

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3632029号
(P3632029)

(45) 発行日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int.Cl.⁷

C O 8 F 285/00

C O 8 F 265/06

C O 8 F 291/00

C O 9 D 151/00

F I

C O 8 F 285/00

C O 8 F 265/06

C O 8 F 291/00

C O 9 D 151/00

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-508309	(73) 特許権者	株式会社カネカ
(86) (22) 出願日	平成8年8月2日(1996.8.2)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1996/002181	(74) 代理人	弁理士 蔦田 璋子
(87) 国際公開番号	W01997/006193	(74) 代理人	弁理士 蔦田 正人
(87) 国際公開日	平成9年2月20日(1997.2.20)	(72) 発明者	畑野 貴典
審査請求日	平成14年2月7日(2002.2.7)		兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-1
(31) 優先権主張番号	特願平7-199939	(72) 発明者	安藤 直民
(32) 優先日	平成7年8月4日(1995.8.4)		兵庫県加古郡播磨町野添3丁目130-1
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	中島 庸子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 常温硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エマルション粒子の芯部分の単量体組成が、下記一般式(1)で示されるシリル基を有するビニル系単量体(A) 1~30重量%、(A)と共重合可能なビニル系単量体(B) 70~90重量%からなり、

エマルション粒子の最外殻部分の単量体組成が、下記一般式(1)で示されるシリル基を有するビニル系単量体(A) 0.1~30重量%、(A)と共重合可能なビニル系単量体(B) 40~99.4重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートアンモニウム、(メタ)アクリルアミド、N-メチ

10

ロール(メタ)アクリルアミド、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート塩酸塩、2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリオキシエチレン鎖を有するビニル系単量体およびポリオキシプロピレン鎖を有するビニル系単量体からなる親水性ビニル系単量体より選択された少なくとも1種(D) 0.5~30重量%からなり、

前記最外殻部分の単量体組成における(B)成分の一部または全部として、 C_4 以上のアルキル基を有するアルキルメタクリレート及び C_4 以上のシクロアルキル基を有するシクロアルキルメタクリレート(C)からなる群より選択された少なくとも1種(C)を、前記最外殻部分の単量体組成中15~55重量%含有し、

これらの単量体成分を多段乳化重合して得られたエマルションを含有してなる常温硬化性

20

組成物であって、
多段乳化重合することにより芯部分と殻部分とが形成されたエマルジョン粒子を含有する
常温硬化性組成物であって、
前記エマルジョン粒子における芯部分の組成が、

(a) 成分0.5～30重量%、

(b) 成分0.01～10重量%、及び

(c) 成分60～99.49重量%

であり、

前記エマルジョン粒子の殻部分における最外殻部分の組成が、

(a) 成分0.1～30重量%、

(b) 成分0～10重量%、

(c') 成分30～99.4重量%、及び

(d) 成分0.5～30重量%

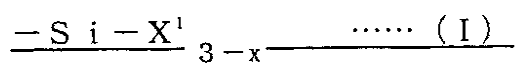
であることを特徴とする常温硬化性組成物

[但し、上記(a)成分～(d)成分は次のとおり。]

(a) 成分：下記一般式(I)で示されるシリル基を有するビニル系単量体。



|



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれた1価の炭化水素基、X¹はハロゲン原子、又はアルコキシ基、ヒドロキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基より選ばれる基、xは0～2の整数である。Siに結合するX¹およびR¹がそれぞれ2個以上ある場合、それらは同一の基であってもよい。)

(b) 成分：連鎖移動剤

(c) 成分：(a)成分以外のビニル系単量体

(c') 成分：(a)成分、(d)成分以外のビニル系単量体

(d) 成分：ポリオキシエチレン鎖を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル]

を除く常温硬化性組成物。



|



(式中、Rは炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれた1価の炭化水素基、Xはエトキシ基、n-プロポキシ基またはi-プロポキシ基、yは0～2は整数である。Siに結合するXおよびRがそれぞれ2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【請求項2】

前記親水性ビニル系単量体(D)がポリオキシエチレン鎖を有するビニル系単量体であり、前記エマルジョンがポリオキシエチレン鎖を有するアニオン系界面活性剤を用いて共重合してなるエマルジョンであることを特徴とする、請求項1に記載の常温硬化性組成物。

