル、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、無水マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、シトラコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸などが挙げられる。これらの単量体は単独でもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0099】

さらに、その他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類、塩化ビニル、ビニリデンクロリドなどのハロゲン化オレフィン類、スチレン、 α - メチルスチレンなどのスチレン系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル系単量体などが挙げられる。これらは単独でもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0100】

上記したアクリル単量体を水性媒体中で、通常の公知乳化重合法によって共重合することにより、エマルジョン型アクリル共重合体を得ることができる。

【0101】

また、上記したアクリル単量体を、例えば、有機溶剤の存在下で、通常の公知溶液重合法によって共重合し、水性媒体と混合することで水性化することにより、ディスパージョン型アクリル共重合体を得ることができる。

【0102】

本発明で用いるウレタン構造を有する水性樹脂としては、塗膜として高伸度を発現する樹脂であれば、特に制限なく用いることが出来るが、例えば、ディスパージョン型ウレタン樹脂が挙げられる。

【0103】

前記ディスパージョン型ウレタン樹脂は、例えば、無溶剤下あるいは有機溶剤の存在下で、カルボキシル基含有ポリオールを含むポリオールとポリイソシアネートとを反応させることでカルボキシル基含有ウレタンプレポリマーを製造し、次いで、前記カルボキシル基を中和したものを水系媒体と混合することで水性化し、更に必要に応じてポリアミン等の鎖伸長剤と反応させ所望の分子量に調整することによって製造することができる。

【0104】

前記ポリオールとポリイソシアネートとの反応は、例えば、前記ポリオールが有する水酸基に対する、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基の当量割合が、1.05 ~ 3 の範囲で行うことが好ましく、1.1 ~ 2 の範囲で行うことがより好ましい。

【0105】

また、ウレタン樹脂を水系媒体中に分散するには、必要に応じてホモジナイザー等の

機械を用いてもよい。

【0106】

ここで、前記ウレタン樹脂の製造に使用できるポリオールとしては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエン等のポリオレフィンポリオール等を、単独で使用または2種以上を併用することができる。

【0107】

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られるものや、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

10

【0108】

前記低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(分子量300~6000)、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノンおよびそれらのアルキレンオキシド付加体等を使用することができる。

20

【0109】

また、前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、及びこれらの無水物またはエステル形成性誘導体などを使用することができる。

【0110】

また、前記ポリエステルポリオールとしては、前記ポリオールとポリカルボン酸のほかに、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸およびこれらのヒドロキシ安息香酸のエステル形成性誘導体等を反応させて得られたものを使用することができる。

30

【0111】

また、前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用することができる。

【0112】

前記開始剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、蔗糖、アコニット糖、トリメリット酸、ヘミメリット酸、リン酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリチオール等を使用することができる。

40

【0113】

また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等を使用することができる。

50

【0114】

また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等のグリコールやカプロラクトンと、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートやホスゲン等とを反応して得られたものを使用することができる。

【0115】

前記したポリオールとしては、本発明の水性樹脂組成物によって形成される架橋塗膜の伸度をより一層向上させる観点から、前記ポリエーテルポリオールを使用することが好ましい。また、前記ポリオールとしては、重量平均分子量が300～10000、好ましくは500～5000のものを使用することが好ましい。

10

【0116】

また、ウレタン樹脂を製造する際には、ウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入することを目的として、カルボキシル基含有ポリオールを併用することが好ましい。

【0117】

前記カルボキシル基含有ポリオールとしては、例えば2,2'-ジメチロールプロピオン酸、2,2'-ジメチロールブタン酸、2,2'-ジメチロール酪酸、2,2'-ジメチロール吉草酸等を使用することができる。また、前記カルボキシル基含有ポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオールも使用することもできる。

【0118】

20

また、前記ウレタン樹脂を製造する際に使用するポリイソシアネートとしては、例えばフェニレンジイソシアネート、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、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート等を、単独で使用または2種以上を併用して使用することができる。

【0119】

前記ポリイソシアネートとしては、本発明の水性樹脂組成物によって形成される架橋塗膜の耐溶剤性をより一層向上させる観点から、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートを使用することが好ましく、特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを使用することが好ましい。

30

【0120】

前記ウレタン樹脂中のカルボキシル基を中和する際に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等のアルカノールアミンや、Na、K、Li等を含む金属等を使用することができる。前記塩基性化合物の使用量は、得られる水性樹脂組成物の水分散安定性を向上させる観点から、前記カルボキシル基に対して[塩基性化合物/カルボキシル基]=0.5～3.0(モル比)となる範囲で使用することが好ましく、0.9～2.0(モル比)となる範囲で使用することがより好ましい。

40

【0121】

前記ウレタン樹脂を製造する際には、種々の機械的特性や熱特性等の物性を有するポリウレタン樹脂の設計を行う目的で、必要に応じてポリアミンや、その他活性水素原子含有化合物等の鎖伸長剤を使用してもよい。

【0122】

かかるポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサジアミン等のジアミン類

50

；N - ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N - ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N - ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、N - エチルアミノエチルアミン、N - メチルアミノプロピルアミン等の1個の1級アミノ基と1個の2級アミノ基を含有するジアミン類；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン類；ヒドラジン、N, N' - ジメチルヒドラジン、1, 6 - ヘキサメチレンビスヒドラジン等のヒドラジン類；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類； - セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3 - セミカルバジド - プロピル - カルバジン酸エステル、セミカルバジド - 3 - セミカルバジドメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン等のセミカルバジド類を使用することができる。

10

【0123】

前記鎖伸長剤としてポリアミンを使用する場合、ポリアミンが有するアミノ基と過剰のイソシアネート基との当量比が、1.9以下（当量比）となる範囲で使用する事が好ましく、0.3～1.0（当量比）の範囲で使用する事がより好ましい。鎖伸長剤を前記した範囲で使用する事により、得られる水性樹脂組成物が形成する塗膜の耐溶剤性や力学強度を向上させることができる。

【0124】

前記その他活性水素含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール類；ビスフェノールA、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等のフェノール類、及び水等を、本発明の水性塗料の保存安定性が低下しない範囲内で単独で使用または2種以上を併用することができる。

20

【0125】

また、前記ウレタン樹脂の製造を有機溶剤の存在下で行う場合には、例えばアセトン、メチルエ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；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類を、単独で使用または2種以上を使用することができる。特に、メチルエチルケトンやN - メチルピロリドンを使用することが、ウレタン樹脂（a1）を溶解しやすいため好ましい。

