(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4693953号
(P4693953)
(45)発行日　平成23年6月1日(2011.6.1)　(24)登録日　平成23年3月4日(2011.3.4)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00	
C09D 183/04	(2006.01)	C09D 183/04	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	Z
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12	

請求項の数 8　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2000-54603(P2000-54603)
(22)出願日　平成12年2月29日(2000.2.29)
(65)公開番号　特開2001-240803(P2001-240803A)
(43)公開日　平成13年9月4日(2001.9.4)
審査請求日　平成19年1月15日(2007.1.15)

(73)特許権者　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
(72)発明者　小林　和男
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　森田　好次
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　田中　賢
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性塗料組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水性塗料組成物に、当該塗料組成物中の固形分１００重量部に対して、水系サスペンジョン中の架橋シリコーン粒子が０.０１～１０重量部となるような量の架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンを添加することにより水性塗料組成物を製造する方法であって、
前記サスペンジョンが当該塗料組成物と別に調製した水系サスペンジョンであり、
当該水系サスペンジョンは、縮合反応架橋性シリコーン組成物をアニオン系界面活性剤により水中に乳化した後、前記組成物のエマルジョンに、(Ｃ)縮合反応用触媒を添加して、架橋させることにより得られた水系サスペンジョンであり、
当該縮合反応架橋性シリコーン組成物は、(Ａ)一分子中に少なくとも２個のシラノール基を有するオルガノポリシロキサンおよび(Ｂ)架橋剤からなる組成物（ただし、当該組成物は（Ｃ）縮合反応触媒を含有しない）であり、
かつ前記サスペンジョン中の架橋シリコーン粒子が平均粒径０.１～２００μｍであり、
乳化前の縮合反応架橋性シリコーン組成物に（Ｃ）縮合反応触媒を添加して、２５℃で１週間放置して架橋させて得た厚さ１ｍｍの架橋シリコーンシートのＪＩＳ Ｋ ６２５３－１９９７に規定のタイプＡデュロメータ硬さにより規定される架橋シリコーン粒子の硬さにおいて２０～９０の範囲の硬さを有することを特徴とする水性塗料組成物の製造方法。
【請求項２】
（Ｂ）成分が、一分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシラン、またはその部分加水分解縮合物であることを特徴とする、請求項１記載の水性塗料組成

物の製造方法。
【請求項３】
(Ｂ)成分が、（Ｂ１）テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物であるアルキルポリシリケートであることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載の水性塗料組成物の製造方法。
【請求項４】
(Ｃ)成分が炭素原子数１０以下の有機酸錫(II)であることを特徴とする、請求項１記載の水性塗料組成物の製造方法。
【請求項５】
縮合反応架橋性シリコーン組成物のエマルジョンに、有機酸錫(II)をアニオン系界面活性剤により水中に乳化したエマルジョンとして添加することを特徴とする、請求項４記載の水性塗料組成物の製造方法。
【請求項６】
有機酸錫(II)を平均粒径１０μm以下のエマルジョンとして添加することを特徴とする、請求項５記載の水性塗料組成物の製造方法。
【請求項７】
有機酸錫(II)がオクチル酸錫(II)であることを特徴とする、請求項４乃至６のいずれか１項に記載の水性塗料組成物の製造方法。
【請求項８】
縮合反応架橋性シリコーン組成物が、さらに、(Ｄ)炭素原子数５以上のアルキル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、およびアルケニル基からなる群より選択される基を有するオルガノアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物を含有することを特徴とする、請求項１記載の水性塗料組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水性塗料組成物の製造方法に関し、詳しくは、架橋シリコーン粒子の分散性が優れ、耐擦傷性が優れる艶消し塗膜を形成することができる水性塗料組成物を効率良く製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
塗料組成物に架橋シリコーン粒子を配合して、艶消し塗膜を形成する塗料組成物を製造する方法が特開平２－１１３０７９号公報に提案されている。また、水性塗料組成物に架橋シリコーン粒子そのものを配合しても、均一に分散されないため、水性塗料組成物に架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンを配合して水性塗料組成物を製造する方法が特開平５－９４０９号公報に提案されている。また、架橋シリコーン粒子、非イオン系界面活性剤、イオン系界面活性剤、および水からなる架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンを水性塗料組成物に配合し得ることが特開平１１－１４０１９１号公報に提案されている。
【０００３】
しかしながら、これらの架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンを用いて水性塗料組成物を調製すると、水性塗料組成物を塗布して得られる艶消し塗膜の耐擦傷性が十分でないという問題があった。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。
すなわち、本発明の目的は、架橋シリコーン粒子の分散性が優れ、耐擦傷性が優れる艶消し塗膜を形成することができる水性塗料組成物を効率良く製造する方法を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】