【請求項3】

ポリオキシエチレン鎖を有する反応性界面活性剤を用いて重合することを特徴とする、請求項1又は2に記載の常温硬化性組成物。

【請求項4】

硬化剤を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の常温硬化性組成物

10

20

30

40

50

。

【請求項 5】

前記硬化剤が、有機アルミニウム化合物または有機スズ化合物をアルキルエーテル型界面活性剤を主体とする界面活性剤で乳化したものであることを特徴とする、請求項 4 に記載の常温硬化性組成物。

【請求項 6】

前記硬化剤が、酸性リン酸エステルとアミノの混合物または反応物であることを特徴とする、請求項 4 に記載の常温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は、例えば建築外装、自動車、家電用品、プラスチックなどに対する各種塗装、特に耐候性、耐久性の要求される塗装などに用いられる常温硬化性組成物に関する。

〔背景技術〕

近年、塗料や接着剤の分野において、公害対策あるいは省資源の観点より、有機溶剤を使用するものから、水溶性あるいは水分散性樹脂への転換が試みられている。

しかしながら、従来の水系塗料は、架橋性の官能基を持たないため、重合に使用する界面活性剤の影響を強く受け、形成された塗膜の耐候性、耐水性、耐汚染性が著しく悪くなり、溶剤系塗料に比べ塗膜物性が劣るという欠点を有していた。

そこで、架橋性を有するエマルションとして、アルコキシシリル基を有するエマルションを塗料に応用する方法が提案されている。しかし、水で加水分解しやすいアルコキシシリル基の安定性は不十分であり、長期保存後の成膜性が低下することや、エマルションの機械的安定性、白エナメル of 光沢が劣るなどの問題がある。

〔発明の開示〕

本発明者らは、上記問題点について鋭意研究を重ねた結果、多段乳化重合を行ない、エマルション粒子に導入する反応性シリル基として、加水分解に安定なアルコキシシリル基（トリエトキシシリル基、ジエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、ジプロポキシシリル基等）を含有する重合性単量体を用いることにより、シリル基の安定性が著しく向上し、重合中や保存中にシリル基が反応して成膜性が低下するということがないこと、また、エマルション粒子の最外殻部分に親水基を導入することにより、エマルションの機械的安定性、白エナメル of 光沢も良好となることを見出し、本発明を完成するに至った。

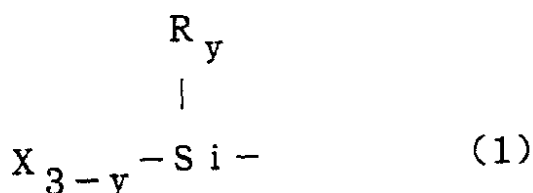
すなわち、本発明は、エマルション粒子の芯部分の単量体組成が、下記一般式（1）で示されるシリル基を有するビニル系単量体（A）1～30重量%、（A）と共重合可能なビニル系単量体からなる群より選択された少なくとも1種（B）70～99重量%からなり、エマルション粒子の最外殻部分の単量体組成が、下記一般式（1）で示されるシリル基を有するビニル系単量体（A）0.1～30重量%、（A）と共重合可能なビニル系単量体からなる群より選択された少なくとも1種（B）40～99.4重量%、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートアンモニウム、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート塩酸塩、2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリオキシエチレン鎖を有するビニル系単量体およびポリオキシプロピレン鎖を有するビニル系単量体からなる親水性ビニル系単量体より選択された少なくとも1種（D）0.5～3.0重量%からなり、最外殻部分の単量体組成における（B）成分の一部または全部として、 C_4 以上のアルキル基を有するアルキルメタクリレート及び C_4 以上のシクロアルキル基を有するシクロアルキルメタクリレート（C）からなる群より選択された少なくとも1種（C）を、前記最外殻部分の単量体組成中15～55重量%含有し、これらの単量体成分を多段乳化重合して得られたエマルションを含有してなる常温硬化性組成物である。

10

20

30

40



(式中、Rは炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれた1価の炭化水素基、Xはエトキシ基、n-プロポキシ基またはi-プロポキシ基、yは0～2の整数である。Siに結合するXおよびRがそれぞれ2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。)

上記最外殻部分におけるビニル系単量体(B)中には、C₄以上のアルキル基を有するアルキルメタクリレート及びC₄以上のシクロアルキル基を有するシクロアルキルメタクリレート(C)が、前記最外殻部分の単量体組成中10～75重量%含有されていることが好ましい。