30

【0126】

次に、本発明で使用する水性複合樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の水性複合樹脂組成物の製造方法は、主として、(i)複合樹脂（A）を製造する工程、(ii)該複合樹脂（A）を水系媒体中に分散する工程、(iii)伸度良好な樹脂（D）を(i)または(ii)の工程後に添加する工程とからなる。

【0127】

はじめに、前記複合樹脂（A）を製造する工程について説明する。

【0128】

前記複合樹脂（A）は、例えば以下の（I）～（III）の工程によって製造することができる。

40

【0129】

前記（I）の工程は、有機溶剤中で、前記したビニル単量体を前記重合開始剤の存在下で重合することによってビニル重合体（a2）の有機溶剤溶液を得る工程である。

【0130】

かかる反応は、例えば重合開始剤を含む有機溶剤中に、前記ビニル単量体を逐次供給または一括供給し、次いで、攪拌下、20～120 の範囲で0.5～24時間程度行うことが好ましい。

【0131】

50

また、前記(II)の工程は、前記ビニル重合体(a2)の有機溶剤溶液中で前記ビニル重合体(a2)の有する加水分解性シリル基等の反応性官能基と、シラン化合物の有する加水分解性シリル基またはシラノール基との反応と、前記シラン化合物間の加水分解縮合反応とを進行させることによって、ビニル重合体(a2)とポリシロキサン(a3)とが結合した樹脂(C)の有機溶剤溶液を得る工程である。

【0132】

かかる反応は、例えば前記(I)の工程に引き続き、前記ビニル重合体(a2)の有機溶剤溶液中に、前記ポリシロキサン(a3)を形成しうる前記シラン化合物を逐次供給または一括供給し、次いで、攪拌下、20～120の範囲で0.5～24時間程度行うことが好ましい。

10

【0133】

前記(II)の工程は、更に2段階の反応工程を経ることが好ましい。具体的には前記ビニル重合体(a2)の有する加水分解性シリル基またはシラノール基と、前記したフェニルトリメトキシシラン等の比較的分子量のシラン化合物とを反応させる工程と、次いで、該反応物と、メチルトリメトキシシランやエチルトリメトキシシラン等のメチルトリアルコキシシラン及びエチルトリアルコキシシランを予め縮合させた縮合物とを反応させる工程とを経ることが好ましい。ポリシロキサン(a3)の構造形成を上記のような2段階で行うことで、一層、基材追従性に優れ、かつ耐久性に優れた塗膜を形成可能な水性複合樹脂組成物を得ることができる。

20

【0134】

また、前記(III)の工程は、前記樹脂(C)と、親水性基含有ポリウレタン(a1)とを混合し加水分解縮合させることにより、前記ビニル重合体(a2)と親水性基含有ポリウレタン(a1)とが前記ポリシロキサン(a3)を介して結合した複合樹脂(A)の有機溶剤溶液を得る工程である。

【0135】

前記反応は、例えば前記(II)の工程に引き続き、前記樹脂(C)の有機溶剤溶液中に前記親水性基含有ポリオールを含むポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させることによって得られる親水性基含有ポリウレタン(a1)を逐次供給または一括供給し、次いで、攪拌下、20～120の範囲で0.5～24時間程度行うことが好ましい。

30

【0136】

前記工程(I)～(III)によって得られた複合樹脂(A)の有機溶剤溶液は、下記工程(IV)によって水性化することが好ましい。

【0137】

工程(IV)は、例えば前記(III)の工程に引き続き、前記複合樹脂(A)の有する親水性基を中和し、該中和物を水系媒体中に分散する工程である。

【0138】

前記親水性基の中和は、必ずしも行う必要はないが、前記複合樹脂(A)の水分散安定性を向上する観点から、行うことが好ましい。とりわけ前記親水性基がカルボキシル基やスルホン酸基等のアニオン性基である場合には、それらの全部または一部を、塩基性化合物を用いて中和し、カルボキシレート基やスルホネート基とすることが、水分散安定性を一層向上する上で好ましい。

40

【0139】

前記中和は、例えば前記複合樹脂(A)の有機溶剤溶液中に、塩基性化合物等を逐次または一括供給し、攪拌することによって行うことができる。

【0140】

前記中和後、複合樹脂(A)中和物の有機溶剤溶液中に水系媒体を供給し、次いで、該有機溶剤を除去することによって、本発明の複合樹脂(A)の水性化物を製造する。

【0141】

前記有機溶剤の除去は、例えば蒸留によって行うことができる。

【0142】

50

前記複合樹脂（Ａ）を製造する工程、または、複合樹脂（Ａ）を水性媒体中に分散する工程の後に、前記伸度良好な樹脂（Ｄ）を添加することで、本発明の水性硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【０１４３】

また、前記水系媒体としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；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ポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

10

【０１４４】

本発明の水性硬化性樹脂組成物は、製造の際の急激な粘度上昇を抑制し、かつ、水性硬化性樹脂組成物の生産性や、その塗工のしやすさや乾燥性等を向上する観点から、20～70重量%の不揮発分を有するものであることが好ましく、30～60重量%の範囲であることがより好ましい。

【０１４５】

本発明の水性硬化性樹脂組成物は、そのまま、或いは、後述する硬化剤や添加剤を添加して、塗料或いは各種コーティング剤として用いることが出来る。

20

【０１４６】

本発明の水性硬化性樹脂組成物には、必要に応じて硬化剤を併用しても良い。

【０１４７】

前記硬化剤としては、水性硬化性樹脂組成物が有する親水性基やシラノール基と反応する官能基を有する化合物を使用することができる。

【０１４８】

前記硬化剤の具体例としては、シラノール基及び／または加水分解性シリル基を有する化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリイソシアネート等が挙げられる。特に、前記複合樹脂としてカルボキシ基又はカルボキシレート基を有するものを使用する場合には、エポキシ基とシラノール基及び／または加水分解性シリル基を有する化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物を使用する組み合わせとすることが好ましい。

30

【０１４９】

前記シラノール基及び／または加水分解性シリル基を有する化合物としては、例えば前記複合樹脂の製造に際し使用可能なものとして例示したシラン化合物と同様のものをはじめ、その他に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メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、（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等や、これらの加水分解縮合物などが挙げられる。

40

【０１５０】

前記ポリエポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ヘキサングリオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、水添ビスフェノールＡ等の脂肪族又は脂環式ポリオール由来の構造を有するポリグリシジルエーテル類；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＦ等の芳香族系ジオールのポリグリシジルエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等のポリグリシジルエーテル類；アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸等の脂肪族又は芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル類；シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキ

