

(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2012-31382

(P2012-31382A)

(43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)

| | | |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C09D 151/08 (2006.01) | C O 9 D 151/08 | 4 J O 3 1 |
| C09D 183/10 (2006.01) | C O 9 D 183/10 | 4 J O 3 8 |
| C09D 153/00 (2006.01) | C O 9 D 153/00 | 4 J O 4 0 |
| C09D 5/02 (2006.01) | C O 9 D 5/02 | 4 J 2 4 6 |
| C08G 81/02 (2006.01) | C O 8 G 81/02 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 38 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-69851 (P2011-69851) | (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 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-155723 (P2010-155723) | | 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 |
| (32) 優先日 | 平成22年7月8日 (2010.7.8) | (74) 代理人 | 100124970 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 弁理士 河野 通洋 |
| | | (72) 発明者 | 下野 智弘 |
| | | | 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) | 4J031 AA37 AA59 AB01 AC13 AD01 |
| | | | AD03 AE03 AE10 AF12 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 水性硬化性塗料組成物、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間保存しても、低温下での造膜性に優れ、且つ塗膜形成後の耐クラック性等、耐久性に優れた硬化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】 中和された酸基を有する重合体セグメント(A)と、ポリシロキサンセグメント(B)とが結合した複合樹脂(AB)中の、ポリシロキサンセグメント(B)の官能基とアルキル基の炭素数が1~3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物由来のポリシロキサンセグメント(C)とが珪素-酸素結合を介して結合している複合樹脂(ABC)を含む水性硬化性塗料組成物であり、前記重合体セグメント(A)が加水分解性シリル基及び/またはシラノール基を含むビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)と酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)とを多段階で重合した共重合体である水性硬化性塗料組成物、該組成物の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中和された酸基を有する重合体セグメント (A) と、ポリシロキサンセグメント (B) とが化学結合してなる複合樹脂 (A B) のポリシロキサンセグメント (B) と、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) 由来のポリシロキサンセグメント (C) とが珪素 - 酸素結合を介して結合している複合樹脂 (A B C) が水性媒体中に溶解又は分散してなる複合樹脂 (A B C) の水性化物を含有する水性硬化性塗料組成物であって、

前記重合体セグメント (A) が、

加水分解性シリル基及び / またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物 (a11) と酸基含有エチレン性不飽和化合物 (a12) とを多段階で反応容器に供給して重合した共重合体であることを特徴とする水性硬化性塗料組成物。

10

【請求項 2】

前記複合樹脂 (A B C) が、前記ポリシロキサンセグメント (B) と前記ポリシロキサンセグメント (C) とを合計で 15 ~ 85 重量 % 含有する複合樹脂である請求項 1 に記載の水性硬化性塗料組成物。

【請求項 3】

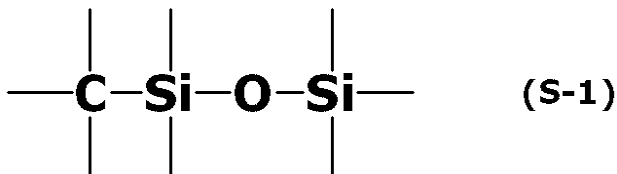
前記複合樹脂 (A B C) が、前記ポリシロキサンセグメント (C) を 5 ~ 50 重量 % 含有する複合樹脂である請求項 2 に記載の水性硬化性塗料組成物。

20

【請求項 4】

前記複合樹脂 (A B C) が、前記重合体セグメント (A) と前記ポリシロキサンセグメント (B) とが、下記の構造式 (S - 1)

【化 1】



〔但し、構造式 (S - 1) 中の炭素原子は前記重合体セグメント (A) の一部分を構成し、珪素原子と酸素原子は前記ポリシロキサンセグメント (B) の一部分を構成するものである。〕

30

で示される結合を介して結合している複合樹脂である請求項 1、2 又は 3 に記載の水性硬化性塗料組成物。

【請求項 5】

前記重合体セグメント (A) が、ビニル系重合体由来のセグメントである請求項 4 に記載の水性硬化性塗料組成物。

【請求項 6】

前記アルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) が、メチルトリメトキシシラン及び / 又はメチルトリエトキシシランを加水分解縮合させて得られる縮合物である請求項 1、2 又は 3 に記載の水性硬化性塗料組成物。

40

【請求項 7】

前記加水分解性シリル基及び / またはシラノール基を含有するビニル単量体が、加水分解性シリル基及び / またはシラノール基を含有する (メタ) アクリレートであり、且つ、酸基含有エチレン性不飽和化合物 (a12) が、カルボキシル基含有 (メタ) アクリレートである水性硬化性塗料組成物。

【請求項 8】

前記重合体セグメント (A) が加水分解性シリル基及び / またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物 (a11) を重合して共重合体を得た後、該共重合体存在下、酸基含有エチレン性不飽和化合物 (a12) を重合して得られる重合体、或いは、酸基含有エチレン性不飽和化合物 (a12) を重合して共重合体を得た後、該共

50

重合体存在下、加水分解性シリル基及び／またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)を重合して得られる重合体である請求項 1 記載の水性硬化性塗料組成物。

【請求項 9】

下記工程(I)、(II)、(III)及び(V)からなる製造工程、または、下記工程(I)、(II)、(IV)及び(V)からなる製造工程によって製造することを特徴とする水性硬化性塗料組成物の製造方法。

(I)加水分解性シリル基及び／またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)と酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)とを多段階で反応容器に供給して重合して、酸基を有する重合体セグメント(A')を有する水分散性樹脂を得る工程。

(II)前記重合体セグメント(A')存在下、オルガノアルコキシシラン(b)及び／又はその加水分解縮合物(b-1)とを加水分解縮合させて、重合体セグメント(A)とオルガノアルコキシシラン(b)由来のポリシロキサンセグメント(B)とが化学結合してなる複合樹脂(A-B)を得る工程。

(III)次いで、得られた複合樹脂(A-B)とアルキル基の炭素数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)を加水分解縮合させて、複合樹脂(A-B)のポリシロキサンセグメント(B)と、アルキル基の炭素数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)由来のポリシロキサンセグメント(C)とが珪素-酸素結合を介して結合している複合樹脂(A-B-C)とした後、この複合樹脂(A-B-C)中の酸基を塩基性化合物で中和して複合樹脂(A-B-C)を得る工程。

(IV)得られた複合樹脂(A-B)中の酸基を塩基性化合物で中和して複合樹脂(A-B)とした後、アルキル基の炭素数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)を加水分解縮合させて、複合樹脂(A-B)のポリシロキサンセグメント(B)と、アルキル基の炭素数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)由来のポリシロキサンセグメント(C)とが珪素-酸素結合を介して結合している複合樹脂(A-B-C)を得る工程。

(V)前記複合樹脂(A-B-C)を水性媒体中に分散して、水性硬化性塗料組成物を得る工程。

【請求項 10】

前記工程(I)が、加水分解性シリル基及び／またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)を重合して共重合体を得た後、該共重合体存在下、酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)を供給して重合し、重合体を得る工程である請求項 9 記載の水性硬化性塗料組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記工程(I)が、酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)を重合して共重合体を得た後、該共重合体存在下、加水分解性シリル基及び／またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)を供給して重合し、重合体を得る工程である請求項 9 記載の水性硬化性塗料組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料、コーティング剤に好適な水性硬化性塗料組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

コーティング剤には、各種基材表面に意匠性を付与する役割のほかに、基材表面を外的要因から保護する役割が求められている。具体的には、水や有機溶剤や酸性雨等の付着や長期間に渡って風雨に曝された場合に、基材の劣化や錆等の発生を防止可能なレベルの、優れた耐水性等の耐久性及び耐候性等を有する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。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

かかるコーティング剤としては、例えば、親水性基を有する重合体セグメント（Ａ）と、ポリシロキサンセグメント（Ｂ）とで構成される複合樹脂（ＡＢ）と、ポリシロキサン（Ｃ）とを反応させて得られる水性樹脂（ＡＢＣ）によれば、耐久性や耐曝露汚染性に優れた硬化物を形成できることが知られている（例えば、特許文献１参照。）。

【 0 0 0 4 】

しかし、前記水性樹脂組成物を用いた塗料は、一定期間貯蔵すると、低温下での造膜性が低下し、造膜時または塗膜形成後にクラックが発生する場合があるといった難点を有していた。

【 0 0 0 5 】

【特許文献１】特開平１１－２７９４０８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

従って、本発明が解決しようとする課題は、長期間保存しても、低温下での造膜性に優れ、且つ塗膜形成後の耐クラック性等、耐久性に優れた硬化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】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、前記特許文献１記載の水性樹脂の親水性基を有する重合体セグメント（Ａ）と、特定のポリシロキサンセグメント（Ｂ）とで構成される複合樹脂（Ｃ）において、親水性基を有する重合体セグメント（Ａ）として、後述するモノマー組成比の異なる複数の混合物を多段階で重合させて得られるビニル系重合体とすることで、前記の課題を解決することを見出し、発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、中和された酸基を有する重合体セグメント（Ａ）と、ポリシロキサンセグメント（Ｂ）とが化学結合してなる複合樹脂（ＡＢ）のポリシロキサンセグメント（Ｂ）と、アルキル基の炭素数が１～３のアルキルトリアルコキシシランの縮合物（ｃ）由来のポリシロキサンセグメント（Ｃ）とが珪素－酸素結合を介して結合している複合樹脂（ＡＢＣ）が水性媒体中に溶解又は分散してなる複合樹脂（ＡＢＣ）の水性化物を含有する水性硬化性塗料組成物であって、前記重合体セグメント（Ａ）が、シラノール基及び／または加水分解性シリル基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物（a11）と酸基含有エチレン性不飽和化合物（a12）とを多段階で反応容器に供給して重合した共重合体であることを特徴とする水性硬化性塗料組成物を提供する。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、

下記工程（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）及び（Ⅴ）からなる製造工程、または、下記工程（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅳ）及び（Ⅴ）からなる製造工程によって製造することを特徴とする水性硬化性塗料組成物の製造方法。

（Ⅰ）シラノール基及び／または加水分解性シリル基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物（a11）と酸基含有エチレン性不飽和化合物（a12）とを多段階で反応容器に供給して重合して、酸基を有する重合体セグメント（Ａ'）を有する水分散性樹脂を得る工程。

（Ⅱ）前記重合体セグメント（Ａ'）存在下、オルガノアルコキシシラン（ｂ）及び／又はその加水分解縮合物（ｂ－１）とを加水分解縮合させて、重合体セグメント（Ａ'）とオルガノアルコキシシラン（ｂ）由来のポリシロキサンセグメント（Ｂ）とが化学結合してなる複合樹脂（Ａ'Ｂ）を得る工程。

（Ⅲ）次いで、得られた複合樹脂（Ａ'Ｂ）とアルキル基の炭素数が１～３のアルキルトリアルコキシシランの縮合物（ｃ）を加水分解縮合させて、複合樹脂（Ａ'Ｂ）のポリシロキサンセグメント（Ｂ）と、アルキル基の炭素数が１～３のアルキルトリアルコキシシ

10

20

30

40

50

ランの縮合物 (c) 由来のポリシロキサンセグメント (C) とが珪素 - 酸素結合を介して結合している複合樹脂 (A'BC) とした後、この複合樹脂 (A'BC) 中の酸基を塩基性化合物で中和して複合樹脂 (ABC) を得る工程。