本発明の水性塗料組成物の製造方法は、水性塗料組成物に、当該塗料組成物中の固形分１００重量部に対して、水系サスペンジョン中の架橋シリコーン粒子が０．０１～１０重量部となるような量の架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンを添加することにより水性塗料組成物を製造する方法であって、前記サスペンジョンが当該塗料組成物と別に調製したものであり、(Ａ)一分子中に少なくとも２個のシラノール基を有するオルガノポリシロキサン、および(Ｂ)架橋剤からなり、(Ｃ)縮合反応用触媒を含有していない縮合反応架橋性シリコーン組成物をアニオン系界面活性剤により水中に乳化した後、前記組成物のエマルジョンに、前記(Ｃ)成分を添加することにより得られたものであり、
かつ前記サスペンジョン中の架橋シリコーン粒子が平均粒径０．１～２００μｍであり、
乳化前の縮合反応用触媒を含有させた縮合反応架橋性シリコーン組成物を２５℃で約１週間放置して架橋させて得た厚さ約１ｍｍの架橋シリコーンシートのＪＩＳ Ｋ ６２５３－１９９７に規定のタイプＡデュロメータ硬さにより規定される架橋シリコーン粒子の硬さにおいて２０～９０の範囲の硬さを有することを特徴とする。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明の水性塗料組成物の製造方法を詳細に説明する。

本発明で使用される水性塗料組成物は、塗料樹脂成分が水中に乳化したものであり、塗装後、水分の除去により塗料樹脂成分が乾燥または硬化して塗膜を形成できるものであれば特に限定されず、常温硬化型の水性塗料組成物、常温乾燥型の水性塗料組成物もしくは加熱硬化型の水性塗料組成物が例示される。本発明における塗料とは、物体の表面の保護、外観、形状の変化、その他を目的とするものであり、顔料を含んでいるペイントと呼ばれるものから、顔料を含まないコーティング剤、あるいはワニスと呼ばれるものである。このような水性塗料組成物としては、例えば、水性ポリウレタン樹脂塗料組成物、水性アルキッド樹脂塗料組成物、アミノ樹脂とアルキッド樹脂からなる水性アミノアルキッド樹脂塗料組成物、水性エポキシ樹脂塗料組成物、水性アクリル樹脂塗料組成物、水性シリコーン変性エポキシ樹脂塗料組成物、水性シリコーン変性ポリエステル樹脂塗料組成物、水性シリコーン樹脂塗料組成物が挙げられる。

【０００７】

本発明の製造方法では、まずはじめに、アニオン系界面活性剤の水溶液中で、(Ａ)一分子中に少なくとも２個のシラノール基を有するオルガノポリシロキサン、(Ｂ)架橋剤、および(Ｃ)縮合反応用触媒から少なくともなる縮合反応架橋性シリコーン組成物を乳化状態で架橋させて平均粒径０．１～２００μｍの架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンを調製する。

【０００８】

(Ａ)成分のオルガノポリシロキサンは上記組成物の主成分であり、一分子中に少なくとも２個のシラノール基を有することを特徴とする。(Ａ)成分中のシラノール基は分子鎖末端にあることが好ましい。また、(Ａ)成分中のケイ素原子に結合している有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。(Ａ)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示され、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。このような(Ａ)成分の２５℃における粘度は限定されないが、好ましくは、５～１，０００，０００mPa・sであり、さらに好ましくは、５～１０，０００mPa・sであり、特に好ましくは、５～１，０００mPa・sである。これは、(Ａ)成分の２５℃における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られる架橋シリコーン粒子の物理的特性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる組成物を水中に乳化することが困難となるからである。

