

(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2012-136676

(P2012-136676A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/62 (2006.01)	C08G 18/62	4J034
C09D 183/12 (2006.01)	C09D 183/12	4J038
C09D 183/07 (2006.01)	C09D 183/07	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2010-291658 (P2010-291658)	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(22) 出願日	平成22年12月28日 (2010.12.28)	(72) 発明者	林 昭人 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
		(72) 発明者	飯村 智浩 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
		Fターム(参考)	4J034 BA03 DA01 DB05 DB07 DC50 DD11 DP03 DP18 HA01 HA07 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC61 HC71 HC73 RA07 4J038 DL051 DL101 GA11 JB18 JB36 NA04 NA05 NA07 PA19 PB02 PB06 PB07 PB09 PC02 PC08

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物および該組成物の硬化層を有する物品

(57) 【要約】

【課題】高硬度であり、優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性を示す硬化層を形成する硬化性組成物を提供する。さらに、本願発明は、該硬化性組成物を硬化させてなる硬化層を有する物品を提供する。

【解決手段】特定のカルボシロキサンドリマー構造を有する基および水酸基を含有する共重合体(A)およびイソシアネート化合物(B)を含有する硬化性組成物、および該硬化性組成物を硬化させてなる硬化層を有する物品。

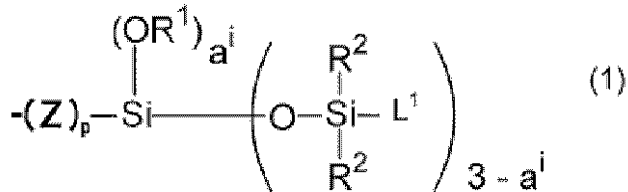
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子中に下記式 (1) で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有する基および水酸基を含有する共重合体 (A) ならびに
イソシアネート化合物およびメラミン化合物からなる群から選択される 1 種類以上の硬化剤 (B) を含有する硬化性組成物。

【化 1】



10

{ 式中、

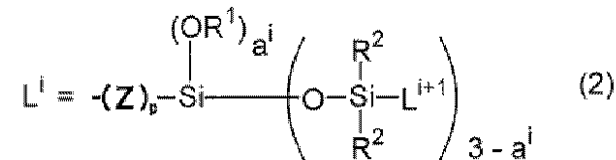
Z は、2 価の有機基であり、

p は、0 又は 1 であり、

R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、

L¹ は、i=1 とした場合の下記構造式 (2) で示されるシリルアルキル基

【化 2】



20

(式中、

Z 及び p は、前記と同じであり、

R¹ 及び R² は、前記と同じであり、

i は、前記シリルアルキル基の総階層数を示す 1 ~ 10 の整数であり、

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

aⁱ は 0 ~ 3 の整数である) である }

30

【請求項 2】

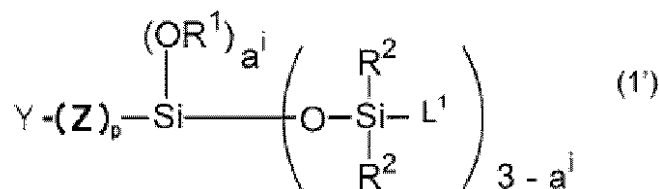
共重合体 (A) が、下記 (a 1) および (a 2) の不飽和単量体を、各々、少なくとも 1 種類以上ずつ共重合させてなる共重合体である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

(a 1) 分子中に 1 以上の水酸基を含有する不飽和単量体

(a 2) 下記式 (1') で示されるラジカル重合可能な不飽和単量体

40

【化 3】



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

50

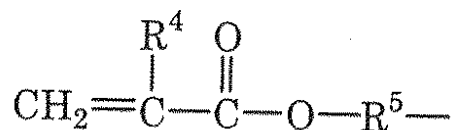
記と同じである)

【請求項3】

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

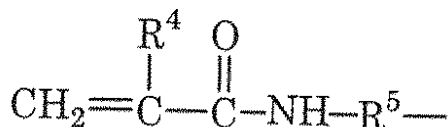
一般式：

【化4】



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

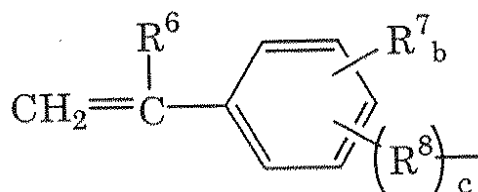
【化5】



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

一般式：

【化6】



(式中、R⁶は水素原子若しくはメチル基であり、R⁷は炭素原子数1~10のアルキル基であり、R⁸は炭素原子数1~10のアルキレン基であり、bは0~4の整数であり、cは0又は1である。)で示されるアルケニルアリール基含有有機基および炭素原子数2~10のアルケニル基からなる群から選択される基である、請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

前記共重合体(A)が、更に、少なくとも1種以上の(a3)分子中に水酸基を含有しない不飽和単量体を共重合させてなる共重合体である、請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記共重合体(A)がその構成単位として、前記の不飽和単量体(a1)、(a2)および任意で(a3)を共重合させてなる共重合体であり、

当該共重合体を構成する不飽和単量体(a1)~(a3)の質量の和が100質量部であるとき、その質量比が、

(a1):(a2):(a3)=0.5~50.0:0.5~50.0:0~99.0

の範囲にあることを特徴とする、請求項2~4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

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

【請求項7】

前記硬化剤が、1種類以上のイソシアネート化合物(B1)である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

10

20

30

40

50

前記硬化剤が、1種類以上のポリイソシアネート化合物(B1-2)である請求項1または請求項7に記載の硬化性組成物。

【請求項9】

前記共重合体(A)中の水酸基1当量に対し、前記硬化剤(B)中のNCO基の物質量が0.1~2.0の範囲内にある請求項1~8に記載の硬化性組成物。

【請求項10】

請求項1~9のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる、厚さ0.1~10μmの硬化層を有する物品。

【請求項11】

板状またはシート状部材であるである、請求項10に記載の物品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高硬度であり、優れた均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性を示す硬化層を形成する硬化性組成物に関するものである。さらに、本願発明は、該硬化性組成物を硬化させてなる硬化層を有する物品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

