

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5  C08F 299/00	A1	(11) 国際公開番号  WO 90/11307
(43) 国際公開日 1990年10月4日 (04. 10. 1990)		
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00381          (22) 国際出願日 1990年3月20日 (20. 03. 90)</p> <p>(30) 優先権データ          特願平1/69339 1989年3月23日 (23. 03. 89) JP          特願平1/137477 1989年6月1日 (01. 06. 89) JP          特願平1/137478 1989年6月1日 (01. 06. 89) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)          日本触媒化学工業株式会社          (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.)          [JP/JP]          〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および          (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)          青山孝浩 (AOYAMA, Takahiro) [JP/JP]          〒559 大阪府大阪市住之江区南港中3丁目9番27-402          Osaka, (JP)          中崎三男 (NAKAZAKI, Mitsuo) [JP/JP]          〒569 大阪府高槻市松が丘2丁目19-12 Osaka, (JP)          馬場明和 (BANBA, Akikazu) [JP/JP]          〒567 大阪府茨木市藤の里1-8-511 Osaka, (JP)          吉田雅年 (YOSHIDA, Masatoshi) [JP/JP]          〒545 大阪府大阪市阿倍野区松崎町2丁目7-8-101 Osaka, (JP)          松永俊明 (MATSUNAGA, Toshiaki) [JP/JP]          〒565 大阪府吹田市千里山東4-12-13 Osaka, (JP)</p>		
<p>(54) Title: CROSS-LINKED SPHERICAL PARTICULATE, PRODUCTION THEREOF, COATING COMPOSITION AND RELEASEABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE PRODUCED FROM SAID PARTICULATE, AND ARTICLE COMPRISING THE SAME AS LAMINAR COMPONENT</p> <p>(54) 発明の名称 架橋球状微粒子及びその製造方法、該架橋球状微粒子を用いた塗料組成物及び再剥離性感圧接着剤、並びにこれらを層状構成体として含む物品</p> <p>(57) Abstract</p> <p>This invention discloses a cross-linked spherical particulate having good toughness and elasticity and excellent chemical properties and a method of producing said particulate by polymerizing a dispersion of a radical-polymerizable component (M) containing a radical-polymerizable vinylic compound (V) prepared by the reaction of a specified polyol (a), an isocyanate compound (b), and a radical-polymerizable vinyl monomer (c) having an active hydrogen group. Also disclosed are a coating composition produced from said particulate, a filmy or sheetlike article and an adhesive filmy or sheetlike article produced from said composition, and a releasable pressure-sensitive adhesive and an article thereof produced from said particulate.</p>		

(57) 要約

選定されたポリオール(a)とイソシアネート基含有化合物(b)及び活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体(c)を反応して得られるラジカル重合性ビニル基含有化合物(V)を含有するラジカル重合性成分[M]を分散状態で重合して得られる、タフネス及び弾性が良好で且つ化学的特性の優れた架橋球状微粒子及びその製造方法が開示される。また該架橋球状微粒子を用いた塗料組成物、該塗料組成物を用いたフィルム状物品及びシート状物品並びに接着性フィルム状物品及び接着性シート状物品、更には上記架橋球状微粒子を用いた再剥離性感圧接着剤及び再剥離性感圧接着物品も開示される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリー
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	HU ハンガリー	NO ノルウェー
BJ ベナン	IT イタリー	RO ルーマニア
BR ブラジル	JP 日本	SD スーダン
CA カナダ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KR 大韓民国	SN セネガル
CG コンゴー	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CH スイス	LK スリランカ	TD チャード
CM カメルーン	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

## 明細書

発明の名称

架橋球状微粒子及びその製造方法、該架橋球状微粒子を用いた塗料組成物及び再剥離性感圧接着剤、並びにこれらを層状構成体として含む物品  
5

技術分野

本発明は、タフネス及び弾性等の機械的特性（特に、外力を受けても欠損しにくく、しかも変形後の回復力が良好である特性）に優れ、且つ酸やアルカリ等の薬品や有機溶剤に対する耐久性及び耐侯性に優れた架橋球状微粒子及びその製造方法に関し、この架橋球状微粒子は、塗料、プラスチック材、ゴム等の充填剤、艶消剤、補強剤、ディスプレー用液晶表示板のスペーサー、静電複写用のトナーやキャリヤー、化粧品や歯みがき等の充填剤等として有用である。また本発明においては、該架橋球状微粒子の特性を生かした新規な物品、即ち特異な外観と感触を有する塗膜を与える塗料組成物、該塗料組成物を用いたフィルム状物品、シート状物品、接着性フィルム状物品、接着性シート状物品、更には上記架橋球状微粒子を用いた再剥離性感圧接着剤及び再剥離性感圧接着物品が提供される。  
10  
15  
20

背景技術

球状微粒子としては従来より無機系及び有機系の微粒子が知られており、様々な用途に利用されている。しかし、これら球状微粒子のうち無機系球状微粒子は一般に硬いが弾性が全くななく、また酸やアルカリ等の薬剤や有機溶剤に対する耐  
25

久性が劣る等の欠点があった。また有機系球状微粒子としてはエポキシ系、アクリル系、ポリエステル・ポリエーテルウレタン系（例えば特公昭50-8116号、特開平2-611号、U.S.P.4783502号）、ナイロン系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、フェノール系、アミノ樹脂系等の微粒子が知られている。しかしこのうち非架橋の有機系球状微粒子では、柔軟性は改良されるもののタフネス、弾性あるいは復元性、耐溶剤性、耐熱性および耐薬品性に劣り、また架橋された有機系球状微粒子では、上記無機系球状微粒子及び非架橋の有機系球状微粒子に指摘される欠点の一部は緩和されるものの、タフネス及び弾性等の諸物性と酸やアルカリ等の薬品や有機溶剤に対する耐久性、耐候性を同時に満足し得るものではなかった。

また皮革調もしくはビロード調の表面仕上げ塗膜を与えるものとして、上記の様な無機系もしくは有機系の球状微粒子をバインダー用樹脂に分散せしめた塗料組成物が種々提案されているが、無機系球状微粒子及び有機系球状微粒子には上記の様な欠点があるため、塗料組成物の性能も十分に改善されず、且つ該塗料組成物をフィルム状に形成して得られるフィルム状物や該塗料組成物を基材に塗布して得られるシート状物にしても、性能面で満足し得るものとは言えない。更に上記の様な球状微粒子を感圧接着剤中に分散させてなる再剥離性感圧接着剤も知られているが、この場合も球状微粒子の上記欠点が現われ、接着性、再剥離性、耐久性及び耐候性を十分に満たすものとは言えない。

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、  
その目的は、タフネス及び弾性等の諸物性に優れ、且つ酸や  
アルカリ等の薬品や有機溶剤に対する耐久性や耐候性も良好  
であり、塗料、プラスチック、ゴム等に配合される充填剤、  
5 鮮消剤、補強剤或はディスプレー用液晶表示板のスペー  
サー、静電複写機のトナーやキャリヤー、化粧品や歯みがき  
等の充填剤等として有用な架橋球状微粒子を提供しようとする  
ものである。本発明の他の目的は、上記の様な特性を有する  
10 架橋球状微粒子の製造方法を確立しようとするものである。  
本発明の更に他の目的は、上記架橋球状微粒子の特性を  
生かし、外観及び感触の優れた皮革調もしくはビロード調の  
塗膜を与える塗料組成物、及びこの塗料組成物をフィルム状  
に形成してなるフィルム状物品、並びにこの塗料をシート状  
基材の片面もしくは両面に塗布してなるシート状物品、更に  
15 は該フィルム状物品もしくはシート状物品の片面に接着剤層  
を設けてなる接着性フィルム状物品もしくは接着性シート状  
物品を提供しようとするものである。本発明の更に他の目的  
は、上記架橋球状微粒子を再剥離性向上成分として感圧接着  
剤中に含有せしめた再剥離性感圧接着剤、更にはこの再剥離  
20 性感圧接着剤をシート状基材の片面に塗布してなる再剥離性  
感圧接着物品を提供しようとするものである。上記以外の目的  
は以下の説明によって明らかにされるであろう。

### 発明の開示

本発明の架橋球状微粒子は

25 ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリ

オールを含むポリオール(a)の1種又は2種以上と、  
イソシアネート基を分子中に2個以上有する化合物(b)  
の1種又は2種以上、及び  
活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体(c)の1  
種又は2種以上

5 を反応して得られるラジカル重合性ビニル基含有化合物  
(V)を必須的に含むラジカル重合性成分[M]を、該ラジ  
カル重合性成分[M]を実質的に溶解しない溶媒[S]中で  
分散状態でラジカル重合したものである。

10 上記成分において、ラジカル重合性ビニル基含有化合物  
(V) [以下、ビニル基含有化合物(V)ということがある]を構成する1つの成分であるポリエステルポリオール及  
び／又はポリエーテルポリオールを含むポリオール(a) [以  
下、単にポリオール(a)ということがある]は、架橋球状微  
15 粒子に強度と弾性を与える為に欠くことのできない成分であ  
り、柔軟性を付与するためにも重要な成分となり得るもので  
ある。

ボリエステルポリオールとしては、例えば無水フタル酸、  
イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、  
20 セバチン酸、テトラハイドロ無水フタル酸、無水マレイン  
酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸と、エチレングリ  
コール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコ  
ール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、  
ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチ  
25 レングリコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグ

リコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペ  
ンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2,2-ジメチル-  
3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシ  
プロピオネート、グリセリン、トリメチロールエタン、トリ  
5 メチロールプロパン、ペントエリスリトール等のポリアル  
コールとを、必要であれば変性用成分としてのモノカルボン  
酸やモノアルコールの存在下に縮合反応させることによって  
得られる直鎖状又は分岐状のポリエステルポリオールや、  
β-ラクトン、δ-ラクトン等のラクトンの開環縮合反応に  
よって得られるポリエステルポリオール等を挙げることがで  
10 きる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えばオキシエチレン  
のくり返し度が3以上であるポリオキシエチレングリコー  
ル、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ(オキシプロピ  
15 レン)ポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリオキシブチ  
レングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等の  
グリコール類；ポリオキシプロピレントリオール、ポリ(オ  
キシプロピレン)ポリ(オキシエチレン)トリオール等の如  
きトリオール類；ペントエリスリトール等にアルキレンオキ  
20 サイドを付加反応させて得られる生成物の如きポリオール  
類、等のポリエーテルポリオールを挙げができる。

ポリオール(a)は、上記ポリエステルポリオール及び／ま  
たはポリエーテルポリオールの1種又は2種以上を含むもの  
であるが、この中には、ポリエステルポリオールを製造する  
25 際の原料として用いたポリアルコール(たとえばエチレング

5

リコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、  
1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-  
ペンタンジオール等)の1種以上が適量含まれていてもよ  
い。ただし、これらポリアルコールの含有量は、本発明の特  
徴を損なわない為にポリオール(a)中、50重量%未満とす  
るのが好ましい。

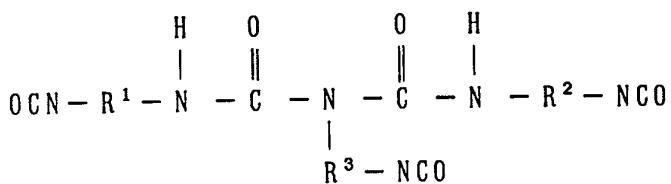
10

15

20

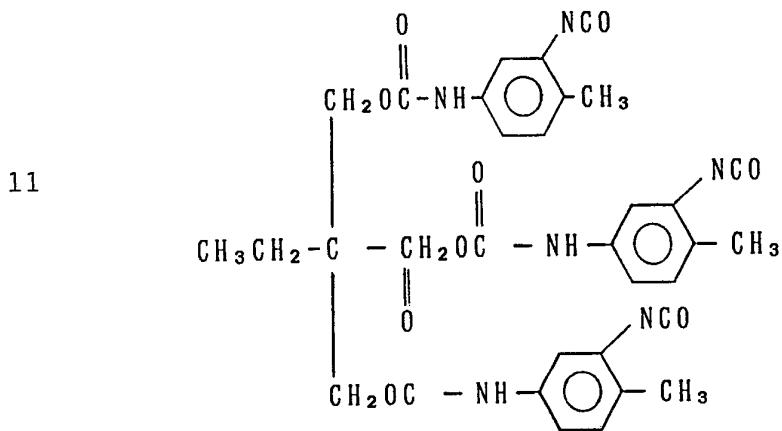
25

次に前記イソシアネート基を分子中に2個以上有する化  
合物(b)〔以下、イソシアネート化合物(b)という〕は、架橋  
球状微粒子にウレタン結合を導入してタフネス及び弾性等の  
諸物性を高めると共に、酸やアルカリ等の薬品や有機溶剤に  
対する耐久性を付与する為に必須の成分である。またこのイ  
ソシアネート化合物(b)は、前記ポリオール(a)と後述する  
活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体(c)とを、イ  
ソシアネート基による反応を介して結合せしめ、ビニル基含  
有化合物(V)にラジカル重合性不飽和基を導入するための  
役割も果たす。このようなイソシアネート化合物(b)として  
は従来公知の多官能イソシアネート化合物をいずれも使用す  
ることができる、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-  
ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソ  
シアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレン  
ジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水  
素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジ  
イソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソ  
ホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミ  
ジュールN(住友バイエルウレタン社製)の如き一般式

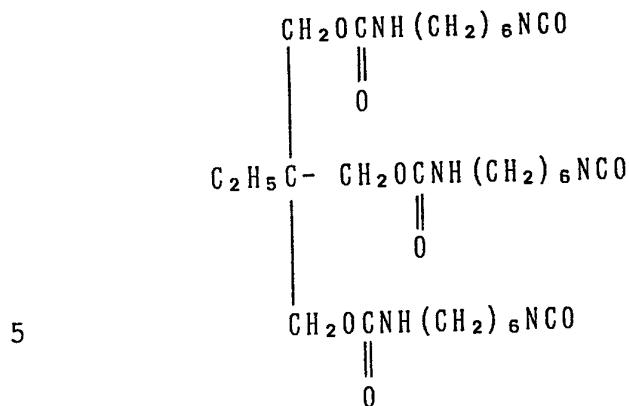


5 (式中  $\text{R}^1$  ,  $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は同一もしくは異なる二価の有機基を表わす)

で表わされるビュレットポリイソシアネート化合物；デスモジュール I L , H L (バイエル A . G . 社製)、コロネット E H [日本ポリウレタン工業株製] の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物；スミジュール L (住友バイエルウレタン社製)、コロネット L [日本ポリウレタン工業株製] の如き下記化学式



11 で表わされるアダクトポリイソシアネート化合物、コロネット H L (日本ポリウレタン社製) の如き下記化学式  
 15 (以下余白)



10

15

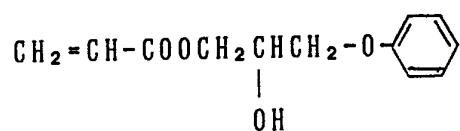
20

25

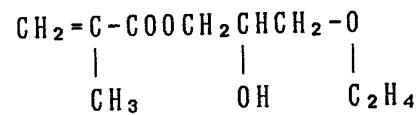
で表わされるアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げる  
 ことができ、これは単独で使用し得るほか 2 種以上を併用す  
 ることもできる。該イソシアネート化合物 (b) の分子中に含  
 まれるイソシアネート基は 2 個以上であるが、4 個を超える  
 ものは通常市販品として入手するのが困難であるので、実用  
 性を考えると 2 ~ 4 個のイソシアネート基を有するものが好  
 ましい。更に本発明のより優れた耐候性の架橋球状微粒子を  
 得るには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化  
 ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュール N [住友  
 バイエルウレタン社製] 等の芳香環を有しないイソシアネー  
 ト化合物を用いるのが好ましい。分子中のイソシアネート基  
 が 1 個であるモノイソシアネート化合物では、ポリオール  
 (a) とモノイソシアネート化合物の反応物である中間生成物  
 が、活性水素を有するラジカル重合性ビニル单量体 (c) と反  
 応し得なくなる。但し、本発明の特徴を損なわない範囲でモ  
 ノイソシアネート化合物をイソシアネート化合物 (b) に混合  
 して用いることは何ら差し支えなく、従って、モノイソシア  
 ネートを不純物として包含するイソシアネート化合物 (b) は  
 特に精製することなくそのままイソシアネート化合物 (b) と

して用いることができる。尚、ポリオール(a)とイソシアネート化合物(b)とを反応するに当たっては、反応促進のために有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

前記活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体(c)  
(以下、単量体(c)という)はビニル基含有化合物(V)に  
ラジカル重合性不飽和基を導入するための必須成分である。  
この単量体(c)としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)  
アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレー  
ト、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カブロラクト  
ン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート(例えばダイセル化  
学工業㈱製商品名“プラクトセルFM”)、フタル酸とプロ  
ピレングリコールとから得られるポリエステルジオールのモノ  
(メタ)アクリレート、コハク酸とプロピレングリコール  
とから得られるポリエステルジオールのモノ(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、  
トリメチロールプロバンジ(メタ)アクリレート、ペンタエ  
リスリトルトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メ  
タ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロ  
イルオキシプロピルメタクリレート、更には下記式[A]～  
[G]で示されるエポキシエステルの(メタ)アクリル酸付  
加物

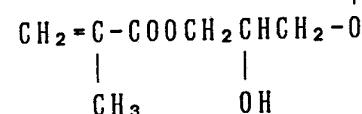


... [ A ]

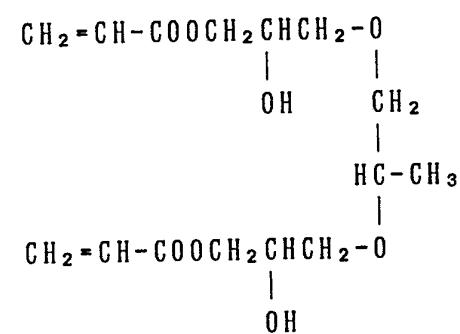


... [ B ]

5

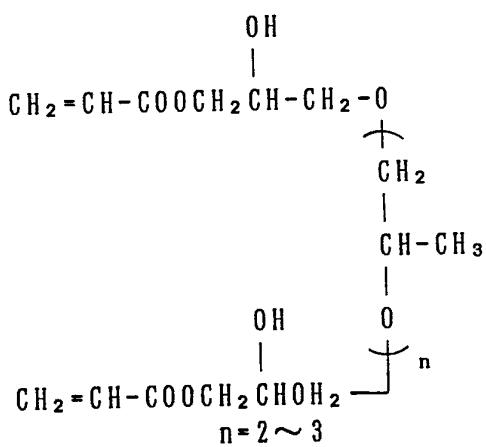


10



... [ C ]