50

セン等の炭化水素系ジエン類のビスエポキシド類；ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の脂環式ポリエポキシ化合物などが挙げられる。

【０１５１】

前記ポリオキサゾリン化合物としては、例えば、２，２’－ｐ－フェニレン－ビス（１，３－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレン－ビス（１，３－オキサゾリン）、２，２’－オクタメチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２－イソプロペニル－１，３－オキサゾリン、またはそれらの重合体等を使用することができる。

【０１５２】

前記ポリイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；メタ－キシリレンジイソシアネート、，，，，－テトラメチル－メタ－キシリレンジイソシアネート等のアラルキルジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、１，３－ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン、２－メチル－１，３－ジイソシアナートシクロヘキサン、２－メチル－１，５－ジイソシアナートシクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等を使用することができる。

【０１５３】

また、前記ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を有する各種のプレポリマー、イソシアヌレート環を有するプレポリマー、ビウレット構造を有するポリイソシアネート、イソシアネート基含有ビニル系単量体を使用することもできる。

【０１５４】

硬化剤としての前記ポリイソシアネートの有するイソシアネート基は、必要に応じてメタノール等の従来知られているブロック剤によってブロック化されていても良い。

【０１５５】

前記硬化剤は、例えば水性硬化性樹脂組成物の１００重量部に対して固形分０．１～５０重量部の範囲内で使用することが好ましく、０．５～３０重量部の範囲内で使用することがより好ましく、１～２０重量部の範囲内で使用することが特に好ましい。

【０１５６】

また、前記水性硬化性樹脂組成物が親水性基としてカルボキシル基を有する場合には、前記硬化剤は、前記水性硬化性樹脂組成物のカルボキシル基の１当量に対する、硬化剤が有するエポキシ基、シクロカーボネート基、水酸基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基等の反応性官能基の当量が、０．２～５．０当量の範囲内であることが好ましく、０．５～３．０当量の範囲内であることがより好ましく、０．７～２．０当量の範囲内であることが特に好ましい。

【０１５７】

また、本発明の水性硬化性樹脂組成物には、必要に応じて硬化触媒を含有させることも可能である。

【０１５８】

前記硬化触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸カリウム、ナトリウムメチラート、テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ジ－ｎ－ブチル錫ジアセテート、ジ－ｎ－ブチル錫ジオクトエート、ジ－ｎ－ブチル錫ジラウレート、ジ－ｎ－ブチル錫マレエート、ｐ－トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、磷酸、モノアルキル磷酸、ジアルキル磷酸、モノアルキル亜磷酸、ジアルキル亜磷酸等を使用することができる。

【０１５９】

本発明の水性硬化性樹脂組成物には、必要に応じて熱硬化性樹脂を含有させることも可能である。かかる熱硬化性樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、シリコン樹脂、あるいはこれらの変性樹脂等が挙げられる。

【 0 1 6 0 】

本発明の水性硬化性樹脂組成物には、必要に応じて粘土鉱物、金属、金属酸化物、ガラス等の各種の無機粒子を使用することができる。金属の種類としては、金、銀、銅、白金、チタン、亜鉛、ニッケル、アルミニウム、鉄、シリコン、ゲルマニウム、アンチモン、それらの金属酸化物等が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

本発明の水性硬化性樹脂組成物には、必要に応じて無機顔料、有機顔料、体質顔料、ワックス、界面活性剤、安定剤、流動調整剤、染料、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤等の各種の添加剤等を使用することができる。

【 0 1 6 2 】

前記水性硬化性樹脂組成物は、基材追従性に優れた塗膜を形成できることから、コーティング剤や接着剤等の各種用途に使用することができる。なかでも、本発明の水性硬化性樹脂組成物は、前記基材追従性とともな耐久性及び耐候性に優れた塗膜を形成できることから、コーティング剤に使用することが好ましく、トップ層形成用コーティング剤やプライマー層形成用コーティング剤に使用することがより好ましい。

【 0 1 6 3 】

前記コーティング剤を塗装し塗膜を形成可能な基材としては、各種のものがあるが、それらの代表的なものとしては、各種の金属基材、プラスチック基材、無機質基材、繊維基材、布、紙、木質系基材等が挙げられる。

【 0 1 6 4 】

また、前記基材は、それぞれ、板状、球状、フィルム状、シート状であってもよい。また、前記コーティング剤は特に基材追従性に優れることから、外力や温度等の影響によって変形や伸縮を引き起こしやすいフィルム状やシート状の基材や、表面に微細な凹凸を有する基材、また、大型の構築物、複雑な形状の組立物や成形物などに対しても好適に使用することができる。

【 0 1 6 5 】

前記コーティング剤は、前記耐久性や耐候性や基材追従性に加え、基材表面における錆の発生の防止や該錆に起因した塗膜の剥がれや膨れを防止できるレベルの耐食性を有する塗膜を形成できることから、例えば外壁や屋根等の建築部材、ガードレール、防音壁、排水溝等の土木部材、家電製品、産業機械、自動車の部品等を構成する各種金属基材の表面被覆に使用することができる。特に、前記複合樹脂（A）を構成する親水性基含有ポリウレタン（a1）がポリエーテルポリオールと親水性基含有ポリオールとを含むポリオール及びポリイソシアネートを反応させて得られたものであるコーティング剤は、金属基材に対する密着性や基材追従性に優れることから、もっぱら金属基材用のコーティング剤に使用することができ、とりわけ、従来のクロメート処理に代わりうる鋼板表面処理剤に好ましく使用することができる。

【 0 1 6 6 】

前記金属基材の具体例としては、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉛等の金属単体類；ステンレススチール、真鍮等の前記した金属単体類から得られる合金類；亜鉛、ニッケル、クロム等の金属でメッキした鉄等のメッキ処理を施した金属類；前記した金属単体類、合金類あるいはメッキ処理を施した金属等にクロム酸塩処理とか燐酸塩処理等の化成処理を施した金属類が挙げられる。

【 0 1 6 7 】

また、前記コーティング剤のうち、該コーティング剤中に含まれる複合樹脂（A）を構成する親水性基含有ポリウレタン（a1）がポリカーボネートポリオールと親水性基含有ポリオールとを含むポリオール及びポリイソシアネートを反応させて得られるものであるコーティング剤は、前記耐久性や耐候性、基材追従性を損なうことなく、様々な種類のプラスチック基材に対して優れた密着性を有することから、プラスチック基材の表面被覆用コーティング剤として好適に使用することができる。