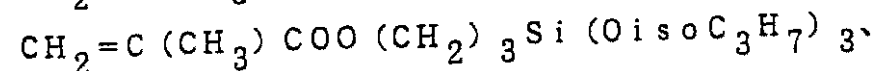
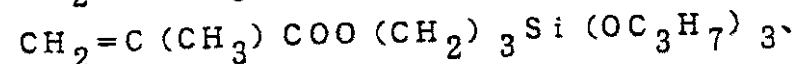
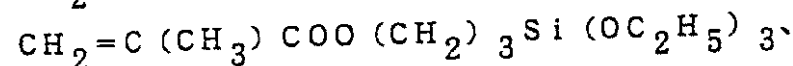
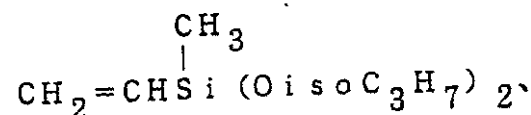
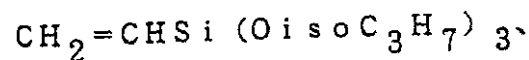
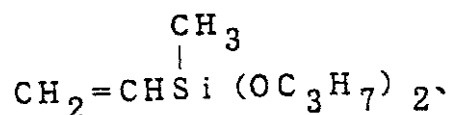
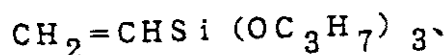
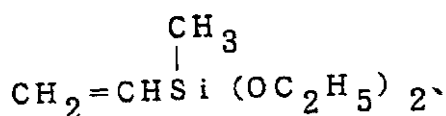
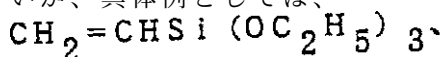
なお、(D)成分中の(メタ)アクリルアミドはアクリルアミドまたはメタクリルアミドを示し、N-メチロール(メタ)アクリルアミドはN-メチロールアクリルアミドまたはN-メチロールメタクリルアミドを示す。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、ビニル系単量体(A)、(B)、(C)および(D)について順次説明する。

[シリル基を有するビニル系単量体(A)]

一般式(1)で示されるシリル基を有するビニル系単量体(A)の種類は特に限定されないが、具体例としては、

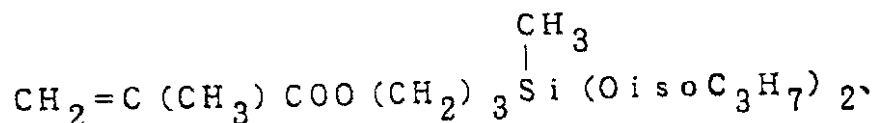
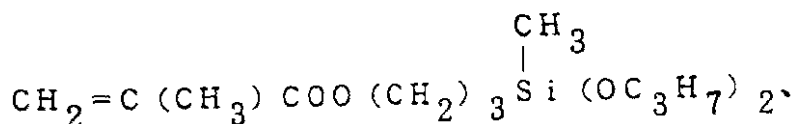
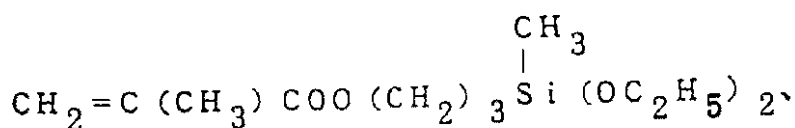


10

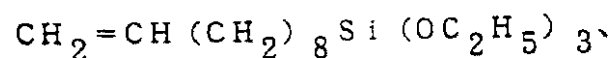
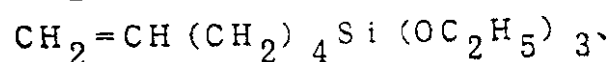
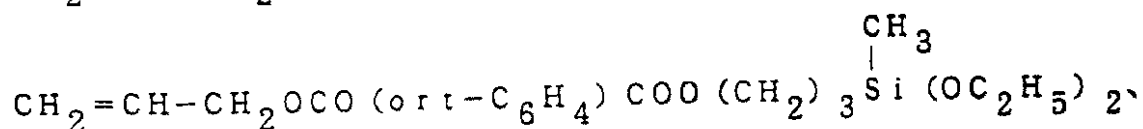
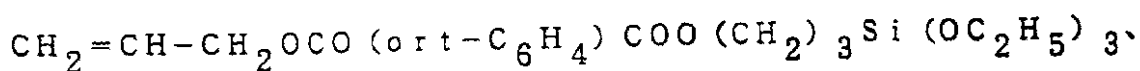
20