【０００９】

(Ｂ)成分の架橋剤は、上記(Ａ)成分中のシラノール基と縮合反応して上記組成物を架橋するための成分である。このような(Ｂ)成分の架橋剤としては、(ｉ)一分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合加水分解性基を有するシラン、またはその部分加水分解縮合物、(ii)一分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンが例示される。

【００１０】

(ｉ)成分のケイ素原子結合加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基；メチルエチルケトキシム基等のオキシム基；アセトキシ基；アミノキシ基が例示される。このような(i)成分のシランもしくはシロキサンとしては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリ(メトキシエトキシ)シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、エチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、テトラ(メチルエチルケトキシム)シラン等のオキシムシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン等のアセトキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリ(トリメチルアミノキシ)シラン、エチルトリ(トリメチルアミノキシ)シラン、テトラ(オリメチルアミノキシ)シラン等のアミノキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物が例示され、好ましくは、アルコキシシラン、またはその部分加水分解縮合物であり、特に好ましくは、テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物であるアルキルポリシリケートである。

【００１１】

また、(ii)成分中のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。また、(ii)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状、環状が例示される。このような(ii)成分のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、環状メチルハイドロジェンポリシロキサン、これらのシロキサン中のメチル基の全部または一部をエチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基等に置換したオルガノポリシロキサンが例示される。

【００１２】

上記の組成物において、(Ｂ)成分の含有量は上記の組成物を架橋させる量であり、具体的には、(Ａ)成分１００重量部に対して０．１～５０重量部であることが好ましい。これは、(Ｂ)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に架橋しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の物理的特性が低下する恐れがあるからである。

【００１３】

上記の組成物には、必要に応じてその他任意の成分として、(Ｄ)炭素原子数５以上のアルキル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、およびアルケニル基からなる群より選択される基を有するオルガノアルコキシシランもしくはその部分加水分解縮合物を含有してもよい。このような(Ｄ)成分としては、例えば、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキル基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン等の(メタ)アクリル基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グ

リシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－(３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、２－(３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、４－オキシラニルブチルトリメトキシシラン、４－オキシラニルブチルトリエトキシシラン、４－オキシラニルブチルメチルジメトキシシラン、８－オキシラニルオクチルトリメトキシシラン、８－オキシラニルオクチルトリエトキシシラン、８－オキシラニルオクチルメチルジメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－(２－アミノエチル)－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－(２－アミノエチル)－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン、もしくはその加水分解縮合物；ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン等のアルケニル基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物が例示される。

【００１４】

上記の組成物において、(Ｄ)成分の含有量は限定されないが、好ましくは、上記の組成物中の０．１～１０重量％となる量であり、特に好ましくは、０．５～５重量％となる量である。これは、(Ｄ)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる架橋シリコーン粒子の有機樹脂に対する接着性が乏しくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の物理的特性が低下する恐れがあるからである。

【００１５】

また、上記の組成物には、必要に応じて、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタン等の補強性充填剤；粉砕石英、ケイ藻土、アスベスト、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填剤；これらの充填剤をオルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン、オルガノシロキサンオリゴマー等の有機ケイ素化合物で処理してなる充填剤；その他、顔料、エポキシ基やアミノ基を有する有機化合物、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、非架橋性のオルガノポリシロキサン等を含有していてもよい。

【００１６】

本発明の製造方法において、上記の組成物をアニオン系界面活性剤により水中に乳化する際には、コロイドミル、ホモミキサー、ホモジナイザー等の周知の乳化装置を用いることができる。本発明の製造方法では、上記の組成物が縮合反応触媒を含有していないため、十分に乳化することができ、さらに、乳化の際に多少加熱されても差し支えない。このため、本発明の製造方法では、上記の組成物を水中に十分に乳化させることができ、ひいては、平均粒径が小さく、なおかつ、粒度のばらつきの少ない架橋シリコーン粒子を製造することができる。