【 0 1 6 8 】

また、前記コーティング剤は、比較的透明な塗膜を形成できることから、例えば透明プラスチック基材の表面被覆に使用することができる。ここで、前記透明プラスチック基材としては、ポリメチルメタクリレート樹脂（P M M A樹脂）やポリカーボネート樹脂等からなる基材を使用することができる。これらの透明プラスチック基材は、通称、有機ガラスといわれ、一般の無機系ガラスと比較して軽量で割れにくい等の特徴を有し、近年、無機系ガラスの代替として住宅や自動車の窓ガラスへの適用が検討されている。本発明のコーティング剤によれば、住宅等の窓ガラスに使用された有機ガラスの透明度を損なうことなく、前記有機ガラスに対して優れた耐候性や耐久性や耐汚染性等を付与することができる。

【0169】

プラスチック基材の具体例としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂の成形品；不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型ポリウレタン、架橋型のアクリル樹脂、架橋型の飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂の成形品等が挙げられる。前記プラスチック基材は、単層又は2層以上の積層構造を有するものであってもよい。また、これらのプラスチック基材は、未延伸、一軸延伸、二軸延伸されていてもよい。

【0170】

前記プラスチック基材は、前記コーティング剤との密着性を更に向上させるために、基材表面に各種の表面処理が施されていてもよく、かかる表面処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレイムプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理等が挙げられ、これらの1種または2種以上を組み合わせた処理を行ってもよい。

【0171】

また、前記プラスチック基材には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、滑剤等の添加剤が含まれていても良い。

【0172】

また、無機質基材としては、セメント系、珪酸カルシウム等の珪酸塩系、石膏系、セラミックス系等で代表される無機質の材料を主とするものが挙げられ、その具体例としては、現場施工（湿式）基材として、打放しコンクリート、セメントモルタル、石膏プラスター、ドロマイトプラスター、漆喰等が挙げられ、また、工場生産品（乾式）基材としては、軽量気泡コンクリート（ALC）、ガラス繊維強化の珪酸カルシウム、石膏ボード、タイル等の粘土の焼成物もしくはガラスなどの各種のものが挙げられる。

【0173】

前記繊維基材としては、例えば、綿、絹、毛、アクリル、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、セルロース等の有機物からなる有機繊維類や、鉄、アルミニウム、金、銀、銅等の金属からなる金属繊維類や、セラミックス繊維、ガラス繊維等の無機物からなる無機繊維類等が挙げられる。

【0174】

前記繊維基材は、不織布のような繊維加工品であってもよく、また、前記コーティング剤との密着性を更に向上させるために、基材表面に各種の表面処理が施されていてもよい。かかる表面処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレイムプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理等が挙げられ、これらの1種または2種以上を組み合わせた処理を行ってもよい。

【0175】

前記したような種々の基材上に、前記コーティング剤を塗装し、硬化させることによって、塗装物を得ることができる。その際に、（1）当該塗料を基材に直接塗装する、（2）予め基材上に下塗り塗料を塗装してから、前記コーティング剤を上塗り塗料として塗装する、（3）基材に下塗り塗料として前記コーティング剤を塗装し、次いで別の上塗り塗

10

20

30

40

50

料を塗装し塗膜を形成させる、等の塗装方法により塗装物を得ることができる。

【0176】

前記(1)の直接塗装する方法で塗装物を得るには、基材上に、前記コーティング剤を、刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、浸漬塗装、フロー・コーター塗装、ロール・コーター塗装、電着塗装等の塗装方法によって塗装した後、硬化させればよい。

【0177】

また、前記(2)、または(3)の塗装方法で前記コーティング剤からなる塗膜を有する塗装物を得る場合、下塗り塗料や、上塗り塗料として、従来から知られているアクリル樹脂系塗料、ポリエステル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、脂肪酸変性エポキシ樹脂系塗料、シリコン樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料等を使用することができる。

10

【0178】

前記コーティング剤を乾燥し硬化を進行させる方法としては、常温下で1~10日程度養生する方法であってもよいが、硬化を迅速に進行させる観点から、50~250の温度で、1~600秒程度加熱する方法が好ましい。また、比較的高温で変形や変色をしやすいプラスチック基材を用いる場合には、30~100程度の比較的低温下で養生を行うことが好ましい。

【0179】

前記コーティング剤を用いて形成する塗膜の膜厚は、基材の使用される用途等に応じて適宜調整可能であるが、通常0.5μm~100μm程度であることが好ましい。

20

【0180】

前記塗装物としては、自動車、自動二輪車、電車、自転車、船舶、飛行機等の輸送関連機器類及びそれらに使用される各種の部品類；テレビ、ラジオ、冷蔵庫、洗濯機、クーラー、クーラー室外機、コンピュータ、空気清浄機等の家電製品類及びそれらに使用される各種の部品類；無機質系の瓦、金属製の屋根材、無機質系外壁材、金属製の壁材、金属製の窓枠、金属製あるいは木製のドア、内壁材等の建材類；道路、道路標識、ガードレール、橋梁、タンク、煙突、ビルディング等の屋外構築物；ポリエステル樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、フッ素樹脂フィルム等からなるフィルムに塗装した各種の被覆フィルム等の包装材類；プラスチックボトル、金属缶等の容器類；テント、白衣等の衣類、マスク、シーツ、カーテン、壁紙等の繊維製品類；その他、前記基材類からなる楽器類、事務用品類、スポーツ用品類、玩具類などがある。

30

【実施例】

【0181】

次に、本発明を、実施例及び比較例により具体的に説明をする。なお、例中の部及び％は、鏡面反射率(光沢値)と光沢保持率を除き、全て重量基準である。

【0182】

合成例1〔メチルトリメトキシシランの縮合物(a3'-1)の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、メチルトリメトキシシラン(MTMS)1421部を仕込んで、60℃まで昇温した。

40

【0183】

次いで、前記反応容器中に「A-3」〔堺化学(株)製のiso-プロピルアシッドホスフェート〕0.17部と脱イオン水207部との混合物を5分間で滴下した後、80℃の温度で4時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

【0184】

前記加水分解縮合反応によって得られた縮合物を、温度40~60℃及び300~1000mmHgの減圧下(メタノールの留去開始時の減圧条件が300mmHgで、最終的に100mmHgとなるまで減圧する条件を言う。以下、同様。)で蒸留し前記反応過程で生成したメタノール及び水を除去することによって、数平均分子量1000のメチルトリメトキシシランの縮合物(a3'-1)を含む混合液(有効成分70%)1000部を得た。