20

【0003】

しかしながら、本樹脂は、ポリオルガノシロキサンの分子量が高くなると、各種材料への相溶性が大きく低下し、硬化系に組み込んだ際には外観が白濁し、汚染性、撥水性が不十分になるだけでなく、硬度が著しく低下してしまうという問題点があった。このため、本樹脂は、耐汚染性、硬度や耐久性が求められる物品の用途に用いることが困難であり、単独では限られた用途にしか適用できないという問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開昭61-78806号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性に優れ、高い硬度を持つ硬化層を与える硬化性組成物を提供することにある。さらに、本発明は上記の特性を示す硬化層を有する物品を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、分子中に、高撥水性等の特性を与える特定のカルボシロキサン dendrimer 構造を有し、かつ、樹脂に対して反応性を持つ官能基として水酸基を導入した共重合体(A)を水酸基との反応性を有するイソシアネート/メラミン硬化系の硬化性組成物の主剤として用いることにより、透明性、耐汚染性、撥水性に優れ、高い硬度を持つ硬化性組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明の課題は、分子中に特定のカルボシロキサン dendrimer 構造および水

50

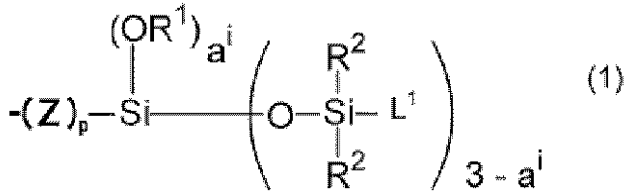
酸基を含有する共重合体 (A) ならびに イソシアネート化合物およびメラミン化合物からなる群から選択される 1 種類以上の硬化剤 (B) を含有する硬化性組成物を含有する硬化性組成物により解決される。また、本発明の課題は、当該硬化性組成物を硬化させてなる硬化層を有する物品により解決される。

【0008】

すなわち、上記目的は、「[1] 分子中に下記式 (1) で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有する基および水酸基を含有する共重合体 (A) ならびに イソシアネート化合物およびメラミン化合物からなる群から選択される 1 種類以上の硬化剤 (B) を含有する硬化性組成物。

【0009】

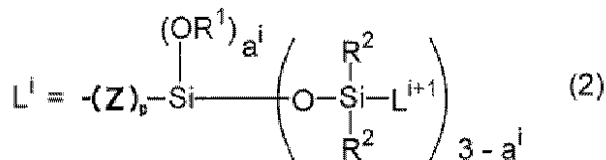
【化1】



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

【0010】

【化2】

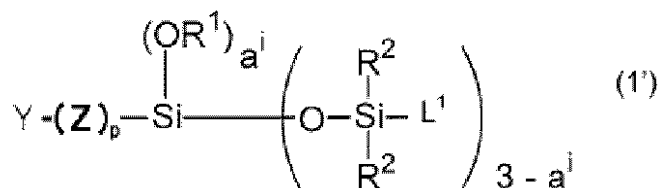


【0011】

(式中、Z 及び p は、前記と同じであり、R¹ 及び R² は、前記と同じであり、i は、前記シリルアルキル基の総階層数を示す 1 ~ 10 の整数であり、Lⁱ⁺¹ は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、i = c (c は前記シリルアルキル基の階層を示す 1 ~ 10 の整数である) の場合は、Lⁱ⁺¹ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、i < c の場合は前記シリルアルキル基であり、aⁱ は 0 ~ 3 の整数である) である } [2] 共重合体 (A) が、下記 (a 1) および (a 2) の不飽和単量体を、各々、少なくとも 1 種類以上ずつ共重合させてなる共重合体である、[1] に記載の硬化性組成物。 (a 1) 分子中に 1 以上の水酸基を含有する不飽和単量体 (a 2) 下記式 (1') で示されるラジカル重合可能な不飽和単量体

【0012】

【化3】



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

10

20

30

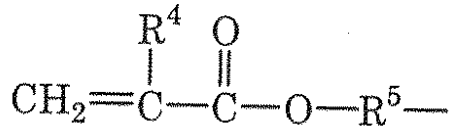
40

50

て、ラジカル重合可能な不飽和含有基 Y が、一般式：

【0013】

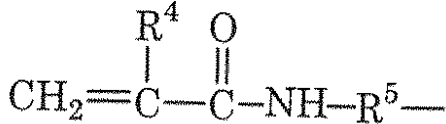
【化4】



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

【0014】

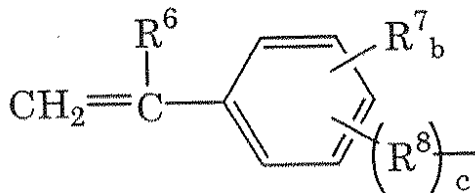
【化5】



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

【0015】

【化6】



(式中、R⁶は水素原子若しくはメチル基であり、R⁷は炭素原子数1～10のアルキル基であり、R⁸は炭素原子数1～10のアルキレン基であり、bは0～4の整数であり、cは0又は1である。)で示されるアルケニルアリアル基含有有機基および炭素原子数2～10のアルケニル基からなる群から選択される基である、[2]に記載の硬化性組成物。[4]前記共重合体(A)が、更に、少なくとも1種以上の(a3)分子中に水酸基を含有しない不飽和単量体を共重合させてなる共重合体である、[2]に記載の硬化性組成物。[5]前記共重合体(A)がその構成単位として、前記の不飽和単量体(a1)、(a2)および任意で(a3)を共重合させてなる共重合体であり、当該共重合体を構成する不飽和単量体(a1)～(a3)の質量の和が100質量部であるとき、その質量比が、(a1):(a2):(a3)=0.5～50.0:0.5～50.0:0～99.0の範囲にあることを特徴とする、[2]～[4]のいずれか1項に記載の硬化性組成物。[6]前記共重合体(A)を構成する不飽和単量体(a1)が、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルからなる群から選択される1種類以上の水酸基を含有する不飽和単量体である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の硬化性組成物。[7]前記硬化剤が、1種類以上のイソシアネート化合物(B1)である[1]に記載の硬化性組成物。[8]前記硬化剤が、1種類以上のポリイソシアネート化合物(B1-2)である[1]または[7]に記載の硬化性組成物。[9]前記共重合体(A)中の水酸基1当量に対し、前記硬化剤(B)中のNCO基の物質量が0.1～2.0の範囲内にある[1]～[8]に記載の硬化性組成物。[10][1]～[9]のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる、厚さ0.1～10μmの硬化層を有する物品。[11]板状またはシート状部材である、[10]に記載の物品。」により達成される。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性に優れ、高い硬度を持つ硬

10

20

30

40

50

化層を与える硬化性組成物を提供することにある。さらに、本発明は上記の特性を示す硬化層を有する物品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の硬化性組成物および該組成物からなる硬化層を有する物品について、詳細に説明する。