(IV) 得られた複合樹脂 (A'B) 中の酸基を塩基性化合物で中和して複合樹脂 (AB) とした後、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) を加水分解縮合させて、複合樹脂 (AB) のポリシロキサンセグメント (B) と、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) 由来のポリシロキサンセグメント (C) とが珪素 - 酸素結合を介して結合している複合樹脂 (ABC) を得る工程。

(V) 前記複合樹脂 (ABC) を水性媒体中に分散して、水性硬化性塗料組成物を得る工程をも提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明、本発明の水性硬化性塗料組成物によれば、長期保存した塗料組成物であっても、低温下での造膜性に優れ、且つ塗膜形成後の耐クラック性、耐候性に優れ、耐汚染性に富んだ硬化塗膜を形成することが可能であり、保存時における経時的な造膜性の变化を抑制する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の水性硬化性塗料組成物の構成成分である複合樹脂 (ABC) は、重合体セグメント (A)、ポリシロキサンセグメント (B)、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物由来のポリシロキサンセグメント (C) から成り、各セグメントが「(A) (B) - (C)」の結合を介した構造を有する。

【0012】

本発明で使用する複合樹脂 (ABC) は、中和された酸基を有する重合体セグメント (A) が、後述するようなモノマー組成比の異なる複数の混合物の多段階重合に得られ、且つ、該重合体セグメント (A) と、ポリシロキサンセグメント (B) とが化学結合してなる複合樹脂 (AB) のポリシロキサンセグメント (B) と、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) 由来のポリシロキサンセグメント (C) とが珪素 - 酸素結合を介して結合している複合樹脂であれば良く、例えば、ポリシロキサンセグメント (B) が中和された酸基を有する重合体セグメント (A) の側鎖に化学的に結合したグラフト構造を有する複合樹脂や、前記重合体セグメント (A) の末端にポリシロキサンセグメント (B) が化学的に結合したブロック構造を有する複合樹脂のポリシロキサンセグメント (B) と、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) 由来のポリシロキサンセグメント (C) とが珪素 - 酸素結合を介して化学的に結合した構造を有する複合樹脂が挙げられる。

【0013】

前記重合体セグメント (A) は、加水分解性シリル基及び / またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)と酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)を別々に、反応容器に供給して多段階で重合させることが必要である。

【0014】

前記複合樹脂 (ABC) が有する、前記重合体セグメント (A) と前記ポリシロキサンセグメント (B) との化学的な結合としては、特に限定はないが、例えば、下記構造式 (S-1) あるいは下記の構造式 (S-2) の結合様式等が挙げられ、なかでも構造式 (S-1) の結合様式を有する複合樹脂を使用することが、耐候性に優れた塗膜を形成できることから好ましい。

【0015】

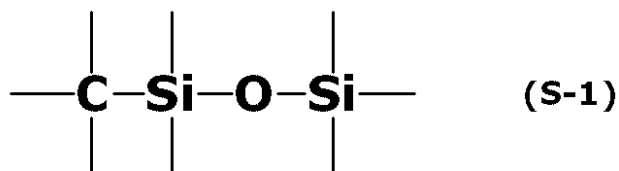
10

20

30

40

【化 1】



10

【0016】

〔前記構造式（S-1）中の炭素原子は前記重合体セグメント（A）の一部を構成し、珪素原子と酸素原子は前記ポリシロキサンセグメント（B）の一部を構成するものである。また、前記構造式（S-2）中の炭素原子は前記重合体セグメント（A）の一部を構成し、珪素原子はポリシロキサンセグメント（B）の一部を構成するものである。〕

【0017】

20

前記複合樹脂（ABC）を構成する、重合体セグメント（A）は、水性媒体中に前記複合樹脂（ABC）を分散又は溶解させるため、中和された酸基を有する重合体セグメントであることが必須であり、なかでもポリシロキサンセグメント（B）やその合成原料が有するシラノール基及び／または加水分解性シリル基と容易に加水分解縮合して前記構造式（S-1）の結合様式で化学結合することから、中和された酸基と共に、シラノール基及び／または加水分解性シリル基を有する重合体（a）に由来の重合体セグメントであることが好ましい。前記重合体（a）の種類としては、例えば、アクリル重合体、フルオロオレフィン重合体、ビニルエステル重合体、芳香族ビニル重合体、ポリオレフィン重合体等のビニル系重合体、ポリウレタン重合体、ポリエステル重合体、ポリエーテル重合体などが挙げられるが、なかでも、ビニル系重合体やポリウレタン重合体が好ましく、アクリル重合体がより好ましい。

30

【0018】

前記を中和する際に使用する塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-アミノエタノール、2-ジメチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-メチル-2-プロパノールなどのアミン類；アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基性化合物；テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロオキシド、トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシドの四級アンモニウムハイドロオキシドなどを使用することができ、なかでもトリエチルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-メチル-2-プロパノールを使用することが好ましい。

40

【0019】

前記重合体（a）中の中和された酸基、例えばカルボキシル基は、前記複合樹脂（ABC）が水性媒体中に分散又は溶解してなる水性分散体又は水溶液の良好な保存安定性を維持する観点から、前記複合樹脂（ABC）100重量%に対して、0.1～20重量%の割合で存在していることが好ましく、なかでも0.2～10重量%の割合で存在していることがより好ましい。

【0020】

前記重合体（a）中の加水分解性シリル基としては、加水分解されることによってシラ

50

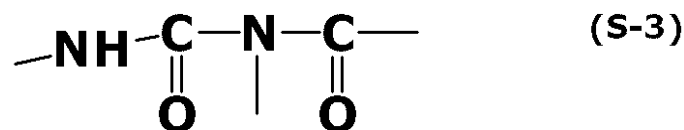
ノール基を生成することが可能な官能基であれば良く、例えば、珪素原子に結合したハロゲン原子、珪素原子に結合したアルコキシ基、珪素原子に結合したアシロキシ基、珪素原子に結合したフェノキシ基、珪素原子に結合したメルカプト基、珪素原子に結合したアミノ基、珪素原子に結合したアミド基、珪素原子に結合したアミノオキシ基、珪素原子に結合したイミノオキシ基、珪素原子に結合したアルケニルオキシ基等が挙げられ、なかでも加水分解反応を容易に進行でき、また、反応後の副生成物を容易に除去できることから、珪素原子に結合したアルコキシ基が好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記重合体セグメント (A) は、本発明の効果を阻害しない範囲で、中和された酸基やシラノール基及び / または加水分解性シリル基以外のその他の官能基を有していてもよい。かかるその他の官能基としては、例えば、中和されていないカルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基、カルボン酸無水基、水酸基、ブロックされた水酸基、シクロカーボネート基、エポキシ基、カルボニル基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基、ポリエチレングリコール基、ポリプロピレングリコール基、及び、下記の構造式 (S - 3) で示される基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



【 0 0 2 3 】

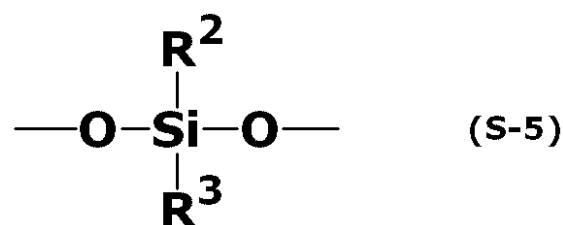
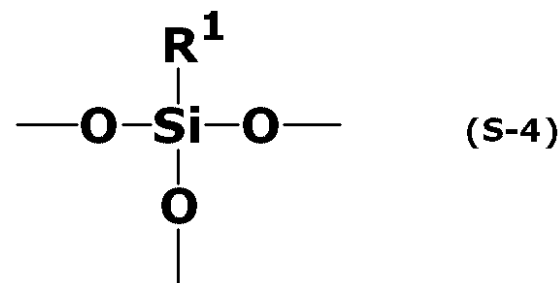
前記複合樹脂 (A B C) を構成する、ポリシロキサンセグメント (B) としては、例えば、シラノール基及び / または加水分解性シリル基を有するポリシロキサンに由来のセグメントが挙げられる。なお、前記加水分解性シリル基としては、前記重合体セグメント (A) において記載した加水分解性シリル基と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【 0 0 2 4 】

前記ポリシロキサンセグメント (B) としては、なかでも下記一般式 (S - 4) や (S - 5) で示される構造を有するものが好ましい。下記一般式 (S - 4) や (S - 5) で示される構造を有する前記ポリシロキサンセグメントは、三次元網目状のポリシロキサン構造を有することから、得られる塗膜は、耐溶剤性、耐候性などに優れたものである。

【 0 0 2 5 】

【 化 3 】



【 0 0 2 6 】

前記一般式 (S - 4) 中の R^1 は珪素原子に結合した炭素数が 4 ~ 12 の有機基、一般式 (S - 5) 中の R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に珪素原子に結合したメチル基又は珪素原子に結合したエチル基である。なお、 R^1 としては、なかでも珪素原子に結合した炭素数が 4 ~ 12 の炭化水素基であることが好ましく、フェニル基又は炭素数 4 のアルキル基であることがより好ましい。 R^2 及び R^3 は、いずれも珪素原子に結合したメチル基又は珪素原子に結合したエチル基であることが好ましく、いずれも珪素原子に結合したメチル基であることがより好ましい。

【0027】

前記一般式 (S - 4) や (S - 5) で示される構造を有するポリシロキサンセグメントとしては、オルガノアルコキシシラン、好ましくは珪素原子に結合した炭素数が 4 ~ 12 の有機基 (以下、「珪素原子結合の炭素数 4 ~ 12 の有機基」と略記する。) を有するモノオルガノトリアルコキシシラン、及び / 又は、珪素原子に結合したメチル基及び / 又は珪素原子に結合したエチル基 (以下、「珪素原子結合のメチル基及び / 又はエチル基」と略記する。) の 2 個を有するジオルガノジアルコキシシランを、加水分解縮合させて得られるポリシロキサンに由来のセグメントが挙げられる。これらポリシロキサンセグメントは、珪素原子結合の炭素数 4 ~ 12 の有機基と珪素原子結合の水酸基及び / 又は加水分解性基、及び / 又は、珪素原子結合のメチル基及び / 又はエチル基の 2 個と珪素原子結合の水酸基及び / 又は加水分解性基を有するものであり、線状、分岐状、環状のうちの、いずれの構造を有するものでもよい。

10

【0028】

前記珪素原子結合の炭素数 4 ~ 12 の有機基としては、例えば、いずれも珪素原子に結合した炭素数が 4 ~ 12 の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。なお、これらの有機基は置換基を有するものであっても良い。

20

【0029】

前記珪素原子結合の炭素数 4 ~ 12 の有機基としては、珪素原子に結合した炭化水素基が好ましく、例えば、いずれも珪素原子に結合した、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、シクロヘキシルメチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、4-メチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられ、なかでも珪素原子に結合したフェニル基又は珪素原子に結合した炭素数 4 のアルキル基がより好ましい。

30

【0030】

前記複合樹脂 (ABC) を構成する、ポリシロキサンセグメント (C) は、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) に由来のセグメントであり、ここで用いるアルキル基の炭素数が 1 ~ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) は、シラノール基及び / または加水分解性シリル基を有している。