50

【 0 1 8 5 】

なお、前記有効成分とは、メチルトリメトキシシラン（MTMS）等のシランモノマーのメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量（部）を、縮合反応後の実収量（部）で除した値〔シランモノマーのメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量（部）／縮合反応後の実収量（部）〕により算出したものである。

【 0 1 8 6 】

【表 1】

第 1 表		合成例 1
略称		a 3' - 1
シランモノマー (部)	MTMS	1 4 2 1
有効成分	(%)	7 0 . 0

10

【 0 1 8 7 】

第 1 表中の略称について以下に説明する

「MTMS」：メチルトリメトキシシラン

【 0 1 8 8 】

合成例 2〔複合樹脂中間体含有液（C - 1）の調製〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（PnP）125部、フェニルトリメトキシシラン（PTMS）168部及びジメチルジメトキシシラン（DMDMS）102部を仕込んで、80℃まで昇温した。

20

【 0 1 8 9 】

次いで、同温度で、メチルメタクリレート（MMA）38部、ブチルメタクリレート（BMA）24部、ブチルアクリレート（BA）36部、アクリル酸（AA）24部、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（MPTSS）4部、PnP 54部及びtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（TBPEH）6部を含有する混合物を、前記反応容器中へ4時間で滴下した後、更に同温度で2時間反応させることによって、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が10200のアク

30

【 0 1 9 0 】

次いで、「A - 3」〔堺化学(株)製のiso-プロピルアシッドホスフェート〕2.7部と脱イオン水76部との混合物を5分間で滴下し、更に同温度で1時間攪拌して加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液（c 1）中のアクリル重合体の有する加水分解性シリル基と、前記PTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンの有する加水分解性シリル基及びシラノール基とが結合した複合樹脂中間体含有液（C' - 1）を得た。

【 0 1 9 1 】

次いで、前記複合樹脂中間体含有液（C' - 1）と前記メチルトリメトキシシランの縮合物（a 3' - 1）291部とを混合し、更に、脱イオン水49部を添加して同温度で16時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、前記含有液（C' - 1）中の複合樹脂中間体に、更にメチルトリメトキシシランの縮合物（a 3' - 1）が結合した複合樹脂中間体含有液（C - 1）1000部を得た。

40

【 0 1 9 2 】

合成例 3〔水性複合樹脂組成物（I）の調製〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール（三菱化学(株)製PTMG - 2000）158部、イソホロンジイソシアネート（IPDI）66部を仕込んで100℃まで昇温し、同温度で1時間反応させた。

【 0 1 9 3 】

50

次いで、温度を 80 に下げ、ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 13 部、ネオペンチルグリコール (NPG) 5 部、及びメチルエチルケトン (MEK) 121 部を、前記反応容器中へ投入した後、更に 80 で 5 時間反応させた。

【0194】

次いで、温度を 50 に下げ、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 30 部、及びイソプロピルアルコール (IPA) 285 部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が 7400 のポリウレタンの有機溶剤溶液 (i) を製造した。

【0195】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液 (i) の全量と前記複合樹脂中間体含有液 (C-1) 158 部とを混合し、攪拌下 80 で 1 時間、加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液 (i) 中のポリウレタンが有する加水分解性シリル基と、前記含有液 (C-1) 中の複合樹脂中間体が有する加水分解性シリル基とが結合した複合樹脂の含有液 (I') を得た。

10

【0196】

次いで、前記複合樹脂の含有液 (I') とトリエチルアミン (TEA) 10 部とを混合することで前記複合樹脂中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 610 部とを混合したものを、300 ~ 10 mmHg の減圧下で、40 ~ 60 の条件で 4 時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、不揮発分が 35.0 % の水性複合樹脂組成物 (I) 1000 部を得た。

20

得られた水性複合樹脂組成物中の複合樹脂の [ポリシロキサン構造 / 複合樹脂] や [ビニル重合体構造 / 親水性基含有ポリウレタン構造] の重量割合は、表 2 に示した。

【0197】

合成例 4 [水性複合樹脂組成物 (II) の調製]

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール (三菱化学 (株) 製 PTMG-2000) 122 部、IPDI 51 部を仕込んで 100 まで昇温し、同温度で 1 時間反応させた。

【0198】

次いで、温度を 80 に下げ、DMPA 10 部、NPG 4 部、及び MEK 94 部を、前記反応容器中へ投入した後、更に 80 で 5 時間反応させた。

30

【0199】

次いで、温度を 50 に下げ、APTES 23 部、及び IPA 221 部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が 7500 のポリウレタンの有機溶剤溶液 (ii) を得た。

【0200】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液 (ii) の全量と前記複合樹脂中間体含有液 (C-1) 279 部とを混合し、攪拌下 80 で 1 時間加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液 (ii) 中のポリウレタンの有する加水分解性シリル基と前記含有液 (C-1) 中の複合樹脂中間体の有する加水分解性シリル基とが結合した複合樹脂の含有液 (II') を得た。

40

【0201】

次いで、前記複合樹脂の含有液 (II') と TEA 14 部とを混合することで複合樹脂中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 610 部とを混合したものを、実施例 1 と同様の条件で蒸留することによって、不揮発分が 35.0 % の水性複合樹脂組成物 (II) 1000 部を得た。

【0202】

合成例 5 [水性複合樹脂組成物 (III) の調製]

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール (三菱化学 (株) 製 PTMG-2000

50

) 61部、IPDI 26部を仕込んで100 まで昇温し、同温度で1時間反応させた。

【0203】

次いで、温度を80 に下げ、DMPA 5部、NPG 2部、及びMEK 47部を前記反応容器中へ投入した後、更に80 で5時間反応させた。

【0204】

次いで、温度を50 に下げ、APTES 12部、及びIPA 110部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が7500のポリウレタンの有機溶剤溶液(iii)を得た。

【0205】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液(iii)の全量と前記複合樹脂中間体含有液(C-1)489部とを混合し、攪拌下80 で1時間加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液(iii)中のポリウレタンの有する加水分解性シリル基と前記含有液(C-1)中の複合樹脂中間体の有する加水分解性シリル基とが結合した複合樹脂の含有液(III')を得た。

【0206】

次いで、前記複合樹脂の含有液(III')とTEA 16部とを混合することで、複合樹脂(III')中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水560部とを混合したものを、実施例1と同様の条件で蒸留することによって、不揮発分が35.0%の水性複合樹脂組成物(III)1000部を得た。