【0018】

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

10

【0019】

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

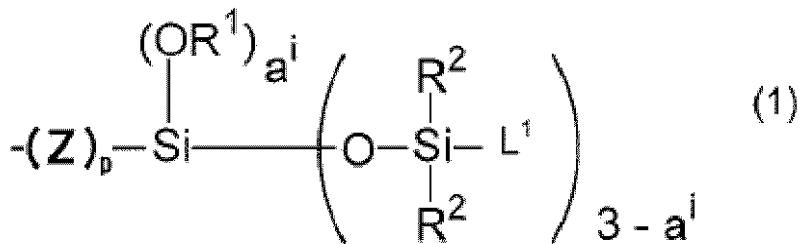
20

【0020】

式(1)：

【0021】

【化7】



30

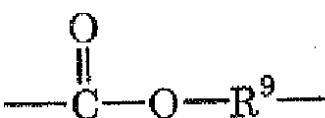
【0022】

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

40

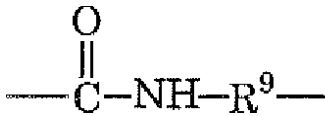
【0023】

【化8】



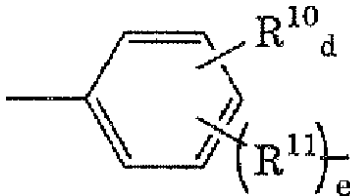
【0024】

【化 9】



【0025】

【化 10】



【0026】

上式中、 R^9 は炭素原子数1～10のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が例示される。これらの中でもメチレン基、プロピレン基が好ましい。 R^{10} は炭素原子数1～10のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。これらの中でもメチル基が好ましい。 R^{11} は炭素原子数1～10のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が例示される。これらの中でもエチレン基が好ましく、 d は0～4の整数であり、 e は0または1である。

【0027】

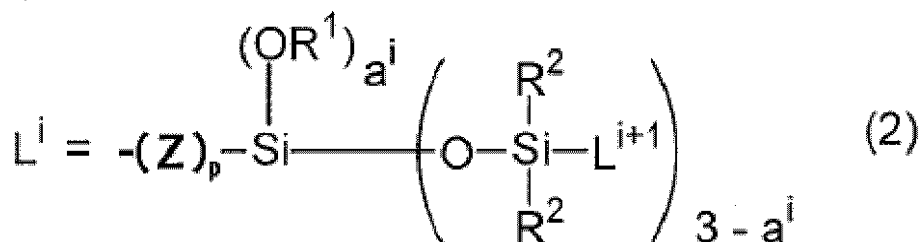
R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素原子数1～10のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素原子数1～30の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数3～10の環状のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素原子数6～10のアリアル基；ベンジル基等の炭素原子数7～10のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、カルビノール基、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、アミド基、オキシアルキレン基等を含む有機基で置換された基が挙げられる。アルキル基、アリアル又はアラルキル基は、非置換の炭素原子数1～10のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基であることが好ましく、非置換の炭素原子数1～6のアルキル基又はアリアル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、又は、フェニル基が特に好ましい。

【0028】

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

【0029】

【化 11】



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

10

20

30

40

50

る。

【0030】

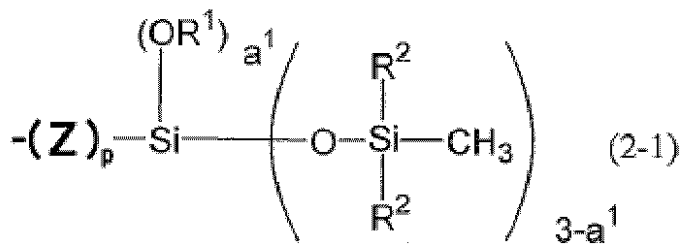
L^{i+1} は、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、 $i = c$ (c は前記シリルアルキル基の階層を示す1～10の整数であり、1～5が好ましく、1～3が更により好ましく、1又は2が更により好ましい)の場合は、 L^{i+1} は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 $i < c$ の場合は前記シリルアルキル基であり、 a^i は、0～3の整数であり、好ましくは0～2であり、より好ましくは0～1であり、更により好ましくは0である)である。

【0031】

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

【0032】

【化12】



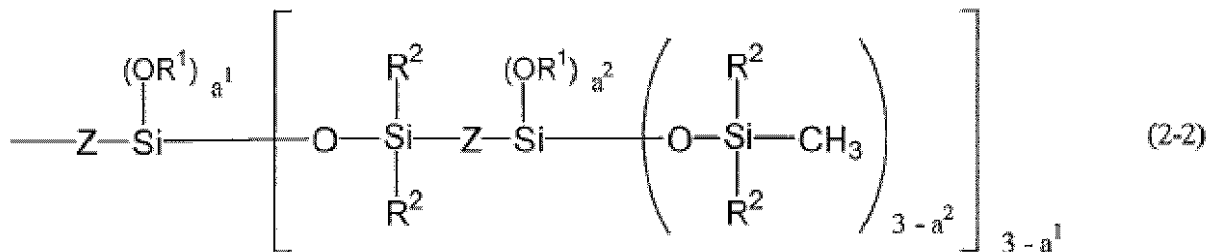
(式中、 Z 、 p 、 R^1 及び R^2 は前記と同じであり、 a^1 は0～3の整数である)

【0033】

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

【0034】

【化13】



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

【0035】

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

【0036】

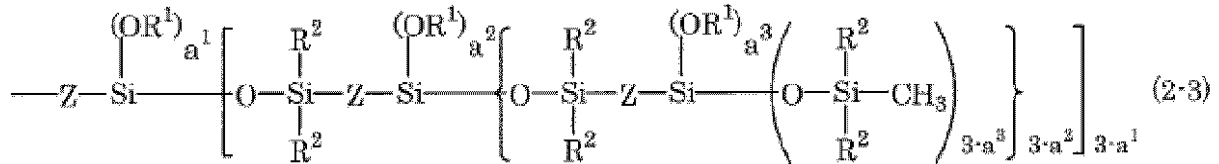
10

20

30

40

【化 1 4】



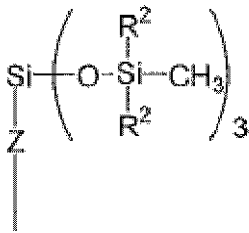
(式中、Z、R¹及びR²は前記と同じであり、a¹、a²及びa³は0～3の整数である)