30

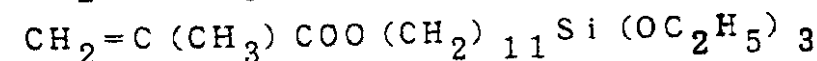
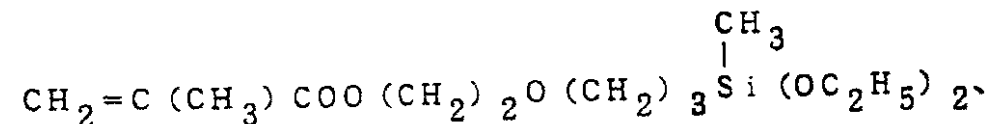
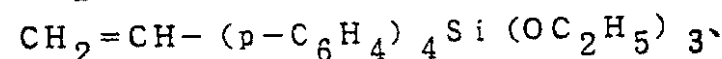
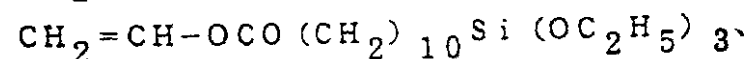
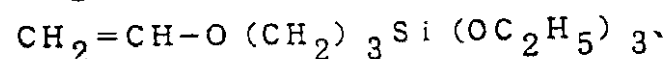
40



10



20



30

などが挙げられる。

これらのシリル基含有ビニル系単量体は、1種を単独で用いてもよいし、また2種以上を併用してもよい。

シリル基含有ビニル系単量体(A)は、芯部分においては1~30%(重量%、以下同様)共重合される。芯部分において1%未満では耐水性、耐久性などが低下し、30%を超えるとエマルジョンが不安定となり、芯部分重合中にゲル化する。最外殻部分においては、シリル基を有するビニル系単量体(A)が0.1~30%共重合される。最外殻部分において、0.1%未満では粒子間の架橋の欠如により耐水性、耐水性が低下し、30%を超えるとエマルジョンが不安定となる。

[(A) と共重合可能なビニル系単量体 (B)]

40

(A) と共重合可能なビニル系単量体 (B) の種類は特に限定されないが、具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート系単量体；ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロ(メタ)アクリレート、ペンタフルオロ(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、β-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有ビニル系単量体；スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体；酢酸ビ

50

ニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；（メタ）アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体；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系単量体；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、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシスチレン、アロニクス5700（東亜合成化学（株）製）、PlacelFA-1、PlacelFA-4、PlacelFM-1、PlacelFM-4（以上、ダイセル化学（株）製）、HE-10、HE-20、HP-10、HP-20（以上、日本触媒化学（株）製）、ブレンマーPEPシリーズ、ブレンマーNKH-5050、ブレンマーGLM（以上、日本油脂（株）製）、水酸基含有ビニル系変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーなどの水酸基含有ビニル系単量体；（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸もしくはリン酸エステル類との縮合生成物たるビニル化合物あるいはウレタン結合やシロキサン結合を含む（メタ）アクリレートなどのビニル系単量体；東亜合成化学（株）製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5などの化合物、ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、その他のビニル系単量体、旭電化工業（株）製のLA87、LA82、LA22などの重合型光安定剤、重合型紫外線吸収剤などが挙げられる。

また、フッ素含有ビニル系単量体、シロキサン含有ビニル系単量体を使用することにより、撥水性が向上し、耐水性、耐久性が向上する。

それに加えて、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレートなどの重合性の不飽和結合を2つ以上有する単量体を使用することにより、生成するポリマーが架橋構造を有するものとなるようにすることも可能である。

（B）成分は、次に述べる（C）成分も含めて、芯部分では70～99%、最外殻部分では40～99.4%共重合される。

〔C₄以上のアルキル基を有するアルキルメタクリレート及びC₄以上のシクロアルキル基を有するシクロアルキルメタクリレート（C）〕

本発明はで用いられるC₄以上のアルキル基を有するアルキルメタクリレート及びC₄以上のシクロアルキル基を有するシクロアルキルメタクリレート（C）の種類は特に限定されないが、具体例としては、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどが挙げられる。特に、n-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートが、価格、組成物の耐候性、硬度と耐衝撃性のバランス、エマルジョン樹脂のガラス転位温度（Tg）調整の容易さの点で好ましい。

この（C）成分は、多段乳化重合における最外殻部分の単量体組成中10～75%の割合で共重合されるのが好ましく、10～65%の割合がより好ましく、15～55%の割合がさらに好ましい。10%未満であると、シリル基の加水分解、縮合が起こって長期の保存安定性が劣る場合があり、多くなると、粒子の最外殻部分が疎水性となり、機械的安定性が若干劣る傾向がある。