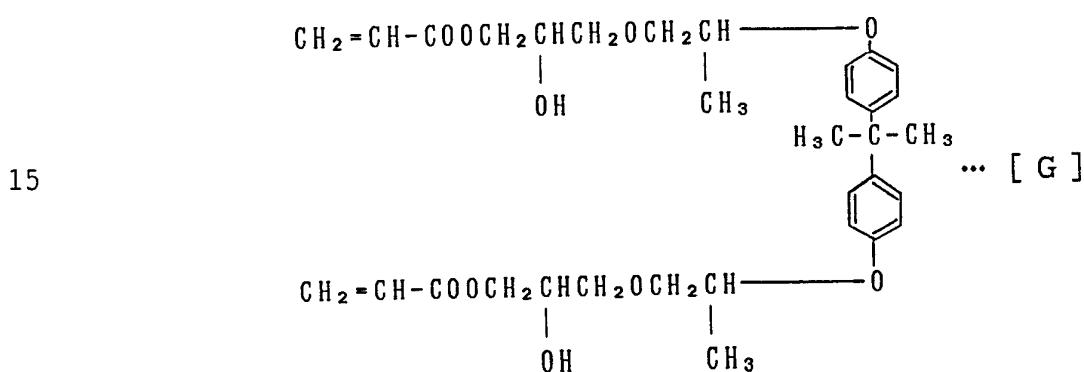
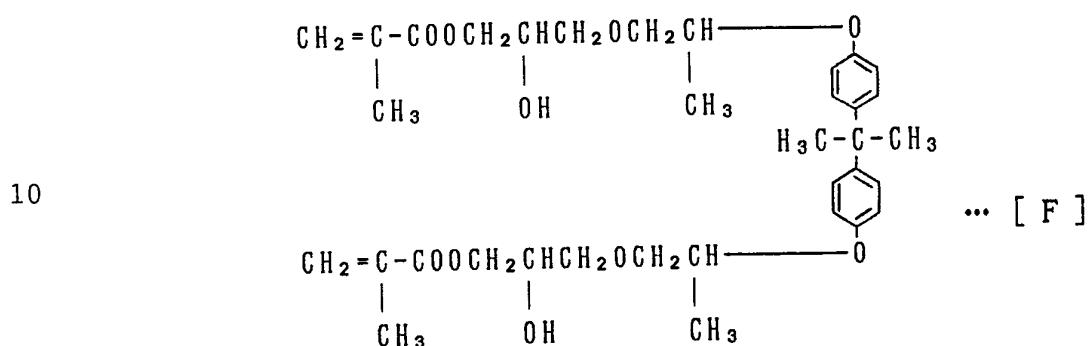
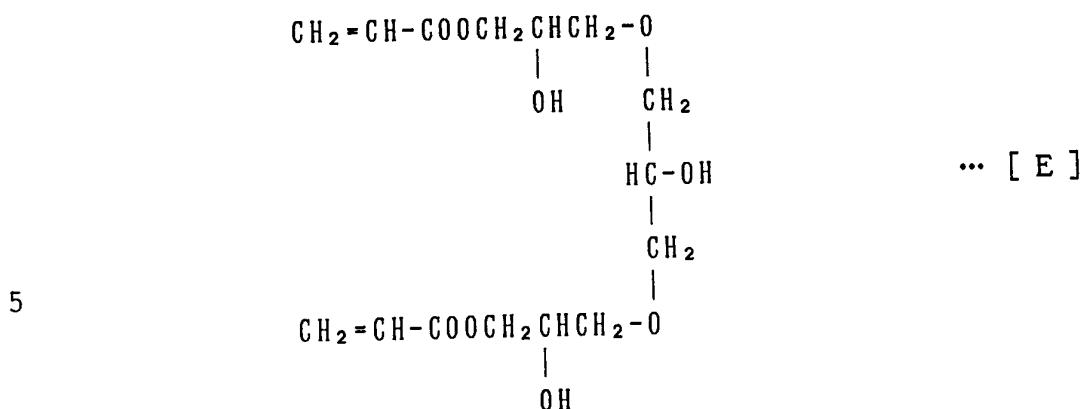
15



... [ D ]

20

( 以 下 余 白 )



20     などの水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、などのカルボキシル基含有ビニル单量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、及びスルホエチル（メタ）アクリレートなどのスルホン酸基含有ビニル单量体；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、

25

2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホス  
フェート、2-(メタ)アクリロイルオキシー-3-クロロ-  
プロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシ  
エチルフェニルりん酸などの酸性りん酸エステル系ビニル単  
量体；N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのメチ  
ロール基を有するビニル単量体等を挙げることができる。こ  
れらは1種又は2種以上を用いることができるが、イソシア  
ネート化合物(b)のイソシアネート基との反応性を考慮する  
と、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルが特に好ま  
しい。

ビニル基含有化合物(V)は、ポリオール(a)、イソシア  
ネート化合物(b)、及び単量体(c)を反応して得られるもの  
であり、それぞれの使用割合は特に制限されるものではない  
が、ポリオール(a)を15～93重量%、イソシアネート化  
合物(b)を5～65重量%、単量体(c)を2～80重量%  
[但し(a)+(b)+(c)の合計は100重量%である]の範  
囲とするのが好ましく、より好ましいのはポリオール(a)が  
35～60重量%、イソシアネート化合物(b)が15～35  
重量%、単量体(c)が5～50重量%の範囲である。

ポリオール(a)は、前述の如く架橋球状微粒子に強度及び  
弾性を付与するための成分であるが、その使用量が15重量  
%未満ではこの特徴が充分発現しなくなる場合があり、93  
重量%を超える場合は、イソシアネート化合物(b)や単量体  
(c)の使用量が少なくなり、得られる架橋球状微粒子の酸や  
アルカリ等の薬品や有機溶剤に対する耐久性及び耐候性が低

下する場合がある。また、イソシアネート化合物 (b) 及び单量体 (c) は、夫々ビニル基含有化合物 (V) にウレタン基及びラジカル重合性不飽和基を導入するための成分であり、タフネス、弾性等の諸物性や耐薬品性が特に優れた架橋球状微粒子を得るために、その使用量を上記範囲とするのが望ましい。

また、該ラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V) の分子量は、数平均分子量1,000～30,000の範囲内が好ましく、数平均分子量が1,000未満の場合は得られる架橋球状微粒子のタフネス及び弾性等の諸物性において、又酸やアルカリ等の薬品や有機溶剤に対する耐久性及び耐候性において充分満足できない場合があり、数平均分子量が30,000を越える場合は、ラジカル重合反応時の作業性が低下する場合がある。

また、特に柔軟性及び復元性に富む架橋球状微粒子を得るために、ラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V) の分子量を5,000～20,000とするのが好ましい。

ラジカル重合性成分 [M] (以下、重合性成分 [M] という) 中のビニル基含有化合物 (V) の使用量は、目的に応じて広い範囲から選ぶことができるが、タフネス及び弾性等の諸物性が特に優れた架橋球状微粒子を得るために、重合性成分 [M] 中に占める比率で20重量%以上とするのがよい。

即ち重合性成分 [M] は、上記ビニル基含有化合物 (V) に加えて必要により他のラジカル重合性单量体 ( $M_0$ ) を共重合成分として含むものであってもよく、ここで使用され得る

他のラジカル重合性単量体 ( $M_0$ ) としては、例えば上記ビニル基含有化合物 (V) の製造に用いた単量体 (c) として例示したものを再び挙げることができると他、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソブロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $n$ -オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルトリグリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリル酸エステル、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルビリジン、ビニルイミダゾールなどの窒素含有ビニル単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル単量体；スチレ

ン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル単量体；酢酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルエーテル；(メタ)アクリロニトリルなどの不飽和シアン化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸のジエステル；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、フルオロオレフィンなどのフッ素系ビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(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などのシリコン系ビニル単量体；などを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を使用することができるが、得られる架橋球状微粒子の耐候性を考慮すると、ラジカル重合性単量体( $M_0$ )のうち50重量%以上が(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましい。更に、得られる架橋球状微粒子を塗料や再剥離性接着剤等の配合材料として用いる場合は、架橋球状微粒子自体にビヒクル成分と反応しうる官能基があると、塗膜や接着剤の耐久性は一段と高められるので、ラジカル重合性単量体( $M_0$ )の一部もしくは全量が活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステルであるのがより好ましい。

本発明の架橋球状微粒子は、前記の重合性成分 [M] を、該重合性成分 [M] を実質的に溶解しない溶媒 [S] 中で分散状態でラジカル重合して得られるもので、粒子内部が架橋構造を有しているものである。粒子内部に架橋構造を形成させるには、

①ビニル基含有化合物 (V) として、分子内にラジカル重合性不飽和基を 2 個以上有するものを用いるか、又は

②ラジカル重合性单量体 ( $M_0$ ) として、多官能 (メタ) アクリル酸エステルやジビニルベンゼン等の多官能モノマーを必須に用いる、

等の手段を採用すればよく、上記①および②の方法を併用することも勿論可能である。但し、重合性成分 [M] がビニル基含有化合物 (V) だけからなるものである場合は、上記①の手段を採用する必要がある。

①の手段を採用する場合、ビニル基含有化合物 (V) は分子内にラジカル重合性不飽和基を 2 個以上有する化合物の均一物質でなければならない理由は何もない。即ち、該ビニル基含有化合物 (V) はポリオール (a)、イソシアネート化合物 (b) 及び单量体 (c) の反応生成物であるために、分子内ラジカル重合性不飽和基の量が異なる化合物の混合物として得られる。従って、反応生成物中に分子内にラジカル重合性不飽和基を 2 個以上有する化合物が混在している限り、特に不純物を除去しなくともビニル基含有化合物 (V) として充分使用可能である。しかしながら、ビニル基含有化合物 (V) は本発明の特徴を發揮させる上で極めて重要な原料であり、

当該反応生成物は分子中のラジカル重合性不飽和基が平均して 1 個以上、より好ましくは平均して 1.5 個以上のものが好適である。

5 ポリオール (a) 、イソシアネート化合物 (b) 及び单量体 (c) からビニル基含有化合物 (V) を製造する方法には特に制限はなく、ポリオール (a) 、イソシアネート化合物 (b) 及び单量体 (c) を同時に反応する方法 [以下、ビニル基含有化合物の製法 (I) という] 、ポリオール (a) とイソシアネート化合物 (b) を反応し、イソシアネート基を末端に有する中間生成物を作った後、单量体 (c) を反応させる方法 [以下、ビニル基含有化合物の製法 (II) という] 、イソシアネート化合物 (b) と单量体 (c) を反応しイソシアネート基を末端に有する中間生成物を作った後ポリオール (a) を反応させる方法 [以下、ビニル基含有化合物の製法 (III) という] などがあり、いずれの方法を用いてもよいが、ビニル基含有化合物の製法 (I) と (III) を採用した場合は、ポリオール (a) とイソシアネート化合物 (b) の反応生成物及び／又はイソシアネート化合物 (b) と单量体 (c) の反応生成物が不純物として混在したものが得られ易い。一方、ビニル基含有化合物の製法 (II) を採用した場合は、本来の目的である分子中にビニル基を 2 個以上有するビニル基含有化合物 (V) が得られ易く、上述の様な不純物が少ない。従って、架橋構造を前記①の方法によって形成する場合は、ビニル基含有化合物の製法 (II) を採用するのが好ましい。尚、ビニル基含有化合物の製法 (II) の中には、ポリオール (a) の全量とイソシアネー  
10  
15  
20  
25

ト化合物 (b) の一部を反応して水酸基を末端に有する中間生成物を作り、その後イソシアネート化合物 (b) の残りを反応させてイソシアネート基を末端に有する中間生成物を作つてから单量体 (c) を反応する方法も含まれる。

5 本発明の架橋球状微粒子は染料及び／又は顔料などの着色剤によって自由に着色されていても良い。着色する方法としては、重合性成分 [M] に着色剤を添加した後ラジカル重合して架橋球状微粒子とする方法や予め架橋球状微粒子とした後着色剤によって着色する方法、もしくはこれらの方法を併用する方法等が挙げられる。

10 又、本発明の架橋球状微粒子中には、本発明の特徴を損なわない範囲で且つ使用目的に応じて種々の添加剤を含有させることができる。例えば発泡剤は、該微粒子を多孔質化し或は中空化する目的で使用できる。帯電防止剤、導電剤、紫外線吸収剤などもそれぞれの目的に合わせて添加できる。これら15 の添加剤は架橋球状微粒子を製造する前後のいずれの段階で加えてても良いが、通常は架橋球状微粒子の製造前の原料段階で配合するのがよい。

本発明に係る架橋球状微粒子の製造方法は、ビニル基含有20 化合物 (V) を必須に含み必要によりラジカル重合性单量体 ( $M_0$ ) も含む重合性成分 [M] を、該重合性成分 [M] を実質的に溶解しない溶媒 [S] 中、分散状態でラジカル重合することによって達成される。

25 重合性成分 [M] を実質的に溶解しない溶媒 [S] としては、例えば水；n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタ

ン、n-オクタン、イソオクタン、デカン、リグロイン、ケロシン、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソピロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコールなどのアルコール系溶剤；イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシリエーテルなどのエーテル系溶剤；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、グリセリンなどの多価アルコール系溶剤；アミルベンゼン、p-シメンなどを挙げることができ、これらは単独溶媒として若しくは2種以上の混合溶媒として使用することができるが、重合性成分 [M] の分散性及び反応性の面からするとヘキサン、ヘプタン、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素或は水が最適である。

尚上記製法を実施するに当たっては、分散状態でのラジカル重合を容易にする為に分散剤 [D] を用いるのが好ましい。溶媒 [S] として水を使用する場合の好ましい分散剤 [D] としては水溶性化合物 [D<sub>w</sub>] が挙げられ、中でも水溶性高分子化合物及び／又は水溶性界面活性剤が賞用される。水溶性高分子化合物としては、例えばゼラチン、澱粉などの天然高分子化合物；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの半合成高分子化合物；ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸及びそのソーダ塩、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリオキシエチ

レングリコール、ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物、ポリマレイン酸、スチレンーマレイン酸共重合体などの合成高分子化合物；などをあげることができ、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。水溶性高分子化合物の中でも特に合成高分子化合物が好ましい。

水溶性界面活性剤としては、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性の界面活性剤を単独もしくは併用して用いることができる。陰イオン性界面活性剤としては、たとえばラウリル硫酸アルカリ金属塩、ラウリル硫酸アンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、ステアリル硫酸アルカリ金属塩、ステアリル硫酸アンモニウム塩等のアルキル硫酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、スルホン化バラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化バラフィンのアンモニウム塩、などが挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンのモノ、ジ及びトリラウリル酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンのモノ、ジ及びトリステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールのモノ及びジラウリル酸エステル、ポリエチレングリコールのモノ及びジステアリン酸エステルなどが挙げられ、陽イオン性界面活性剤としては、たとえばラウリルトリメチルアンモニウム

ムハライド、ラウリルトリエチルアンモニウムハライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムハライド、アルキルベンジルジエチルアンモニウムハライドなどが挙げられ、これらの中から 1 種又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。但し陰イオン性界面活性剤と陽イオン性界面活性剤を併用すると凝集の原因になることがあるので注意すべきである。上記水溶性高分子化合物と水溶性界面活性剤は分散剤 [D] として各々単独で使用し得るほか、2 種を同時に用いることもできる。

溶媒 [S] として水以外の有機溶剤を用いる場合の分散剤 [D] としては、用いる有機溶剤に可溶の高分子化合物が好ましく、例えばソルビタンモノラウレートやソルビタンモノステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどの脂肪酸エステル類；ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物やポリ（プロピレンオキサイド～エチレンオキサイド）ブロック化合物などのアルキレンオキサイド付加物；アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂などのアルキド樹脂；などの高分子化合物をあげることができ、使用する有機溶剤の種類に応じてこれらの 1 種又は 2 種以上の混合物を適宜選択して用いることができる。特に、溶媒 [S] として脂肪族炭化水素を用いる場合は、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂などが好ましく、分散性の面からアルキド樹脂及び／又はウレ

タン変性アルキド樹脂が特に好ましい。

分散剤 [D] の好ましい配合量は重合性成分 [M] に対し  
0.001 ~ 20 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 1.5 重量% の範  
囲である。また分散剤 [D] の添加時期は、重合性成分  
5 [M] を溶媒 [S] に分散するのに適した時期であればいつ  
でもよい。また添加方法にも一切制限がなく、分散剤 [D]  
单独で添加する方法、あるいは重合性成分 [M] 及び／又は  
溶媒 [S] に分散乃至溶解した状態で反応系に添加する方  
法、もしくはこれらを組合せた方法を採用することができ  
10 る。

重合性成分 [M] を溶媒 [S] 中に分散させる方法とし  
ては、例えば溶媒 [S] の存在下、攪拌状態で重合性成分  
[M] を一挙に／又は徐々に添加して溶媒 [S] が連続相で  
ある順相分散状態にする分散方法（以下、順相分散方法とい  
う）；重合性成分 [M] の存在下、攪拌状態で溶媒 [S] の  
一部を一挙に／又は徐々に添加して一旦重合性成分 [M] が  
連続相である安定な逆相分散状態とし、次いで残りの溶媒  
15 [S] を添加して溶媒 [S] が連続相である順相分散状態に  
相転換させる分散方法（以下、逆相分散－相転換法という）  
などがありいずれの方法を採用してもよい。  
20

本発明においては上記いずれの方法によっても、真球状の  
微粒子を得ることができ、この様な真球状微粒子を用いるこ  
とによって、前記した用途において極めて有用な効果を発現  
させることができる。

25 尚順相分散方法を採用した場合には、粒径の大きな粒子や

小さな粒子が混ざった粒径分布の広い架橋球状微粒子が得られる場合が多く、逆相分散－相転換法を採用した場合には、粒径分布の狭い粒径のそろった架橋球状微粒子が得られ易い。この架橋球状微粒子はいずれの用途に適用するにしても粒径分布のそろったものの方が好ましく、殊にすぐれたギャップ精度が求められるディスプレー用液晶表示板のスペーサー等に用いる様な場合には、特に粒径分布の狭い微粒子を用いることが望まれるので、この様な場合は、逆相分散－相転換法を採用するのがよい。

該逆相分散－相転換法においては、まず最初につくられる重合性成分 [M] が連続相である逆相分散状態における重合性成分 [M] と溶媒 [S] との重量比を 40/60～95/5 とすることが望ましい。重量比が 40/60 未満である場合には安定な逆相分散状態を経由せずに順相分散状態となるため、重合によって得られる架橋球状微粒子の粒径分布が広くなる。一方、重量比が 95/5 を超える場合には逆相分散状態から順相分散状態への相転換がうまくいかず、ラジカル重合によって得られる架橋球状微粒子の粒径分布が広くなったり、真球状でない微粒子が多くなる場合がある。

ラジカル重合性成分 [M] を溶媒 [S] 中に分散させる場合に用いる器具としては、例えばホモジナイザー、ホモミキサーなどの高剪断力攪拌器具や、カイ形又はイカリ形の攪拌羽根などの低剪断力攪拌器具などを挙げることができ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を併用して用いることができ。この時、重合性成分 [M] の粘度を低下させて分散時の

作業性を向上させる目的で、該重合性成分 [M] を溶解する溶剤を一部併用してもよい。この様な溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤等が挙げられる。  
5 重合性成分 [M] をラジカル重合する時に用いるラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ジーテーブチルバーオキサイドなど通常のラジカル重合開始剤を挙げることができ、これらは通常重合性成分  
10 [M] に対し 0.01～20 重量%、より好ましくは 0.1～10 重量% 程度使用される。反応温度は室温から 200℃、好ましくは 60～150℃ の範囲である。

架橋球状微粒子は製造条件にもよるが、通常は粒径 0.5～  
15 2,000 μm の球状形態のものとして得られる。しかし重合中に若干の凝集を起こすと粟つぶ状の球形粒子の集合体になったり、あるいは橢円形のものとして得られることもあり、本発明はこれらを排除するものではない。

また、本発明の架橋球状微粒子の平均粒径は、前記した分散剤 [D] の種類とその使用量、重合性成分 [M] を溶媒 [S] 中に分散させる際の重合性成分 [M] の濃度や攪拌強度を適宜選ぶことにより調節することができ、特に分散剤 [D] の使用量あるいは攪拌強度により調節する方法が有効である。たとえば分散剤 [D] の使用量を多くすると平均粒径を相対的に小さなものをとることができ、逆に使用量を少  
25 25