【0207】

合成例6〔水性複合樹脂組成物(IV)の調製〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、1,6-ヘキサジオール骨格を有する数平均分子量2000のポリカーボネートポリオール(宇部興産(株)製UH-200) 123部、IPDI 50部を仕込んで100 まで昇温し、同温度で1時間反応させた。

【0208】

次いで、温度を80 に下げ、DMPA 10部、NPG 4部、及びMEK 94部を、前記反応容器中へ投入した後、更に80 で5時間反応させた。

【0209】

次いで、温度を50 に下げ、APTES 23部、IPA 221部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が7300のポリウレタンの有機溶剤溶液(iv)を得た。

【0210】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液(iv)の全量と前記複合樹脂中間体含有液(C-1)279部を混合し、攪拌下80 で1時間加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液(iv)中のポリウレタンの有する加水分解性シリル基と前記含有液(C-1)中の複合樹脂中間体の有する加水分解性シリル基とが結合した複合樹脂の含有液(IV')を得た。

【0211】

次いで、前記複合樹脂の含有液(IV')とTEAを14部とを混合することで、前記複合樹脂中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水610部とを混合したものを、実施例1と同様の条件で蒸留することによって、不揮発分が35.0%の水性複合樹脂組成物(IV)1000部を得た。

【0212】

比較合成例1〔比較用水性複合樹脂組成物(V)の調製〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール(三菱化学(株)製PTMG-2000) 171部及びIPDI 72部を仕込んで100 まで昇温し、同温度で1時間反応

10

20

30

40

50

させた。

【0213】

次いで、温度を80 に下げ、DMPA 14部、NPG 5部、及びMEK 132部を、前記反応容器中へ投入した後、更に80 で5時間反応させた。

【0214】

次いで、温度を50 に下げ、APTES 33部、及びIPA 309部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が7,500のポリウレタンの有機溶剤溶液(v)を得た

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液(v)の全量と複合樹脂中間体の含有液(C-1)112部とを混合し、攪拌下80 で1時間加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液(v)中のポリウレタンと前記含有液(C-1)中の複合樹脂中間体とが結合した比較用複合樹脂の含有液(V')を得た。

10

【0215】

次いで、前記比較用複合樹脂の含有液(V')とTEA 12部とを混合することで前記比較用複合樹脂(V')中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水610部とを混合したものを、実施例1と同様の条件で蒸留することによって、不揮発分が35.0%の水性複合樹脂組成物(V)1000部を得た。

【0216】

比較合成例2〔比較用水性複合樹脂組成物(VI)の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール(三菱化学(株)製PTMG-2000)27部、IPDI 11部を仕込んで100 まで昇温し、同温度で1時間反応させた。

20

【0217】

次いで、温度を80 に下げ、DMPA 2部、NPG 1部、及びMEK 144部を、前記反応容器中へ投入した後、更に80 で5時間反応させた。

【0218】

次いで、温度を50 に下げ、APTES 5部、IPA 49部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が7400のポリウレタンの有機溶剤溶液(vi)を得た。

30

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液(vi)の全量と複合樹脂中間体含有液(C-1)676部とを混合し、攪拌下80 で1時間加水分解縮合反応させることで、前記有機溶剤溶液(vi)中のポリウレタンと前記含有液(C-1)中の複合樹脂中間体とが結合した比較用複合樹脂の含有液(VI')を得た。

【0219】

次いで、前記複合樹脂の含有液(VI')とTEA 12部とを混合することで、前記比較用複合樹脂中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水610部とを混合したものを、実施例1と同様の条件で蒸留することによって、不揮発分が35.0%の水性複合樹脂組成物(VI)1000部を得た。

40

【0220】

比較合成例3〔比較用水性複合樹脂組成物(VII)の調製〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、PnP 36部、IPA 80部、PTMS 32部、及びDMDMS 19部を仕込んで、80 まで昇温した。

【0221】

次いで、同温度で、MMA 9部、BMA 86部、BA 67部、MPTS 14部、AA 16部、PnP 14部及びTBPEH 14部を含有する混合物を、前記反応容器中へ4時間で滴下した後、更に同温度で2時間反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する数平均分子量が13100のアクリル重合体の有機溶剤溶液(vii)を得た。

50

【 0 2 2 2 】

次いで、前記アクリル重合体の有機溶剤溶液(vii)を含む反応容器中に、「A-3」〔堺化学(株)製のi s o - プロピルアシッドホスフェート〕0.9部と脱イオン水2.4部とを含む混合物を、5分間で滴下し、更に80℃で10時間撹拌し加水分解縮合反応させることによって、前記有機溶剤溶液(vii)中のアクリル重合体の有する加水分解性シリル基に、PTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンが結合した比較用複合樹脂の含有液(VII')を得た。

【 0 2 2 3 】

次いで、前記比較用複合樹脂の含有液(VII')とTEA 1.8部とを混合することで前記比較用複合樹脂中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物とメチルトリメトキシシランの縮合物(a3'-1)1.24部とを反応させた後、脱イオン水5.50部と混合し、実施例1と同様の条件で蒸留することによって、不揮発分が40.0%の比較用水性複合樹脂組成物(VII)1.000部を得た。

【 0 2 2 4 】

第2～3表に記載の保存安定性は、前記水性複合樹脂組成物の粘度(初期粘度)と、該水性複合樹脂組成物を50℃の環境下に30日間放置した後の粘度(経時粘度)とを測定し、経時粘度を初期粘度で除した値〔経時粘度/初期粘度〕で評価した。該値が概ね0.5～3.0程度であれば、塗料などとして使用可能である。

【 0 2 2 5 】

また、前記〔ポリシロキサン構造/複合樹脂〕及び〔ビニル重合体(a2)構造/親水性基含有ポリウレタン(a1)構造〕は、複合樹脂(A)の製造に使用する原料の仕込み割合に基づいて求めた。なお、前記〔ポリシロキサン構造/複合樹脂〕の重量割合は、ポリシロキサン構造を形成する際に生成しうるメタノールやエタノール等の副生成物の生成を考慮し算出した。

【 0 2 2 6 】

【表2】

第2表	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
水性複合樹脂組成物の略称	I	II	III	IV
〔ポリシロキサン構造/複合樹脂〕 (重量比)	17/100	30/100	53/100	30/100
〔ビニル重合体(a2)構造/ 親水性基含有ポリウレタン(a1)構造〕 (重量比)	6/77	10/60	17/30	10/60
不揮発分(%)	35.0	35.0	35.0	35.0
保存安定性	1.0	1.0	1.1	1.0