【００１７】

本発明の製造方法において使用されるアニオン系界面活性剤としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸塩、オクチルベンゼンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、セチルベンゼンスルホン酸塩、ミリスチルベンゼンスルホン酸塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ｎ－オレフィンスルホン酸塩、Ｎ－アシルスルホン酸塩等のスルホン酸塩；石鹸、Ｎ－アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレン、またはポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド等のカルボン酸塩；硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン、またはポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩等の硫酸エステル塩；アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレン、またはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルリン酸塩、およびこれらの二種以上の混合物が例示される。

【００１８】
このアニオン系界面活性剤の使用量は、上記組成物のエマルジョン中で０．０５～２０重量％となる量であることが好ましく、特に、０．１～１０重量％となる量であることが好ましい。これは、アニオン系界面活性剤の使用量が上記範囲の下限未満であると、得られるエマルジョンの安定性が低下する恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の用途が限定されたりする恐れがあるからである。
【００１９】
本発明の製造方法では、上記組成物を水中に乳化して、そのエマルジョン粒子の平均粒径を０．１～２００μｍとすることが必要である。これは、平均粒径が上記範囲の下限未満であるエマルジョンを調製することが困難であり、また、平均粒径が上記範囲の上限を超えるエマルジョンは安定性が乏しいからである。本発明の製造方法において、エマルジョン中の上記組成物の含有量は、エマルジョン中の１０～９０重量％であることが好ましく、特には、２０～８０重量％であることが好ましい。これは、上記組成物の含有量が上記範囲の下限未満であると、上記エマルジョンを脱水して架橋シリコーン粒子を回収しにくくなったり、架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンの用途が限定されたりするからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンの取扱作業性が低下する恐れがあるからである。
【００２０】
本発明の製造方法では、上記のエマルジョンに、(Ｃ)縮合反応用触媒として、炭素原子数１０以下の有機酸錫(II)を添加することを特徴とする。これは、(Ｃ)成分として、炭素原子数が１０を超える有機酸錫(II)、あるいは有機錫化合物を用いると、上記組成物が十分に架橋しなかったり、架橋反応自体が起こらなかったりするからである。このような有機酸錫(II)としては、炭素原子数１０以下の飽和脂肪酸錫(II)であることが好ましく、例えば、酢酸錫(II)、ビス(２－エチルヘキサン酸)錫、ビス(ネオデカン酸)錫、錫(II)２，４－ペンタジオネート、オクチル酸錫(II)が挙げられ、特に好ましくは、オルチル酸錫(II)である。
【００２１】
また、本発明の製造方法において、上記の有機酸錫(II)を上記組成物のエマルジョンにそのまま添加してもよいが、予め上記の有機酸錫(II)を乳化剤により水中に乳化してなるエマルジョンを上記組成物のエマルジョンに添加することが好ましい。これは、有機酸錫(II)のエマルジョンを用いることにより、上記組成物の架橋反応が著しく促進され、比較的粒径の揃った架橋シリコーン粒子を得ることができるからである。
【００２２】
有機酸錫(II)のエマルジョンを調製する方法としては、この有機酸錫(II)をアニオン系界面活性剤により直接水中に乳化する方法、あるいは、この有機酸錫(II)を均一で、かつ、微小なエマルジョンとするために、この有機酸錫(II)を有機溶媒に希釈して、アニオン系界面活性剤により水中に乳化する方法が挙げられる。この際、使用するアニオン系界面活性剤としては前記と同様のものが例示される。このアニオン系界面活性剤の配合量は、有機酸錫(II)１００重量部に対して０．０１～１０００重量部であることが好ましい。また、有機酸錫(II)を予め有機溶媒により希釈する場合には、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｔ－ブタノール等の炭素原子数４以下のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン等の有機溶媒を用いることが好ましく、特に、低級アルコールを用いることが好ましい。この有機酸錫(II)のエマルジョンを調製する際、コロイドミル、ホモジナイザー等の公知の乳化装置を用いることができる。
【００２３】
本発明の製造方法において、有機酸錫(II)の添加量は限定されないが、上記組成物１００重量部に対して、０．０１～２０重量部となる量であることが好ましく、特には、０．１～１０重量部となる量であることが好ましい。これは、有機酸錫(II)の添加量が上記範囲の下限未満であると、上記組成物の架橋が十分に促進されなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の物理的特性が低下した