なくすると平均粒径の大きなものが得られ易くなる。また分散時に強攪拌を加えると平均粒径の小さなものが得られ易く、緩やかな攪拌条件を採用すると平均粒径の大きなものが得られ易くなる。

5 本発明において架橋球状微粒子はラジカル重合後、溶媒 [S] 中に分散したままの状態で得ることができるが、濾過あるいは遠心分離によって溶媒 [S] から分離し溶媒 [S] による湿潤状態で保ったり、更には他の溶媒により置換したり、あるいは洗浄、乾燥することによって粉体状で得ること  
10 も可能である。

かくして得られる架橋球状微粒子は、前述の如く硬度、強度および弾性等の物性に優れ、且つ酸やアルカリ等に対する耐薬品性や耐溶剤性及び耐候性の良好なものであり、塗料や各種プラスチック材、ゴム等の充填剤、艶消剤、補強剤として、更にはディスプレー用液晶表示板のスペーサー、静電複写用のトナーやキャリヤー、化粧品や歯磨等の充填剤等として有用である。  
15

こうした用途の中で上記架橋球状微粒子は、適当なバインダー用樹脂と組合せることによって優れた外観と感触の塗料  
20 組成物を与え、また感圧接着剤と組合せることによって良好な再剥離性感圧接着剤を与える。また上記塗料組成物は、様々な基材に塗布して美感を高める為の塗料として活用し得るほか、これをフィルム状に形成し、或はシート状基材の表面に塗布して被膜を形成すると、外観及び感触が良好でテーブルクロス、ブックカバーの如く単独で機能するもの、更に  
25

は各種物品や壁等表面仕上げ材等として有用なフィルム状物品およびシート状物品を得ることができ、更にこれらフィルム状物品もしくはシート状物の片面に接着剤層を形成すると、内外装用の壁貼り材をはじめ各種車輛や各種物品の内外装材として有用な接着性フィルム状物品及び接着性シート状物品を得ることができる。また上記の再剥離性感圧接着剤を紙等のシート状基材に塗布すると、タックメモ材等として有用な再剥離性感圧接着物品を得るので、以下これらについて詳述する。

10 [塗料組成物]

前述の架橋球状微粒子をバインダー用樹脂中に分散させたもので、架橋球状微粒子の前記特徴が有効に発揮され、皮革調もしくはビロード調の外観と感触の特異な塗膜を与える塗料組成物である。尚、塗料組成物として利用される架橋球状微粒子の好ましい粒径は、平均粒径で $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ のものであり、更に好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のものである。 $1 \mu\text{m}$ 未満のものでは、該微粒子が塗膜中に埋設してしまって皮革調もしくはビロード調の外観及び感触が発揮され難くなり、一方 $100 \mu\text{m}$ を超える粗粒物では、塗膜の感触が悪くなる場合がある。架橋球状微粒子と組合せて用いられるバインダー用樹脂は、架橋球状微粒子を各種基材表面に固着させるための成分であり、常温若しくは加熱条件下に皮膜を形成し得るものであれば制限なく使用することができ、例えば塗料用バインダー樹脂として従来公知の、アクリル樹脂、ビニル樹脂、アルキド樹脂、ポリエス

テル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、オレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、シロキサン樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂又はシリコン変性アクリル樹脂等を使用することができ、具体的には下記の様なものが例示され  
5 る。

#### アクリル樹脂

前記重合性ビニル単量体(c) 及び他の重合性単量体(M<sub>0</sub>)として例示したアクリル系単量体、殊にアルキル(メタ)アクリレートを主成分とする単量体を単独重合もしくは共重合して得られる樹脂等。  
10

#### ビニル樹脂

例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン等の単量体を主成分とする単量体を単独重合もしくは共重合して得られる塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等。

#### アルキド樹脂

本発明で使用されるポリエステルポリオールの原料として先に記載したポリオールを用い、同様に縮合反応させることによって得られる、主として不飽和のポリエステル樹脂を、不飽和結合を有する高級脂肪酸で変性したアルキド樹脂等。  
20

#### ポリエステル樹脂

本発明で使用されるポリエステルポリオールの原料として先に記載したポリオールを用い、同様に縮合反応させることによって得られる、主として飽和のポリエステル樹脂等。

#### エポキシ樹脂

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂、たとえば  
ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの付加重合体、フェ  
ノール樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等。

ウレタン樹脂

5 1 分子中に 2 個以上の水酸基を有するアクリル樹脂、アル  
キド樹脂、ポリエステル樹脂等と、本発明で使用される前記  
イソシアネート化合物 (b) とを反応させて得られるウレタン  
樹脂等。

フッ素樹脂

10 1 フッ化ビニル、2 フッ化ビニル（フッ化ビニリデン）、  
3 フッ化ビニル等を必要に応じ他の単量体と共に重合して得ら  
れる樹脂等。

オレフィン樹脂

15 エチレンやプロピレン等のオレフィンの単独もしくは共重  
合体、あるいはそれらの塩素化物等。

ポリアミド樹脂

ナイロン、共縮合ナイロン、更には大豆油等の不飽和脂肪  
酸を 2 量化し、ジアミンと反応させることによって得られる  
ポリアミド樹脂等。

20 シロキサン樹脂

珪素樹脂とも称され、オルガノクロロシランの脱水縮合に  
よって得られるシロキサン樹脂等。

シリコン変性ポリエステル樹脂

上記シロキサン樹脂によって変性されたポリエステル樹  
脂。

シリコン変性アクリル樹脂

上記シロキサン樹脂によって変性されたアクリル樹脂。

これらのバインダー用樹脂は、塗膜に要求されるタフネス及び弾性等の諸物性とか、また酸やアルカリ等の薬品性や有機溶剤に対する耐久性、耐候性などの要求に応じてこれらの  
5 1種又は2種以上を適宜選択すればよく、勿論ラッカータイプのものであってもかまわない。

特にアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂、シリコン変性アクリル樹脂は、架橋球状微粒子との親和性や基材への密着性が優れており、透明性等の外観を損なうことなく耐久性に優れた塗膜を形成するので好ましい。更に、これらバインダー用樹脂は、本発明の塗料組成物の特長をより引き出すためには、柔軟で強靭なものであることが好ましい。このようなバインダー用樹脂はその化学構造、分子量、ガラス転移温度、架橋密度、架橋剤の種類等を適宜選ぶことによって得ることができる。該塗料組成物中における架橋球状微粒子の含有量は特に制限されず広い範囲とすることができるが、使用量があまり少量の場合は皮革調もしくはビロード調の外観と感触の発現が不充分となり、一方過度に含有させると架橋球状微粒子の固着力が低下し、使用時に該架橋球状微粒子が塗膜から脱落するといった問題を引起し易くなるので、塗料組成物における架橋球状微粒子の含有量は固形分換算で3～80重量%とするのが好ましい。得られる塗膜に艶消し効果も発現させたい場合には、該架橋球状微粒子  
10  
15  
20  
25

の含有量を固形分換算で 10 ~ 80 重量% の範囲にするのが好ましい。尚、得られる塗膜の厚みは、用いた該架橋球状微粒子の平均粒子径と同じかそれ以上であることが均一に塗布された塗膜を得る上において好ましい。

5 架橋球状微粒子とバインダー用樹脂を用いて塗料組成物を得る方法にも格別制限はなく、例えばバインダー用樹脂を含む溶液もしくは分散液と架橋球状微粒子の分散液とを混合する方法、固体のバインダー用樹脂を架橋球状微粒子の分散液に溶解もしくは分散する方法、粉体状の架橋球状微粒子をバインダー用樹脂の溶液もしくは分散液に添加し分散する方法等が挙げられる。混合の際は適当な混合機を用いても良い。

また、この塗料組成物には、架橋球状微粒子及びバインダー用樹脂以外に、必要により他の成分を加えることができる。例えば無機系微粒子や上記架橋球状微粒子に該当しない有機系微粒子は本発明の特徴を損なわない範囲内で併用することができる。更に、要求される塗料特性や塗膜性能に応じて、通常使用される種々の希釈溶剤、顔料、充填剤、硬化触媒、各種塗料添加剤、改質用樹脂（たとえば繊維素誘導体など）等を適宜配合することもできる。

ところで本発明の塗料組成物は任意の方法で着色することができ、着色法としては、着色された架橋球状微粒子を用いる方法、着色されたバインダー用樹脂を使用する方法、或はこれらを適当に組合せて採用する方法を挙げることができ、25 またバインダー用樹脂として透明のものを使用する場合は、

着色された被塗物を使用することにより当該被塗物の彩色を塗膜の色として反映させることもできる。尚、透明あるいは着色されたバインダー用樹脂に、2種以上の異なった色で着色された架橋球状微粒子を配合し、或は着色された被塗物を組合せると、深みのある“しもふり状”の色彩を持った塗膜を得ることができる。この塗料組成物を塗布して得られる塗膜は、たとえば天然皮革やビロード調織維織物に似た高級な外観と感触を有しており、且つ架橋球状微粒子の粒子径や配合量を調整することによって艶消し効果を与えるとともにでき、金属、プラスチック、紙、木材、無機建材等様々の基材に塗布することによって、それらの外観及び感触を著しく改善することができる。

#### [フィルム状物品およびシート状物品]

上記塗料組成物をフィルム状に形成すると、天然皮革調もしくはビロード調織維織物調の外観・感触を持ったフィルム状物品を得ることができ、また該塗料組成物をシート状基材に塗布すると、同様に天然皮革調もしくはビロード調の外観・感触を有するシート状物品を得ることができる。シート状基材としては、たとえばプラスチックやゴム（無気泡状のもののほか、独立気泡型や連続気泡型として弾性を与えたものを含む）、金属、紙、織物、編物、不織布及び各種無機材料等からなる様々のシート状物が用いられる。更に該塗料組成物を天然皮革や合成皮革の表面に塗布するとその外観や耐薬品性等を一段と高めることができる。尚塗料組成物をシート状基材上に塗布する場合は、必要により下塗り剤を用いて

塗膜密着性を高めることも有効である。フィルム状物の厚みも特に限定されないが、取扱い易さや強度等の観点からすると 30～500 μm のものが好ましく、またシート状物に形成される塗膜の好ましい厚さは 20～2000 μm 程度である。かくして得られるフィルム状物品及びシート状物品は、これ等を単独に用いてテーブルクロスやテーブルマットをはじめとする様々の装飾用フィルム材もしくはシート材として広く利用することができる。更に該フィルム状物品及びシート状物品は、従来より表面材料として皮革等が用いられているものを含む各種物品の表面装飾材料として用いたり、必要に応じて裏面に接着剤を塗布し、或は接着剤の塗布された被着物、たとえば壁、建材、家具、車輛等の様々の物品の内外表面仕上げ材として広く使用することができる。

#### [接着性フィルム状物品および接着性シート状物品]

上記のフィルム状物品またはシート状物品の片面に接着剤を塗布して接着性を与えると、壁紙等の内外装材として或は各種車輛ボックス、本棚、机、家具等の内外装材等としての実用性を高めることができる。ここで使用される接着剤には一切制限がなく、水溶液型、溶剤溶液型、エマルジョン型、無溶剤型等の各種形態のアクリル系、天然ゴム系、合成ゴム系、シリコン系等の各種接着剤、感圧接着剤、再湿性接着剤、ホットメルト型接着剤等を使用することができ、これらの中でも一般的なのは感圧接着剤および再湿性接着剤である。感圧接着剤を使用する場合は、接着層の表面に離型紙を貼合しておき、該離型紙を剥離してからそのまま基材表面へ

貼合し得る様にするのがよい。

接着性フィルム状物品を製造する方法としては、塗料組成物を造膜して得られるフィルム状物の片面の一部もしくは全部に接着剤を塗布し、必要に応じて乾燥させる方法、予め離型紙上に接着剤を部分的もしくは全面に塗布しておき、これをフィルム状物の片面に転着させる方法、等を採用することができる。また接着性シート状物品を製造する方法としては、シート状基材の片面に塗料組成物を塗布して皮膜を形成した後、他面に接着剤を塗布する方法、その逆の手順を採用する方法、これらを同時に行なう方法、を採用することができる、この場合も接着剤層はシート状基材の片面全域に形成し得るほか部分的に形成することもできる。また接着剤として感圧接着剤を使用する場合は、感圧接着剤を用いて予め作製された両面感圧接着テープの片面を、塗料組成物により片面に皮膜の形成されたシート状物の他面側、或は塗料組成物により形成された単独フィルムの片面に貼り付ける方法、を採用することも可能である。

接着剤層の厚みには一切制限がなく、接着剤の種類や用途等を考慮して適当に決めればよいが、一般的なのは10~1000 $\mu\text{m}$ 程度である。

#### [再剥離性感圧接着剤]

前記の架橋球状微粒子を適量の感圧接着剤と混合したもののは、高性能の再剥離性感圧接着剤となる。即ち架橋球状微粒子は、再剥離性感圧接着剤中ににおいて感圧接着剤を連続相として分散状態で混在するものであり、これを紙等の適当な基

5

10

材上に塗布すると、表面に架橋球状微粒子の一部が部分的に埋込まれた状態で露出する。従って再剥離性感圧接着剤の表面は、感圧接着性を有する感圧接着剤中に接着性を持たない架橋球状微粒子の一部が微細な凸部としてほぼ均一に分布したものとなる。ここで架橋球状微粒子は前述の如く弾性を有しているので、この表面を感圧接着させたときは該架橋球状微粒子が接着時の押圧力に抗して若干弾性変形した状態で被着体に接着される。そして実際の感圧接着面積は架橋球状微粒子の露出面積分だけ少なくなって、且つ該微粒子の弾性復帰力により剥離方向の力が作用していることになり、これらが相まって再剥離性の非常に優れたものとなる。

15

こうした再剥離性をより効果的に発揮させるためには、架橋球状微粒子として平均粒径が 3 ~ 70  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 5 ~ 50  $\mu\text{m}$  の比較的粒径のそろったものを使用するのがよく、また架橋球状微粒子と感圧接着剤の好ましい配合比率は、固形分重量で前者 3 ~ 80 部に対し後者 97 ~ 20 部の範囲、より好ましくは前者 20 ~ 70 部に対し後者 80 ~ 30 部の範囲である。

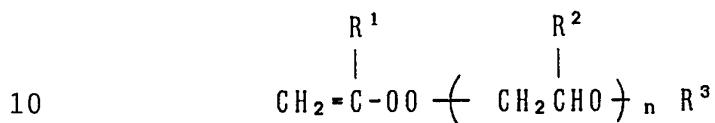
20

尚、架橋球状微粒子と組合せて使用される感圧接着剤の種類は特に限定されず、従来公知の熱可塑性もしくは熱硬化性のアクリル系、天然ゴム系、合成ゴム系、シリコン系の感圧接着剤をいずれも使用することができ、その形態としては溶剤溶液型、エマルジョン型、ホットメルト型、無溶剤光硬化型等があるが、耐久性の観点から特に好ましのはアクリル系の溶剤溶液型感圧接着剤である。その中でも前記架橋球状

25

微粒子との組合せにおいて特に好ましいのは、下記化合物(A)と、化合物(B)及び／又は化合物(C)とからなる単量体混合物〔但し、(A)+(B)+(C)=100重量%〕をラジカル共重合して得られる感圧接着剤、或は化合物(A)と化合物(B)及び／又は化合物(C)と、化合物(D)とからなる単量体混合物〔但し、(A)+(B)+(C)+(D)=100重量%〕をラジカル共重合して得られる感圧接着剤である。

## (A) 一般式



(但し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一もしくは異なって水素またはメチル基、nは0または1～5の整数を示し、R<sup>3</sup>はnが0のときは炭素数4～12のアルキル基、nが1～5の整数であるときは炭素数1～5のアルキ基を表わす)

で示される(メタ)アクリル酸エステル系化合物(A)の1種又は2種以上：下記化合物(D)を併用しない場合は85～99.99重量%、該化合物(D)を併用する場合は65～96.99重量%

20 (B)分子中に水酸基を有するラジカル重合性不飽和化合物

(B)の1種または2種以上：0.01～5.0重量%

(C)分子中にカルボキシ基を含有するラジカル共重合性不飽和化合物(C)の1種又は2種以上：0.1～10.0重量%

25 (D)上記以外のラジカル重合性不飽和化合物(D)の1種又

は 2 種以上 : 3.0 ~ 20.0 重量部

上記化合物 (A) の具体例としては、(メタ) アクリル酸  
ブチルエステル、(メタ) アクリル酸イソブチルエステル、  
(メタ) アクリル酸第 2 級 - ブチルエステル、(メタ) アク  
5 リル酸第 3 級 - ブチルエステル、(メタ) アクリル酸アミル  
エステル、(メタ) アクリル酸イソアミルエステル、(メ  
タ) アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸シク  
ロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸ヘプチルエсте  
ル、(メタ) アクリル酸オクチルエстеル、(メタ) アクリ  
10 ル酸イソオクチルエSTEル、(メタ) アクリル酸 - 2 - エチ  
ルヘキシルエSTEル、(メタ) アクリル酸ノニルエSTEル、  
(メタ) アクリル酸イソノニルエSTEル、(メタ) アクリル  
酸デシルエSTEル、(メタ) アクリル酸ドデシルエSTEル、  
(メタ) アクリル酸ブトキシエチルエSTEル、(メタ) アク  
15 リル酸エチルカルビトールエSTEル、(メタ) アクリル酸メ  
チルトリグリコールエSTEル、(メタ) アクリル酸ジプロピ  
レングリコールメチルエーテルエSTEル等を挙げることがで  
き、これらの 1 種または 2 種以上用いることができる。

該化合物 (A) は感圧接着剤にタックおよび粘着力を与える  
20 ための必須成分であり、原料化合物中の好ましい配合量は、  
化合物 (D) を併用する場合は 6.5 ~ 96.99 重量%、併用しな  
い場合は 8.5 ~ 99.99 重量% の範囲である。化合物 (A) の量  
が上記範囲未満である場合は十分な初期タックおよび粘着力  
が発現しにくく、一方上記範囲を超える場合は満足のいく再  
25 剥離性が得られ難くなる。

次に上記化合物(B)の具体例としては、ヒドロキシエチル  
5 (メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ  
レート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラ  
クトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート〔例えば、商品  
名“プラクセルFM”、ダイセル化学工業製〕、フタル酸  
10 とプロピレンジコールとから得られるポリエステルジオー  
ルのモノ(メタ)アクリレート、こはく酸とプロピレンジコ  
ールとから得られるポリエステルジオールのモノ(メタ)  
アクリレート、ポリエチレンジコールモノ(メタ)アクリ  
レート、ポリプロピレンジコールモノ(メタ)アクリレー  
トなどの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル等が挙  
げられ、これらは単独で使用し得るほか2種以上を併用する  
ことも可能である。

また上記化合物(C)の具体例としてはアクリル酸、メタア  
15 クリル酸、クロトン酸等の不飽和一塩基酸；マレイン酸、フ  
マル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和二塩基酸およ  
びこれらのモノエステルを挙げることができ、これらのうち  
1種又は2種以上を用いることができる。上記化合物(B)及  
び化合物(C)はいずれも架橋成分として作用し、感圧接着剤  
20 に再剥離性を与えるという意味で同効物質であり、化合物  
(B)と化合物(C)は併用してもよく或は一方のみを使用して  
もよい。尚、化合物(B)の原料混合物全体に占める好ましい  
量は、0.01～5.0重量%、より好ましくは0.1～3重量%、  
化合物(C)の好ましい量は0.1～10.0重量%、より好ましく  
25 は0.5～5重量%であり、化合物(B)及び／又は化合物(C)