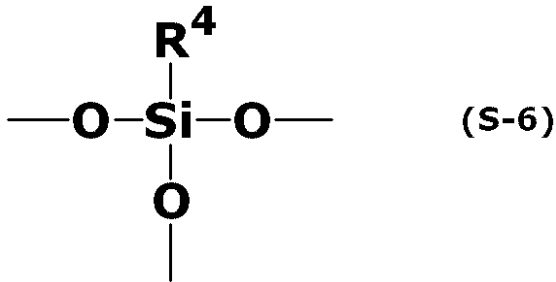
【0031】

前記アルキルトリアルコキシシランの縮合物 (c) としては、下記一般式 (S - 6) で示される構造を有することが好ましい。下記一般式 (S - 6) で示される構造を有するアルキルトリアルコキシシランの縮合物に由来のポリシロキサンセグメントは、三次元網目状のポリシロキサン構造を有することから、得られる塗膜は、耐溶剤性、耐候性などに優れたものである。〔一般式 (S - 6) 中の R^4 は炭素数が 1 ~ 3 個のアルキル基である。〕

40

【0032】

【化 4】



【 0 0 3 3 】

10

前記複合樹脂（A B C）としては、なかでも密着性、防錆性、耐クラック性に優れる塗膜が得られることから、複合樹脂（A B C）中のポリシロキサンセグメント（B）とアルキルトリアルコキシシランの縮合物（c）に由来するポリシロキサンセグメント（C）と合計量（B + C）が15～85重量部であるものが好ましく、20～50重量部であるものがより好ましい。

【 0 0 3 4 】

また、前記複合樹脂（A B C）としては、なかでも耐久性、耐クラック性に優れる塗膜が得られることから、複合樹脂（A B C）中の前記アルキルトリアルコキシシランの縮合物（c）由来のポリシロキサンセグメント（C）の量が5～50重量部であるものが好ましく、10～30重量部であるものがより好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

前記複合樹脂（A B C）は、各種の方法で製造できる。

【 0 0 3 6 】

（1）下記工程（I）、（II）、（III）及び（V）からなる製造工程。

（I）加水分解性シリル基及び／またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物（a11）と酸基含有エチレン性不飽和化合物（a12）とを多段階で反応容器に供給して重合して、酸基を有する重合体セグメント（A'）を有する水分散性樹脂を得る工程。

（II）前記重合体セグメント（A'）存在下、オルガノアルコキシシラン（b）及び／又はその加水分解縮合物（b-1）とを加水分解縮合させて、重合体セグメント（A'）とオルガノアルコキシシラン（b）由来のポリシロキサンセグメント（B）とが化学結合してなる複合樹脂（A' B）を得る工程。

30

（III）次いで、得られた複合樹脂（A' B）とアルキル基の炭素数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物（c）を加水分解縮合させて、複合樹脂（A' B）のポリシロキサンセグメント（B）と、アルキル基の炭素数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物（c）由来のポリシロキサンセグメント（C）とが珪素-酸素結合を介して結合している複合樹脂（A' B C）とした後、この複合樹脂（A' B C）中の酸基を塩基性化合物で中和して複合樹脂（A B C）を得る工程。

（V）前記複合樹脂（A B C）を水性媒体中に分散して、水性硬化性塗料組成物を得る工程。

40

【 0 0 3 7 】

（2）工程（I）、（II）、（IV）及び（V）からなる製造工程

（I）加水分解性シリル基及び／またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物（a11）と酸基含有エチレン性不飽和化合物（a12）とを多段階で反応容器に供給して重合して、酸基を有する重合体セグメント（A'）を有する水分散性樹脂を得る工程。

（II）前記重合体セグメント（A'）存在下、オルガノアルコキシシラン（b）及び／又はその加水分解縮合物（b-1）とを加水分解縮合させて、重合体セグメント（A'）とオルガノアルコキシシラン（b）由来のポリシロキサンセグメント（B）とが化学結合してなる複合樹脂（A' B）を得る工程。

50

(IV)得られた複合樹脂(A' B)中の酸基を塩基性化合物で中和して複合樹脂(AB)とした後、アルキル基の炭素数が1~3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)を加水分解縮合させて、複合樹脂(AB)のポリシロキサンセグメント(B)と、アルキル基の炭素数が1~3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)由来のポリシロキサンセグメント(C)とが珪素-酸素結合を介して結合している複合樹脂(ABC)を得る工程。

(V)前記複合樹脂(ABC)を水性媒体中に分散して、水性硬化性塗料組成物を得る工程【0038】

なお、前記工程(I)において、エチレン性不飽和化合物(a11)と酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)とを多段階で反応容器に供給して重合するとは、下記の(i)、(ii)のいずれかを意味する。

(i)加水分解性シリル基及び/またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)を重合した後、得られた共重合体存在下で、酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)を加えて重合する。

(ii)酸基含有エチレン性不飽和化合物(a12)を重合した後、得られた共重合体存在下で、加水分解性シリル基及び/またはシラノール基を含有するビニル単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物(a11)を加えて重合する。

【0039】

前記製造工程における加水分解縮合反応は、各種の方法で反応を進行させることができるが、製造工程の途中で水と触媒とを供給することで反応を進行させる方法が簡便で好ましい。

【0040】

なお、前記加水分解縮合反応とは、前記加水分解性基の一部が水などの影響で加水分解され水酸基を形成し、次いで該水酸基や加水分解性基の間で進行する縮合反応を言う。

【0041】

前記重合体(a')は、酸基とシラノール基及び/又は加水分解性シリル基を併有する重合体であり、酸基が中和されていないこと以外は、前記中和された酸基とシラノール基及び/又は加水分解性シリル基を併有する重合体(a)と全く同一である。

【0042】

前記重合体(a')としてビニル系重合体を使用する場合、該ビニル重合体は、例えば、酸基含有ビニル単量体と、シラノール基及び/又は加水分解性シリル基含有ビニル単量体と、必要によりその他のビニル単量体を重合させることにより製造することができる。

【0043】

前記酸基含有ビニル単量体としては、カルボキシ基、燐酸基、酸性燐酸エステル基、亜燐酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基等の酸基を含有する各種のビニル単量体が挙げられるが、なかでもカルボキシ基(但し、カルボン酸無水基であっても良い。)含有ビニル単量体が好ましい。

【0044】

前記カルボキシ基含有ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類;無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸の無水物類;無水アクリル酸、無水メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸の無水物類;アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸と、酢酸、プロピオン酸、安息香酸などの飽和カルボン酸との混合酸無水物;イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ-n-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ-n-ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ-n-ブチル等の飽和ジカルボン酸類と、飽和1価アルコール類との各種のモノエステル類(ハーフエステル類);アジピン酸モノビニル、コハク酸モノビニル等の飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル類;無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、炭素原子に結合した水酸基を含有するビニル系単量体類との付加反応生成物;前記カルボキシ基含有単量体類と、ラクト

10

20

30

40

50

ン類とを付加反応せしめて得られる各種の単量体類等が挙げられ、なかでもビニル重合体に容易に導入できることから、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸類が好ましい。

【0045】

また、前記カルボキシル基は、ブロックされていても良く、ブロックされたカルボキシル基を有するビニル系単量体としては、例えば、トリメチルシリル(メタ)アクリレート、ジメチル-tert-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルクロトネート等のシリルエステル基含有ビニル系単量体類；1-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシプロパン、2-(メタ)アクリロイルオキシテトラヒドロフラン等のヘミアセタールエステル基ないしはヘミケタールエステル基含有単量体類；tert-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチルクロトネート等のtert-ブチルエステル基含有単量体類等が挙げられる。

10

【0046】

前記シラノール基含有ビニル単量体としては、例えば、トリヒドロキシビニルシラン、エトキシジヒドロキシビニルシラン、ジエトキシヒドロキシビニルシラン、ジクロロヒドロキシビニルシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリヒドロキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジヒドロキシシラン等が挙げられる。

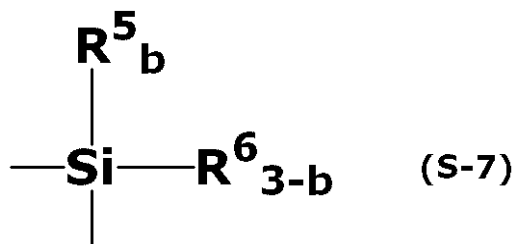
【0047】

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、下記一般式(S-7)で示す加水分解性基を有するビニル単量体を使用することができる。〔但し、一般式(S-7)中のR⁵はアルキル基、アリール基、アラルキル基等の1価の有機基を、R⁶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、bは0~2の整数である。〕

20

【0048】

【化5】



30

【0049】

前記一般式(S-7)で示す加水分解性シリル基を有する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。

40

【0050】

また、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-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の炭素数1~22のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート等のアラルキル(メタ)アクリレー

50

ト類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート類；2 - メトキシエチル（メタ）アクリレート、4 - メトキシブチル（メタ）アクリレート等の - アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；スチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ - n - ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジメチルイタコネート等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；エチレン、プロピレン等の - オレフィン類；フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のフルオロオレフィン類；エチルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類；N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N - （メタ）アクリロイルモルホリン、N - （メタ）アクリロイルピロリジン、N - ビニルピロリドン等の3級アミド基含有単量体類；

【0051】

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、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル、2 - ヒドロキシブチルアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類；これら炭素原子に結合した水酸基を含有するビニル系単量体類と - カプロラクトンなどのラクトン類との付加反応物；

【0052】

2 - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - ジ - n - プロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、3 - ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、4 - ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレート、N - [2 - （メタ）アクリロイルオキシ] エチルモルホリン等の3級アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル類；ビニルピリジン、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルキノリン等の3級アミノ基含有芳香族ビニル系単量体類；N - （2 - ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、N - （2 - ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、N - （2 - ジ - n - プロピルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド等の3級アミノ基含有（メタ）アクリルアミド類；N - （2 - ジメチルアミノ）エチルクロトン酸アミド、N - （4 - ジメチルアミノ）ブチルクロトン酸アミド等の3級アミノ基含有クロトン酸アミド類；2 - ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2 - ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4 - ジメチルアミノブチルビニルエーテル等の3級アミノ基含有ビニルエーテル類等が挙げられる。

【0053】

前記ビニル単量体は、本発明の水性硬化性塗料組成物に付与する特性に応じて、本発明の効果を損なわない範囲でその種類及び量を適宜選択することができる。

【0054】

また、前記重合体（a'）には、前記複合樹脂（ABC）の水性媒体に対する溶解性又は分散性を向上させる目的で、アニオン性基、カチオン性基及びノニオン性基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有するものを使用することもできる。

【0055】

前記重合体（a'）として使用可能なビニル系重合体は、例えば、酸基含有ビニル単量体と、シラノール基及び/又は加水分解性シリル基含有ビニル単量体と、必要によりその他のビニル単量体を、塊状ラジカル重合法、溶液ラジカル重合法、非水分散ラジカル重合法等の重合法によって重合させることにより製造することができる。なかでも、製造し易いことから、有機溶剤中で前記ビニル単量体をラジカル重合させることによってビニル系

10

20

30

40

50

重合体を製造する、いわゆる溶液ラジカル重合法を適用することが好ましい。

【0056】

前記ラジカル重合法で前記ビニル単量体を重合させる際には、必要に応じて重合開始剤を使用することができる。かかる重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物類；tert - ブチルパーオキシバレート、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - tert - ブチルパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化物類等が挙げられる。