【0037】

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

【0038】

【化 1 5】

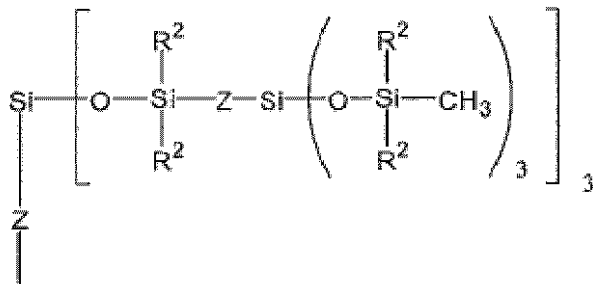


(2-4)

(式中、Z及びR²は前記と同じである)

【0039】

【化 1 6】



(2-5)

(式中、Z及びR²は前記と同じである)

【0040】

前記カルボシロキサンデンドリマー構造を有する基は、カルボシロキサン単位がデンドリマー状に広がった構造を有しているため、線状或いは単なる分岐状のポリシロキサン単位に比して、格段に高硬度の硬化層を形成することができ、かつ硬化層に高撥水性(高耐水性)等の特性を付与することができ、かつ塗膜表面が極度に平滑化することを抑制する疎水性の官能基である。加えて、前記カルボシロキサンデンドリマー構造を有する基は、化学的に安定であるために、経時で硬化性組成物の分解等の問題を起こさず、長期間の保管が可能である。

【0041】

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

【0042】

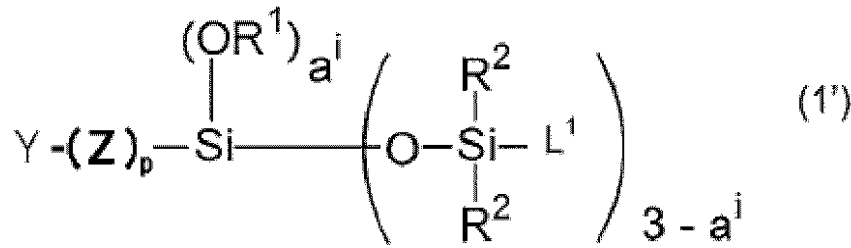
10

20

30

40

【化 17】



10

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

【0043】

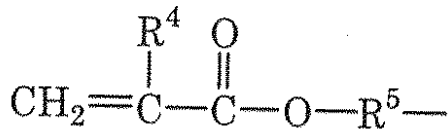
前記不飽和含有基は、ラジカル重合可能な不飽和結合を有する限り限定されるものではないが、例えば、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基等が挙げられる。

【0044】

前記式(1')において、Y は、一般式：

【0045】

【化 18】

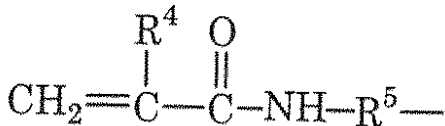


20

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

【0046】

【化 19】

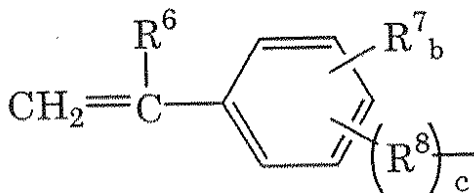


30

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

【0047】

【化 20】



40

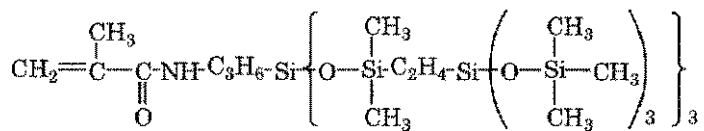
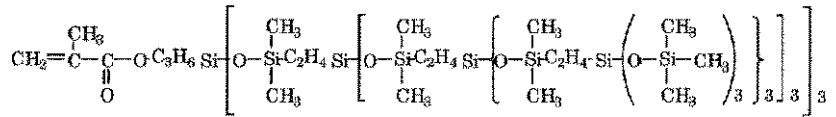
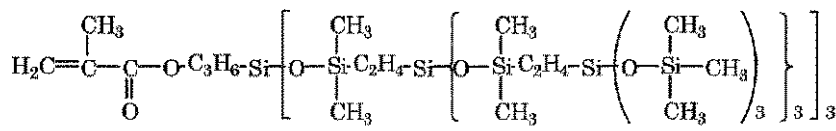
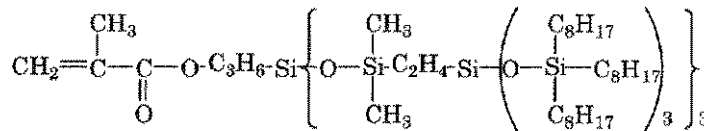
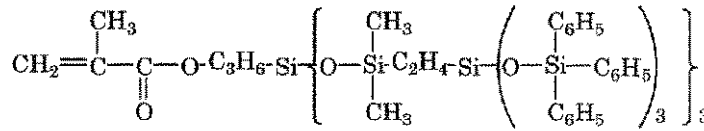
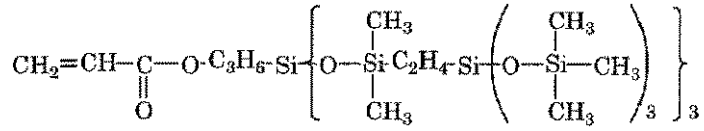
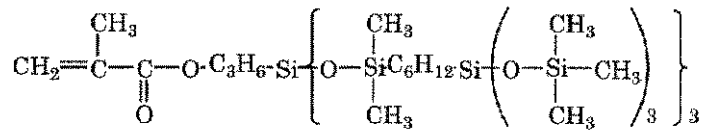
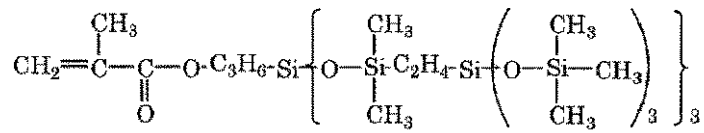
(式中、R⁶ は水素原子若しくはメチル基であり、R⁷ は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R⁸ は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、b は 0 ~ 4 の整数であり、c は 0 又は 1 である。) で示されるアルケニルアリール基含有有機基、及び、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基からなる群から選択される基を有するものが好ましい。