が上記範囲未満である場合は、得られる感圧接着剤の再剥離性が充分に上がらず、一方上記範囲を超える場合は、感圧接着剤がタック不足となる傾向が生じてくる。尚化合物(B)、(C)の中でもより好ましいのは化合物(B)であり、化合物(B)と(C)を併用すると最良の結果が得られる。

次に上記化合物(D)の具体例としては、エチレン、ブタジエン等の脂肪族不飽和炭化水素類；塩化ビニル等の脂肪族不飽和炭化水素類のハロゲン置換体；ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルエーテル類；アリルアルコールと各種有機酸とのエステル類や各種アルコールとのエーテル類；アクリロニトリル等の不飽和シアン化合物；(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド化合物；(メタ)アクリル酸グリシジル等の不飽和グリシジル化合物；アルキル基の炭素数が4～12以外の(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび(メタ)アクリル酸アリールエステル；クロトン酸等の不飽和一塩基性カルボン酸の各種エステル類；マレイン酸、フマル酸等の不飽和二塩基性カルボン酸の各種ジエステル類等を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも、タックと再剥離性をバランス良く発揮させるうえで最も好ましいのは、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルである。

これらのラジカル重合性不飽和化合物(D)は必須という訳ではなく、前記化合物(A)や化合物(B)及び／もしくは化合

物(C)の組合せによっては省略することもできるが、再剥離性を一層高めるうえでは、原料混合物中に20重量%以下、より好ましくは3.0～20.0重量%含有させるのがよい。20重量%を超えると、得られる感圧接着剤に充分なタックを与えることができなくなることがあるので注意すべきである。  
5

上記化合物(A)を、化合物(B)及び／又は化合物(C)、更にはこれらと化合物(D)よりなる原料混合物の重合方法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等、公知のあらゆる方法を採用できるが、最も一般的なのは溶液重合及び乳化重合である。  
10

かくして得られる感圧接着剤には、最終的に得られる再剥離性感圧接着剤の再剥離性を一層改善するため、感圧接着剤の不揮発分100重量部に対し0.1～10.0重量部程度の架橋剤を添加することができる。ここで使用される架橋剤としては、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、多価金属化合物等が例示される。イソシアネート系化合物の具体例としては、前記架橋球状微粒子の製造原料として例示したイソシアネート化合物(b)を再び挙げることができ、中でも特に好ましいのは“コロネートL”[日本ボリウレタン工業㈱製商品名]、“コロネートE H”[同前]、“スマジュールN”[住友バイエルウレタン工業㈱製商品名]、“スマジュールL”[同前]、“スマジュールI L”[バイエルA. G. 製商品名]、“スマジュールH L”[同前]である。エポキシ系化合物の具体  
15  
20  
25

例としては、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリジルアミン等のポリグリシジル化合物や、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂等が挙げられる。またメラミン・ホルムアルデヒド樹脂の予備縮合物やそのアルキルエーテル化物等；グアナミン系化合物の具体例としては、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ノルボルナンカルボグアナミン等の予備縮合物やそのアルキルエーテル化物等；多価金属化合物の具体例としては、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が夫々挙げられる。

更にこれらの感圧接着剤には、必要に応じて粘着付与剤（ロジンエステル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、キシレンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、低分子量スチレン系樹脂、テルペン樹脂等）、増粘剤（ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等）、pH調整剤（アンモニア、アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸、ほう酸、りん酸等）、着色剤（顔料、染料等）、可塑剤、軟化剤、酸化防止剤、充填剤、粘性調節剤等を適量含有させることができる。

かくして得られる感圧接着剤と前述の架橋球状微粒子を含有する再剥離性感圧接着剤は、当該感圧接着剤の有する適度のタック及び架橋球状微粒子の優れた弾性による再剥離性向上効果が相加的乃至相乗的に発揮され、適度のタックと優れた再剥離性を兼備した優秀なものとなる。

## [再剥離性感圧接着物品]

上記の再剥離性感圧接着剤をフィルム状もしくはシート状基材の片面に塗布すると、再剥離性感圧接着物品が得られる。再剥離性感圧接着物品の具体例としては、たとえば事務用のタックメモ、再剥離性ラベル、再剥離性包装袋等が挙げられる。ここで使用される基材としては、前記接着性シート状物品を得る場合に用いた基材を再び挙げることができ、用途・目的に応じて適宜選択して使用される。再剥離性感圧接着物品の製造法も、前記接着性シート状物品の製造法に準じて同様の方法を採用することができ、また、下塗り層を介して再剥離性感圧接着層を形成することもできる。尚架橋球状微粒子は感圧接着性成分と均一に混合して基材上に塗布するのが一般的であるが、このほか、下記の様な方法を採用することによって、架橋球状微粒子を感圧接着剤層の表面に部分的に露出させ、架橋球状微粒子の弾性を活用した再剥離性向上効果をより効果的に発揮させることもできる。

①基材フィルムまたはシート上に架橋球状微粒子を含まない感圧接着剤層を形成した後、該接着層の表面に、架橋球状微粒子を溶剤に分散させたものを塗布して乾燥し、必要により圧力を加えて該微粒子を固着させる方法。

②基材フィルムまたはシート上に架橋球状微粒子を含まない感圧接着剤層を形成した後その表面に該微粒子を吹き付け、必要により圧力を加えて固着させる方法。

かくして得られる再剥離性感圧接着物品は、被着体に対して適度な粘着力で容易に接着し、且つ被着体を汚染したり損

傷することなく容易に剥離することができ、接着と剥離を多  
数回くり返すことができる。また架橋球状微粒子は優れた彈  
性を有しているため、低温条件下でも優れた感圧接着性を示  
すばかりでなく、該微粒子は物理的・化学的に安定であるの  
5 で、比較的高温で接着された状態で長期間放置した場合でも  
優れた再剥離性を失なうことがない。

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、  
本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものでは  
10 ない。尚、下記実施例においては、特にことわりのない限り  
“%”は“重量%”，“部”は“重量部”を意味するものと  
する。また球状微粒子の平均粒子径は、株日科機（Japan  
Scientific Instrument Co., Ltd.）製のコールターカウン  
タ（Coulter Counter）により測定した。

### 製造例 1

油水分離器を備えた還流冷却器付きフラスコに、アジピン  
酸 500 部、1,6-ヘキサンジオール 240 部、ネオペンチル  
グリコール 210 部、トリメチロールプロパン 50 部及び共  
沸還流のためのトルエン 5 部を仕込み、窒素ガス気流下で加  
熱した。フラスコ内温が 110℃ になったところで原料混合  
20 物は溶解し、攪拌可能となった。さらに攪拌しながら加熱を  
続けると、145℃ で還流が始まった。縮合反応により生成  
した水を系外へ除きながら反応を続けると、約 4 時間で内温  
が 240℃ まで上昇するので、水の生成が止まったところで  
反応を終了した。得られたポリエステルポリオール [日本触  
25

媒化学工業㈱製、商品名“アロプラツツOB-6042”]は固体分99.0%、粘度25.0ストークス、水酸基価148、酸価3.0、数平均分子量1,300、重量平均分子量4,300であった。

5      製造例2

製造例1で用いたのと同様のフラスコに、アジピン酸540部、1,6-ヘキサンジオール290部、ネオペンチルグリコール80部、ジェチレンジリコール90部を仕込み、製造例1と同様にして縮合反応を行なった。反応終了後211gのトルエンで希釈した。得られたポリエステルポリオール[日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロプラツツOB-6045”]は、固体分80.3%、粘度5.8ストークス、水酸基価38、酸価1.5、数平均分子量2,100、重量平均分子量4,900であった。

15      参考例1（ラジカル重合性ビニル基含有化合物の製造）

ポリオール成分として、上記製造例2で得たポリエステルポリオール[日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロプラツツOB-6045”]563.1部、イソシアネート化合物成分としてトリレンジイソシアネート(TDI)43.5部及びトルエン387.4部を、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、乾燥空气中で攪拌しながら昇温した。60℃で1時間反応した後、ジブチル錫ジラウレート0.02部を添加し、80℃に昇温した。80℃で3時間反応させた後、活性水素含有ラジカル重合性ビニル单量体としてヒドロキシエチルアクリレート(HEA)6部を添加し

80℃で2時間反応した。

このようにして、粘度30ストークスのラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-1）（数平均分子量：約9,500、重量平均分子量：30,200）の50%トルエン溶液を得た。

5 参考例2（ラジカル重合性ビニル基含有化合物の製造）

ポリオール成分として、ポリエステルポリオール〔㈱クラレ製、商品名“クラボールL-2010”、OH価53～59〕240部、イソシアネート化合物成分として、トリレンジイソシアネート（TDI）41部及びトルエン230部を、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、乾燥空気中で攪拌しながら昇温した。

10 60℃で1時間反応した後、ジブチル錫ジラウレート0.02部を添加し、80℃に昇温した。80℃で1時間反応させた後、3-メチル-1,5-ペンタンジオール〔㈱クラレ製〕15.3部を10分間で滴下し、つづいてトルエン270部を2時間かけて滴下した。この間、反応温度は80℃に保った。

次に、一旦反応系の温度を50℃以下に冷却した後、スミジュールN〔住友バイエルウレタン製、固体分75%〕119部を加えよく混合し、昇温した。80℃で2時間反応させた後、カプロラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリレート〔ダイセル化学工業㈱製、商品名“プラクセルFM-1”〕114部を10分間で滴下した後、80℃で2時間反応させた（数平均分子量：約12,100、重量平均分子量：31,500）。このようにして粘度25ストークスのラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-2）の50%トルエン溶

液を得た。

参考例 3，4，5（ラジカル重合性ビニル基含有化合物の製造）

反応に用いた原料を第1表に示す組成とした以外は参考例  
1と同様にして、ラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-  
3），（V-4），（V-5）の各50%トルエン溶液を得  
た。

（以下余白）

第 1 表

参 考 例	3	4	5
ラジカル重合性ビニル基 含有化合物	(V-3)	(V-4)	(V-5)
ポリオール成分 (部)	アロプラツツOB-6042* 295.6	P-400* 75.5	P-400, PG* 131, 19
イソシアネート化合物 (部)	HMDI* 120	HMDI, スミジュールN 45, 6	IPDI* 300
活性水素含有ラジカル 重合性ビニル 单量体 (部)	HEA 84.4	プラクセルFM-1 373.5	HEA 50
溶 剂 (部)	トルエン 500	トルエン 498.5	トルエン 500
数平均分子量	約 3,300	約 8,200	約 9,200
重量平均分子量	約 9,500	約 42,000	約 37,500
粘度 (ストークス)	2.5	15.0	38.5

\*HMDI : ヘキサメチレンジイソシアネート

\*IPDI : イソホロンジイソシアネート

\*アロプラツツOB-6042:前記製造例1で得たポリエステルポリオール

\*P-400 : ポリプロピレングリコール [旭電化工業(株)製]

\*PG : プロピレングリコール

参考例 6

参考例 1 において、反応系の溶剤としてトルエンの代わりにエチルアクリレートを用いた以外は同様にして、ラジカル重合性ビニル基含有化合物とエチルアクリレートの混合物 (V-1a) を得た。得られた混合物の粘度は 4.1 ストークス、重合性ビニル基含有化合物の数平均分子量は 9,700、ラジカル重量平均分子量は 32,500 であった。

参考例 7

ボリオール成分として、アロプラツツOB-6042（同前）177.6 部、イソシアネート化合物として HMDI（同前）72 部を、エチルアクリレート 630 部およびアクリロニトリル 70 部と共に、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、乾燥空気中で攪拌しながら昇温した。60℃で 1 時間反応した後、ジブチル錫ジラウレート 0.02 部を添加し、80℃に昇温した。80℃で 3 時間反応させた後、活性水素含有ラジカル重合性ビニル単量体としてヒドロキシエチルアクリレート (HEA) 50.4 部を添加し 80℃で 2 時間反応した。このようにしてラジカル重合性ビニル基含有化合物とエチルアクリレート、アクリロニトリルの混合物 (V-2a) を得た。この化合物の粘度は 0.85 ストークス、ラジカル重合性ビニル基含有化合物の数平均分子量は約 3,400、重量平均分子量は約 9,200 であった。

実施例 1 [架橋球状微粒子の製造]

実施例 (1-1)

参考例 1 で得られたラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-1) 溶液 100 部にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 1 部を溶解し、ポリビニルアルコール (PVA-205、鶴塚レ製) の 0.5 % 水溶液 400 部と混合した。この混合物をホモミキサーを用いて 3000 rpm で 5 分間攪拌した。この分散液をポリビニルアルコール 0.5 % 水溶液 500 部で希釈した後、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 70 ℃ で 5 時間ラジカル重合した。この重合物を濾過水洗した後、トルエン中で共沸脱水し、更に過剰のトルエンを除去し、30 % のトルエン分散体とした。得られた架橋球状微粒子の平均粒径 30 μm であり、全粒子の約 30 体積 % が 30 ± 5 μm のものであり、約 60 体積 % が 30 ± 10 μm の範囲に入っていた。この微粒子はソフト且つ強靭で復元力のある粒子であった。

#### 実施例 (1-2)

参考例 2 で得られたラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-2) 溶液を用いた他は実施例 (1-1) と同様にして 30 % のトルエン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は 34 μm であり、全粒子の約 25 体積 % が 34 ± 5 μm の範囲に入っており、約 55 体積 % が 34 ± 10 μm の範囲に入っていた。この粒子はソフト且つ強靭で復元力のある粒子であった。

#### 実施例 (1-3)

参考例 3 で得られたラジカル重合性ビニル基含有化合物

(V-3) 溶液100部にAIBN 1部を溶かし、ポリビニルアルコールの0.5%水溶液400部とを混合した。この混合物をホモミキサーを用いて3000rpmで5分間攪拌した。この分散液にポリビニルアルコール(PVA-205、同前)0.6%水溶液500部を加えて希釈した後、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら70°Cで5時間ラジカル共重合させた。得られたラジカル共重合物を濾過水洗した後、60°Cで24時間乾燥し架橋球状微粒子を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は26μmであり、粒径分布は全粒子の約35体積%が26±5μmの範囲内であり、約60体積%が26±10μmの範囲に入っていた。この微粒子は硬く強靭で復元力のある粒子であった。

#### 実施例(1-4)～(1-7)

参考例4、5で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-4)、(V-5)及び参考例6、7で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物とラジカル重合性单量体の混合物(V-1a)、(V-2a)の夫々を、実施例(1-3)のラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-3)の代わりに用いた以外は実施例(1-3)と同様にして架橋球状微粒子を得た。それぞれの平均粒径は、実施例(1-4)は31μm、実施例(1-5)は35μm、実施例(1-6)は30μm、実施例(1-7)は20μmであり、これらの粒子はいずれも全粒子の約30体積%が、それぞれの粒径の±5μmの範囲内であり、約60体積%がそれぞれの粒径の±10μmの範囲内に入って

いた。これらの微粒子はいずれも硬く強靭で且つ復元力のある粒子であった。

#### 実施例 (1-8)

参考例 7 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-7) 溶液 100 部に AIBN 1 部を溶かし、ポリビニルアルコールの 0.5 % 水溶液 400 部と混合した。この混合物をホモミキサーを用いて 4000 rpm で 10 分間攪拌した。この分散液をポリビニルアルコール (PVA-205 : 同前) 0.6 % 水溶液 500 部で希釀した後、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 70 ℃ で 5 時間ラジカル重合した。このラジカル重合物を濾過水洗した後、60 ℃ で 24 時間乾燥し粉体として取り出した。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は 8 μm であり、全粒子の約 95 体積 % が 8 ± 5 μm の範囲に入っており、この微粒子は硬く強靭で復元力のある粒子であった。

#### 実施例 (1-9)

参考例 1 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-1) 溶液 100 部に AIBN 1 部を溶かし、ポリビニルアルコール [PVA-205、株クラレ製] の 0.5 % 水溶液 400 部と混合した。この混合物をホモミキサーを用いて 2000 rpm で 5 分間攪拌した。この分散液をポリビニルアルコール (PVA-205 : 同前) 0.6 % 水溶液 500 部で希釀した後、攪拌機、乾燥空気導入管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、窒素気流下、攪拌しながら

70 °Cで5時間ラジカル重合した。この後トルエンと過剰の水を留去し、30%の水分散体とした。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は95 μmであり、全粒子の約30体積%が95 ± 5 μmの範囲に入っており、約60体積%が95 ± 10 μmの範囲に入っていた。この粒子はソフトで強靭且つ復元力のある粒子であった。

#### 実施例(1-10)

参考例3で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-3)溶液190部にカーボンブラック[三菱化成㈱製、商品名“MA-100”]5部を加えて混練し、これを実施例(1-3)のラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-3)の代わりに使用した以外は、実施例(1-3)と同様の操作を繰返して黒色の架橋球状微粒子を得た。該微粒子の平均粒径は28 μmであり、実施例(1-3)で得られた微粒子と同様の粒径分布と硬さ、強靭さ及び復元力を有していた。

#### 実施例(1-11)

参考例3で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-3)溶液80部に酸化チタン[石原産業㈱製、商品名“CR-95”]10部を混練し、これを実施例(1-3)のラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-3)の代わりに用いた以外は、実施例(1-3)と同様にして白色の架橋球状微粒子を得た。該微粒子の平均粒径は28 μmであり、実施例(1-3)で得た粒子と同程度の粒径分布と硬さ、強靭さ及び復元力を有していた。

#### 実施例(1-12)

参考例 3 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-3）溶液 100 部に油変性ウレタン樹脂〔日本触媒化学工業  
錠製、商品名“アロタン 193”〕20 部をシクロヘキサン  
880 部に溶かした樹脂溶液を加えて混合し、ホモミキサー  
5 を用いて 400 rpm で 5 分間攪拌した後、実施例(1-1)で用  
いたのと同様のフラスコに移し、窒素気流中 70 ℃で 5 時間  
ラジカル重合した。この重合物を濾過洗浄した後、60 ℃で  
24 時間乾燥し粉体として取り出した。得られた架橋球状微  
粒子の平均粒径は 26 μm であり、全粒子の約 35 体積% が  
10 26 ± 5 μm の範囲内のものであり、約 60 体積% が 26 ±  
10 μm の範囲に入っていた。この微粒子は硬く強靭で復元  
力のある粒子であった。

#### 実施例(1-13)

参考例 1 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-1）溶液 100 部に AIBN 1 部を溶かし、これに更にボ  
15 リビニルアルコール（PVA-205）の 1.0 % 水溶液 44 部を加えた。この混合物を、滴下ロート、攪拌機、窒素導入  
管、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに仕込み、カイ  
型攪拌翼を用いて 500 rpm で 30 分間攪拌して、ラジカル  
20 重合性ビニル基含有化合物（V-1）を連続相とする逆相  
(W/O 型) 分散体を得た。他方、滴下ロートにボリビニル  
アルコール（PVA-205：同前）の 1.0 % 水溶液 188 部を仕込んで準備しておき、これを 500 rpm で攪拌を続  
けている上記逆相分散体中へ 30 分間かけて滴下したところ相  
25 転換が起こり、水を連続相とする順相 (O/W 型) 分散体が

得られた。この順相分散体を窒素気流下 70 ℃で 5 時間重合し、得られたラジカル重合物（架橋球状微粒子）を濾過、水洗した後、トルエン中で共沸脱水し、更に過剰のトルエンを留去して固体分 30 % のトルエン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は 25 μm であり、全粒子の約 90 体積 % が 25 ± 5 μm の範囲内に入っている粒径のそろった、ソフトで強靭かつ復元力のある微粒子であった。