10

【0057】

前記有機溶剤としては、例えば、n - ヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族系又は脂環族系の炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、n - ブタノール、エチレングルコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸n - ブチル、酢酸n - アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn - アミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル類；1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独又は2種以上を併用して使用することができる。

20

【0058】

前記重合体(a')としては、500 ~ 200, 000の範囲の数平均分子量を有するものが好ましく、700 ~ 100, 000の範囲を有するものがより好ましく、1, 000 ~ 50, 000の範囲を有するものが特に好ましい。かかる範囲内の数平均分子量を有する重合体(a')を使用することによって、前記複合樹脂(ABC)を製造する際の増粘やゲル化を防止でき、且つ耐久性に優れた塗膜を形成することができる。

30

【0059】

次いで、前記製造工程(I)においてポリシロキサンセグメント(B)を構成するために用いるオルガノアルコキシシラン(b)及び/又はその加水分解縮合物(b-1)について述べる。

【0060】

前記オルガノアルコキシシラン(b)としては、特に限定はないが、なかでも複合樹脂(ABC)の安定性に優れ、且つ耐久性に優れた塗膜を形成することができることから、炭素数4 ~ 12の有機基を有するモノオルガノトリアルコキシシランと、メチル基及び/又はエチル基の2個を有するジオルガノジアルコキシシランがいずれも好ましい。

【0061】

前記オルガノアルコキシシラン(b)の加水分解縮合物(b-1)は、オルガノアルコキシシラン(b)を加水分解縮合させた物であれば良く、特に限定はないが、珪素原子結合の炭素数4 ~ 12の有機基を有するモノオルガノトリアルコキシシラン、及び/又は、珪素原子結合のメチル基及び/又はエチル基の2個を有するジオルガノジアルコキシシランを加水分解縮合させた物がいずれも好ましい。

40

【0062】

前記珪素原子結合の炭素数4 ~ 12の有機基を有するモノオルガノトリアルコキシシランとしては、例えば、iso - 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、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

50

【0063】

前記珪素原子結合のメチル基及び／又はエチル基の2個を有するジオルガノジアルコキシシランとしては、例えば、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、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン等が挙げられる。

【0064】

これらオルガノアルコキシシラン(b)のなかでは、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できることから、iso-ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランが好ましい。また、これらオルガノアルコキシシラン(b)は、単独使用でも2種類以上の併用でもよい。

10

【0065】

なお、前記製造工程(I)では、オルガノアルコキシシラン(b)の加水分解縮合物(b-1)を単独で用いることも十分可能であるが、加水分解縮合による複合樹脂(A'B)の製造が容易なことから、オルガノアルコキシシラン(b)の単独使用、又は、オルガノアルコキシシラン(b)とその加水分解縮合物(b-1)の併用が好ましく、オルガノアルコキシシラン(b)の単独使用が特に好ましい。ここにおいて、オルガノアルコキシシラン(b)の単独使用とは、オルガノアルコキシシラン(b)のみを用いることであり、オルガノアルコキシシラン(b)を2種以上併用する場合も含む。

【0066】

前記製造工程(I)における加水分解縮合反応は、各種の方法で反応を進行させることができるが、前記製造工程(I)の途中で水と触媒とを供給することで反応を進行させる方法が簡便で好ましい。

20

【0067】

前記触媒としては、例えば塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類；p-トルエンスルホン酸、リン酸モノイソプロピル、酢酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基類；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン酸エステル類；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、モノエタノールアミン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール等の塩基性窒素原子を含有する化合物類；テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩類であって、対アニオンとして、クロライド、プロマイド、カルボキシレート、ハイドロオキシドなどを有する4級アンモニウム塩類；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、オクチル酸錫、ステアリン酸錫など錫カルボン酸塩等を、単独で使用又は2種以上併用することができる。

30

【0068】

前記触媒は、前記オルガノアルコキシシラン(b)及び／又はその加水分解縮合物(b-1)100重量部に対して、0.0001~10重量部の範囲で使用することが好ましく、0.0005~3重量部の範囲で使用することがより好ましく、0.001~1重量部の範囲で使用することが特に好ましい。

40

【0069】

また、前記加水分解縮合反応を進行させる際に使用する水は、前記オルガノアルコキシシラン(b)及び／又はその加水分解縮合物(b-1)が有する加水分解性基及び水酸基の1モルに対して、0.05モル以上が適切であり、好ましくは0.1モル以上、特に好ましくは0.5~3.0モルである。

【0070】

前記触媒及び水は、一括供給でも逐次供給であってもよく、触媒と水とを予め混合したものを供給しても良い。

【0071】

50

前記加水分解縮合反応の反応温度は、0 ~ 150 の範囲内が適切であり、好ましくは、20 ~ 100 の範囲内である。また、反応の圧力としては、常圧、加圧下又は減圧下の、いずれの条件においても行うことができる。

【0072】

前記加水分解縮合反応において生成しうる副生成物であるアルコールや水は、得られる水性硬化性塗料組成物の安定性等を低下させる場合には、蒸留などの方法により除去してもよい。

【0073】

次いで、前記製造工程(II)においてポリシロキサンセグメント(C)を構成するために用いるアルキル基の炭素数が1 ~ 3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)について、詳細に述べる。

10

【0074】

前記アルキル基の炭素数が1 ~ 3のアルキルトリアルコキシシランとしては、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、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、iso - プロピルトリメトキシ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できることから、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランが好ましい。これらアルキルトリアルコキシシランは、単独使用でも2種類以上の併用でもよい。

【0075】

20

前記アルキルトリアルコキシシランから縮合物(c)を得る方法としては、特に限定はなく、各種の方法が挙げられるが、水と触媒とを供給することで加水分解縮合反応を進行させる方法が簡便で好ましい。

【0076】

その際に使用する水と触媒については、前記製造工程(I)での加水分解縮合反応と同様の条件で使用するすることができる。

【0077】

また、前記製造工程(II)においては、アルキル基の炭素数が1 ~ 3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)に加えて、その他のシラン化合物やその加水分解縮合物を併用することができる。

30

【0078】

前記その他のシラン化合物としては、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が挙げられる。これらは、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。

【0079】

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セグメント(B)とポリシロキサンセグメント(C)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。

40

【0080】

更に、前記アルキル基の炭素数が1 ~ 3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物(c)には、ホウ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの珪素原子以外の金属アルコキシド化合物を、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。例えば、ポリシロキサンセグメント(B)とポリシロキサンセグメント(C)を構成する全珪素原子100モル%に対して、上述の金属アルコキシド化合物の有する金属原子が25モル%を超えない範囲で、併用することができる。

【0081】

本発明で使用する前記水性媒体としては、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

50

、*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。

【0082】

本発明の水性硬化性塗料組成物には、必要に応じて硬化剤（D）を用いることができる。該硬化剤（D）としては、複合樹脂（ABC）が有する酸基及び／又はシラノール基と反応する官能基を有する化合物であれば良く、適宜選択して用いることができる。前記酸基及び／又はシラノール基と反応する官能基としては、例えば、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基等のカルボキシル基と反応するが、シラノール基とも反応する官能基；エポキシ基、シクロカーボネート基、アミド基、水酸基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基等のカルボキシル基と反応する官能基；*N*-ヒドロキシメチルアミノ基、*N*-アルコキシメチルアミノ基等のシラノール基と反応するが、カルボキシル基とも反応する官能基；シラノール基、加水分解性シリル基、カルボキシル基等のシラノール基と反応する官能基等が挙げられる。

【0083】

前記硬化剤（D）の具体例としては、シラノール基及び／又は加水分解性シリル基を有する化合物、イソシアネート基とシラノール基及び／又は加水分解性シリル基を有する化合物、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、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物、アミノ樹脂、1級或いは2級アミド基含有化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリヒドロキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリカルボジイミド化合物、ポリヒドラジド化合物等が挙げられ、なかでも、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、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、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物が好ましい。これらはそれぞれ単独で、又は2種以上を併用して使用することができる。

【0084】

前記エポキシ基とシラノール基及び／又は加水分解性シリル基を有する化合物としては、例えば、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、エポキシ基と加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体類などが挙げられる。

【0085】

前記ポリイソシアネート化合物としては、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、 α ， α' ， β ， β' -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の脂肪族ないしは脂環式ジイソシアネート類；

【0086】

前記ポリイソシアネート化合物を、多価アルコール類と付加反応させて得られる、イソシアネート基を有する各種のプレポリマー類；前記ポリイソシアネート化合物を環化三量化させることによって得られる、イソシアヌレート環を有するプレポリマー類；前記ポリイソシアネート化合物と水とを反応させて得られる、ビウレット構造を有するポリイソシア

10

20

30

40

50

ネート類；2 - イソシアナートエチル（メタ）アクリレート、3 - イソプロペニル -
- ジメチルベンジルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート等のイソシア
ネート基を有するビニル単量体を必須成分として含有するビニル系単量体類から得られ
る、イソシアネート基を含有するビニル系共重合体類などが挙げられる。

【0087】

前記ブロックポリイソシアネート化合物としては、前記ポリイソシアネート化合物を、
種々のブロック剤でブロック化したものが挙げられる。前記ブロック剤としては、例えば
、メタノール、エタノール、乳酸エステル等のアルコール類；フェノール、サリチル酸エ
ステル等のフェノール性水酸基含有化合物類； - カプロラクタム、2 - ピロリドン等の
アמיד類；アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム等のオキシム類；アセト酢酸
メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン化合物類などが挙げられ
る。

10

【0088】

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、ヘキサジオール、
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の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
のポリグリシジレステル類；シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン等の炭化水素
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；2 個以上のエポキシ基を含有するビニル系共
重合体類などが挙げられる。

20

【0089】

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）等の低分子量のポリ（1，3
- オキサゾリン）化合物；2 - イソプロペニル - 1，3 - オキサゾリン等の 1，3 - オキ
サゾリン基含有ビニル系単量体の単独重合体もしくはこれと共重合可能なビニル系単量体
とを共重合させて得られる、1，3 - オキサゾリン基を含有するビニル系重合体などが挙
げられる。

30

【0090】

前記ポリヒドラジド化合物としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒド
ラジド、コハク酸ジヒドラジド等の有機酸のジヒドラジド化合物などが挙げられる。

【0091】

前記アミノ樹脂としては、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、
尿素、グリコウリル等のアミノ基含有化合物を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等
のアルデヒド化合物（又はアルデヒド供給物質）と反応させることによって得られるアル
キロール基を有する種々のアミノ樹脂；前記アルキロール基を有するアミノ樹脂と、メタ
ノール、エタノール、n - ブタノール、iso - ブタノール等の低級アルコールとを反応
させて得られる、アルコキシアルキル基含有アミノ樹脂などが挙げられる。

40

【0092】

前記硬化剤（D）の使用量としては、例えば、硬化剤（D）が、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、ブロックポリイソシアネート化合物、アミノ樹
脂、ポリカルボキシ化合物である場合には、前記複合樹脂（ABC）の 100 重量部に対
して、硬化剤（D）の固形分量が、0.1 ~ 200 重量部の範囲内であることが好ましく
、0.5 ~ 150 重量部の範囲内であることがより好ましく、1 ~ 100 重量部の範囲内