【 0 2 2 7 】

【表3】

第3表	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3
複合樹脂の略称	V	VI	VII
〔ポリシロキサン構造/複合樹脂〕 (重量比)	12/100	65/100	30/100
〔ビニル重合体(a2)構造/ 親水性基含有ポリウレタン(a1)構造〕 (重量比)	4/84	22/13	100/0
不揮発分(%)	35.0	35.0	40.0
保存安定性	1.0	1.7	1.0

【 0 2 2 8 】

前記水性複合樹脂組成物 (I) ~ (IV) 及び比較用の水性複合樹脂組成物 (V) ~ (VII) の水性複合樹脂組成物に、表 4 ~ 10 記載の配合組成に従って混合して得られた前記水性複合樹脂組成物 (I) ~ (IV) 及び比較用の水性複合樹脂組成物 (V) ~ (VII) を含有して成る水性硬化性樹脂組成物を得た。得られた水性硬化性樹脂組成物を用いて塗膜を形成し、該塗膜の諸物性を、下記評価方法に従って評価した。

【0229】

伸度良好な樹脂としては、下記のものを使用した。

「HW-311」；DIC (株) 製「ハイドラン HW-311」；水性ポリウレタン樹脂、不揮発分 45 %、伸度 900 % (25 / 膜厚 200 μ m)

「HY-364」；DIC (株) 製「ハイドラン HY-364」；ウレタン変性アクリルエマルジョン、不揮発分 45 %、伸度 500 % (25 / 膜厚 200 μ m)

「WLS-201」；DIC (株) 製「ハイドラン WLS-201」；水性ポリウレタン樹脂、不揮発分 35 %、伸度 700 % (25 / 膜厚 200 μ m)

「SA-6360」；DIC (株) 製「ボンコート SA-6360」；アクリルシリコンエマルジョン、不揮発分 50 %、伸度 300 % (25 / 膜厚 200 μ m)

【0230】

前記硬化剤としては、下記のものを使用した。

「GPTMS」；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

「GPTEs」；3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

「EX-614B」；ナガセケムテックス (株) 製「デナコール EX-614B」(エポキシ当量が 173 g / eq のエポキシ化合物)

「WS-500」；日本触媒 (株) 製「エポクロス WS-500」(オキサゾリン基の当量が 220 g / eq の 1, 3-オキサゾリン基含有水溶性樹脂の水溶液、不揮発分 40 %)

【0231】

[塗膜の密着性、耐久性 (耐溶剤性、耐酸性)、耐候性の評価方法]

[試験板の作製方法]

(株) エンジニアリングテストサービス社製のクロメート処理されたアルミ板上に、前記水性硬化性樹脂組成物を膜厚が 30 μ m となるように塗装し、23、50 % RH の環境下で 7 日間乾燥させたものを試験板とした。

【0232】

密着性：JIS K-5600 碁盤目試験法に基づいて測定した。前記硬化塗膜の上にカッターで 1 mm 幅の切込みを入れ碁盤目の数を 100 個とし、全ての碁盤目を覆うようにセロハンテープを貼り付け、すばやく引き剥がして付着して残っている碁盤目の数を数えることにより判定した。評価基準は下記の通りである。

：はがれなし。

：はがれの面積は、全碁盤目面積の 1 ~ 64 %。

×：はがれの面積は、全碁盤目面積の 65 % 以上。

【0233】

耐溶剤性：メチルエチルケトンおよびエタノールを浸み込ませたフェルトで、硬化塗膜上を往復 20 回ラビングした。ラビング前とラビング後の塗膜の状態を、指触及び目視により判定した。評価基準は下記の通りである。

：軟化及び光沢低下が認められない。

：若干の軟化又は光沢低下が認められる。

×：著しい軟化又は光沢低下が認められる。

【0234】

耐酸性：5 % 硫酸水溶液をガラスカップに各 2.0 ml 注ぎ、25 の温度下で塗膜表面に載せて 24 時間曝露した後、塗膜表面を水洗乾燥してから、その表面状態を目視により、評価判定した。評価基準は下記の通りである。

：エッチングが認められない。

：若干のエッチング又は光沢低下が認められる。

10

20

30

40

50

×：著しいエッチング又は光沢低下が認められる。

【0235】

耐候性：前記塗膜をデューパネル光ウェザーメーター〔スガ試験機(株)製、光照射時：30W/m²、70、湿潤時：湿度90%以上、50、光照射/湿潤サイクル=8時間/4時間〕を用いて1000時間の曝露試験を行った後、該試験板の表面の塗膜の外観を下記評価基準に従って目視で評価した。

【0236】

：塗膜表面にクラックの発生がみられない。

：塗膜表面のごく一部に若干のクラックの発生がみられる。

×：塗膜表面全体にクラックの発生がみられる。

10

【0237】

ここで、前記曝露試験前後の試験板の表面塗膜の鏡面光沢反射率を、スガ試験機(株)製のHG-268を用いて測定し、その光沢保持率を下記式に基づいて求めた。

【0238】

〔100×(曝露試験後の塗膜の鏡面反射率)/曝露試験前の塗膜の鏡面反射率〕光沢保持率の値が大きいほど、耐候性が良好であることを示し、概ね80%以上であることが好ましい。

【0239】

耐汚染性：前記硬化塗膜を大阪府高石市のDIC株式会社堺工場内において3ヶ月間曝露を行なった。曝露試験後の未洗浄の塗膜と、曝露試験前の塗膜との色差(E)を、コニカミノルタセンシング(株)製のCM-3500dを用いて評価した。前記色差(E)が小さいほど、耐汚染性が良好であることを示す。

20

【0240】

基材追従性の評価方法

塗膜の基材追従性は、塗膜の伸度に基づいて評価した。

はじめに、ポリプロピレンフィルムからなる基材上に前記水性複合樹脂組成物を、膜厚が200μmとなるように塗装し、140の環境下で5分間乾燥させた後、更に25の環境下で24時間乾燥させ、該基材から剥離したものを試験塗膜(10mm×70mm)とした。

【0241】

30

前記試験塗膜の伸度の測定は、(株)島津製作所製のオートグラフAGS-1kNG(チャック間距離；20mm、引っ張り速度；300mm/min、測定雰囲気：22、60%RH)を用いて行い、引張試験前の塗膜に対する伸び率に基づいて評価した。前記伸度は、概ね100%以上であることが実用上好ましい。