#### 実施例 (1-14)

参考例 2 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-2) 溶液 100 部にベンゾイルバーオキサイド (BPO) 1 部を溶かし、そこへ更にポリビニルアルコール (PVA-205 : 同前) の 3.0 % 水溶液 25 部を加えた。この混合物をホモミキサーを用いて 3000 rpm で 5 分間攪拌して逆相 (W/O 型) 分散体を得た。次に該逆相分散体にイオン交換水 124 部を加え、ホモミキサーを用いてさらに 3000 rpm で 5 分間攪拌したところ、相転換が起こり、順相 (O/W 型) 分散体が得られた。該順相分散体を実施例 (1-9) で用いたのと同様のフラスコに仕込み、窒素気流下 90 ℃で 5 時間ラジカル重合した。得られたラジカル重合物（架橋球状微粒子）を濾過、水洗した後 60 ℃で 24 時間乾燥し、粉体として取り出した。得られた架橋球状微粒子は、平均粒径が 15 μm で全粒子の約 88 体積 % が 15 ± 3 μm の範囲内に入っており、粒径のそろった、硬く、強靭で復元力のある微粒子であった。

#### 実施例 (1-15)

参考例 1 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-1）溶液 100 部に AIBN 1 部を溶かし、これにアニオニン性界面活性剤〔第一工業製薬㈱製、商品名“ハイテノール N-08”〕の 1.0 % 水溶液 18 部を加えた。この混合物を実施例(1-9)で用いたのと同様のフラスコに仕込み、カイ型攪拌翼を用いて 500 rpm で 30 分間攪拌し、逆相（W/O 型）分散体を得た。他方、滴下ロートにポリビニルアルコール（PVA-205：同前）の 1.0 % 水溶液 131 部を仕込んでおき、これを 500 rpm で攪拌を続いている上記逆相分散体中へ 30 分間かけて滴下したところ、相転換が起り、順相（O/W 型）分散体が得られた。この順相分散体を窒素気流下 70 ℃ で 5 時間ラジカル重合し、得られたラジカル重合物（架橋球状微粒子）を濾過、水洗した後、トルエン中で共沸脱水し、更に過剰量のトルエンを留去し、固体分 35 % のトルエン分散体とした。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は 24 μm で、全粒子の約 87 体積 % が 24 ± 5 μm の範囲内に入っており、粒径のそろった、ソフト且つ強靭で復元力のある微粒子であった。

#### 実施例(1-16)

参考例 2 で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物（V-2）溶液 100 部に AIBN 1 部を溶かし、そこへ更にポリビニルアルコール（PVA-205：同前）1.0 % 水溶液 4 部を加えた。この混合物を実施例(1-9)で用いたのと同様のフラスコに仕込み、カイ型攪拌翼を用い、500 rpm で 30 分間分散を行ない逆相（W/O 型）分散体を得た。他

方、滴下ロートにポリビニルアルコール（PVA-205：同前）の1.0%水溶液145部を仕込んでおき、これを500rpmで攪拌を続いている上記逆相分散体中へ30分間かけて滴下した。この場合、実施例(1-13)で生じた様な相転換が完全には起こらず、得られた粒子は、50～数100μmの真球状でない微粒子と、粒径が200～1000μmのW/O/W（水中に水滴を複数含んだ油滴が分散している状態）型の架橋球状微粒子の混合物であり、粒径分布も極めて広く且つ不均一であった。しかし、この粒子もソフト且つ強靭で十分に復元力のある粒子であった。

#### 実施例(1-17)

前記実施例(1-13)におけるラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-1)溶液に代えて、参考例3で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-3)溶液を用いた以外は実施例(1-13)と同様にして、固体分30%のトルエン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒子径は25μmであり、全粒子の87体積%が25±5μmの範囲内に入っている、粒径のそろった強靭で復元力のある微粒子であった。

#### 実施例(1-18)

前記実施例(1-15)におけるラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-1)溶液の代わりに、参考例4で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-4)溶液を用いた以外は実施例(1-15)と同様にして、固体分35%のトルエン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒子径は20μmであり、全粒子の90体積%が20±5μmの範囲内に入っている。

る、粒径のそろった強靭で復元力のある微粒子であった。

#### 実施例(1-19)

前記実施例(1-15)においてラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-1)溶液の代わりに、参考例5で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-5)溶液を用い、逆相分散状態におけるアニオン性界面活性剤〔ハイテノールN-08:第一工業製薬(株)製、商品名〕の濃度を6.0%とした以外は実施例(1-15)と同様にして、固体分30%のトルエン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒子径は6μmであり、全粒子の87体積%が6±1μmの範囲内に入っている、粒径のそろった強靭で復元力のある微粒子であった。

#### 実施例(1-20)

上記実施例(1-19)におけるラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-5)溶液の代わりに、参考例6で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物とラジカル重合性单量体の混合物(V-1a)を用いた以外は、実施例(1-19)と同様にして、固体分30%のトルエン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒子径は7μmであり、全粒子の82体積%が7±2μmの範囲内に入っている、粒径のそろったソフトで且つ強靭で復元力のある微粒子であった。

#### 実施例(1-21)

前記実施例(1-14)におけるラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-2)溶液の代わりに、参考例7で得たラジカル重合性ビニル基含有化合物とラジカル重合性单量体の混合物(V-2a)を用いた以外は、実施例(1-14)と同様にして、

架橋球状微粒子の粉体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒子径は  $9 \mu m$  であり、全粒子の 87 体積% が  $9 \pm 3 \mu m$  の範囲内に入っている粒径のそろったソフト且つ強靭で復元力のある微粒子であった。

5 実施例 (1-22)

前記実施例 (1-14) におけるラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-2) 溶液の代わりに、実施例 (1-10) で用いたカーボンボンブ ブラックを混練したラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-3) を用いた以外は、実施例 (1-14) と同様にして、  
10 架橋球状微粒子の粉体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒子径は  $27 \mu m$  であり、全粒子の 80 体積% が  $27 \pm 5 \mu m$  の範囲内に入っている粒径のそろった強靭で復元力のある黒色微粒子であった。

実施例 (1-23)

15 前記実施例 (1-14) におけるラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-2) 溶液の代わりに、実施例 (1-11) で用いた酸化チタンを混練したラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-3) を用いた以外は、実施例 (1-14) と同様にして、架橋球状微粒子の粉体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均  
20 粒子径は  $20 \mu m$  であり、全粒子の 83 体積% が  $20 \pm 4 \mu m$  の範囲内に入っている粒径のそろった強靭で復元力のある白色微粒子であった。

実施例 (1-24)

参考例 1 で得た重合性ビニル基含有化合物 (V-1) 溶液  
25 100 部に AIBN 1 部を溶かし、これにアニオン性界面

活性剤 [第一工業製薬㈱製、商品名“ハイテノールN-08”] の0.5%水溶液18部を加えた。この混合物を実施例(1-9)で用いたのと同様のフラスコに仕込み、カイ型攪拌翼を用いて500rpmで30分間攪拌し、逆相(W/O型)分散体を得た。他方、滴下ロートにポリビニルアルコール(PVA-205:同前)の1.0%水溶液131部を仕込んでおき、これを500rpmで攪拌を続いている上記逆相分散体中へ30分間かけて滴下したところ、相転換が起こり、順相(O/W型)分散体が得られた。この順相分散体を窒素気流下70℃で5時間ラジカル重合した後、系中のトルエンと水を留去し、固体分30%の水分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は90μmであり、全粒子の約75体積%が90±10μmの範囲内に入っている、粒径のそろった、ソフトで強靭な微粒子であった。

#### 15 比較例1c-1 (比較微粒子の製造)

ブチルアクリレート95部とトリメチロールプロパントリメタクリレート5部を、実施例(1-1)のラジカル重合性ビニル基含有化合物(V-1)の代わりに用いた以外は、実施例(1-1)と同様にして、比較微粒子のトルエン分散体を得た。得られた比較微粒子の平均粒径は32μmであり、全粒子の約25%体積%が、32±5μmのものであり、約50体積%が32±10μmの範囲に入っていた。この微粒子はソフトであるが弱く脆い粒子であった。

#### 比較例1c-2 (比較微粒子の製造)

25 メチルメタクリレート95部とトリメチロールプロパント

リメタクリレート 5 部を実施例(1-3) のラジカル重合性ビニル基含有化合物 (V-3) の代わりに用いた以外は、実施例(1-1) と同様にして比較微粒子を得た。得られた比較微粒子の平均粒径は  $25 \mu\text{m}$  であり、全粒子の約 30 体積%が  $25 \pm 5 \mu\text{m}$  のものであり、約 55 体積%が  $25 \pm 10 \mu\text{m}$  の範囲に入っていた。この微粒子は硬いものであるが非常に脆く、強靭さと復元力に欠けるものであった。

#### 比較例 1c-3 (比較微粒子の製造)

ボリオール成分として、前記製造例 1 で得たポリエステル  
10 ポリオール「アロプラッツ OB-6042」を 60 部と、  
多官能イソシアネート [住友バイエルウレタン㈱製、商品名  
“スミジュール N”] 40 部の混合物に、更に油変性  
ウレタン樹脂 [日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロタン  
193”] 20 部を溶解したシクロヘキサン 880 部を加え  
15 混合し、ホモミキサーを用いて 400 rpm で 5 分間攪拌した  
後、実施例(1-1) で用いたのと同様のフラスコに移し、窒素  
気流中  $80^\circ\text{C}$  で 5 時間反応した。次いで過剰のシクロヘキサン  
を留去し、固体分 30 % のシクロヘキサン分散体を得た。  
得られた架橋球状微粒子の平均粒径は  $25 \mu\text{m}$  で全粒子の  
20 10 体積%が  $25 \pm 5 \mu\text{m}$  の範囲内にあり、この微粒子は強  
靭ではあるが復元力に劣るものであった。

#### 比較例 1c-4 (比較微粒子の製造)

ボリオール成分として「P-2000」 [旭電化工業㈱  
製、ポリプロピレングリコール] 75 部、イソシアネート成  
25 分としてメチレン-ビス-(4-シクロヘキシリソシア

ネット) 20 部、グリコール成分として 1,5-ペンタンジオール 5 部を夫々用いた混合物に、「レオドール S P - L 10」〔花王㈱製、分散剤〕50 部を溶解したシクロヘキサン 880 部を加えて混合し、ホモミキサーを用いて 400 rpm で 5 分間攪拌した。次いで実施例(1-1)で用いたのと同様のフラスコに移し、窒素気流中 80 ℃で 5 時間反応し、その後過剰のシクロヘキサンを留去して、固体分 30 % のシクロヘキサン分散体を得た。しかしこの分散体は 3 日間放置すると粒子が合一した。

尚製造直後の該架橋球状微粒子の平均粒径は 27 μm であり、全粒子の 10 体積 % が 27 ± 5 μm の範囲内にあり、この微粒子は復元力に劣るものであった。

#### 比較例 1c-5 (比較微粒子の製造)

ポリオール成分として、前記製造例 1 で得たポリエステルポリオール「アロプラツツ OB-6042」を 48 部、多官能イソシアネート〔住友バイエルウレタン㈱製、商品名“スマジュール N”〕32 部、メチルメタクリレート 20 部を夫々用いた混合物に、更に油変性ウレタン樹脂〔日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロタン 193”〕20 部を溶解したシクロヘキサン 880 部を加えて混合し、ホモミキサーを用いて 400 rpm で 5 分間攪拌した。次いで実施例(1-1)で用いたのと同様のフラスコに移し、窒素気流中 80 ℃で 5 時間反応した後、過剰のシクロヘキサンを留去して固体分 30 % のシクロヘキサン分散体を得た。得られた架橋球状微粒子の平均粒径は 28 μm で全粒子の 10 体積 % が 28

± 5 μm の範囲内にあり、強靭さおよび復元力に劣る微粒子であった。

#### 比較例 1c-6 (比較微粒子の製造)

ボリオール成分として、前記製造例 1 で得たポリエステル  
5 ボリオール「アロプラッツ O B - 6 0 4 2」を 6 0 部、多官能イソシアネート〔住友バイエルウレタン㈱製、商品名  
“スミジュール N”〕 3 0 部、ヒドロキシエチルアクリ  
レート 1 0 部を夫々用いた混合物に、油変性ウレタン樹脂  
[日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロタン 1 9 3”]  
10 2 0 部を溶解したシクロヘキサン 8 8 0 部を加えて混合し、  
ホモミキサーを用いて 4 0 0 rpm で 5 分間攪拌した。次いで  
実施例 (1-1) で用いたのと同様のフラスコに移し、窒素気流  
中 8 0 ℃ で 5 時間反応した後、次いで過剰のシクロヘキサン  
を留去し、固体分 3 0 % のシクロヘキサン分散体を得た。得  
15 られた架橋球状微粒子の平均粒径は 2 5 μm で全粒子の 1 0  
体積 % が 2 5 ± 5 μm の範囲内にあり、この微粒子は強靭で  
はあるが復元力に劣るものであった。

#### 実施例 2 (塗料組成物の製造)

##### 実施例 (2-1)

20 ポリエステル樹脂 [日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロ  
プラッツ O B - 5 9”、不揮発分 5 0 %] に、酸化チタン  
[石原産業㈱製、商品名“タイペーク C R - 9 5”] を顔料  
含有量が 2 0 % となるように配合し、サンドミルでよく分散  
した。得られた分散液を I 液とした。次に上記と同じポリエ  
25 ステル樹脂にカーボンブラック [三菱化成㈱製、商品名

“MA-100”]を顔料重量濃度が3%となるように、サンドミルでよく分散し、得られた分散液をII液とした。このようにして得られたI液、II液と多官能イソシアネート[住友バイエルウレタン㈱製、商品名“スミジュールN”]を9  
5 : 1 : 1(重量比)となる様に秤取し、さらに前記実施例(1-1)で得た架橋球状微粒子を不揮発分中の含有量が50%となるように配合してよく混合し、更にトルエン：酢酸ブチル=1:1のシンナーでエアースプレー可能な粘度まで希釈して本発明の塗料組成物(1)を得た。

10 この塗料組成物(1)を、エアースプレーでりん酸亜鉛処理板に塗装したのち、60℃で30分間強制乾燥して各種性能試験用の試験板を作成した。

#### 実施例(2-2), (2-3)

15 実施例(2-1)において、実施例(1-1)の架橋球状微粒子に代えて実施例(1-2)及び実施例(1-8)で得た架橋球状微粒子を夫々用いた以外は実施例(2-1)と同様にして、本発明の塗料組成物(2)および(3)を得、更に同様にして性能試験用の試験板を得た。

#### 実施例(2-4)

20 ポリエステル樹脂[同前]に、カーボンブラック[三菱化成㈱製、商品名“MA-100”]を顔料含有量が3%となるように配合し、サンドミルでよく分散した。得られた分散液と多官能イソシアネート[住友バイエルウレタン㈱製、商品名“スミジュールN”]を10:1(重量比)となる様に秤取し、さらに前記実施例(1-10)で得た架橋球状微粒子を不  
25

揮発分中の含有量が 50 %となるように配合し、よく混合した。

以下、実施例(2-1)と同様にして本発明の塗料組成物(4)を得、更に性能試験用の試験板を得た。

#### 5 実施例(2-5)

アクリルエマルジョン [日本触媒化学工業㈱製、商品名“アクリセット 210 E”、不揮発分 50 %] に、酸化チタンペースト [酸化チタン (タイプーク CR-95 : 同前) / エチレングリコール = 100 / 5] を顔料含有量が 30 %となるように配合し、さらに前記実施例(1-9)で得た架橋球状微粒子を不揮発分中濃度が 40 %となるように配合した。次いでエアースプレー可能な粘度まで水で希釈して、本発明の塗料組成物(5)を得た。

この塗料組成物(5)をエアースプレーで石膏ボードに塗装  
15 したのち、60 °Cで 30 分間強制乾燥して各種性能試験用の試験板を作成した。

#### 実施例(2-6)

アクリルポリオール [日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロタン 2072”、不揮発分 50 %] に、酸化チタン [石原産業㈱製、商品名“タイプーク CR-95”] を顔料含有量が 40 %となるように配合し、サンドミルでよく分散した。得られた分散液を I 液とした。次に上記と同じアクリルポリオールに、カーボンブラック [三菱化成㈱製、商品名“MA-100”] を顔料含有量が 3 %となるように、サンドミルでよく分散した。得られた分散液を II 液とした。このように

して得られた I 液、 II 液と多官能イソシアネート [住友バイエルウレタン㈱製、商品名“スマジュール N”] を 9 : 1 : 1 (重量比) となる様に秤取し、さらに前記実施例(1-1)で得た架橋球状微粒子を不揮発分中の含有量が 75% となるよう配合し、よく混合した。  
5

以下、実施例(2-1)と同様にして、本発明の塗料組成物(6)を得、更に性能試験用の試験板を得た。

#### 実施例(2-7)

シリコン変性ポリエステル樹脂 [日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロブラツツ 1713”、不揮発分 60%] に、酸化チタン [石原産業㈱製、商品名“タイペーク C R - 95”] を顔料含有量が 20% となるように配合し、サンドミルでよく分散した。得られた分散液を I 液とした。次に上記と同じシリコンポリエステル樹脂に、カーボンブラック [三菱化成㈱製、商品名“M A - 100”] を顔料含有量が 3% となるように、サンドミルでよく分散した。得られた分散液を II 液とした。このようにして得られた I 液、 II 液とメラミン樹脂 [大日本インキ㈱製、商品名“スーパーべッカミン 47-508”] を 9 : 1 (重量比) となる様に秤取し、  
15 さらに前記実施例(1-2)で得た架橋球状微粒子を不揮発分中の含有量が 40% となるように配合し、よく混合した後、エースプレー可能な粘度までトルエン : ブチルアルコール = 1 : 1 のシンナーで希釈して、本発明の塗料組成物(7)を得た。  
20

この塗料組成物(7)を、エースプレーでりん酸亜鉛処理  
25

板に塗装したのち、150℃で30分間強制乾燥して各種性能試験用の試験板を作成した。

#### 実施例(2-8)

アクリル樹脂〔日本触媒工業㈱製、商品名“アロセット5  
5 227”、不揮発分45%〕に、酸化チタン〔石原産業㈱  
製、商品名“タイペークCR-95”〕を顔料含有量が20  
%となるように配合し、サンドミルでよく分散した。得られ  
た分散液をI液とした。次に上記と同じアクリル樹脂に、  
カーボンブラック〔同前〕を顔料含有量が3%となるよう<sup>10</sup>  
に、サンドミルでよく分散した。得られた分散液をII液とし  
た。このようにして得られたI液、II液の9:1(重量比)  
混合液と前記実施例(1-1)で得た架橋球状微粒子を不揮発分  
中の含有量が10%となるように配合し、よく混合した後、  
エアースプレー可能な粘度までトルエン:酢酸エチル=  
15 1:1のシンナーで希釈して、本発明の塗料組成物(8)を得  
た。

この塗料組成物(8)を、エアースプレーでポリスチレン板  
に塗装したのち、60℃で30分間強制乾燥して各種性能試  
験用の試験板を作成した。

#### 実施例(2-9)

ポリエステル樹脂〔日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロ  
フリント404”、不揮発分60%〕に、酸化チタン〔同前〕を顔料含有量が40%となるように配合し、サンドミル  
でよく分散した。得られた分散液をI液とした。次にエボ  
キシ樹脂〔日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロフリント  
25