50

であることが特に好ましい。

【0093】

また、例えば、硬化剤(D)が、エポキシ基とシラノール基及び/又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、ポリシクロカーボネート化合物、1級或いは2級アミド基含有化合物、ポリヒドロキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリカルボジイミド化合物、ポリヒドラジド化合物等のカルボキシル基と反応する基を有する化合物であり、かつ、前記複合樹脂(ABC)がカルボキシル基を含有する複合樹脂である場合には、前記複合樹脂(ABC)中のカルボキシル基の1当量に対して、硬化剤(D)中のカルボキシル基と反応する基(エポキシ基、シクロカーボネート基、アミド基、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。

10

【0094】

さらに、例えば、硬化剤(D)が、イソシアネート基とシラノール基及び/又は加水分解性シリル基を有する化合物、ポリイソシアネート化合物であり、かつ、前記複合樹脂(ABC)がシラノール基及び/又は加水分解性シリル基を有する複合樹脂である場合には、前記複合樹脂(ABC)中のシラノール基及び/又は加水分解性シリル基1当量に対して、硬化剤(D)中のイソシアネート基の量が0.1~1.0当量の範囲内であることが好ましく、0.3~5.0当量の範囲内であることがより好ましく、0.5~2.0当量の範囲内であることが特に好ましい。

20

【0095】

また、前記硬化剤(D)としては、前記複合樹脂(ABC)が溶解又は分散している水性分散体と混合した際に、容易に分離しないものが好ましく、例えば、前記水性媒体に分散又は溶解可能なレベルの親水性を有し、前記水性分散体中に均一に分散又は溶解するもの、前記水性媒体中に単独で分散又は溶解させることはできないが、前記水性分散体との混合時に複合樹脂(ABC)粒子への侵入、融合、吸着等が起こり、粒子として一体化するもの等が挙げられる。前記水性分散体中に均一に分散又は溶解するものとしては、例えば、DIC(株)製水性ポリイソシアネート化合物「パーノックDNW-5000」(イソシアネート基の含有率が13.5重量%のポリイソシアネート化合物の水性分散体、不揮発分80重量%)、第一工業製薬(株)製ブロック化ポリイソシアネート「エラストロンBN-77」(ブロック化ポリイソシアネート化合物の水性自己乳化体、固形分31重量%)、日本触媒(株)製1,3-オキサゾリン基含有水溶性樹脂「エポクロスWS-500」(オキサゾリン基の当量が220g/eqの1,3-オキサゾリン基含有水溶性樹脂の水性溶液、含有量40重量%)等が挙げられ、また、前記水性分散体との混合時に複合樹脂(ABC)粒子と一体化するものとしては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(3GPTMS)、三菱化学(株)製ポリメトキシシロキサン「MKCシリケートMS51」、ナガセケムテックス(株)製エポキシ化合物「デナコールEX-614B」(エポキシ当量が173g/eqのエポキシ化合物)等が挙げられる。

30

【0096】

本発明の水性硬化性塗料組成物には、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添加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。

40

【0097】

本発明の水性硬化性塗料組成物には、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、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。

【0098】

前記水性硬化性塗料組成物は、耐クラック性等の耐久性、耐候性に優れた塗膜を形成することから、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。

50

【 0 0 9 9 】

本発明の水性硬化性塗料組成物からなる塗料、コーティング剤、もしくはプライマーコート剤として塗布可能な基材としては、例えば、金属、ガラス、紙、木材、各種プラスチック基材、コンクリート、アスファルト等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

プラスチック基材としては、一般に、携帯電話、家電製品、自動車内外装材、OA機器等のプラスチック成型品に採用されている素材として、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）樹脂、PC（ポリカーボネート）樹脂、ABS/PC樹脂、PS（ポリスチレン）樹脂、アクリル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等が挙げられ、プラスチック基材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、TAC（トリアセチルセルロース）、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等からなる基材を使用することができる。

10

【 0 1 0 1 】

前記した各種基材は、予め被覆が施されていても良いが、後述するように、本発明のコーティング剤はプライマーコート剤としても好適に使用できることから、前記基材表面に直接、本発明のコーティング剤を塗布し塗膜を形成することが好ましい。

【 0 1 0 2 】

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、紫外線の曝露により劣化しやすい基材にも好適である。

【 0 1 0 3 】

前記コーティング剤は、例えばそれを前記基材上に塗布し、次いで乾燥、硬化させることによって、耐クラック性等の耐久性、耐候性に優れた塗膜を形成することができる。

20

【 0 1 0 4 】

前記コーティング剤を前記基材上に塗布する方法としては、例えばスプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

また、前記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、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を採ってもよい。

30

【 0 1 0 6 】

一方、本発明の水性硬化性塗料組成物は、前記コーティング剤のなかでも、特に優れた基材追従性の求められる、プライマーコート剤に好適に使用することができる。

【 0 1 0 7 】

したがって、本発明のプライマーコート剤は、例えば、前記基材上にプライマー層を有し、該プライマー層上にトップコート層を有する積層体の製造に好適に使用することができる。

【 0 1 0 8 】

前記積層体を構成するプライマーコート層は、基材表面に本発明のプライマーコート剤を、前記と同様の方法で塗布、乾燥することによって形成することができる。

40

【 0 1 0 9 】

また、前記トップコート層の形成には、例えば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、シリコーン樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料等の各種上塗り塗料を使用することができる。

【 実施例 】

【 0 1 1 0 】

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。

【 0 1 1 1 】

50

中間体合成例 1〔メチルトリメトキシシランの縮合物(c-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。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〕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。滴下終了後、反応容器中を80℃まで昇温し、4時間攪拌して加水分解縮合反応を行なった。次いで、得られた縮合物を、300~10mmHg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10mmHgとなるまで減圧する条件を言う。以下、同様。)、40~60℃の温度範囲内で、生成したメタノール及び水を除去することにより、数平均分子量が1,000で、反応液中の有効成分が70.0%のメチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)1,000部を得た。なお、前記反応液中の有効成分とは、メチルトリメトキシシラン(MTMS)のメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量(重量部)を縮合反応後の実収量(重量部)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(重量部)/縮合反応後の実収量(重量部)〕により算出したものである。

10

【0112】

【表1】

| 第1表 | | |
|--------------------------------|------|-------|
| 項 目 | | 合成例 1 |
| シラン化合物の縮合物(c)の呼称 | | c-1 |
| ポリシロキサンセグメント(C)を構成するシラン化合物 (部) | MTMS | 1421 |
| 有効成分 (%) | | 70.0 |

20

【0113】

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

【0114】

複合樹脂中間体合成例 1〔複合樹脂中間体(A'B-1)の調製例〕

中間体合成例 1と同様の反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(PnP)50部、イソプロピルアルコール(IPA)80部、フェニルトリメトキシシラン(PTMS)26部及びジメチルジメトキシシラン(DMDMS)15部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でメチルメタクリレート(MMA)35部、シクロヘキシルメタクリレート(CHMA)61部、ブチルアクリレート(BA)61部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MPTS)3部、IPA8部及びtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(TBPEH)8部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2時間で滴下し、次いで、同温度でMMA61部、CHMA35部、BA35部、アクリル酸(AA)16部、MPTS13部、IPA8部及びTBPEH8部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が19,000の重合体(a'-1)を得た後、「A-3」0.4部と脱イオン水11部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-1)を得た。

30

40

【0115】

複合樹脂中間体合成例 2〔複合樹脂中間体(A'B-2)の調製例〕

中間体合成例 1と同様の反応容器に、PnP36部、IPA80部、PTMS32部及びDMDMS19部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でMMA35部、ブチルメタクリレート(BMA)66部、BA35部、MPTS4部、PnP7部及びT

50

B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、次いで、同温度でM M A 4 9 部、B M A 4 9 部、B A 1 9 部、A A 1 6 部、M P T S 7 部、P n P 7 部及びT B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が18,000の重合体(a'-2)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとP T M S 及びD M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A' B - 2)を得た。

【0116】

複合樹脂中間体合成例3〔複合樹脂中間体(A' B - 3)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、P n P 60部、I P A 50部、P T M S 54部及びD M D M S 32部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でM M A 25部、B M A 30部、B A 19部、2-エチルヘキシルメタクリレート(E H M A)25部、M P T S 1部、P n P 5部及びT B P E H 5部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、次いで、同温度でM M A 45部、B M A 6部、B A 21部、E H M A 9部、A A 16部、M P T S 3部、P n P 5部及びT B P E H 5部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が17,000の重合体(a'-3)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとP T M S 及びD M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A' B - 3)を得た。

【0117】

複合樹脂中間体合成例4〔複合樹脂(A' B - 4)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、P n P 126部、P T M S 59部及びD M D M S 62部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でM M A 14部、B M A 10部、B A 11部、M P T S 0.35部、P n P 1.75部及びT B P E H 1.75部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、次いで、同温度でM M A 7部、B M A 7部、B A 6部、A A 14部、M P T S 1.05部、P n P 1.75部及びT B P E H 1.75部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で5時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が10,100の重合体(a'-4)を得た後、「A-3」0.016部と脱イオン水45部との混合物を5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとP T M S 及びD M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A' B - 4)を得た。

【0118】

複合樹脂中間体合成例5〔複合樹脂中間体(A' B - 5)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、P n P 50部、I P A 80部、P T M S 26部及びD M D M S 15部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でM M A 19部、C H M A 53部、B A 85部、M P T S 3部、I P A 8部及びT B P E H 8部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2時間で滴下し、次いで、同温度でM M A 77部、C H M A 43部、B A 11部、A A 16部、M P T S 13部、I P A 8部及びT B P E H 8部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で2時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が19,000の重合体(a'-5)を得た後、「A-3」0.4部と脱イオン水11部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとP T M S 及びD M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A' B - 5)を得

10

20

30

40

50

た。

【 0 1 1 9 】

複合樹脂中間体合成例 6〔複合樹脂中間体 (A' B - 6) の調製例〕

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 3 6 部、I P A 8 0 部、P T M S 3 2 部及び D M D M S 1 9 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 1 1 部、B M A 7 3 部、B A 5 1 部、M P T S 4 部、P n P 7 部及び T B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 7 3 部、B M A 4 2 部、B A 3 部、A A 1 6 部、M P T S 7 部、P n P 7 部及び T B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 8 , 0 0 0 の重合体 (a' - 6) を得た後、「A - 3」0 . 9 部と脱イオン水 2 4 部との混合物を、5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと P T M S 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A' B - 6) を得た。

10

【 0 1 2 0 】

複合樹脂中間体合成例 7〔複合樹脂中間体 (A' B - 7) の調製例〕

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 6 0 部、I P A 5 0 部、P T M S 5 4 部及び D M D M S 3 2 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 1 2 部、B M A 2 9 部、B A 3 4 部、E H M A 2 5 部、M P T S 1 部、P n P 5 部及び T B P E H 5 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 2 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 5 8 部、B M A 7 部、B A 6 部、E H M A 9 部、A A 1 6 部、M P T S 3 部、P n P 5 部及び T B P E H 5 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 2 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 7 , 0 0 0 の重合体 (a' - 7) を得た後、「A - 3」0 . 9 部と脱イオン水 2 4 部との混合物を、5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと P T M S 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A' B - 7) を得た。