芯部分の重合に際してこの（C）成分を用いることは差し支えないが、多く用いると塗膜の光沢、塗料の機械的安定性が低下する傾向があるので、芯部分の単量体組成中75%以下の割合で使用する。好ましくは65%以下、より好ましくは55%以下で使用し、さらには40%以下が好ましい。

〔親水性ビニル系単量体（D）〕

エマルジョン粒子の最外殻部分には、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム、2-スルホエチルメタクリレートアンモニウム、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート塩酸塩、2-アミノエチルメタクリレ

10

20

30

40

50

ト塩酸塩、ポリオキシエチレン鎖を有するビニル系単量体およびポリオキシプロピレン鎖を有するビニル系単量体から選ばれる親水性ビニル系単量体（D）を共重合することが必須である。

α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸が挙げられる。

ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート塩酸塩としては、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メタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレートおよびその塩酸塩が挙げられる。

ポリオキシエチレン鎖を有するビニル系単量体に限定はないが、ポリオキシエチレン鎖を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、AE-350（以上、日本油脂（株）製）、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG130-MA（以上、日本乳化剤（株）製）などが挙げられる。

10

ポリオキシプロピレン鎖を有するビニル系単量体に限定はないが、ブレンマーPP-1000、PP-500、PP-800、AP-400（以上、日本油脂（株）製）、RS-30（三洋化成工業（株）製）などが挙げられる。

（D）成分としては、特にポリオキシエチレン鎖を有するビニル系単量体を用いるとシリル基の安定性が著しく向上し、成膜性の低下がなく、エマルションの機械的安定性、白エナメル光沢も良好である。このポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン単位は2～30が好ましい。2未満だとエマルションの機械的安定性、白エナメル光沢が劣り、30を超えると塗膜が軟らかくなり、汚れやすくなる。

20

（D）成分は0.5～30%共重合される。0.5%未満では機械的安定性、白エナメル光沢などが劣り、30%を超えると耐水性が低下する。

次に、乳化重合体（エマルション）の製造について説明する。

まず、（A）、（B）成分からなる混合物を第一段目として公知の乳化重合法で乳化重合し、得られた重合体（これを芯部分という）の存在下に第二段目以降の乳化重合を逐次行なう。この際、第二段目以降の乳化重合は第一段目と同一単量体組成で行なってもよいし、異なる組成で行なってもよい。そして、最終段目の単量体組成の重合体を最外殻部分という。本発明では、最外殻部分の単量体全量中に（D）成分を0.5～30%含むことが必須である。

30

多段重合としては2～4段重合が行なわれ、また、芯部分とその他の部分の重量比が10:90～90:10の範囲となるように重量させることが好ましい。このような方法によって得られた重合体を、本発明では多層重合体と称する。

重合の際に、界面活性剤として、ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤を用いることにより、シリル基は安定化される。陰イオン界面活性剤の具体例としては、Newcol-560SN、Newcol-560SF（以上、日本乳化剤（株）製）、エマールNC-35、レベールWZ（以上、花王（株）製）のようなポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート；Newcol-707SF、Newcol-707SN、Newcol-723SF、Newcol-740SFのようなポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート；Newcol-861SEのようなオクチルフェノキシエトキシエチルスルホネート；Newcol-1305SNのようなポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェート（以上、日本乳化剤（株）製）が挙げられる。

40

特に、重合安定性、加水分解性シリル基の安定性の面で、ポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン単位が1～50であることが好ましい。また、エマルションから得られる塗膜の耐水性の観点より、アンモニウム塩の陰イオン界面活性剤が好ましい。

ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤は、他のイオン性界面活性剤あるいは非イオン界面活性剤と併用することが可能である。

他のイオン界面活性剤としては、特に限定はないが、例えば、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩などが挙げられる。

50

また、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン類;L-77、L-720、L-5410、L-7602、L-7607（以上、ユニオンカーバイド社製）などのシリコンを含む非イオン界面活性剤などが代表例として挙げられる。

界面活性剤として、1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を使用することも本発明を妨げるものではない。特に、分子内にポリオキシエチレン基を有する反応性界面活性剤を用いると耐水性が向上する。また、反応性界面活性剤を最外殻にのみ使用することも可能である。具体例として、アデカリアソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N（以上、旭電化工業（株）製）、Antox-MS-60（日本乳化剤（株）製）、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、HS-10、HS-20、HS-1025（以上、第一工業製薬（株）製）が挙げられる。