【0048】

このような (a 2) 成分としては、例えば、下記式

【0049】

【化 2 1】



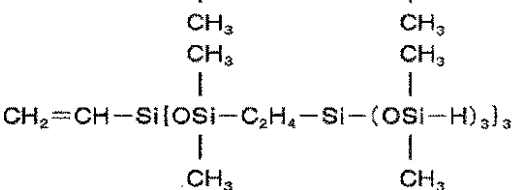
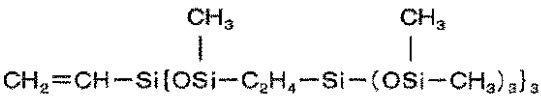
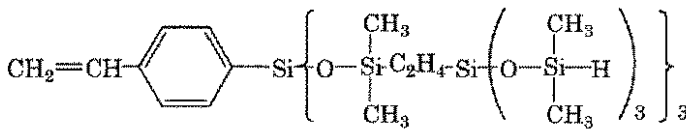
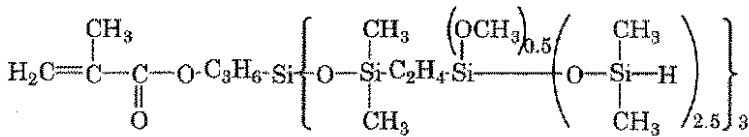
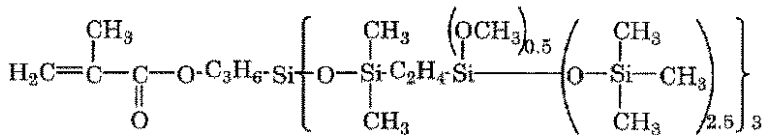
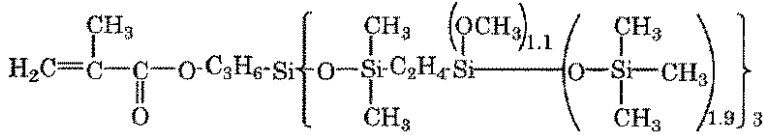
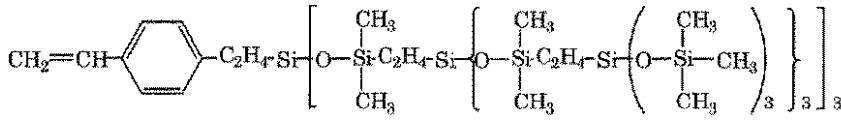
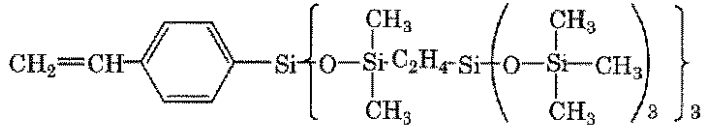
【 0 0 5 0 】

10

20

30

【化 2 2】



で示されるものが挙げられる。

【0051】

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

【0052】

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

【0053】

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

【0054】

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

10

20

30

40

50

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

【0055】

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

10

20

【0056】

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

【0057】

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

30

【0058】

(a3)成分である不飽和単量体は、ビニル系単量体であって、分子中に水酸基を有しないものが好適に例示できる。具体的には、アクリル酸メチル，メタクリル酸メチル，アクリル酸エチル，メタクリル酸エチル，アクリル酸n-プロピル，メタクリル酸n-プロピル，アクリル酸イソプロピル，メタクリル酸イソプロピルなどの低級アルキルアクリレート若しくはメタクリレート；アクリル酸グリシジル，メタクリル酸グリシジル；アクリル酸n-ブチル，メタクリル酸n-ブチル，アクリル酸イソブチル，メタクリル酸イソブチル，アクリル酸tert-ブチル，メタクリル酸tert-ブチル，アクリル酸n-ヘキシル，メタクリル酸n-ヘキシル，アクリル酸n-ヘキシル，メタクリル酸n-ヘキシル，アクリル酸シクロヘキシル，メタクリル酸シクロヘキシル等のC₁ - 6低級アルキル基を有する低級アクリレート又はメタクリレート；アクリル酸2-エチルヘキシル，メタク

40

50

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

10

20

30

【0059】

このような (a3) 成分は、ケイ素原子結合アルコキシ基を有する不飽和単量体であってもよく、具体的には、メタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2 - メトキシエトキシ)シランが例示できる。

【0060】

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

40

【0061】

50

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

【0062】

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

【0063】

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

【0064】

上記の重合比で得られた共重合体(A)は、カルボシロキサン dendrimer 構造を有する基および水酸基が主鎖に所定の比率で導入されているため、主剤として用いた場合、硬化層の硬度、均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性に優れ、また、溶媒中での合成の際に、白濁せず、透明な状態であり、コーティング剤用添加剤の経日安定性と、任意のコーティング剤に対する配合安定性に特に優れる点で有用である。

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

本発明に使用される共重合体(A)は硬化性組成物の主剤であり、原料としての配合のしやすさおよび得られた硬化性組成物の塗工性を見地から、その数平均分子量は、好ましくは、3,000～2000,000であり、さらに好ましくは、5,000～800,000である。また、その性状は、液状、ガム状、ペースト状、固体状、粉体状などが例示され、好ましくは、溶剤の希釈による溶液や分散液が好ましい。

【0068】

本発明に係る硬化性組成物は、前記の共重合体(A)を、水酸基に対して反応性の硬化剤であるイソシアネート化合物およびメラミン化合物からなる群から選択される1種類以上の硬化剤(B)により硬化させることを特徴とする。共重合体(A)の水酸基(-OH)は、イソシアネート系またはメラミン系の硬化剤に対して反応性であり、硬化性樹脂が主に縮合反応により硬化する際に、樹脂の硬化系に共重合体(A)が効率よく取り込まれる。これにより、組成物全体の硬化時の親和性が改善され、硬化層の硬度、透明性(均一性)および耐汚染性が改善される。

【0069】

前記の硬化剤(B)は、イソシアネート化合物(B1)、メラミン化合物(B2)またはこれらの混合物であってよく、各々、2種類以上の化合物を併用することができる。すな

10

20

30

40

50

わち、本願に係る硬化性組成物は、イソシアネート系、メラミン系およびこれらの併用系の硬化システムを特に制限なく用いることができる。しかしながら、共重合体(A)との反応性の観点から、前記の硬化剤は少なくとも1種以上のイソシアネート化合物(B1)を含有することが好ましく、1種以上のポリイソシアネート化合物(B1-2)を含有することが特に好ましい。なお、これらのイソシアネート系の硬化剤を選択する場合であっても、任意で、メラミン系の硬化剤を併用しうることは言うまでもない。また、必要に応じて硬化触媒を添加することができる。

【0070】

本発明の硬化性組成物において、前記の硬化剤(B)の使用量は特に制限されるものではなく、(A)成分および(B)成分からなる硬化性組成物の樹脂成分100質量部に対して1~50質量部の範囲で用いることが一般的である。