606”、不揮発分100%]に、カーボンブラック【同前】を顔料含有量が1%となるように、サンドミルでよく分散した。得られた分散液をII液とした。このようにして得られたI液とII液を1:1(重量比)となる様に秤取し、さらに前記実施例(1-1)で得た架橋球状微粒子を不揮発分中の含有量が60%となるように配合し、よく混合した。  
5

以下、実施例(2-1)と同様にして、本発明の塗料組成物(9)を得、更に性能試験用の試験板を得た。

#### 実施例(2-10)

10 実施例(2-2)において、前記実施例(1-2)で得た架橋球状微粒子の含有量が不揮発分中1.0%となるように配合した以外は実施例(2-2)と同様にして、本発明の塗料組成物(10)を得、更に性能試験用の試験板を得た。

#### 実施例(2-11)

15 実施例(2-2)において、前記実施例(1-2)の架橋球状微粒子の含有量が不揮発分中85%となるように配合した以外は実施例(2-2)と同様にして、本発明の塗料組成物(11)を得、更に性能評価用の試験板を得た。

#### 実施例(2-12)

20 アクリルポリオール【日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロタン2072”、不揮発分50%】90部に、多官能イソシアネート【住友バイエルウレタン㈱製、商品名“スマジュールN”】を10部添加し、更に前記実施例(1-1)で得た架橋球状微粒子を不揮発分中の含有量が75%となるように配合し、よく混合した。  
25

以下、実施例(2-1)と同様にして、透明な乾燥塗膜を与える塗料組成物(12)を得、更に性能評価用の試験板を得た。

実施例(2-13)～(2-23)

前記(1-13)～(1-23)で得た各微粒子を使用し、第2表に示す如く夫々が準拠する塗料化の実施例の組合せに従って塗料組成物(13)～(23)を得た。

実施例(2-24)

ポリエスチル樹脂〔日本触媒化学工業㈱製、商品名“アロプラックスOB-59”、不揮発分50%〕に、カーボンブラック〔三菱化成㈱製、商品名“MA-100”〕を顔料重量濃度が3%となる様に加えて、サンドミルでよく分散する。得られた分散液と、多官能イソシアネート〔住友バイエルウレタン㈱製、商品名“スマッシュールN”〕との重量比が10：1となる様に秤取し、さらに実施例(1-1)及び(1-10)で得られた架橋球状微粒子の1：1（重量比）混合物を、不揮発分中の含有量が50重量%となるように配合してよく混合し、更にトルエン：酢酸ブチル=1：1のシンナーでエースプレー可能な粘度まで希釈して本発明の塗料組成物(2-24)を得た。

得られた各塗料組成物中の球状微粒子の含有量、及び準拠した各塗料化の実施例における塗布基材の種類と乾燥条件についても、第2表に一括して示した。

比較例(2c-1)～(2c-2)（比較塗料組成物の製造）

実施例(2-1)において、実施例(1-1)の架橋球状微粒子に代えて前記比較例(1c-1)及び(1c-2)で得た比較微粒子を用

いた以外は同様にして、比較用の塗料組成物(1c)及び(2c)を得、更に性能評価用の試験板を得た。

比較例(2c-3) (比較塗料組成物の製造)

実施例(2-1)において、架橋球状微粒子を配合しなかった  
5 以外は実施例(2-1)と同様にして、比較用の塗料組成物(3c)  
を得、更に性能評価用の試験板を得た。

比較例(2c-4)～(2c-7) (比較塗料組成物の製造)

実施例(2-1)において、実施例(1-1)の架橋球状微粒子に  
代えて比較例(1c-3), (1c-4), (1c-5)及び(1c-6)で得た各架橋  
10 橋球状微粒子を用いた以外は実施例(2-1)同様にして、比較例  
(2c-4)～(2c-7)とし、比較用の塗料組成物(4c), (5c), (6c),  
(7c)を得、更に実施例(2-1)と同様にして性能試験用の試験  
板を得た。使用した塗布基材及び乾燥条件等を第2表に一括  
して示す。

第 2 表

準拠する塗料化の実施例	使用する微粒子の実施例	塗料の不揮発分中の架橋球状微粒子の含有量 %	塗 布 基 材	乾 燥 条 件 °C × 分	塗料組成物
実施例 2-1-3	2-1	1-1-3	りん酸亜鉛処理板	60×30	(13)
実施例 2-1-4	2-1	1-1-5	りん酸亜鉛処理板	60×30	(14)
実施例 2-1-5	2-6	1-1-7	りん酸亜鉛処理板	60×30	(15)
実施例 2-1-6	2-7	1-1-8	りん酸亜鉛処理板	150×30	(16)
実施例 2-1-7	2-8	1-1-9	ボリスチレン板	60×30	(17)
実施例 2-1-8	2-1-2	1-2-0	りん酸亜鉛処理板	60×30	(18)
実施例 2-1-9	2-3	1-2-1	りん酸亜鉛処理板	60×30	(19)
実施例 2-2-0	2-4	1-2-2	りん酸亜鉛処理板	60×30	(20)
実施例 2-2-1	2-4	1-1-1	りん酸亜鉛処理板	60×30	(21)
実施例 2-2-2	2-4	1-2-3	りん酸亜鉛処理板	60×30	(22)
実施例 2-2-3	2-5	1-2-4	石膏ボード	60×30	(23)
実施例 2-2-4	-	(1-1) と (1-10)	りん酸亜鉛処理板	60×30	(24)
比較例 2 c - 4	2-1	1 c - 3	りん酸亜鉛処理板	60×30	比較用 (4)
比較例 2 c - 5	2-1	1 c - 4	りん酸亜鉛処理板	60×30	比較用 (5)
比較例 2 c - 6	2-1	1 c - 5	りん酸亜鉛処理板	60×30	比較用 (6)
比較例 2 c - 7	2-1	1 c - 6	りん酸亜鉛処理板	60×30	比較用 (7)

上記実施例(2-1)～(2-23)及び比較例(2c-1)～(2c-7)で得た試験板の性能評価結果を第3(1)～3(3)表に示す。但し塗膜の性能評価は、次に示す試験方法によって行なった。

<性能試験方法>

5 (1) 仕上り感：塗装皮膜の目視判定

◎<sup>+</sup> 光沢のむらがまったくなく、防眩性（乱反射の程度が大きく和らかな外観を有する性質）に優れており、優れたスウェード調もしくは皮革調の風合いがある。

10 ◎ 塗膜に光沢のむらがなく、スウェード調もしくは皮革調の風合いがある。

○ やや光沢のむらはあるが、スウェード調もしくは皮革調の風合いがある。

△ やや光沢のむらがあり、スウェード調もしくは皮革調の風合いが劣る。

15 × スウェード調、皮革調の風合いが見られない。

(2) 塗膜の感触：指触による感触

(3) 鉛筆硬度：JIS K 5400に記載された方法により試験を行ない、試験直後の塗膜表面に傷が認められない最も硬い鉛筆の硬度によって評価。

20 (4) 耐酸性：JIS K 5400に準拠

(0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、25℃×7日)

◎ 塗膜の変化が見られない。

25 ○ 外観上、わずかに変化が見られる。

△ 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がわずかにある。

× 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がひどい。

5 (5) 耐アルカリ性 : J I S K 5 4 0 0 に準拠

(0.1N NaOH 水溶液、25°C × 7日)

◎ 塗膜の変化が見られない。

○ 外観上、わずかに変化が見られる。

△ 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がわずかにある。

10 × 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がひどい。

(6) 耐溶剤性 : 25°C の室温で塗膜上にスポイドで各溶剤  
を1滴落とし、溶剤が揮発した後の塗膜状  
態を観察。

15 ◎ 塗膜の変化が見られない。

○ 外観上、わずかに変化が見られる。

△ 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がわずかにある。

20 × 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がひどい。

(7) 耐水性 : J I S K 5 4 0 0 に準拠

(50°C × 7日)

25 ◎ 塗膜の変化が見られない。

○ 外観上、わずかに変化が見られる。

△ 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がわずかにある。

× 塗膜にふくれ、われ、はがれ、あな、軟化、溶出  
がひどい。

5 (8) 耐候性：J I S K 5 4 0 0 に準拠し、塗膜に外  
観変化（①光沢の変化率が10%となる  
か、②色差の値が5となるか、あるいは③  
膨れ、剥れ、孔、軟化等が少なくとも1種  
出現）が見られるまでの時間を500時間  
10 単位で観察して評価。

(以下余白)

第 3(1) 表

	実施例 (2-1)	実施例 (2-2)	実施例 (2-3)	実施例 (2-4)	実施例 (2-5)	実施例 (2-6)	実施例 (2-7)	実施例 (2-8)	実施例 (2-9)	実施例 (2-10)	実施例 (2-11)
塗料組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
仕上り感	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
塗膜の感触	ソフト 皮革調	ソフト 皮革調	やや硬い 皮革調	ソフト 皮革調	ソフト 皮革調	ソフト 皮革調	やや硬い 皮革調	やや硬い 皮革調	やや硬い 皮革調	ソフト 皮革調	ソフト 皮革調
鉛筆硬度	2 H	2 H	2 H	2 H	H B	2 H	2 H	H	H	B	2 B
耐 酸 性 耐アカリ性	○ ○	○ ○									
耐溶剤性 メタノール キシレン	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ×	○ ○	○ ○	○ ×	○ ○	○ ○
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
耐 候 性(Hr)	2000	2000	2000	2000	3000	2500	1500	2000	2000	2000	2000

第 3 (2) 表

	実施例 (2-12)	実施例 (2-13)	実施例 (2-14)	実施例 (2-15)	実施例 (2-16)	実施例 (2-17)	実施例 (2-18)	実施例 (2-19)	実施例 (2-20)
塗料組成物	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
仕上り感	◎	◎ <sup>+</sup>	◎ <sup>+</sup>	◎ <sup>+</sup>	◎ <sup>+</sup>	◎	◎ <sup>+</sup>	◎ <sup>+</sup>	◎ <sup>+</sup>
塗膜の感触	ソフト 皮革調	非常にソフト、 皮革調	非常にソフト、 皮革調	非常にソフト、 皮革調	やや硬い 皮革調	やや硬い 皮革調	ソフト 皮革調	やや硬い 皮革調	非常にソフト、 皮革調
鉛筆硬度	H B	2 H	2 H	2 H	2 H	H	H B	2 H	2 H
耐 酸 性	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎
耐アアルカリ性									
耐溶剤性 メタノール キシレン	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ×	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎
耐 水 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐 候 性(Hr)	2500	2000	2000	3000	2500	1500	2500	2000	2000

第 3(3) 表

	実施例 (2-21)	実施例 (2-22)	実施例 (2-23)	実施例 (2-24)	比較例 (2c-1)	比較例 (2c-2)	比較例 (2c-3)	比較例 (2c-4)	比較例 (2c-5)	比較例 (2c-6)	比較例 (2c-7)
塗料組成物	(21)	(22)	(23)	(24)	比較用 (1)	比較用 (2)	比較用 (3)	比較用 (4)	比較用 (5)	比較用 (6)	比較用 (7)
仕上り感	◎	◎*	◎	◎	◎	◎	×	◎	○	○	○
塗膜の感触	ソフト 皮革調	非常にソフト 皮革調	ソフト 皮革調	やや硬い 皮革調	ソフト 皮革調	やや皮革 感なし	ソフト皮 革感なし	やや硬い 皮革調	ソフト 皮革調	やや硬い 皮革感なし	やや硬い 皮革調
鉛筆硬度	2 H	2 H	H B	2 H	2 B	2 H	H B	B	2 B	H B	B
耐酸性 耐アカリ性	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	△ △	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	○ △	× ×	○ △	○ ○
耐溶剤性 メタノール キシレン	◎ ◎	◎ ◎	◎ ×	◎ ◎	◎ ×	◎ △	◎ ◎	◎ ◎	× ×	◎ ○	◎ ○
耐水性	◎	◎	○	○	△	○	○	○	×	○	○
耐候性(Hr)	2000	2000	2000	2500	1000	1500	2000	500	250	500	500

実施例 3 (フィルム状物品の製造)

## 実施例 (3-1)

前記実施例 (2-1) で得た塗料組成物 (1) を、乾燥後の厚みが  $50 \mu m$  となる様にエアースプレー法で離型紙上に塗布し、 $60^\circ C$  で 30 分間強制乾燥した後離型紙から剥がし、  
5 フィルム状物品 (F-1) を得た。

このフィルム状物品 (F-1) は高級な外観と天然皮革調の感触を有しており、且つ耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性が良好で柔軟性の優れたものであった。

## 10 実施例 (3-2) ~ (3-10)

塗料組成物 (1) に代えて実施例 (2-2) ~ (2-4), (2-10),  
(2-21), (2-13), (2-19), (2-20) 及び (2-22) で得た塗料組成物  
(2) ~ (4), (10), (21), (13), (19), (20) 及び (22) をそれぞれ使  
用した他は実施例 (3-1) と同様にしてフィルム状物品 (F-2)  
15 ~ (F-10) を得た。得られたフィルム状物品 (F-2) ~ (F-6) は  
いずれも高級な外観と天然皮革調もしくはビロード調の感触  
を有しており、(F-7) ~ (F-10) はこれらの外観と感触が一段  
と優れたものであって防眩性を有しており、且ついずれも耐  
薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性及び柔軟性の良好なもの  
20 であった。

## 実施例 (3-11)

前記実施例 (2-16) で得た塗料組成物 (16) を、乾燥後の厚み  
が  $50 \mu m$  となる様にエアースプレー法でテフロンシート上  
に塗布し、 $150^\circ C$  で 30 分間強制乾燥した後テフロンシート  
25 から剥がし、フィルム状物品 (F-11) を得た。

このフィルム状物品(F-11)は高級な外観と優れた天然皮革調の感触を有しており、且つ耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性が良好で柔軟性の優れたものであった。

#### 実施例4(シート状物品の製造)

##### 5 実施例(4-1)

前記実施例(2-1)で得た塗料組成物(1)を、厚さ40μmのポリエスチルフィルムの片面に乾燥後の厚みが40μmとなる様にエアースプレー法で塗布し、60℃で30分間強制乾燥してシート状物品(S-1)を得た。

10 このシート状物品(S-1)は高級な外観と天然皮革調の感触を有しており、且つ耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性及び柔軟性の良好なものであった。

##### 実施例(4-2)～(4-10)

塗料組成物(1)に代えて、前記実施例(2-2), (2-3),  
15 (2-4), (2-10), (2-21), (2-13), (2-19), (2-20)及び(2-22)で得た各塗料組成物(2), (3), (4), (10), (21), (13), (19), (20)及び(22)をそれぞれ使用したほかは実施例(4-1)と同様にして、シート状物品を(S-2)～(S-10)得た。

20 得られたシート状物品(S-2)～(S-6)はいずれも高級な外観と天然皮革調もしくはビロード調の感触を有しており、(S-7)～(S-10)はこれらの外観と感触が一段と優れたものであって防眩性を有しており、且つそれぞれ耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性及び柔軟性の良好なものであった。

##### 実施例(4-11)～(12)

25 実施例(2-12)及び(2-18)で得た塗料組成物(12)及び(18)

を、ベージュ色に着色した軟質ポリ塩化ビニルシート（厚さ $50\mu m$ ）の片面に乾燥厚みが $40\mu m$ となる様に塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$ で30分間強制乾燥してシート状物品(S-11)及び(S-12)を得た。

このシート状物品(S-11)は上記ポリ塩化ビニルシートのベージュ色を呈する天然皮革調の高級な外観を有しており、(S-12)はこれらの外観と感触が一段と優れたものであって防眩性を有しており、且ついずれも耐薬品性、耐溶剤性、耐水性及び耐久性の良好なものであった。

#### 実施例(4-13)～(4-19)

実施例(4-1)で用いたポリエステルフィルムに代えて、厚さ $60\mu m$ の軟質ポリ塩化ビニルシートを使用し、実施例(2-1), (2-3), (2-4), (2-6), (2-13), (2-19)及び(2-20)で得られた各塗料組成物(1), (3), (4), (6), (13), (19)及び(20)をそれぞれ使用したほかは実施例(4-1)と同様にして、シート状物品(S-13)～(S-19)を得た。

得られたシート状物品(S-13)～(S-16)はいずれも高級な外観と天然皮革調もしくはビロード調の感触を有しており、(S-17)～(S-19)はこれらの外観と感触が一段と優れたものであって防眩性を有しており、且ついずれも耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性及び柔軟性の良好なものであった。

#### 実施例(4-20)～(4-25)

実施例(2-1), (2-3), (2-4), (2-13), (2-19)及び(2-20)で得られた各塗料組成物(1), (3), (4), (13), (19)及び(20)を、ポリウレタン製合成皮革シート（厚さ $5\text{mm}$ ）の片面に乾燥厚み

が 40 mm となる様に塗布し、60 °C で 30 分間強制乾燥して、シート状物品 (S-20) ~ (S-25) を得た。

得られたシート状物品 (S-20) ~ (S-25) は従来の合成皮革の持つ天然皮革調の外観及び感触が更に優れたものとなっており、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性及び耐久性の良好なものであつた。  
5

#### 実施例 (4-26) ~ (4-31)

実施例 (2-1), (2-3), (2-4), (2-13), (2-19) 及び (2-20) で得られた各塗料組成物 (1), (3), (4), (13), (19) 及び (20) を、天然皮革（牛皮）（厚さ 5 mm）の片面に乾燥厚みが 40 mm となる様に塗布し、60 °C で 30 分間強制乾燥して、シート状物品 (S-26) ~ (S-31) を得た。  
10

これらのシート状物品 (S-26) ~ (S-31) は本来の天然皮革の風合いに高級な外観及び感触が付与されており、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性及び耐久性の良好なものであった。  
15

#### 実施例 (4-32) ~ (4-35)

実施例 (4-1) で用いたポリエスチルフィルムに代えて、厚さ 40 μm の紙を使用し、実施例 (2-1), (2-3), (2-13), (2-19) で得られた塗料組成物 (1), (3), (13), (19) をそれぞれ使用したほかは実施例 (4-1) と同様にして、シート状物品 (S-32) ~ (S-35) を得た。  
20

得られたシート状物品 (S-32) 及び (S-33) は高級な外観と天然皮革調の感触を有しており、(S-34) 及び (S-35) はこれらの外観と感触が一段と優れたものであって防眩性を有しており、且ついずれも耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性及び  
25

柔軟性の良好なものであった。

#### 実施例 (4-36) ~ (4-39)

実施例 (4-32) で用いた紙に代えて、厚さ 50 μm のスフ布を使用したほかは、実施例 (4-32) ~ (4-35) とそれぞれ同様にしてシート状物品 (S-36) ~ (S-39) を得た。

得られたシート状物品 (S-36) 及び (S-37) は高級な外観と天然皮革調の感触を有しており、(S-38) 及び (S-39) はこれらの外観と感触が一段と優れたものであって防眩性を有しており、且つ耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐久性及び柔軟性の良好なものであった。

### 実施例 5 (接着性フィルム状物品の製造)

#### 実施例 (5-1)

実施例 (3-1) ~ (3-10) で得たフィルム状物品 (F-1) ~ (F-10) の離型紙から剥がした面に、けん化度約 88 モル%、重合度 500 のポリビニルアルコールの 20 % 水溶液よりなる再湿性接着剤を乾燥後の厚みが約 35 μm となる様に塗布し、80 °C で 10 分間乾燥して接着性フィルム状物品 (AF-1) ~ (AF-10) を得た。

この接着性フィルム状物品 (AF-1) ~ (AF-10) は、再湿性接着剤層側を水で湿潤させることによって簡単に接着性を発揮し、紙や木材等に簡単に貼着することができる。