10

ポリオキシエチレン鎖を有する陰イオン界面活性剤の使用量は、全モノマーの重量を基準として0.01~20%、好ましくは0.05~10%である。0.01%未満だと重合が不安定となり、20%を超えると耐水性が低下する。

なお、水溶性樹脂を併用して重合することも可能である。この方法を用いると、塗膜の耐水性が向上する。水溶性樹脂に一般式（1）で示されるシリル基を導入することにより、より耐水性を高めることができる。

重合をより安定に行なうためには、レドックス系触媒を用いて70℃以下の温度、好ましくは40~65℃の温度で行なう。また、シリル基安定化のために、重合中のpHを調整することが好ましく、pH5~8、さらに好ましくはpH6~7に調整される。

20

前記レドックス系触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸の組み合わせ、 α -ブチルハイドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、 p -メンタンハイドロパーオキシサイドなどの有機過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットなどとの組み合わせが用いられる。特に、有機過酸化物と還元剤の組み合わせが、安定に重合を行なえるという点から好ましい。また、触媒活性を安定的に得るために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物と、エチレンジアミン四酢酸塩、例えばエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムのようなキレート剤を適宜併用してもよい。

このようなレドックス系触媒（開始剤）の使用量は、全モノマーの重量を基準として、0.01~10%が好ましく、さらに好ましくは0.05~5%である。

30

重合により得られるポリマーの分子量を調節するために連鎖移動剤の添加も可能である。前記連鎖移動剤としては、メルカプタン、スルフィドベンゼン、イソプロピルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化第二鉄などが挙げられる。特に、メルカプタンの中でも価格、臭気、効率の点で、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランが好ましい。

連鎖移動剤は、使用する場合には0.01~10%添加することが好ましい。0.01%未満の場合、分子量調節効果が少なく、10%を超えると耐水性、耐久性の低下が認められる。

本発明におけるエマルション中の固形分濃度は、20~70%が好ましく、さらに好ましくは30~60%である。固形分濃度が70%を超えると、系の粘度が著しく上昇するために重合反応に伴う発熱を除去することが困難になったり、重合機からの取り出しに長時間を要するなどの不都合を生じる。また、固形分濃度が20%未満の場合、重合操作の面での問題は生じないものの、1回の重合操作によって生じる樹脂の量が少なく、経済面から考えた場合、著しく不利となり、また、20%未満の濃度では、得られた組成物を塗料として用いた場合、塗膜が薄くなるため、性能劣化を起こしたり、あるいは所望の塗膜厚さを得るために重ね塗りの回数を増やすことが必要になるといったように、塗装作業性の点で不利となる等の用途上の問題が生じる。

40

また、エマルションは、平均粒子径が0.02~1.0 μ m程度の超微粒子より構成されており、その結果として優れた被膜形成能を有している。

50

なお、本発明の組成物を塗装する際に硬化剤を添加することにより、架橋が促進される。硬化剤としては、有機金属化合物、酸性触媒、塩基性触媒が使用される。特に、有機アルミニウム化合物もしくは有機スズ化合物、または酸性リン酸エステルとアミンの混合物もしくは反応物が硬化活性の点で好ましい。

有機金属化合物としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジメトキサイド、トリブチルスズサルファイト、ジブチルスズチオグリコレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

10

これら有機金属化合物は、予めアルキルエーテル型界面活性剤を主体とする界面活性剤で乳化して使用時に添加することにより、硬化活性、保存安定性に優れる。使用量は、有機金属化合物として、シリル基含有エマルジョンの固形分100部（重量部、以下同様）に対して0.01～10部配合することが好ましく、特に、0.1～5部配合することがさらに好ましい。

酸性リン酸エステルとアミンの混合物または反応物の酸性リン酸エステルとしては、例えば、モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェートなどが挙げられ、アミンとしては、例えば、ヘキシルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、3-プロパノールアミンなどが挙げられる。これらの混合物または反応物は、シリル基含有エマルジョンの固形分100部に対して0.001～10部配合することが好ましく、特に0.01～5部が好ましい。硬化剤は0.01部未満では硬化活性が低く、10部を超えると耐水性が低下する。

20

得られた硬化性組成物に、必要に応じて、通常塗料に用いられる顔料（二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリンなどの白色顔料、カーボン、ベンガラ、シアニンブルーなどの有色系顔料）が使用できる。二酸化チタンは顔料のなかでも最も使用量が多く重要である。