20

【 0 1 2 1 】

複合樹脂中間体合成例 8〔複合樹脂 (A' B - 8) の調製例〕

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 1 2 6 部、P T M S 5 9 部及び D M D M S 6 2 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 9 部、B M A 9 部、B A 1 6 部、M P T S 0 . 3 5 部、P n P 1 . 7 5 部及び T B P E H 1 . 7 5 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 1 2 部、B M A 8 部、B A 0 . 3 5 部、A A 1 4 部、M P T S 1 . 0 5 部、P n P 1 . 7 5 部及び T B P E H 1 . 7 5 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 0 , 1 0 0 の重合体 (a' - 8) を得た後、「A - 3」0 . 0 1 6 部と脱イオン水 4 5 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を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと P T M S 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A' B - 8) を得た。

30

40

【 0 1 2 2 】

複合樹脂中間体合成例 9〔複合樹脂中間体 (A' B - 9) の調製例〕

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 3 6 部、I P A 8 0 部、P T M S 3 2 部及び D M D M S 1 9 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 1 8 部、B M A 6 6 部、B A 4 5 部、A A 6 部、M P T S 4 部、P n P 7 部及び T B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 6 6 部、B M A 4 9 部、B A 9 部、A A 1 0 部、M P T S 7 部、P n P 7 部及び T B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時

50

間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が18,000の重合体(a'-9)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-9)を得た。

【0123】

複合樹脂中間体合成例10〔複合樹脂中間体(A'B-10)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、PnP36部、IPA80部、PTMS32部及びDMDMS19部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でMMA20部、BMA17部、BA41部、AA3部、MPTS3部、PnP4.2部及びTBPEH4.2部を含有する混合物を、前記反応容器中へ1.2時間で滴下し、次いで、同温度でMMA64部、BMA98部、BA13部、AA13部、MPTS8部、PnP9.8部及びTBPEH9.8部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2.8時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が18,000の重合体(a'-10)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-10)を得た。

10

20

【0124】

複合樹脂中間体合成例11〔複合樹脂中間体(A'B-11)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、PnP36部、IPA80部、PTMS32部及びDMDMS19部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でMMA6部、BMA71部、BA52部、AA6部、MPTS4部、PnP7部及びTBPEH7部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、次いで、同温度でMMA78部、BMA44部、BA2部、AA10部、MPTS7部、PnP7部及びTBPEH7部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で2時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が18,000の重合体(a'-11)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-11)を得た。

30

【0125】

複合樹脂中間体合成例12〔複合樹脂中間体(A'B-12)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、PnP36部、IPA80部、PTMS32部及びDMDMS19部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でMMA7部、BMA21部、BA50部、AA3部、MPTS3部、PnP4.2部及びTBPEH4.2部を含有する混合物を、前記反応容器中へ1.2時間で滴下し、次いで、同温度でMMA77部、BMA94部、BA4部、AA13部、MPTS8部、PnP9.8部及びTBPEH9.8部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2.8時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で2時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が18,000の重合体(a'-12)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-12)を得た。

40

【0126】

複合樹脂中間体合成例13〔複合樹脂中間体(A'B-13)の調製例〕

50

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 3 6 部、I P A 8 0 部、P T M S 3 2 部及び D M D M S 1 9 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 3 6 部、B M A 6 6 部、B A 3 4 部、M P T S 4 部、P n P 7 部及び T B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 4 7 部、B M A 4 8 部、B A 1 9 部、A A 2 0 部、M P T S 6 部、P n P 7 部及び T B P E H 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 8 , 0 0 0 の重合体 (a ' - 1 3) を得た後、「A - 3」0 . 9 部と脱イオン水 2 4 部との混合物を、5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと P T M S 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A ' B - 1 3) を得た。

10

【 0 1 2 7 】

複合樹脂中間体合成例 1 4 [複合樹脂中間体 (A ' B - 1 4) の調製例]

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 3 6 部、I P A 8 0 部、P T M S 3 2 部及び D M D M S 1 9 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 2 3 部、B M A 4 5 部、B A 2 4 部、M P T S 2 部、P n P 4 . 7 部及び T B P E H 4 . 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 1 . 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 2 0 部、B M A 4 2 部、B A 2 0 部、A A 5 部、M P T S 4 部、P n P 4 . 7 部及び T B P E H 4 . 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 1 . 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 3 5 部、B M A 3 2 部、B A 1 1 部、A A 1 1 部、M P T S 6 部、P n P 4 . 7 部及び T B P E H 4 . 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 1 . 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 8 , 0 0 0 の重合体 (a ' - 1 4) を得た後、「A - 3」0 . 9 部と脱イオン水 2 4 部との混合物を、5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと P T M S 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A ' B - 1 4) を得た。

20

【 0 1 2 8 】

複合樹脂中間体合成例 1 5 [複合樹脂 (A ' B - 1 5) の調製例]

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 1 2 6 部、P T M S 5 9 部及び D M D M S 6 2 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 6 . 4 部、B M A 1 1 . 4 部、B A 5 . 3 部、M P T S 0 . 2 部、P n P 1 . 1 7 部及び T B P E H 1 . 1 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 1 . 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 3 . 4 部、B M A 1 0 . 2 部、B A 4 . 6 部、A A 4 . 7 部、M P T S 0 . 2 部、P n P 1 . 1 7 部及び T B P E H 1 . 1 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 1 . 3 時間で滴下し、次いで、同温度で M M A 3 部、B M A 9 . 1 部、B A 1 . 7 部、A A 9 . 3 部、M P T S 0 . 5 部、P n P 1 . 1 7 部及び T B P E H 1 . 1 7 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 1 . 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 0 , 1 0 0 の重合体 (a ' - 1 5) を得た後、「A - 3」0 . 0 1 6 部と脱イオン水 4 5 部との混合物を 5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと P T M S 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A ' B - 1 5) を得た。

30

40

【 0 1 2 9 】

複合樹脂中間体合成例 1 6 [複合樹脂中間体 (A ' B - 1 6) の調製例]

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 3 6 部、I P A 8 0 部、P T M S 3 2 部及び D M D M S 1 9 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で M M A 2 3 6 . 8 部、B M A 1 3 . 5 部、B A 7 . 2 部、M P T S 0 . 5 部、P n P 1 . 4 部及び T B P E H 1 . 4 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 0 . 4 時間で滴下し、次いで、同温

50

度でMMA 21.2部、BMA 36.0部、BA 20.3部、AA 4.8部、MPTS 1.9部、PnP 4.2部及びTBPEH 4.2部を含有する混合物を、前記反応容器中へ1.2時間で滴下し、次いで、同温度でMMA 69.5部、BMA 63.5部、BA 19.9部、AA 11.2部、MPTS 3.7部、PnP 8.4部及びTBPEH 8.4部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2.4時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が18,000の重合体(a'-16)を得た後、「A-3」0.9部と脱イオン水24部との混合物を、5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-16)を得た。

10

【0130】

複合樹脂中間体合成例17〔複合樹脂(A'B-17)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、PnP 126部、PTMS 59部及びDMDMS 62部を仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、同温度でMMA 1.7部、BMA 3.3部、BA 1.8部、MPTS 0.2部、PnP 0.35部及びTBPEH 0.35部を含有する混合物を、前記反応容器中へ0.4時間で滴下し、次いで、同温度でMMA 2.5部、BMA 9.0部、BA 4.9部、AA 4.2部、MPTS 0.5部、PnP 1.05部及びTBPEH 1.05部を含有する混合物を、前記反応容器中へ1.2時間で滴下し、次いで、同温度でMMA 10.9部、BMA 14.9部、BA 4.5部、AA 9.8部、MPTS 1.8部、PnP 2.1部及びTBPEH 2.1部を含有する混合物を、前記反応容器中へ2.4時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が10,100の重合体(a'-17)を得た後、「A-3」0.016部と脱イオン水45部との混合物を5分間で滴下し、更に同温度で10時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂(A'B-17)を得た。

20

【0131】

実施例1〔複合樹脂組成物(I)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、複合樹脂(A'B-1)全量と、ジメチルエタノールアミン(DMEA) 9.9部を添加して複合樹脂(A'B-1)中のカルボキシル基を中和して複合樹脂(AB-1)とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物(c-1) 81部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂(AB-1)とメチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)由来のポリシロキサンセグメント(C-1)が結合した複合樹脂(ABC-1)を得た。次いで、脱イオン水550部を添加し、得られた反応液を、300~10mmHgの減圧下で、40~60℃の条件で2時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPAを除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物(I)を1,000部(不揮発分40.0%)を得た。

30

【0132】

実施例2〔複合樹脂組成物(II)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、複合樹脂(A'B-2)全量と、DMEA 9.9部を添加して複合樹脂(A'B-2)中のカルボキシル基を中和して複合樹脂(AB-2)とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物(c-1) 124部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂(AB-2)とメチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)由来のポリシロキサンセグメント(C-1)が結合した複合樹脂(ABC-2)を得た。次いで、脱イオン水570部を添加し、得られた反応液を、300~10mmHgの減圧下で、40~60℃の条件で2時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPAを除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物(II)を1,000部(不揮発分40.0%)を得た。

40

【0133】

50

実施例 3〔複合樹脂組成物 (III) の調製例〕

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 3) 全量と、DMEA 9.9 部を添加して複合樹脂 (A' B - 3) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B - 3) とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 207 部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂 (A B - 3) とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A B C - 3) を得た。次いで、脱イオン水 580 部を添加し、得られた反応液を、300 ~ 10 mmHg の減圧下で、40 ~ 60 の条件で 2 時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPA を除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物 (III) を 1,000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

10

【0134】**実施例 4〔複合樹脂組成物 (IV) の調製例〕**

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 4) 全量と、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 290 部を添加し、更に、脱イオン水 59 部を添加して同温度で 16 時間攪拌し、加水分解縮合反応を行なって、前記複合樹脂 (A' B - 4) とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A' B C - 4) を含有する反応液を得た。次いで、300 ~ 10 mmHg の減圧下で、40 ~ 60 の条件で 2 時間蒸留し、生成したメタノール、IPA 及び水を除去した後、DMEA 8.66 部を添加して複合樹脂 (A' B C - 4) 中のカルボキシル基を中和した複合樹脂 (A B C - 4) を得た。次いで、脱イオン水 518 部を添加して、複合樹脂組成物 (IV) 1,000 部 (不揮発分 35.0%) を得た。

20

【0135】**実施例 5〔複合樹脂組成物 (V) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 1) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 5) 全量を使用した以外は実施例 1 と同様にして、複合樹脂組成物 (V) を 1,000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0136】**実施例 6〔複合樹脂組成物 (VI) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 2) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 6) 全量を使用した以外は実施例 2 と同様にして、複合樹脂組成物 (VI) を 1,000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

30

【0137】**実施例 7〔複合樹脂組成物 (VII) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 3) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 7) 全量を使用した以外は実施例 3 と同様にして、複合樹脂組成物 (VII) を 1,000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0138】**実施例 8〔複合樹脂組成物 (VIII) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 4) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 8) 全量を使用した以外は実施例 4 と同様にして、複合樹脂組成物 (VIII) を 1,000 部 (不揮発分 35.0%) 得た。

40

【0139】**実施例 9〔複合樹脂組成物 (IX) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 2) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 9) 全量を使用した以外は実施例 2 と同様にして、複合樹脂組成物 (IX) を 1,000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0140】**実施例 10〔複合樹脂組成物 (X) の調製例〕**

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 9) 全量と、DMEA 15.8 部を添加して複合樹脂 (A' B - 9) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B -