#### 実施例 (5-2)

アクリル系溶剤溶液型感圧接着剤 [日本触媒化学工業㈱ 製、商品名“アロセット 8025”、不揮発分 40 %] 100 部に対し、イソシアネート系架橋剤 [日本ポリウレタ

ン糊製、商品名“コロネートL”]を1.1部配合してなる感圧接着剤を、離型紙上に乾燥後の厚みが40μmとなる様に塗布し、80℃で2分間乾燥させた後、この上に実施例(3-1)～(3-10)で得たフィルム状物品の離型紙から剥がした面を重ねて圧着し、離型紙付きの接着性フィルム状物品(AF-11)～(AF-20)を得た。この接着性フィルム状物品は、離型紙を剥がして感圧接着剤層を露出させることによって、様々な物品に簡単に貼着することができる。

#### 実施例(5-11)

実施例(3-5)得たフィルム状物品(F-11)のテフロンシートから剥がした面に、酢酸ビニル含有量28%、メルトイインデクッス15の酢酸ビニル樹脂40部、軟化点100℃の芳香族水添石油樹脂40部及び融点140°Fのバラフィンワックス20部を150℃で溶融混合したホットメルト接着剤を厚さ40μmとなるように塗布し、その後冷却して、接着性シート状物品(AF-21)を得た。この接着性フィルム状物品(AF-21)はこのホットメルト接着剤の面と、被着体として例えば鋼板を重ねた後、130～150℃に加熱圧着することにより、容易に貼着することができる。

#### 実施例6(接着性シート状物品の製造)

##### 実施例(6-1)

実施例(4-1)～(4-10)で得たシート状物品(S-1)～(S-10)のポリエステルフィルム側に、実施例(5-2)と同様にして離型紙付き感圧接着剤を貼着し、離型紙付きの接着性シート状物品(AS-1)～(AS-10)を得た。

これら接着シート状物品(AS-1)～(AS-10)は、離型紙を剥離して感圧接着剤層を露出させることによって、様々な物品に簡単に貼着することができる。

#### 実施例(6-2)

5 基材として軟質ポリ塩化ビニルシートを用いた前記実施例(4-11)～(4-19)におけるシート状物品(S-11)～(S-19)の塗膜とは反対側の面に、実施例(5-2)と同様にして離型紙付き感圧接着剤を貼着し、離型紙付きの接着性シート状物品(AS-11)～(AS-19)を得た。

10 これら接着性シート状物品(AS-11)～(AS-19)は離型紙を剥離して感圧接着剤層を露出させることによって、様々な物品に簡単に貼着することができる。

#### 実施例(6-3)

15 実施例(6-2)で用いたシート状物品(S-11)～(S-19)に代えて、基材としてポリウレタン製合成皮革シートを用いた前記実施例(4-20)～(4-25)のシート状物品(S-20)～(S-25)を使用した以外は実施例(6-2)と同様にして離型紙付き感圧接着剤を貼着し、離型紙付きの接着性シート状物品(AS-20)～(AS-25)を得た。

20 これら接着性シート状物品(AS-20)～(AS-25)は離型紙を剥離して感圧接着剤層を露出させることによって、様々な物品に簡単に貼着することができる。

#### 実施例(6-4)

25 基材として天然皮革を用いた実施例(4-26)～(4-31)のシート状物品(S-26)～(S-31)の塗膜とは反対面に、酢酸ビニル含

有量 28%、メルトイインデクックス 15 の酢酸ビニル樹脂 40 部、軟化点 100℃ の芳香族水添石油樹脂 40 部及び融点 40° F のパラフィンワックス 20 部を 150℃ で溶融混合したホットメルト接着剤を厚さ 40 μm となるように塗布し、その後冷却して、接着性シート状物品 (AS-26) ~ (AS-31) を得た。この接着性フィルム状物品 (AS-26) ~ (AS-31) は、これらのホットメルト接着剤の面と、被着体として例えば鋼板を重ねた後、130 ~ 150℃ に加熱圧着することにより、容易に貼着することができる。

#### 10 実施例 (6-5)

基材として紙を用いた前記実施例 (4-32) ~ (4-35) のシート状物品 (S-32) ~ (S-35) の塗膜とは反対側の面に、けん化度約 88%、重合度 500 のポリビニルアルコールの 20% 水溶液よりなる再湿性接着剤を乾燥後の厚みが 40 μm となる様に塗布した後、80℃ で 15 分間乾燥し、接着性シート状物品 (AS-32) ~ (AS-35) を得た。これら接着性シート状物品 (AS-32) ~ (AS-35) は、再湿性接着剤を加湿することによって簡単に接着性を発現し、紙や木質物品に容易に貼着することができる。

#### 20 感圧接着性成分の製造例 1

温度計、冷却コンデンサー、窒素導入管及び攪拌機を備えた 3 ℥ のフラスコに、トルエン 1500 部、アクリル酸メチルトリグリコールエステル 100 部、アクリル酸ブチル 826 部、アクリル酸 -2-ヒドロキシエチル 2 部、カプロラクトン変性ヒドロキシメタクリレート [ダイセル化学工業

糊製、商品名“ブラックセル F M - 1”] 2 部、アクリル酸  
20 部、酢酸ビニル 50 部を仕込み、窒素気流下に攪拌しつ  
つ 80 ℃に昇温した。次いで重合開始剤として過酸化ベンゾ  
5 イル 2 部を添加した後、同温度で 2 時間攪拌し、その後過酸  
化ベンゾイル 1 部を追加して更に 2 時間攪拌を行ない、不揮  
発分濃度 40 %の感圧接着性成分(1)を得た。

#### 感圧接着性成分の製造例 2～5

使用する单量体の種類及び配合量を第 4 表に示す通りとし  
た以外は上記製造例 1 と同様にして、不揮発分濃度 40 %の  
10 感圧接着性成分(2)～(5)を得た。

#### 感圧接着性成分の参考製造例 1～3

使用する单量体の種類及び配合量を第 4 表に示す通りとし  
た以外は上記製造例 1 と同様にして、不揮発分濃度 40 %の  
参考接着性成分(c-1)～(c-3)を得た。

尚、製造例 1～5 は、感圧接着性成分を得るための好まし  
い单量体配合組成を満たすものであり、参考製造例 1～3 は  
15 好ましい单量体配合組成を外れるものである。

#### 参考製造例 1：化合物(D)が多すぎる例

〃 2：化合物(A)のみからなる例

20 〃 3：化合物(B)が多すぎる例

(以下余白)

第 4 表

单 量 体	製 造 例					参 考 製 造 例		
	2	3	4	5	1	2	3	
化 合 物 (A)	アクリル酸メチルトリ グリコールエスチル	120	100	—	50	100	100	
	アクリル酸-2-エチル ヘキシル	—	—	905	—	—	—	
	アクリル酸ブチル	839.5	842	790	—	678	900	750
化 合 物 (B)	アクリル酸-2-ヒドロ キシエチル	—	4	—	—	1	—	40
	プラクセルFM-1 (*1)	0.5	4	—	10	1	—	40
化 合 物 (C)	アクリル酸	40	—	60	5	20	—	20
化 合 物 (D)	アクリル酸エチル	—	—	—	80	—	—	—
	酢酸ビニル	—	50	50	—	250	—	50

(\*1) ダイセル化学工業㈱製のカプロラクトン変性ヒドロキシメタクリレート

感圧接着性成分の製造例 6

アクリル酸ブチル 200 部、アクリル酸エチル 50 部、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル 30 部、メタクリル酸 20 部および架橋剤として作用する脱水ベンゾグアナミン樹脂 [メチロール化ベンゾグアナミンの初期縮合物、日本触媒化学工業(株)製] 10 部を混合し均一溶液とした後、この混合物にアクリル酸 - 2 - エチルヘキシル 700 部を加えて单量体混合物を調製した。一方“ハイテノール N - 08”[第一工業製薬(株)製、乳化剤] 15 部を脱イオン水 285 部に溶解させた乳化剤水溶液を調製しておき、この水溶液と上記单量体混合物とを混合攪拌し、单量体水性分散液を得た。

温度計、冷却コンデンサー、窒素導入管及び攪拌機を備えた 3 ℥ のフラスコに 311 部の脱イオン水を入れて 75 ℃ に昇温し、窒素ガスを吹込みつつ攪拌しながら、過硫酸アンモニウムの 10% 水溶液 25 部と重亜硫酸ナトリウムの 5% 水溶液 5 部を添加した後、上記で得た单量体水性分散液の 1/10 をすみやかに添加した。重合反応の開始を確認した後、上記单量体水性分散液の残部 (9/10) と、過硫酸アンモニウムの 10% 水溶液 25 部および重亜硫酸ナトリウムの 5% 水溶液 45 部を 150 分間かけて並行して滴下し、この間温度を 75 ℃ に保って上記单量体混合物を重合させた。滴下終了後 80 ℃ に昇温し、更に 60 分間保った後冷却して、不揮発分濃度 60% の共重合体水性分散液を得た。この共重合体水性分散液に 25% のアンモニア水を添加して pH を 7.5 に調製し、エマルジョンタイプの感圧接着性成分 (6) を得た。

実施例 7（再剥離性感圧接着剤及び再剥離性感圧接着物品の  
製造）

実施例(7-1)

前記実施例(1-13)で得た架橋球状微粒子(30%濃度のトルエン分散体)200部、前記製造例1で得た感圧接着性成分(1)100部、イソシアネート架橋剤[日本ポリウレタン工業株製、商品名“コロネットL-55E”、55%濃度]3部(感圧接着性成分の不揮発分に対して4.125%)およびトルエン200部を均一に混合し、架橋球状微粒子が均一に分散した不揮発分濃度約20%の、再剥離性感圧接着剤組成物を得た。

得られた組成物をアプリケータで、上質紙(70K)の片面に、乾燥後の塗布量が10g/m<sup>2</sup>となるように塗布して80℃で3分間乾燥させ、更に23℃、65%RHの雰囲気下に4日間放置して熟成を行い再剥離性感圧接着シートを得た。

実施例(7-2)

感圧接着性成分として前記製造例2で得た感圧接着性成分(2)を使用し、架橋剤としてブチルエーテル化メラミン1.2部(感圧接着性成分の不揮発分に対して3.0%)を使用した他は実施例(7-1)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。

実施例(7-3)

感圧接着性成分として前記製造例3で得た感圧接着性成分(3)を使用したほかは実施例(7-1)と同様にして、再剥離性

感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。

実施例(7-4)

感圧接着性成分として前記製造例4で得た感圧接着性成分(4)を使用し、架橋剤を添加しなかったほかは実施例(7-1)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。  
5

参考実施例(7-C1)～(7-C3)

感圧接着性成分(1)を参考製造例1～3で得た参考接着性成分(c-1)～(c-3)に夫々変更し、更に参考接着性成分(c-2)を使用する場合は架橋剤を添加しなかった以外は実施例(7-1)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。  
10

比較例(7c-1)～(7c-5)

架橋球状微粒子として前記比較例(1c-1),(1c-3)～(1c-6)で得た比較微粒子をそれぞれ使用した以外は実施例(7-1)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。  
15

比較例(7c-6)

架橋球状微粒子を使用しなかった以外は実施例(7-1)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。  
20

実施例(7-5)

前記実施例(1-2)で得た架橋球状微粒子(30%濃度のトルエン分散体)133部、前記製造例5で得た感圧接着性成分(5)100部、“コロネットL-55E”[日本ボリウレ  
25

タン工業㈱製のイソシアネート架橋剤、55%濃度】3部およびトルエン167部を均一に混合し、架橋球状微粒子が均一に分散した不揮発分濃度約20%の再剥離性感圧接着剤組成物を得た。

5 得られた再剥離性感圧接着剤組成物を用い、実施例(7-1)と同様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

#### 実施例(7-6)

前記実施例(1-2)で得た架橋球状微粒子(30%濃度のトルエン分散体)30部、前記製造例5で得た感圧接着性成分(5)10部、“コロネートL-55E”【同前】0.04部およびトルエン25部を均一に混合し、架橋球状微粒子が均一に分散した不揮発分濃度約20%の再剥離性感圧接着剤組成物を得た。また該組成物を使用し、実施例(7-1)と同様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

15 実施例(7-7)

前記実施例(1-2)で得た架橋球状微粒子(30%濃度のトルエン分散体)14部、前記製造例5で得た感圧接着性成分(5)100部、“コロネートL-55E”【同前】3部およびトルエン116部を均一に混合し、架橋球状微粒子が均一に分散した不揮発分濃度約20%の再剥離性感圧接着剤組成物を得た。また該組成物を使用し、実施例(7-1)と同様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

#### 実施例(7-8)

架橋球状微粒子を、前記実施例(1-8)で得た粉体状の架橋球状微粒子40部、前記製造例5で得た感圧接着性成分(5)

100部、“コロネットL-55E”[同前]3部およびトルエン265部を均一に混合し、架橋球状微粒子が均一に分散した不揮発分濃度約20%の再剥離性感圧接着剤組成物を得た。また該組成物を使用し、実施例(7-1)と同様にして再剥離性感圧接着物品を得た。

実施例(7-9)～(7-11)

架橋球状微粒子として前記実施例(1-21),(1-11)および(1-23)で得た球状微粒子をそれぞれ使用した以外は実施例(7-8)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。

比較例(7c-7)

架橋球状微粒子として前記比較例(1c-2)で得た球状微粒子を使用した以外は上記実施例(7-5)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。

比較例(7c-8)

架橋球状微粒子を全く使用せず、前記製造例5で得た感圧接着性成分(5)100部及び架橋剤として“コロネットL-55E”[同前]3部を混合して、再剥離性感圧接着剤組成物を得、更にこの組成物を用いて実施例(7-1)と同様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

実施例(7-12)

前記実施例(1-8)で得た粉体状の架橋球状微粒子40部と、前記製造例6で得た感圧接着性成分(6)100部、および脱イオン水260部とを均一に混合し、不揮発分濃度25%の再剥離性感圧接着剤組成物を得た。この再剥離性感圧接

着剤組成物を使用し、実施例(7-1)と同様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

実施例(7-13)～(7-15)

架橋球状微粒子として前記実施例(1-21), (1-11)および  
5 (1-23)で得た球状微粒子をそれぞれ使用した以外は実施例  
(7-12)と同様にして再剥離性感圧接着剤組成物及び再剥離性  
感圧接着シートを得た。

実施例(7-16)

前記実施例(1-9)で得た架橋球状微粒子(30%濃度の水  
10 分散体)85.7部、前記製造例6で得た感圧接着性成分(6)  
100部、および脱イオン水157.1部とを均一に混合し、不  
揮発分濃度25%の再剥離性感圧接着剤組成物を得た。また  
この再剥離性感圧接着剤組成物を使用し、実施例(7-1)と同  
様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

15 実施例(7-17)

架橋球状微粒子として前記実施例(1-24)で得た球状微粒子  
を使用した以外は実施例(7-16)と同様にして再剥離性感圧接  
着剤組成物及び再剥離性感圧接着シートを得た。

比較例(7c-9)

20 架橋球状微粒子を全く使用せず、前記製造例6で得た感圧  
接着性成分(6)を用いて実施例(7-1)と同様にして再剥離性  
感圧接着シートを得た。

実施例(7-18)

前記比較例(7c-8)で得た接着シートの感圧接着層側表面  
25 に、前記実施例(1-13)で得た架橋球状微粒子(30%濃度の

トルエン分散体)を更にトルエンで5%濃度に希釈したもの  
を、乾燥後の架橋状微粒子の量が5g/m<sup>2</sup>となる様に吹付け、  
90℃で2分間乾燥することにより、感圧接着剤層の表面に  
架橋球状微粒子が均一に分散固着した再剥離性感圧接着シ  
5 トを得た。

#### 実施例(7-19)

前記比較例(7c-8)で接着シートを得る際の乾燥を行う前の  
感圧接着剤の層の表面に、前記実施例(1-14)で得た粉体の架  
橋球状微粒子を5g/m<sup>2</sup>となる様に吹付けた後、実施例(7-1)  
10 と同様に乾燥、熟成を行って、感圧接着剤層の表面に架橋球  
状微粒子が均一に分散固着した再剥離性感圧接着シートを得  
た。

#### 実施例(7-20)

前記実施例(1-1)で得た架橋球状微粒子(30%濃度のト  
ルエン分散体)300部、素練りした天然ゴム50部、テル  
15 ペン樹脂40部およびトルエン510部を均一に混合、分散  
し、不揮発分濃度20%の再剥離性感圧接着剤組成物を得  
た。またこの接着剤組成物を使用し、前記実施例(7-1)と同  
様にして再剥離性感圧接着シートを得た。

#### 実施例(7-21)

架橋球状微粒子として、前記実施例(1-13)で得た架橋球状  
微粒子(30%濃度のトルエン分散体)を使用した以外は上  
記実施例(7-20)と同様にして、再剥離性感圧接着剤組成物及  
び再剥離性感圧接着シートを得た。

25 上記実施例(7-1)～(7-21)、参考実施例(7-C1)～(7-C3)及

び比較例 (7c-1) ~ (7c-9) の各組成を第5(1)~5(3)表に一括して示す。

(以下余白)

第 5(1) 表

	架橋状微粒子		感圧接着性成分	種類	架橋剤
	種類	使用量 (%)			
実施例 (7-1)	実施例 (1-13)	60	製造例 1 製造例 2 製造例 3 製造例 4	コロネット L-55E *3	4.125
	実施例 (1-13)	60		ブチルエーテル化メラミン	3.0
	実施例 (1-13)	60		コロネット L-55E *3	4.125
	実施例 (1-13)	60		使用せず	-
参考実施例	実施例 (1-13)	60	参考製造例 1 参考製造例 2 参考製造例 3	コロネット L-55E *3	4.125
	実施例 (1-13)	60		使用せず	-
	実施例 (1-13)	60		コロネット L-55E *3	4.125
比較例	比較例 (1c-1)	60	製造例 1 製造例 1 製造例 1 製造例 1 製造例 1 製造例 1	コロネット L-55E *3	4.125
	比較例 (1c-2)	60		コロネット L-55E *3	4.125
	比較例 (1c-3)	60		コロネット L-55E *3	4.125
	比較例 (1c-4)	60		コロネット L-55E *3	4.125
	比較例 (1c-5)	60		コロネット L-55E *3	4.125
	比較例 (1c-6)	60		コロネット L-55E *3	4.125
	使用せず	-		コロネット L-55E *3	4.125

\* 1 : 架橋状微粒子の固形分と感圧接着剤の固形分との合計量に対する架橋球状微粒子の固形分の重量 %

\* 2 : 感圧接着剤の不揮発分に対する架橋剤の重量 %

\* 3 : 日本ボリュレタン工業㈱製、イソシアネート架橋剤、55%濃度。

第 5 (2) 表

	架橋球状微粒子		感圧接着剤の固形分の重量%	架橋樹脂剤	
	種類	使用量(%) <sup>*1</sup>		種類	使用量(%) <sup>*2</sup>
実施例 (7-5)	実施例 (1-2)	50	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
(7-6)	実施例 (1-2)	69.2	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	0.55
(7-7)	実施例 (1-2)	9.5	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
(7-8)	実施例 (1-8)	50	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
(7-9)	実施例 (1-21)	50	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
(7-10)	実施例 (1-11)	50	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
(7-11)	実施例 (1-23)	50	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
比較例 (7c-7)	比較例 (1c-2)	50	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125
(7c-8)	使用せず	-	製造例 5	コロネート L-55E <sup>*3</sup>	4.125