アルミナ、ジルコニアにより表面処理された二酸化チタンを用いることにより、光沢、耐候性は向上する。

また、造膜剤、コロイダルシリカ、可塑剤、溶剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、紫外線吸収剤などの通常の塗料用成分として使用される添加剤を混合して使用することもさ

30

また、架橋剤として、シランカップリング剤、メラミン樹脂、イソシアネート化合物を添加し、速硬化性を出すことも可能である。

本発明の組成物は、クリアー、あるいは顔料等を加えて不透明被膜形成用に用いることができる。具体的には、例えば建築内装用、メタリックベースあるいはメタリックベース上のクリアーなどの自動車用、アルミニウム、ステンレスなどの金属直塗用、スレート、コンクリート、瓦、モルタル、石膏ボード、石綿スレート、アスベストボード、プレキャストコンクリート、軽量気泡コンクリート、珪酸カルシウム板、タイル、レンガなどの窯業系直塗用、ガラス用、天然大理石、御影石等の石材用の塗料あるいは上面処理剤として用いられる。また、直塗用だけでなく、水系あるいは溶剤系プライマー上、アクリルゴム上、被層仕上げのトップコート、コンクリート等の無機系基材に水系あるいは溶剤系浸透性吸水防止剤上の塗装にも用いられる。また、接着剤や粘着剤としても使用可能である。

40

また、市販されている水系塗料ともブレンドすることも可能であり、例えば、アクリル系塗料、アクリルメラミン系塗料のような熱硬化性アクリル塗料、アルキッド塗料、エポキシ塗料、フッ素樹脂塗料とブレンドし、これら塗料の耐候性、耐酸性、耐溶剤性を向上させることができる。

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1～9、比較例 1～7

50

攪拌器、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下ロートを取り付けた反応装置に、初期仕込みとして、脱イオン水120部、ロンガリット0.7部、Newcol-707SF 3部、酢酸アンモニウム0.6部、 α -ブチルヒドロパーオキシド0.7部および表1に示したモノマー組成液を仕込んだ。次に、窒素ガスを導入しつつ、50℃に昇温し、1時間重合した後、実施例1～8、および比較例1～7については、 α -ブチルヒドロパーオキシド0.3部と表2に示したモノマー乳化液を3時間かけて滴下した。

実施例9は3段重合であり、表1に示した芯部分のモノマー乳化液を1時間重合した後、表2に示した2段目のモノマー乳化液（実施例9の左側の欄）と α -ブチルヒドロパーオキシド0.2部を2時間かけて滴下し、さらに最外殻部分のモノマー乳化液（同上右側の欄）と α -ブチルヒドロパーオキシド0.1部を1時間かけて滴下した。

その後、1時間後重合してアンモニア水でpHを7に調整し、脱イオン水を用いて固形分濃度が40%となるように調整し、エマルションを得た。

得られたエマルションを、以下に示す方法により評価した。評価結果を表3に示す。

[評価方法]

▲1▼ 重合結果（安定性）

重合後、エマルションを200メッシュ金網でろ過し、金網上に残ったスケールの量を測定した。全樹脂重量の0.5%以下を○とした。

▲2▼ 長期保存安定性（外観性）

エマルションを50℃で1ヶ月と3ヶ月それぞれ保存し、液の状態（外観性）を目視により観察した。

▲3▼ 長期保存安定性（5℃成膜性）

50℃で1ヶ月と3ヶ月それぞれ保存した各エマルションの固形分100部に対して、10部のCS12（チッソ（株）製の成膜助剤）を添加し、5℃で1晩放置し、ガラス板上に塗布し、塗布したガラス板を5℃で1晩置き、表面状態を観察した。

○：問題なし

△：一部に細かいワレ発生

×：全面にワレ発生

▲4▼ 機械的安定性

JIS K 6392に従い、マーロン試験機を用いて、荷重15kgで5分間試験を行なった。試験後の凝集物量を計り、仕込みエマルション中の固形分量に対する割合（ppm）で示した。

▲5▼ 白エナメル光沢

以下に示す処方で配合し、サンドミルを用いて1000rpmで1時間分散し、顔料ペーストを得た。この顔料ペースト30部に対して、エマルション60部、CS12を2.4部、プロピレングリコール3部、SNディフォーマー381を0.02部、20%UH420（旭電化工業（株）製の増粘剤）4部および2%チローゼH4000P 2.0部を加え、混合し、白エナメル塗料を得た。この白エナメル塗料に次の「処方1」に示す処方により乳化したスズ化合物を添加し、ガラス板に塗布し、常温で1日放置した後、及び50℃で3ヶ月放置した後に60°光沢を光沢計で測定した。