50

9)とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)124部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂(AB-9)とメチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)由来のポリシロキサンセグメント(C-1)が結合した複合樹脂(ABC-9)を得た。次いで、脱イオン水570部を添加し、得られた反応液を、300~10mmHgの減圧下で、40~60の条件で2時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPAを除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物(X)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

【0141】

実施例11〔複合樹脂組成物(XI)の調製例〕

複合樹脂(A'B-2)全量の代わりに複合樹脂(A'B-10)全量を使用した以外は実施例2と同様にして、複合樹脂組成物(XI)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

10

【0142】

実施例12〔複合樹脂組成物(XII)の調製例〕

複合樹脂(A'B-9)全量の代わりに複合樹脂(A'B-10)全量を使用した以外は実施例10と同様にして、複合樹脂組成物(XII)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

量%)得た。

【0143】

実施例13〔複合樹脂組成物(XIII)の調製例〕

複合樹脂(A'B-2)全量の代わりに複合樹脂(A'B-11)全量を使用した以外は実施例2と同様にして、複合樹脂組成物(XIII)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

20

【0144】

実施例14〔複合樹脂組成物(XIV)の調製例〕

複合樹脂(A'B-9)全量の代わりに複合樹脂(A'B-11)全量を使用した以外は実施例10と同様にして、複合樹脂組成物(XIV)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

【0145】

実施例15〔複合樹脂組成物(XV)の調製例〕

複合樹脂(A'B-2)全量の代わりに複合樹脂(A'B-12)全量を使用した以外は実施例2と同様にして、複合樹脂組成物(XV)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

30

【0146】

実施例16〔複合樹脂組成物(XVI)の調製例〕

複合樹脂(A'B-9)全量の代わりに複合樹脂(A'B-12)全量を使用した以外は実施例10と同様にして、複合樹脂組成物(XVI)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

【0147】

実施例17〔複合樹脂組成物(XVII)の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、複合樹脂(A'B-13)全量と、DMEA12.4部を添加して複合樹脂(A'B-13)中のカルボキシル基を中和して複合樹脂(AB-13)とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)124部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂(AB-13)とメチルトリメトキシシランの縮合物(c-1)由来のポリシロキサンセグメント(C-1)が結合した複合樹脂(ABC-13)を得た。次いで、脱イオン水570部を添加し、得られた反応液を、300~10mmHgの減圧下で、40~60の条件で2時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPAを除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物(XVII)を1,000部(不揮発分40.0%)得た。

40

【0148】

50

実施例 18〔複合樹脂組成物 (XVIII) の調製例〕

複合樹脂 (A' B - 2) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 14) 全量を使用した以外は実施例 2 と同様にして、複合樹脂組成物 (XVIII) を 1, 000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0149】**実施例 19〔複合樹脂組成物 (XIX) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 4) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 15) 全量を使用した以外は実施例 4 と同様にして、複合樹脂組成物 (XIX) を 1, 000 部 (不揮発分 35.0%) 得た。

【0150】**実施例 20〔複合樹脂組成物 (XX) の調製例〕**

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 14) 全量と、トリエチルアミン (TEA) 11.2 部を添加して複合樹脂 (A' B - 14) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B - 14) とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 124 部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂 (A B - 14) とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A B C - 14) を得た。次いで、脱イオン水 570 部を添加し、得られた反応液を、300 ~ 10 mmHg の減圧下で、40 ~ 60 の条件で 2 時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPA を除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物 (X X) を 1, 000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0151】**実施例 21〔複合樹脂組成物 (XXI) の調製例〕**

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 15) 全量と、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 290 部を添加し、更に、脱イオン水 59 部を添加して同温度で 16 時間攪拌し、加水分解縮合反応を行なって、前記複合樹脂 (A' B - 15) とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A' B C - 15) を含有する反応液を得た。次いで、300 ~ 10 mmHg の減圧下で、40 ~ 60 の条件で 2 時間蒸留し、生成したメタノール、IPA 及び水を除去した後、TEA 9.83 部を添加して複合樹脂 (A' B C - 15) 中のカルボキシル基を中和した複合樹脂 (A B C - 15) を得た。次いで、脱イオン水 517 部を添加して、複合樹脂組成物 (X X I) 1, 000 部 (不揮発分 35.0%) を得た。

【0152】**実施例 22〔複合樹脂組成物 (XXII) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 2) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 16) 全量を使用した以外は実施例 2 と同様にして、複合樹脂組成物 (X X II) を 1, 000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0153】**実施例 23〔複合樹脂組成物 (XXIII) の調製例〕**

複合樹脂 (A' B - 4) 全量の代わりに複合樹脂 (A' B - 17) 全量を使用した以外は実施例 4 と同様にして、複合樹脂組成物 (X X III) を 1, 000 部 (不揮発分 40.0%) 得た。

【0154】**実施例 27〔複合樹脂組成物 (XXVII) の調製例〕**

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 14) 全量と、1 - ジメチルアミノ - 2 - プロパノール 11.4 部を添加して複合樹脂 (A' B - 14) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B - 14') とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 124 部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂 (A B - 14') とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A B C - 14') を得た。次いで、脱イオン水 570 部を添加し、得られた反応液を、300 ~ 10 mmHg の減圧下で、40 ~ 60 の条件で

2 時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPA を除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物 (X X V I I) を 1, 0 0 0 部 (不揮発分 4 0 . 0 %) 得た。

【 0 1 5 5 】

実施例 2 8 [複合樹脂組成物 (X X V I I I) の調製例]

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、複合樹脂 (A' B - 1 4) 全量と、1 - ジメチルアミノ - 2 - メチル - 2 - プロパノール 1 2 . 9 部を添加して複合樹脂 (A' B - 1 4) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B - 1 4 ") とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 1 2 4 部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂 (A B - 1 4 ") とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A B C - 1 4 ") を得た。次いで、脱イオン水 5 7 0 部を添加し、得られた反応液を、3 0 0 ~ 1 0 m m H g の減圧下で、4 0 ~ 6 0 の条件で 2 時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPA を除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物 (X X V I I I) を 1, 0 0 0 部 (不揮発分 4 0 . 0 %) 得た。

10

【 0 1 5 6 】

比較例 1 [比較用複合樹脂組成物 (X X I V) の調製例]

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 3 6 部、IPA 8 0 部、PTMS 3 2 部及び D M D M S 1 9 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で MMA 8 4 部、BMA 1 1 5 部、BA 5 4 部、AA 1 6 部、MPT S 1 1 部、P n P 1 4 部及び T B P E H 1 4 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、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 1 8 , 0 0 0 の重合体 (a' - 1 8) を得た後、「A - 3」0 . 9 部と脱イオン水 2 4 部との混合物を、5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと PTMS 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A' B - 1 8) を得た。次いで、ジメチルエタノールアミン (DMEA) 9 . 9 部を添加して複合樹脂 (A' B - 1 8) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B - 1 8) とし、次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 1 2 4 部を添加し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂 (A B - 1 8) とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合した複合樹脂 (A B C - 1 8) を得た。次いで、脱イオン水 5 7 0 部を添加し、得られた反応液を、3 0 0 ~ 1 0 m m H g の減圧下で、4 0 ~ 6 0 の条件で 2 時間蒸留することにより、生成したメタノール、IPA を除去した後、水を添加し、複合樹脂組成物 (X X I V) を 1, 0 0 0 部 (不揮発分 4 0 . 0 %) 得た。

20

30

【 0 1 5 7 】

比較例 2 [比較用複合樹脂組成物 (X X V) の調製例]

中間体合成例 1 と同様の反応容器に、P n P 5 0 部、IPA 8 0 部、PTMS 2 4 部及び D M D M S 1 4 部を仕込んで、8 0 まで昇温した。次いで、同温度で MMA 1 3 部、BMA 8 8 部、BA 6 4 部、MPT S 1 1 部、IPA 9 部及び T B P E H 9 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、次いで、同温度で MMA 5 7 部、BMA 5 3 部、BA 4 9 部、AA 1 1 部、MPT S 7 部、IPA 9 部及び T B P E H 9 部を含有する混合物を、前記反応容器中へ 3 時間で滴下し、滴下終了後、更に同温度で 1 0 時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が 2 0 , 0 0 0 の重合体 (a' - 1 9) を得た。次いで、「A - 3」0 . 4 部と脱イオン水 1 1 部との混合物を、5 分間で滴下し、更に同温度で 1 0 時間攪拌して加水分解縮合反応を行ない、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントと PTMS 及び D M D M S 由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂 (A' B - 1 9) を得た。次いで、TEA 1 2 部を添加して複合樹脂 (A' B - 1 9) 中のカルボキシル基を中和して複合樹脂 (A B - 1 9) とした後、メチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 3 4 部を添加し、加水分解縮合による前記複合樹脂 (A B - 1 9) とメチルトリメトキシシランの縮合物 (c - 1) 由来のポリシロキサンセグメント (C - 1) が結合し

40

50

た複合樹脂（ABC-19）を得た。次いで、脱イオン水570部を添加して混合攪拌したものを、300～10mmHgの減圧下で、40～60 の条件で2時間蒸留し、生成したメタノール、IPA及び水を除去することで、比較用複合樹脂組成物（XXV）1，000部（不揮発分40.0%）を得た。

【0158】

比較例3〔比較用複合樹脂組成物（XXVI）の調製例〕

中間体合成例1と同様の反応容器に、PnP149部、PTMS154部及びDMDS94部を仕込んで、80 まで昇温した。次いで、同温度でMMA4部、BMA9部、BA4部、MPTS0.65部、PnP0.5部及びTBPEH0.7部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間かけて滴下し、次いでMMA3部、BMA4部、BA3部、AA7部、MPTS0.35部、PnP0.5部及びTBPEH0.7部を含有する混合物を、前記反応容器中へ3時間かけて滴下した後、更に同温度で10時間反応させてカルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する数平均分子量が9,900の重合体（a'-20）を得た。次いで、「A-3」0.03部と脱イオン水70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をさせることによって、カルボキシル基と珪素原子に結合した加水分解性基を併有する重合体セグメントとPTMS及びDMDS由来のポリシロキサンセグメントからなる複合樹脂（A'B-20）を得た。次いで、メチルトリメトキシシランの縮合物（c-1）224部を添加した後、脱イオン水38部を添加して同温度で16時間攪拌し、加水分解縮合反応を行い、前記複合樹脂（A'B-20）とメチルトリメトキシシランの縮合物（c-1）由来のポリシロキサンセグメント（C-1）が結合した複合樹脂（A'BC-20）を含有する反応液を得た。

【0159】

次いで、得られた反応液を、300～10mmHgの減圧下、40～60 の条件で2時間蒸留して生成したメタノール、IPA及び水を除去した後、TEA8部を添加し、複合樹脂（A'BC-20）中のカルボキシル基を中和した複合樹脂（ABC-20）を得た。次いで、脱イオン水518部を添加することにより、比較用複合樹脂組成物（XXVI）1，000部（不揮発分35.0%）を得た。

【0160】

第2表～9表に記載の保存安定性は、前記複合樹脂組成物の粘度（初期粘度）と、該複合樹脂組成物を50 の環境下で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1.0～3.0程度であれば、塗料などとして使用可能である。