\* 1 : 架橋球状微粒子の固形分と感圧接着剤の固形分との合計量に対する架橋球状微粒子の固形分の重量%

\* 2 : 感圧接着剤の不揮発分に対する架橋剤の重量%

\* 3 : 日本ボリュレタン工業製、イソシアネート架橋剤、55%濃度。

第 5(3) 表

	架橋球状微粒子		感圧接着性成分	架橋剤	
	種類	使用量 (%) *1		種類	使用量 (%) *2
実施例 (7-12) (7-13) (7-14) (7-15) (7-16) (7-17)	実施例 (1-8)	40	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
	実施例 (1-21)	40	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
	実施例 (1-11)	40	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
	実施例 (1-23)	40	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
	実施例 (1-9)	30	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
	実施例 (1-24)	30	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
	比較例 (7c-9)	—	製造例 6	脱水ベンゾグアナミン	1.0
実施例 (7-18) (7-19) (7-20) (7-21)	実施例 (1-13)	表面に 5 g/m <sup>2</sup>	製造例 1	コロネット L - 55 E *3	4.125
	実施例 (1-23)	表面に 5 g/m <sup>2</sup>	製造例 1	コロネット L - 55 E *3	4.125
	実施例 (1-1)	50	天然ゴム + テルペン樹脂	—	
	実施例 (1-13)	50	天然ゴム + テルペン樹脂	—	

\* 1 : 架橋球状微粒子の固形分と感圧接着剤の固形分との合計量に対する架橋球状微粒子の固形分の重量 %

\* 2 : 感圧接着剤の不揮発分に対する架橋剤の重量 %

\* 3 : 日本ボリュレタン工業(株)製、イソシアネート架橋剤、55%濃度。

上記実施例(7-1)～(7-21)、参考実施例(7-C1)～(7-C3)及び比較例(7c-1)～(7c-9)で得た各再剥離性感圧接着シートの性能試験を下記の方法によって行ない、第6(1), 6(2)表に示す結果を得た。

### 5 [性能試験法]

上質紙を被着体として下記の方法で初期貼付け性及び繰返し貼り付け性並びに初期再剥離性及び長期間経過後の再剥離性を測定する。

#### <初期貼付け性>

10 2 cm × 2 cmの大きさに裁断した再剥離性感圧接着シートを、10℃、23℃及び35℃の各温度で、垂直に立てた上質紙の面に軽く押えて貼付け、次の評価を行う。

◎：いつまでも落下しない。

○：60分を超えた後に落下する。

15 △：貼付けてから1分乃至60分の間に落下する。

×：貼付けてから1分未満の間に落下する。

#### <初期再剥離性>

◎：被着体表面に異常なし。

○：被着体表面に感圧接着剤の残存または貼付けた痕跡がごくわずかに見られる。

△：被着体表面に感圧接着剤の残存または貼付けた痕跡が少し見られる。

×：被着体の表面層が浅く破壊される。

××：被着体が層間破壊を起こす。

#### 25 <繰返し貼付け性>

上記と同じ温度下で各シートを上質紙に貼付けて、1分経過後に引き剥し、その後再び貼付ける操作を50回繰り返し、垂直に立てた上質紙から1分未満で落下するようになるまでの回数を測定する。

5 <長時間経過後の再剥離性>

上記初期剥離性試験法に従って貼付けたものを、各温度で1ヶ付間放置し、その後引き剥がしたときにおける被着体表面の状態を上記の初期再剥離性試験法と同様にして評価する。

第 6 (1) 表

	初期貼付け性						初期再剥離性				繰り返し貼付け性 (回)			長時間経過後の 再剥離性
	10°C	23°C	35°C	10°C	23°C	35°C	10°C	23°C	35°C	10°C	23°C	35°C		
実施例 (7-1) (7-2) (7-3) (7-4)	◎ ◎ ◎ ◎	50< 50< 50< 50<	50< 50< 50< 50<	50< 50< 50< 45	◎ ◎ ◎ ◎									
参考実施例 (7-C1) (7-C2) (7-C3)	△ ◎ △	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ △ ○	○ ○ ○	○ △ ○	○ △ ○	50< 50< 50<	50< 30 50<	23 50<	◎ △ ×	◎
比較例 (7-C-1) (7-C-2) (7-C-3) (7-C-4) (7-C-5) (7-C-6)	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	◎ △ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○	○ △ ○ ○ ○ ○	○ △ ○ ○ ○ ○	30 50< 50< 50< 50< 1	10 40 24 46 48 0	3 20 5 22 21 0	× △ × △ △ ×	× × × × × ×
実施例 (7-5) (7-6) (7-7) (7-8) (7-9) (7-10) (7-11)	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎	50< 50< 50< 50< 50< 50< 50<	50< 50< 50< 50< 50< 50< 50<	50< 50< 50< 50< 50< 50< 50<	◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎ ◎									

表 6(2)

		初期貼付け性			初期再剥離性			繰り返し貼付け性 (回)			長時間経過後の 再剥離性		
		10°C	23°C	35°C	10°C	23°C	35°C	10°C	23°C	35°C	10°C	23°C	35°C
比較例 (7c-7) (7c-8)	×	△	○	-	○	×	×	-	50<	50<	-	△	×
	◎	◎	◎	×	○	×	×	1	0	0	×	×	×
実施例 (7-12)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○
(7-13)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○
(7-14)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○
(7-15)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○
(7-16)	○	○	○	○	○	○	○	○	50<	50<	○	○	○
(7-17)	○	○	○	○	○	○	○	○	50<	50<	○	○	○
比較例 (7c-9)	◎	◎	◎	×	×	×	×	1	0	0	×	×	×
実施例 (7-18)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	◎	◎	◎
(7-19)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○
(7-20)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○
(7-21)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	50<	50<	○	○	○

### 発明の効果

本発明は以上の様に構成されており、選定されたポリオール (a) とイソシアネート化合物 (b) 及び活性水素を有する重合性ビニル単量体 (c) を反応して得られる重合性ビニル基含有化合物 (V) を含有する重合性成分 [M] を重合させることにより、タフネス及び弾性が良好で且つ物理的、化学的特性の優れた架橋球状微粒子を提供し得ることになった。そしてこの架橋球状微粒子の優れた特徴を活用し、これをバインダーに配合すると優れた外観と触感をもった塗膜を与える塗料組成物を得ることができ、この塗料組成物をフィルム状に形成し、或はシート基材に塗布したものは優れた外観と触感を持ったフィルム状物またはシート状物となる。更にこの架橋球状微粒子の優れた弾性は、再剥離性感圧接着剤の再剥離性を高める為の微粒子成分としても有効に発揮されるので、この架橋球状微粒子を感圧接着剤中に含有させることによって、優れた性能の再剥離性感圧接着剤および再剥離性感圧接着物品を得ることができる。

## 請求の範囲

1. ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリオールを含むポリオール(a) の1種又は2種以上と、  
イソシアネート基を分子中に2個以上有する化合物(b)  
の1種又は2種以上、及び  
活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体(c) の1  
種又は2種以上、  
を反応して得られるラジカル重合性ビニル基含有化合物  
(V) を必須的に含むラジカル重合性成分[M]を、ラジ  
10 カル重合させたものであることを特徴とする架橋球状微粒  
子。
2. ラジカル重合性成分[M]中におけるラジカル重合性ビ  
ニル基含有化合物(V) の含有量が20～100重量%で  
あるクレーム1に記載の架橋球状微粒子。
- 15 3. ラジカル重合性ビニル基含有化合物(V) が、  
ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリ  
オールを含むポリオール(a) の1種又は2種以上  
: 15～93%重量%
- 20 イソシアネート基を分子中に2個以上有する化合物(b)  
の1種又は2種以上  
: 5～83%重量%、及び  
活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体(c) の1  
種又は2種以上  
: 2～80%重量%
- 25 [但し、(a) + (b) + (c) = 100重量%]

を反応させて得たものであるクレーム 1 又は 2 に記載の架橋球状微粒子。

4. 化合物 (b) が、イソシアネート基を分子中に 2 ~ 4 個有するものであるクレーム 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の架橋球状微粒子。  
5

5. ラジカル重合性ビニル単量体 (c) が、水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルであるクレーム 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の架橋球状微粒子。

6. ラジカル重合性成分 [M] が他のラジカル重合性成分 (M<sub>0</sub>) を含むものであるクレーム 2 に記載の架橋球状微粒子。  
10

7. ラジカル重合性成分 [M] 中に含まれる他の重合性成分 (M<sub>0</sub>) のうち、50 重量%以上が (メタ) アクリル酸エステルであるクレーム 6 に記載の架橋球状微粒子。

8. (メタ) アクリル酸エステルが、活性水素を有する (メタ) アクリル酸エステルを含むものであるクレーム 7 に記載の架橋球状微粒子。  
15

9. 任意の色で着色されたものであるクレーム 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の架橋球状微粒子。

10. 架橋球状微粒子が、1 ~ 100 μm の平均粒径を有するものであるクレーム 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の架橋球状微粒子。  
20

11. 架橋球状微粒子が、3 ~ 70 μm の平均粒径を有するものであるクレーム 10 に記載の架橋球状微粒子。

25 12. 架橋球状微粒子が、5 ~ 50 μm の平均粒径を有するも

のであるクレーム 1 1 に記載の架橋球状微粒子。

13. ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリ  
オールを含むポリオール (a) の 1 種又は 2 種以上と、  
イソシアネート基を分子中に 2 個以上有する化合物 (b)  
の 1 種又は 2 種以上、及び  
活性水素を有するラジカル重合性ビニル単量体 (c) の 1  
種又は 2 種以上、  
を反応して得られるラジカル重合性ビニル基含有化合物  
(V) を必須的に含むラジカル重合性成分 [M] を、該ラ  
ジカル重合性成分 [M] を実質的に溶解しない溶媒 [S]  
中でラジカル重合させることを特徴とする架橋球状微粒子  
の製造方法。  
10

14. ラジカル重合性成分 [M] を、分散剤 [D] の存在下で  
溶媒 [S] 中でラジカル重合させるクレーム 1 3 に記載の  
15 製造方法。

15. 分散剤 [D] の存在下で、ラジカル重合性成分 [M] に  
溶媒 [S] の一部を分散させて、一旦ラジカル重合性成分  
[M] を連続相とする逆相分散状態とし、その後更に残り  
の溶媒 [S] と必要により更に分散剤 [D] を追加して、  
溶媒 [S] を連続相とする順相分散状態に相転換させてラ  
ジカル重合させるクレーム 1 4 に記載の製造方法。  
20

16. 逆相分散状態における、該ラジカル重合性成分 [M] と  
溶媒 [S] の重量比が 40 / 60 ~ 95 / 5 であるクレー  
ム 1 5 に記載の製造方法。

25 17. 溶媒 [S] が水であるクレーム 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1

つに記載の製造方法。

18. 分散剤 [D] として水溶性化合物 [Dw] を用いるクレーム 1 7 に記載の製造方法。
19. 水溶性化合物 [Dw] が水溶性高分子であるクレーム 5 1 8 に記載の製造方法。
20. 水溶性化合物 [Dw] が水溶性界面活性剤であるクレーム 1 8 に記載の製造方法。
21. 溶媒 [S] が脂肪族炭化水素系溶剤であるクレーム 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載の製造方法。
- 10 22. 脂肪族炭化水素系溶剤が、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリットよりなる群から選択される 1 種又は 2 種以上であるクレーム 2 1 に記載の製造方法。
23. 分散剤 [D] が脂肪族炭化水素系溶剤に溶解する高分子化合物であるクレーム 2 1 又は 2 2 に記載の製造方法。
- 15 24. 分散剤 [D] が、アルキド樹脂及び／又はウレタン変性アルキド樹脂であるクレーム 2 3 に記載の製造方法。
25. クレーム 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載された架橋球状微粒子とバインダー用樹脂を含有することを特徴とする塗料組成物。
- 20 26. 他の成分として顔料を含有するクレーム 2 5 に記載の塗料組成物。
27. 無色透明の架橋球状微粒子および異なる色に着色された架橋球状微粒子を 2 種以上併用してなるクレーム 2 5 に記載の塗料組成物。

28. 無色透明の架橋球状微粒子および異なる色に着色された架橋球状微粒子を2種以上併用してなるクレーム26に記載の塗料組成物。
29. 架橋球状微粒子の含有量が全固形分中3～80重量%を占めるものであるクレーム25～28のいずれか1つに記載の塗料組成物。
30. バインダー用樹脂が、アクリル樹脂、ビニル樹脂、アルキド樹脂、ポリエスチル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、シロキサン樹脂、シリコン変性ポリエスチル樹脂およびシリコン変性アクリル樹脂よりなる群から選ばれた1種又は2種以上であるクレーム25～29のいずれか1つに記載の塗料組成物。
31. クレーム25～30に記載されたいずれか1つの塗料組成物をフィルム状に形成したものであるフィルム状物品。
32. クレーム31に記載されたフィルム状物品の片面に接着剤層を形成したものである接着性フィルム状物品。
33. 接着剤層が感圧接着剤層であるクレーム32に記載の接着性フィルム状物品。
34. 接着剤層が再湿性接着剤層であるクレーム32に記載の接着性フィルム状物品。
35. 接着剤層がホットメルト系接着剤層であるクレーム32に記載の接着性フィルム状物品。
36. クレーム25～30のいずれか1つに記載された塗料組

成物を、シート状基材の片面もしくは両面に塗布したものであるシート状物品。

37. クレーム 3 6 におけるシート状基材の片面に塗料組成物が塗布され、且つ塗料組成物塗布面の反対側に接着剤層を形成したものである接着性シート状物品。  
5

38. 接着剤層が感圧接着剤層であるクレーム 3 7 に記載の接着性シート状物品。

39. 接着剤層が再湿性接着剤層であるクレーム 3 7 に記載の接着性シート状物品。  
10

40. 接着剤層がホットメルト系接着剤層であるクレーム 3 7 に記載の接着性シート状物品。

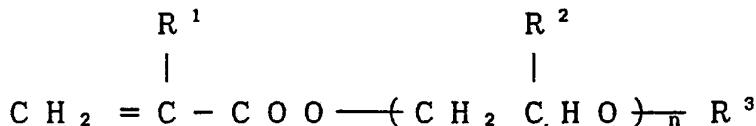
41. シート状基材が、紙、プラスチック、繊維織物、繊維編物、不織布、木材、金属箔、天然皮革、合成皮革から選択されたものであるクレーム 3 6 ~ 4 0 のいずれか 1 つに記載の接着性シート状物品。  
15

42. クレーム 1 ~ 8 及び 1 0 ~ 1 2 のいずれか 1 つに記載された架橋球状微粒子と感圧接着性成分を含有することを特徴とする再剥離性感圧接着剤。

43. 架橋球状微粒子と感圧接着性成分の配合比率が、固形分換算で前者 3 ~ 8 0 重量部に対し後者 9 7 ~ 2 0 重量部であるクレーム 4 2 に記載の再剥離性感圧接着剤。  
20

## 44. 感圧接着性成分が

一般式

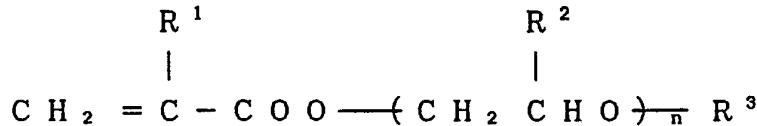


5 (但し、  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は同一もしくは異なって水素またはメチル基、  $n$  は 0 または 1 ~ 5 の整数を示し、  $\text{R}^3$  は  $n$  が 0 のときは炭素数 4 ~ 12 のアルキル基、  $n$  が 1 ~ 5 の整数であるときは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表わす)

10 で示される (メタ) アクリル酸エステル系化合物 (A) の 1 種又は 2 種以上 : 85.0 ~ 99.99 重量 % に、 分子中に水酸基を有する重合性不飽和化合物 (B) の 1 種又は 2 種以上 : 0.01 ~ 5.0 重量 % 、及び / 又は 分子中にカルボキシル基を有する重合性不飽和化合物 15 (C) の 1 種又は 2 種以上 : 0.1 ~ 10.0 重量 % 、 を共重合して得られるもの [但し、 (A) + (B) + (C) = 100 重量 %] であるクレーム 42 又は 43 に記載の再剥離性感圧接着剤。

## 45. 感圧接着性成分が、

20 一般式



25 (但し、  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は同一もしくは異なって水素またはメチル基、  $n$  は 0 または 1 ~ 5 の整数を示し、  $\text{R}^3$  は

n が 0 のときは炭素数 4 ~ 12 のアルキル基、n が 1 ~ 5 の整数であるときは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表わす)

で示される(メタ)アクリル酸エステル系化合物(A)の  
5 1種又は2種以上: 65.0~96.99 重量%に、

分子中に水酸基を有する重合性不飽和化合物(B)の1種  
又は2種以上: 0.01~5.0 重量%、及び/又は

分子中にカルボキシル基を有する重合性不飽和化合物  
(C)の1種又は2種以上: 0.1~10.0 重量%と

10 上記以外の重合性不飽和化合物(D)の1種又は2種以  
上: 3.0~20.0 重量%と、

を共重合して得られるもの[但し、(A)+(B)+(C)+(D)=100 重量%]であるクレーム42又は43に記載  
の再剥離性感圧接着剤。

15 46. 他の成分として架橋剤を含有するクレーム42~45の  
いずれか1つに記載の再剥離性感圧接着剤。

47. 架橋剤を、感圧接着性成分の不揮発分100重量部に対  
して0.1~10.0重量部含有するクレーム46に記載の再剥  
離性感圧接着剤。

20 48. 架橋剤が、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合  
物、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、多価金属化  
合物よりなる群から選択されたものであるクレーム46又  
は47に記載の再剥離性感圧接着剤。

49. クレーム42~48のいずれか1つに記載された再剥離  
25 性感圧接着剤を、基材の片面に塗布したものである再剥離

性感圧接着物品。

50. 基材が紙、プラスチック、繊維織物、繊維編物、不織布、木材、金属箔から選択されたものであるクレーム 49  
に記載の再剥離感圧接着物品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00381

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl<sup>5</sup> C08F299/00

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System <sup>8</sup>	Classification Symbols
IPC	C08F299/00 - 299/08
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>	
Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1947 - 1989 1973 - 1989

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>

Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	JP, A, 53-067733 (Akzo N.V.), 16 June 1978 (16. 06. 78), & US, A, 4311622 & DE, A, 2751761 & FR, A, 2372214	1 - 41
Y	JP, A, 61-157562 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), 17 July 1986 (17. 07. 86) & US, A, 4551492 & EP, A, 187379 & CA, A, 1234236	1 - 41
Y	JP, U, 61-16350 (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 30 January 1986 (30. 01. 86), (Family: none)	42 - 50

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
May 21, 1990 (21. 05. 90)	June 4, 1990 (04. 06. 90)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office	

## 国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 90/00381

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類(IPC) Int. Cl. C08F299/00		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08F299/00-299/08	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1947-1989年		
日本国公開実用新案公報 1973-1989年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー <sup>*</sup>	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 53-067733 (アクソ・ナームローゼ・フェンノートチャップ), 16. 6月. 1978 (16. 06. 78), & US, A, 4311622 & DE, A, 2751761 & FR, A, 2372214	1-41
Y	JP, A, 61-157562 (イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー), 17. 7月. 1986 (17. 07. 86) & US, A, 4551492 & EP, A, 187379 & CA, A, 1234236	1-41
Y	JP, U, 61-16350 (山陽国策バルブ株式会社), 30. 1月. 1986 (30. 01. 86), (ファミリーなし)	42-50
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献		
「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献		
IV. 認証		
国際調査を完了した日  21.05.90	国際調査報告の発送日  04.06.90	
国際調査機関  日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員  特許庁審査官 伏見隆夫 @	4 J   7 4 4 5