10

【0071】

一方、本発明の硬化性組成物において、硬化層の諸特性の観点から、前記の硬化剤(B)の使用量および種類について、上記の一般的な範囲より好適な範囲が存在する。すなわち、硬化剤(B)が1種以上のイソシアネート化合物(B1)を含有し、重合体(A)中の水酸(-OH)基の1当量に対し、硬化剤中のイソシアネート(-NCO)基の物質量が0.1~2.0の範囲内となる量が好ましい。また、共重合体(A)中の水酸基の1当量に対して、イソシアネート基が、0.5~1.5当量となるような範囲内、つまり、-OH/-NCOなる当量比が1.0/0.5~1.0/1.5なる範囲内が好ましい。さらに好ましくは、1/0.7~1.2なる当量比の範囲内である。共重合体(A)中の水酸基1モルに対するイソシアネート基の使用量が0.1モル未満では、硬化層の耐汚染性、撥水性、非粘着性が充分でない場合がある。また、水酸基1モルに対するイソシアネート基の使用量が2モルを越える場合は、硬化後に得られるコーティング層の加工性が不良となる場合がある。なお、それぞれの使用量は共重合体(A)の水酸基価とイソシアネート化合物のイソシアネート基の含有量とから公知慣用の方法で計算できる。

20

【0072】

硬化剤であるイソシアネート化合物(B1)の具体例としては、脂肪族系のキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはこれらの多価アルコール付加タイプ、ピュレットタイプ、トリマータイプ、芳香族系のトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、およびブロックイソシアネート化合物が挙げられる。硬化性の見地から、ポリイソシアネート化合物(B1-2)が好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート系のポリイソシアネート化合物が特に好ましい。また、これらのイソシアネート化合物は、1種のみ単独で使用することができるし、2種以上を併用して使用することもできる。

30

【0073】

イソシアネート化合物(B1)の市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製の“パーノック(商標)”、バイエル住友ウレタン(株)製の“スミジュール(商標)”、武田薬品工業(株)製の“タケネート(商標)”、日本ポリウレタン工業(株)製の“コロネート(商標)”、旭化成工業(株)製の“デュラネート(商標)”などが挙げられる。

40

【0074】

硬化剤であるメラミン化合物(B2)の具体例としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、イソブチルエーテル型メラミン、n-ブチルエーテル型メラミンなどが挙げられる。これらのメラミン化合物は、1種のみ単独または2種以上の併用で使用することができる。

【0075】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、さらに硬化触媒を配合することができる。硬化触媒は、有機金属化合物、アミン化合物および酸性化合物などが挙げられる。有機金属化合物の具体例としては、オクチル酸錫、ジ-n-ブチル錫ジオクテート、ジ-n-ブチ

50

ル錫ジラウレート、ジ - n - オクチル錫ビス (イソオクチルチオグリコレート)、ジ - n - ブチル錫サルファイド、ジ - n - オクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；テトライソプロポキシチタン、テトラ - n - ブトキシチタン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネートなどの有機チタニウム化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス (アセチルアセトネート) などの有機アルミニウム化合物；オクチル酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウムなどが挙げられる。アミン化合物としては、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエタノール、イソホロンジアミンなどが挙げられる。酸性化合物としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フタル酸、無水フタル酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、これらの有機アミンブロック化合物などが挙げられる。これらの硬化触媒は必要に応じて1種または2種以上併用して使用することができる。該硬化触媒の使用量は、硬化性組成物の樹脂成分100質量部に対して、0.001～5質量部とすることが好ましい。

10

【0076】

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

【0077】

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

20

【0078】

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

30

【0079】

本発明の硬化性組成物はそのまま硬化させることもできるが、特に、基材に塗布して硬化させ、基材上に、均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性に優れ、かつ高硬度の硬化層を形成させることが好ましい。

【0080】

本発明の硬化性組成物を基材に塗布する方法としては、硬化性樹脂コーティング剤に対して公知慣用の塗布方法を、基材の形状およびコーティングの目的により特に制限なく選択することができる。具体的には、パーコーター法、ロールコーター法、ブレードコーター法、グラビアコーター法、ビートコーター法、カーテンフローコーター法、浸漬塗布法およびスプレー塗布法のいずれを用いてもよく、基材の片面、両面、一部または全体に塗布することができる。

40

【0081】

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

【0082】

本発明の硬化性組成物を塗布する際の塗膜の厚みは、基材の形状およびコーティングの目

50

的により特に制限なく選択することができるが、硬化層の機能を発揮させるため、通常、硬化後の厚さで0.1～100μmの範囲にあることが好ましく、0.5～50μmの範囲であることが特に好ましい。

【0083】

本発明のコーティング剤を塗布する材料として、金属、無機材料、プラスチックおよび複合材料が挙げられる。金属としては、ステンレス、アルミニウム、プリキ、トタン、軟鋼板、銅、真鍮、各種メッキ鋼板、チタンなどが挙げられる。化成処理、アルマイト処理などの表面処理を施した金属基材でも好適に使用できる。無機材料としては、ガラス、モルタル、スレート、コンクリート、瓦などが挙げられる。プラスチックとしては、表面処理を施したポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、
10
ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエステル、ゴム、エラストマーなどの成形品およびこれらをフィルム状に加工した製品などが挙げられる。複合材料としては、繊維強化熱硬化性プラスチック(FRP)、繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)、積層板、金属と有機物を圧着したサンドイッチ材、金属蒸着膜したプラスチックなどが挙げられる。

【0084】

本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化層は、均一性、透明性、耐溶剤性、耐汚染性、撥水性に優れ、かつ高硬度であり、たとえば、油汚れ、空気中の埃や塵、排ガス、雨水に混入した汚れ、落書き、貼り紙などの各種汚染物質の防止；着雪、着氷、水中生物の付着防止に効果がある。
20

【0085】

本発明に係る硬化層を有する物品は、特に限定されず、油汚れ防止を目的とした硬化層を有する、台所用レンジ周辺、収納扉、換気扇、照明カバー等の台所・家庭用品；外壁の汚れ防止を目的とした硬化層を有するコンクリート、タイルなどの建築材料；排ガスによる汚れ防止のための硬化層を有する道路トンネルや高速道路防音壁などの建築物；落書き、貼り紙などの付着防止を目的とした硬化層を有する外壁、公衆電話ボックス、電柱、公衆トイレなどの屋外物品；着雪、着氷防止を目的とした硬化層を有する屋根、電線などの家屋；フジツボなどの付着防止用の硬化層を有する一般船舶、水中構造物などが挙げられる。
30