【0161】

低温下の造膜性：製造後から23 の環境下で二ヶ月間貯蔵した、硬化剤を配合していない複合樹脂を、ガラス板上に塗膜の乾燥膜厚が20μmとなるように塗装し、5 の環境下で30分間乾燥させて得られた塗膜を用い、乾燥後、目視で行った。評価基準は以下の通りである。

：クラックの発生がないもの。

：若干のクラックの発生がみられるもの。

×：クラックの発生があるもの。

【0162】

10

20

30

40

【表 2】

| 第 2 表 | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 項 目 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
| 複合樹脂組成物の略称 | I | II | III | IV |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 20／80 | 30／70 | 50／50 | 80／20 |
| 不揮発分(%) | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 35.0 |
| 保存安定性 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

10

【0163】

【表 3】

| 第 3 表 | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 項 目 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
| 複合樹脂組成物の略称 | V | VI | VII | VIII |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 20／80 | 30／70 | 50／50 | 80／20 |
| 不揮発分(%) | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 35.0 |
| 保存安定性 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

20

【0164】

【表 4】

| 第 4 表 | | | | |
|-------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| 項 目 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 |
| 複合樹脂組成物の略称 | IX | X | XI | XII |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 30／70 | 30／70 | 30／70 | 30／70 |
| 不揮発分(%) | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 保存安定性 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

30

【0165】

【表 5】

| 第 5 表 | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 項 目 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 |
| 複合樹脂組成物の略称 | XIII | XIV | XV | XVI |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 30／70 | 30／70 | 30／70 | 30／70 |
| 不揮発分(%) | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 保存安定性 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

40

【0166】

【表 6】

| 第 6 表 | | | | |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 項 目 | 実施例 1 7 | 実施例 1 8 | 実施例 1 9 | 実施例 2 0 |
| 複合樹脂組成物の略称 | XVII | XVIII | XIX | XX |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 3 0 / 7 0 | 3 0 / 7 0 | 8 0 / 2 0 | 3 0 / 7 0 |
| 不揮発分(%) | 4 0 . 0 | 4 0 . 0 | 3 5 . 0 | 4 0 . 0 |
| 保存安定性 | 1 . 0 | 1 . 0 | 1 . 0 | 1 . 0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

10

【 0 1 6 7 】

【表 7】

| 第 7 表 | | | |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 項 目 | 実施例 2 1 | 実施例 2 2 | 実施例 2 3 |
| 複合樹脂組成物の略称 | XXI | XXII | XXIII |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 8 0 / 2 0 | 3 0 / 7 0 | 8 0 / 2 0 |
| 不揮発分(%) | 3 5 . 0 | 4 0 . 0 | 3 5 . 0 |
| 保存安定性 | 1 . 0 | 1 . 0 | 1 . 0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ | ○ |

20

【 0 1 6 8 】

【表 8】

| 第 8 表 | | |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| 項 目 | 実施例 2 7 | 実施例 2 8 |
| 複合樹脂組成物の略称 | XXVII | XXVIII |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 3 0 / 7 0 | 3 0 / 7 0 |
| 不揮発分(%) | 4 0 . 0 | 4 0 . 0 |
| 保存安定性 | 1 . 0 | 1 . 0 |
| 低温下の造膜性 | ○ | ○ |

30

【 0 1 6 9 】

【表 9】

| 第 9 表 | | | |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 項 目 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
| 複合樹脂組成物の略称 | XXIV | XXV | XXVI |
| ポリシキサン構造／ビニル重合体セグメント (重量比) | 3 0 / 7 0 | 1 2 / 8 8 | 9 0 / 1 0 |
| 不揮発分(%) | 4 0 . 0 | 4 0 . 0 | 3 5 . 0 |
| 保存安定性 | 1 . 0 | 1 . 0 | 1 . 0 |
| 低温下の造膜性 | × | △ | △ |

40

【 0 1 7 0 】

前記で得た複合樹脂組成物(Ⅰ)～(XXVIII)と必要に応じて前述の各種硬化剤を、下記表 1 0 ～ 1 8 の配合組成に従って混合する事によって水性硬化性塗料組成物を得た。

50

得られた水性硬化性塗料組成物を用いて塗膜を形成し、該塗膜の諸物性を、下記評価方法にしたがって評価した。

【0171】

< 硬化剤配合条件での評価 >

以下の評価は、塗料組成物をガラス板上に硬化塗膜の乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように塗装し、80 の環境下で20分間乾燥させた後、23 の環境下で7日間乾燥させて得られた硬化塗膜を用いて行った。

塗膜外観：乾燥後、目視で行った。評価基準は以下の通りである。

【0172】

：クラックの発生がないもの。

10

：若干のクラックの発生がみられるもの。

×：クラックの発生があるもの。

【0173】

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1mm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。

【0174】

：はがれなし。

：はがれの面積は、全碁盤目面積の1～64%。

20

×：はがれの面積は、全碁盤目面積の65%以上。

【0175】

耐薬品性：5%硫酸水溶液をガラスカップに各2.0ml注ぎ、室温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。

【0176】

：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。

×：著しいエッチング又は光沢低下が認められる。

【0177】

耐クラック性：得られた試験板を、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： $30\text{W}/\text{m}^2$ 、60、湿潤時：湿度90%以上、40、光照射/湿潤サイクル=4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。

30

【0178】

：クラックの発生がないもの。

：若干のクラックの発生がみられるもの。

×：クラックの発生があるもの。

【0179】

耐候性：作製直後の硬化塗膜の色差(E)と、前記硬化塗膜を、1000時間、サンシャインウェザーメーター〔スガ試験機(株)製、ブラックパネル温度63、濡れサイクル=18分/120分中〕での曝露した。そ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。

40

【0180】

光沢保持率 = $\{100 \times (\text{曝露試験後の塗膜の鏡面反射率}) / \text{曝露試験前の塗膜の鏡面反射率}\}$

なお、光沢保持率の値が大きいほど、耐候性が良好である事を示し、概ね80%以上が好ましい。

【0181】

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ヶ月間に

50

及び曝露を行なった。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 C M - 3 5 0 0 d 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。

【 0 1 8 2 】

【表 1 0】

| 第 1 0 表 | | 実施例 | | | |
|-------------|--------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(I) | 100 | | | |
| | 複合樹脂組成物(II) | | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(III) | | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(IV) | | | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 6.0 |
| 塗膜性能 | 塗膜外観 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性（％） | 98 | 99 | 97 | 95 |
| | 耐汚染性（色差 Δ E） | 2.0 | 1.9 | 1.8 | 1.7 |

10

20

【 0 1 8 3 】

【表 1 1】

| 第 1 1 表 | | 実施例 | | | |
|-------------|---------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(V) | 100 | | | |
| | 複合樹脂組成物(VI) | | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(VII) | | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(VIII) | | | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 6.0 |
| 塗膜性能 | 塗膜外観 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性（％） | 98 | 99 | 97 | 95 |
| | 耐汚染性（色差 Δ E） | 2.0 | 1.9 | 1.8 | 1.7 |

30

【 0 1 8 4 】

【表 1 2】

| 第 1 2 表 | | 実施例 | | | |
|-------------|---------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 9 | 1 0 | 1 1 | 1 2 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(IX) | 100 | | | |
| | 複合樹脂組成物(X) | | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(XI) | | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(XII) | | | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| 塗膜性能 | 塗膜外觀 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性 (%) | 99 | 98 | 99 | 98 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |

10

【 0 1 8 5】

【表 1 3】

| 第 1 3 表 | | 実施例 | | | |
|-------------|---------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 3 | 1 4 | 1 5 | 1 6 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(XIII) | 100 | | | |
| | 複合樹脂組成物(XIV) | | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(XV) | | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(XVI) | | | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| 塗膜性能 | 塗膜外觀 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性 (%) | 99 | 98 | 99 | 98 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.9 | 1.8 | 1.9 | 1.9 |

20

30

【 0 1 8 6】

【表 1 4】

| 第 1 4 表 | | 実施例 | | | |
|-------------|----------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 7 | 1 8 | 1 9 | 2 0 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(XVII) | 100 | | | |
| | 複合樹脂組成物(XVIII) | | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(XIX) | | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(XX) | | | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 | 6.0 | 5.3 |
| 塗膜性能 | 塗膜外觀 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性 (%) | 99 | 98 | 99 | 98 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 1.8 |

40

50

【 0 1 8 7 】

【 表 1 5 】

| 第 1 5 表 | | 実施例 | | |
|-------------|-----------------|-----|-----|-----|
| | | 2 1 | 2 2 | 2 3 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(XXI) | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(XXII) | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(XXIII) | | | 100 |
| | G P T M S | 6.0 | 5.3 | 6.0 |
| 塗膜性能 | 塗膜外觀 | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性 (%) | 95 | 98 | 95 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.7 | 1.9 | 1.7 |

10

【 0 1 8 8 】

【 表 1 6 】

| 第 1 6 表 | | 実施例 | | |
|-------------|-----------------|------|-----|-----|
| | | 2 4 | 2 5 | 2 6 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(II) | 100 | 100 | 100 |
| | G P T E S | | 6.4 | |
| | W S - 5 0 0 | 12.1 | | |
| | E X - 6 1 4 B | | | 4.1 |
| 塗膜性能 | 塗膜外觀 | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐候性 (%) | 99 | 99 | 99 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.9 | 1.9 | 1.9 |

20

30

【 0 1 8 9 】

【 表 1 7 】

| 第 1 7 表 | | 実施例 | |
|-------------|-----------------|-----|-----|
| | | 2 7 | 2 8 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(XXVII) | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(XXVIII) | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 |
| 塗膜性能 | 塗膜外觀 | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | ○ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ |
| | 耐候性 (%) | 99 | 99 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.8 | 1.8 |

40

【 0 1 9 0 】

【表 18】

| 第 18 表 | | 比較例 | | |
|-------------|---------------|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 |
| 配合組成 (部) | 複合樹脂組成物(XXIV) | 100 | | |
| | 複合樹脂組成物(XXV) | | 100 | |
| | 複合樹脂組成物(XXVI) | | | 100 |
| | G P T M S | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| 塗膜性能 | 塗膜外観 | ○ | ○ | × |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ |
| | 耐薬品性 | ○ | △ | △ |
| | 耐クラック性 | ○ | ○ | × |
| | 耐候性 (%) | 98 | 40 | 35 |
| | 耐汚染性 (色差 Δ E) | 1.9 | 1.9 | 1.9 |

10

【0191】

第 10 ~ 第 18 表に記載の各組成成分の略称について説明する。

「G P T M S」; 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

「G P T E S」; 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

「W S - 500」; 日本触媒 (株) 製「エポクロス W S - 500」(オキサゾリン基の当量が 220 g / e q 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 %)

20

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

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | テーマコード(参考) |
|-----------------------|------------------|----------------|------------|
| C 0 9 J 151/06 | (2006.01) | C 0 9 J 151/06 | |
| C 0 9 J 157/10 | (2006.01) | C 0 9 J 157/10 | |
| C 0 9 J 133/14 | (2006.01) | C 0 9 J 133/14 | |
| C 0 8 G 77/442 | (2006.01) | C 0 8 G 77/442 | |

F ターム(参考) 4J038 CP091 CQ001 DL131 GA06 GA15 JC34 KA03 MA08 MA10 NA03
NA05 NA12
4J040 DF061 EK071 EK131 JA03
4J246 AA03 AB02 BA04X BA040 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 CB08
EA01 EA05 GB05 GB06 HA22