【0242】

伸度保持率(%)：前記試験塗膜を温度：40、湿度：60%の環境下に7日間養生後、伸度の測定を行い、前記試験塗膜の養生前後の伸度保持率を下記式に基づいて求めた。

【0243】

〔100×(7日間養生後の塗膜の伸度)/養生前の塗膜の伸度〕伸度保持率の値が大きいほど、塗膜の経時変化が小さく、良好であることを示し、概ね80%以上であることが好ましい。

40

【0244】

【表 4】

第 4 表		実施例		
		1	2	3
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(I)	56		
	複合樹脂組成物(II)		56	
	複合樹脂組成物(III)			56
	H W - 3 1 1	44	44	44
	G P T M S	3.2	3.2	3.2
〔ポリシロキサン構造／{複合樹脂(A) ＋伸度良好な樹脂(D)}〕 (重量比)		8.5/100	15/100	26/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外 観	○	○	○
	密着性	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○
	耐酸性	○	○	○
	耐候性(%)	85	90	94
	耐汚染性(色差 Δ E)	4.2	3.4	3.1
	基材追従性 (塗膜伸度%)	440	350	280
	伸度保持率(%)	94	89	85

10

20

【 0 2 4 5 】

【表 5】

第 5 表		実施例		
		4	5	6
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(I)	59		
	複合樹脂組成物(II)		59	
	複合樹脂組成物(III)			59
	S A - 6 3 6 0	41	41	41
	G P T M S	2.7	2.7	2.7
〔ポリシロキサン構造／{複合樹脂(A) ＋伸度良好な樹脂(D)}〕 (重量比)		8.5/100	15/100	26/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外 観	○	○	○
	密着性	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○
	耐酸性	○	○	○
	耐候性(%)	85	90	94
	耐汚染性 (色差 Δ E)	4.4	3.6	3.3
	基材追従性 (塗膜伸度%)	280	240	210
	伸度保持率 (%)	90	85	82

10

20

【 0 2 4 6 】

【表 6】

第 6 表		実施例		
		7	8	9
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(I)	56		
	複合樹脂組成物(II)		56	
	複合樹脂組成物(III)			56
	H Y - 3 6 4	44	44	44
	G P T M S	2.8	2.8	2.8
〔ポリシロキサン構造／{複合樹脂(A) ＋伸度良好な樹脂(D)}〕 (重量比)		8.5/100	15/100	26/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外観	○	○	○
	密着性	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○
	耐酸性	○	○	○
	耐候性(%)	83	89	93
	耐汚染性(色差 Δ E)	4.3	3.7	3.0
	基材追従性 (塗膜伸度%)	330	280	250
	伸度保持率(%)	91	87	84

10

20

【 0 2 4 7 】

【表 7】

第 7 表		実施例			
		1 0	1 1	1 2	1 3
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(I)	50	—	—	—
	複合樹脂組成物(II)	—	50	—	50
	複合樹脂組成物(III)	—	—	50	—
	W L S - 2 0 1	50	50	50	—
	S A - 6 3 6 0	—	—	—	25
	H W - 3 1 1	—	—	—	19
	G P T M S	3.0	3.0	3.0	2.9
〔ポリシロキサン構造／{複合樹脂(A) ＋伸度良好な樹脂(D)}〕 (重量比)		8.5/100	15/100	26/100	15/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外観	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○
	耐候性(%)	85	90	94	89
	耐汚染性(色差 Δ E)	4.8	3.4	3.0	3.3
	基材追従性 (塗膜伸度%)	410	350	310	290
	伸度保持率(%)	97	94	89	93

30

40

【 0 2 4 8 】

【表 8】

第 8 表		実施例				
		1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(II)	56	56	56	56	56
	HW-311	44	44	44	44	44
	GPTES	—	3.2	—	—	—
	EX-614B	—	—	2.4	—	—
	WS-500	—	—	—	7.5	—
	V-02	—	—	—	—	20.6
〔ポリシロキサン構造／〔複合樹脂(A) ＋伸度良好な樹脂(D)〕〕 (重量比)		15/100	15/100	15/100	15/100	15/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外観	○	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○-△	○	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○	○
	耐候性(%)	80	93	87	88	86
	耐汚染性(色差ΔE)	7.8	3.3	3.4	3.3	3.4
	基材追従性 (塗膜伸度%)	580	360	320	290	300
	伸度保持率(%)	97	90	91	90	89

10

【0249】

【表 9】

第 9 表		実施例			
		1 9	2 0	2 1	2 2
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(IV)	20	50	—	—
	複合樹脂組成物(III)	—	—	57	95.2
	HW-311	80	50	43	4.8
	GPTMS	2.9	2.9	2.8	2.8
〔ポリシロキサン構造／〔複合樹脂(A) ＋伸度良好な樹脂(D)〕〕 (重量比)		6/100	15/100	30/100	50/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外観	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	○
	耐溶剤性	○-△	○	○	○
	耐酸性	○	○	○	○
	耐候性(%)	80	88	92	98
	耐汚染性(色差ΔE)	7.8	6.3	3.4	3.1
	基材追従性 (塗膜伸度%)	400	340	280	170
	伸度保持率(%)	94	89	86	98

20

30

【0250】

【表 10】

第 10 表		比較例					
		1	2	3	4	5	6
配合組成 (重量部)	複合樹脂組成物(II)	100	—	—	—	13	—
	比較複合樹脂組成物(V)	—	50	—	—	—	—
	比較複合樹脂組成物(VI)	—	—	50	—	—	—
	比較複合樹脂組成物(VII)	—	—	—	50	—	—
	HW-311	—	50	50	50	87	100
GPTMS		2.8	2.9	2.9	2.9	2.9	3.0
〔ポリシロキサン構造／{複合樹脂(A) + 伸度良好な樹脂(D)}〕 (重量比)		30/100	6/100	33/100	15/100	4/100	0/100
塗膜性能	作製直後の塗膜外観	○	○	○	○	○	○
	曝露試験後の塗膜外観	○	×	△	△-×	×	×
	密着性	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	△	○-△	△	△	△
	耐酸性	○	○	○	○	○	○
	耐候性(%)	98	12	48	21	8	7
	耐汚染性(色差ΔE)	3.0	9.7	3.8	6.3	15.9	20.1
	基材追従性 (塗膜伸度%)	180	550	80	320	520	800
伸度保持率(%)		52	77	15	59	89	99

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J031 AA20 AA56 AA59 AB01 AC13 AD03 AF12
4J246 AA03 AB02 BA12X BA120 BA14X BA140 BB02X BB020 BB022 CA24X
CA240 CA40X CA400 EA05 EA20 FA122 FA131 GA01 GA06 GB06
GC02 GC22 GC47 GD08 HA22