【0086】

また、金属、無機材料、プラスチックおよび複合材料等からなる板状またはシート状基材であって、本発明の硬化層を有するものは、表面に、高硬度かつ撥水性・耐汚染性を示す機能性の塗膜が形成されているため、高機能素材として、極めて有用である。

【実施例】

【0087】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。粘度は25における測定値である。

【0088】

[共重合体の粘度の測定方法] 共重合体の動粘度は、毛管粘度測定法により、ウベローデ型の粘度計を使用して測定した。[共重合体の分子量および分散度の測定方法] 共重合体の分子量および分散度は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。得られた共重合体の分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量により示した。[共重合体の固形分濃度の測定方法] アルミ皿に、各合成例により得られたシリコン変性ビニル系共重合体を1g計りとった後、150のオープンで2時間加熱し、溶剤の揮発分(g)から固形分濃度を算出した。
40

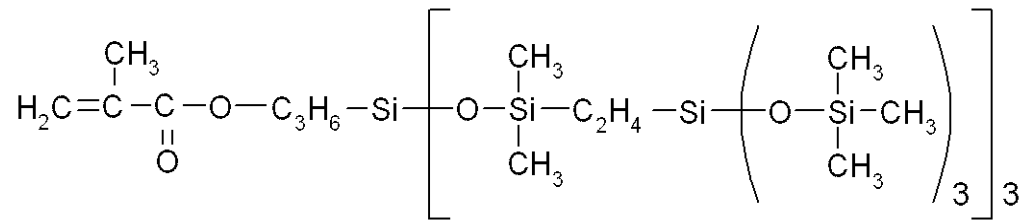
【0089】

[合成例1] 攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素導入管を取り付けた容量1000ミリリットルの四つ口フラスコに酢酸ブチル355gを仕込み、窒素雰囲気下70に加熱、攪拌した。この酢酸ブチルに、(a-3-1)メタクリル酸メチル 102.5g、(a-3-2)アクリル酸n-ブチル22.5g、(a-1-1)メタクリル酸2-ヒドロキ
50

シエチル 25 g、(a - 2 - 1) 次式で示されるカルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系単量体 100 g、

【0090】

【化23】



10

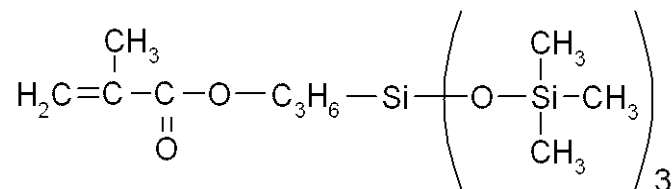
およびラジカル重合開始剤 V - 601 (和光純薬(株)製) 2.5 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、70 で 6 時間反応させたところ、ポリスチレン換算数平均分子量が 8200、分散度 9.24、動粘度 108.26 mm²/s、固形分濃度 36.9% のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A1) をを得た。

【0091】

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

【0092】

【化24】



20

を用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 25300、分散度 6.92、動粘度 422.69 mm²/s、固形分濃度 40.4% のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A2) をを得た。

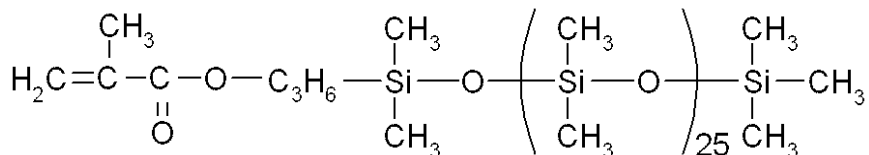
30

【0093】

[比較合成例1] 合成例1において、(a - 2 - 1)成分に代えて、式：

【0094】

【化25】



40

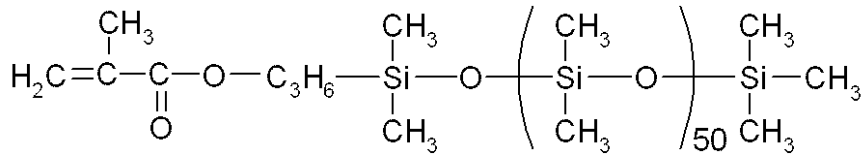
で表される直鎖状ポリシロキサン構造を有するビニル系単量体を用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 12900、分散度 9.04、動粘度 404.93 mm²/s、固形分濃度 39.1% のシリコーン変性ビニル共重合体 (C1) をを得た。

【0095】

[比較合成例2] 合成例1において、(a - 2 - 1)成分に代えて、式：

【0096】

【化 2 6】



で表される直鎖状ポリシロキサン構造を有するビニル系単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 2700、分散度 9.94、動粘度 21.67 mm²/s、固形分濃度 31.7% の白濁したシリコーン変性ビニル系共重合体 (C2) を得た。

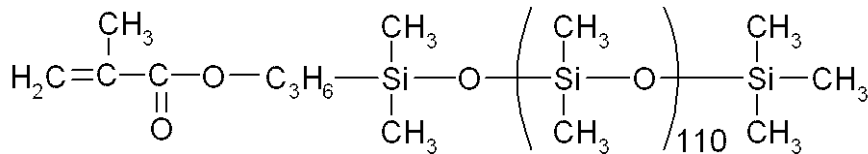
10

【0097】

[比較合成例 3] 合成例 1 において、(a-2-1) 成分に代えて、式：

【0098】

【化 2 7】



20

で表される直鎖状ポリシロキサン構造を有するビニル系単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリスチレン換算数平均分子量が 6900、分散度 7.63、動粘度 2052.79 mm²/s、固形分濃度 37.8% の白濁したシリコーン変性ビニル系共重合体 (C3) を得た。

【0099】

合成例および比較合成例で得られたシリコーン変性ビニル系重合体を含有したコーティング剤の評価は以下のように行った。なお、硬化剤として用いたスミジュール(商標)N3300は、ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体 (=ポリイソシアネート化合物) を主成分とする多官能イソシアネート化合物である。

30

【0100】

[実施例 1] 合成例 1 のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A1) (固形分濃度 36.9%、OH 価 43.2) 15 g、多官能イソシアネート化合物 (B1) {バイエル住友ウレタン(株)製のスミジュール(商標)N3300、NCO 含有量 25%} 1.07 g、ジブチル錫ジラウレート (0.1 wt% 酢酸ブチル溶液) 1.32 g と希釈溶剤の酢酸ブチル 4.64 g を均一に混合して、実施例 1 の硬化性組成物 (NCO/OH = 1.5) を得た。この硬化性組成物を、マイヤーバーによりアルミニウム板 (JIS H 4000、5 × 50 × 150 mm) に塗布し、150 で 15 分加熱し、硬化させ、乾燥膜厚 10 μm の塗装アルミ板を得た。