[顔料ペースト処方]

水	16.5部
14%アンモニア水	0.3部
ライマールSMA1440H（ATOCH社製の顔料湿潤剤）	4部
エマルゲンA-60（花王（株）製の顔料湿潤剤）	0.7部
SNディフォーマー381（サンノブコ（株）製の消泡剤）	0.3部
2%チローゼH4000P（ヘキストジャパン（株）製の増粘剤）	6.5部
酸化チタン（顔料）	72部

[処方1]

10

20

30

40

50

ジブチルスズラウレート	10部
TD-10014（日本乳化剤（株）製の界面活性剤）	4部
TD-1006（日本乳化剤（株）製の界面活性剤）	6部
プロピレングリコール	10部
脱イオン水	70部

▲6▼ 耐水性

エマルション10gに対して、実施例1～8、比較例1～7については、CS12 0.4gおよび上記〔処方1〕でホモジナイザーにより乳化させたスズ化合物を固形分として0.04g添加混合し、実施例9については、エマルション10gに対して、CS12 0.4gおよび次の〔処方2〕に示した溶液を0.4g添加混合した。混合物をポリエチレンシートに塗布し、常温で10日間乾燥させた後に、常温で水に1日浸漬し、増加重量を浸漬前のフィルムの重量に対する割合で示した。 10

〔処方2〕

MP（大八化学工業所（株）製、モノブチルホスフェート）	5部
3-アミノプロパノール	5部
脱イオン水	90部

表 1

芯部分のモノマー組成 (部)	実 施 例										比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7
メチルメタクリレート	50	50	50	40	50	50	50	50	50		50	55	45	15	15	13	50
ブチルアクリレート	40	40	40	30	40	40	40	40	40		40	45	40	15	15	12	40
ブチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	65	65	65	—
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	5	5	5	—	—
γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	10	—	—	20	10	10	10	10	10		10	—	—	—	—	10	10
ビニルトリエトキシシラン	—	10	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—
γ-メタクリロキシプロピルトリ-1-プロポキシシラン	—	—	10	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

40

表 2

2段階、最外殻の モノマー乳化液組成 (部)	実 施 例										比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7
メチルメタクリレート	38	38	38	33	26	28	38	38	24	14	40	40	40	13	10	10	46
ブチルアクリレート	28	28	28	23	20	28	28	28	18	10	30	36	31	13	11	11	35
ブチルメタクリレート	20	20	20	20	40	20	20	20	12	8	20	20	20	65	65	65	5
スチレン	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ-メタクリロキシプロピルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	—
γ-メタクリロキシプロピルメタクリレート	10	—	—	20	10	10	10	10	6	4	10	—	—	—	10	10	10
ビニルトリエトキシシラン	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MA-50 *1	4	4	4	4	4	4	4	4	—	4	—	4	4	4	4	4	4
水	60	60	60	60	60	60	60	60	36	24	60	60	60	60	60	60	60
N-707SF *2	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	—	—	1.0	0.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
フデシルペンセンステルアルコール	—	—	—	—	—	—	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HS-10 *3	—	—	—	—	—	—	—	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*1 MA-50：ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体（日本乳化剤（株）製）

*2 N-707SF：ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン系界面活性剤（日本乳化剤（株）製）

*3 HS-10：反応性界面活性剤（第一工業製薬（株）製）

表 3

評価結果		実施例									比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
重合結果	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性 (1ヶ月)	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性 (3ヶ月)	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
白エナメル光沢	外観	80	80	80	75	75	80	80	75	80	20	80	80	75	75	70	75
		80	80	80	75	70	75	80	75	75	20	75	15	15	20	70	70
白エナメル光沢 (50℃×3ヶ月保存後)	機械的安定性 (ppm)	25	20	25	10	30	25	20	15	20	25000	50	20	60	60	50	20
		7	10	7	5	7	7	9	8	6	8	90	7	7	8	8	10
耐水性 (%)																	

[産業上の利用可能性]

本発明の常温硬化性組成物は、シリル基の安定性に優れ、長期保存後の成膜性が大幅に改善されている。また、機械的安定性、耐水性、耐久性、白エナメルの光沢にも優れている。従って、建築外装、自動車、家電用品、その他種々のプラスチック製品等に広く使用できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-020617 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F285/00

C08F265/06

C08F291/00