【0101】

40

[実施例 2] 合成例 2 のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A2) (固形分濃度 40.4%、OH 価 43.2) 15 g、多官能イソシアネート化合物 (B1) {バイエル住友ウレタン(株)製のスミジュール(商標)N3300、NCO 含有量 25%} 1.18 g、ジブチル錫ジラウレート (0.1 wt% 酢酸ブチル溶液) 1.45 g と希釈溶剤の酢酸ブチル 6.50 g を均一に混合して、実施例 2 の硬化性組成物 (NCO/OH = 1.5) を得た。この硬化性組成物を、マイヤーバーによりアルミニウム板 (JIS H 4000、5 × 50 × 150 mm) に塗布し、150 で 15 分加熱し、硬化させ、乾燥膜厚 10 μm の塗装アルミ板を得た。

【0102】

[比較例 1] 比較合成例 1 のシリコーン変性ビニル系共重合体 (C1) (固形分濃度 39

50

・ 1 %、OH価 43.2) 15 g、多官能イソシアネート化合物 (B1) {バイエル住友ウレタン (株) 製のスミジュール (商標) N3300、NCO含有量 25 %} 1.14 g、ジブチル錫ジラウレート (0.1 wt % 酢酸ブチル溶液) 1.40 g と希釈溶剤の酢酸ブチル 5.81 g をよく混合して、シリコン変性ビニル系樹脂を含有する硬化性組成物 (NCO/OH = 1.5) を得た。この硬化性組成物を、マイヤーバーによりアルミニウム板 (JIS H 4000.5 × 50 × 150 mm) に塗布し、150 で 15 分加熱し、硬化させ、乾燥膜厚 10 μm の塗装アルミ板を得た。

【0103】

[比較例 2] 比較合成例 2 のシリコン変性ビニル系共重合体 (C2) (固形分濃度 31.7 %、OH価 43.2) 15 g、多官能イソシアネート化合物 (B1) {バイエル住友ウレタン (株) 製のスミジュール (商標) N3300、NCO含有量 25 %} 0.92 g、ジブチル錫ジラウレート (0.1 wt % 酢酸ブチル溶液) 1.14 g と希釈溶剤の酢酸ブチル 1.87 g をよく混合して、シリコン変性ビニル系樹脂を含有する硬化性組成物 (NCO/OH = 1.5) を得た。この硬化性組成物を、マイヤーバーによりアルミニウム板 (JIS H 4000.5 × 50 × 150 mm) に塗布し、150 で 15 分加熱し、硬化させ、乾燥膜厚 10 μm の塗装アルミ板を得た。

10

【0104】

[比較例 3] 比較合成例 3 のシリコン変性ビニル系共重合体 (C3) (固形分濃度 37.8 %、OH価 43.2) 15 g、多官能イソシアネート化合物 (B1) {バイエル住友ウレタン (株) 製のスミジュール (商標) N3300、NCO含有量 25 %} 1.10 g、ジブチル錫ジラウレート (0.1 wt % 酢酸ブチル溶液) 1.35 g と希釈溶剤の酢酸ブチル 5.12 g をよく混合して、シリコン変性ビニル系樹脂を含有する硬化性組成物 (NCO/OH = 1.5) を得た。この硬化性組成物を、マイヤーバーによりアルミニウム板 (JIS H 4000.5 × 50 × 150 mm) に塗布し、150 で 15 分加熱し、硬化させ、乾燥膜厚 10 μm の塗装アルミ板を得た。

20

【0105】

上記のようにして得られた塗装アルミ板を用い、下記の特性を評価し、結果を表 1 に示した。[外観] 得られた塗膜の外観を目視にて観察し、以下の基準で評価した。○：透明な塗膜である。×：塗膜が白濁している。[耐汚染性] 硬化塗膜上に青色インクペン [ペンテック (株) 製のマジックインキ] でマーキングし、10 分間風乾した後、キムワイプで拭き取った。マーキングの際のマジックインキのはじき方および拭き取れ方を目視にて観察し、次の基準で評価した。○：マジックインキがはじかれ、容易にふき取ることができる。×：マジックインキのはじきがなく、印字部をふき取るのが困難である。[水の接触角] 硬化塗膜上に水滴を接触させて接触角計 (協和界面化学 (株) 製 DM-700 型) により水の接触角を測定した。[鉛筆硬度] JIS K 5400 第 6、14 項による鉛筆引っかき試験に準じた方法で測定。[摩擦係数] 摩擦試験機 (新東科学 (株) 製ヘイドン-14 型) を用い、10 × 15 mm の SUS 円筒体、荷重 50 g、引張速度 100 mm / 分の条件で測定した。

30

【0106】

【表 1】

評価内容	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
外観	○	○	○	×	×
耐汚染性	○	×	○	×	×
水の接触角	104	102.1	104.9	106	107.8
鉛筆硬度	B	3H	<6B	<6B	<6B
静止摩擦係数	1.91	1.889	1.163	0.732	1.079
動摩擦係数	0.604	1.211	0.133	0.042	0.234

10

【 0 1 0 7 】

表 1 に示すとおり、本発明の硬化性組成物は、高い相溶性と耐汚染性、撥水性を示すだけでなく、直鎖状のポリシロキサンを含有する硬化性組成物に比べて、高い硬度を有するものである。特に、第 2 世代型のカルボシロキサンドリマー構造を有する合成例 1 のシリコーン変性ビニル系共重合体 (A 1) を用いた実施例 1 において、その効果は特に顕著であることが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 0 8 】

本発明の硬化性組成物は、カルボシロキサンドリマー構造と水酸基を有する共重合体を主剤とするものであり、透明な樹脂溶液とすることができる。また、本発明の共重合体を主剤としてイソシアネート化合物と反応させて得られた硬化性組成物は、カルボシロキサンドリマー構造の効果により、高い透明性、硬度および耐汚染性を示す。このため、本発明の硬化性組成物は、各種物品に塗布することにより、表面保護剤として耐汚染性を付与することができ、油汚れ、空気中の埃や塵、排ガス、雨水に混入した汚れなどの幅広い汚れの種類に対して用いることができる。また、本発明に係る硬化性組成物を硬化させてなる硬化層を有する物品は、高硬度かつ機能性の塗膜を有するため高機能素材として極めて有用である。

20