りする恐れがあるからである。

【００２４】

本発明の製造方法において、上記組成物のエマルジョンに有機酸錫(II)を添加した後は、上記組成物の架橋反応が促進されるが、上記エマルジョンの温度が低すぎると架橋反応がゆっくりと進み、また、上記エマルジョンの温度を高くすると該エマルジョンの安定性が低下することから、上記エマルジョンの温度は５～７０℃であることが好ましい。

【００２５】

このようにして得られる架橋シリコーン粒子の平均粒径は０.１～２００μｍであり、その形状は球状である。このような架橋シリコーン粒子は、有機樹脂に優れた耐衝撃性、および耐ブロッキング性を付与することができ、また、有機樹脂フイルムの摺動により、このフイルム表面に擦り傷を生じさせないためには、このＪＩＳ Ｋ ６２５３－１９９７に規定されるタイプＡデュロメータ硬さが２０～９０である。

【００２６】

本発明の製造方法は、水性塗料組成物に、別に調製した縮合硬化型シリコーン硬化物粒子の水系分散液を添加し、混合することにより容易に調製できる。水性塗料組成物中の全固形分が高濃度である水性塗料組成物を調製する場合には、縮合硬化型シリコーン硬化物粒子の含有量が高濃度である縮合硬化型シリコーン硬化物水系分散液を使用することが好ましい。本発明の製造方法において、水性塗料組成物に対する架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョンの添加量は前記塗料組成物中の固形分１００重量部に対して、前記サスペンジョン中の架橋シリコーン粒子が０.０１～１０重量部となるような量である。

【００２７】

本発明の水性塗料組成物には、前記縮合硬化型シリコーン硬化物水系分散液以外の成分として、本発明の目的を損わない限り無機質粉体を添加することができ、また増粘剤、顔料等を添加することができる。

【００２８】

本発明の製造方法により得られた水性塗料組成物は、通常の有機溶剤系塗料組成物と同様、スプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装、カーテンフローコート、ロールコート、シャワーコート等の塗装方法により塗装に供することができる。

【００２９】

【実施例】

本発明の水性塗料組成物の製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度は２５℃における値である。また、架橋シリコーン粒子の特性は次のようにして測定した。

［架橋シリコーン粒子の硬さ］

縮合反応用触媒を含有させた縮合反応架橋性シリコーン組成物を２５℃で約１週間放置して架橋させることにより、厚さ約１㎜の架橋シリコーンシートを作成した。この架橋シリコーンのＪＩＳ Ｋ ６２５３-1997に規定のタイプＡデュロメータ硬さをウォーレス微小硬度計(Ｈ．Ｗ．Ｗａｌｌａｃｅ社製)により測定した。

［架橋シリコーン粒子の平均粒径］

架橋シリコーン粒子の水分散液をレーザー回折式粒度分布測定器(堀場製作所のＬＡ－５００)により測定し、得られたメジアン径(累積分布の５０％に相当する粒径)を架橋シリコーン粒子の平均粒径とした。

［縮合反応用触媒のエマルジョンの平均粒径］

縮合反応用触媒のエマルジョンの平均粒径をレーザー散乱式サブミクロン粒子分析装置(コールターエレクトロニクス社製のＣＯＵＬＴＥＲ Ｎ４型)により測定した。

【００３０】

［参考例１］

平均式：

$HO[(CH_3)_2SiO]_{11}H$

で示されるジメチルポリシロキサン８４.７重量部、テトラエトキシシランを部分加水分

解縮合反応してなる、平均構造式：
$(C_2H_5O)_{12}Si_5O_4$
で示されるエチルポリシリケート１０．５重量部、および３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン４．８重量部を均一に混合した。次に、この混合物をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム１重量部と純水３０重量部からなる水溶液中に乳化し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水５８重量部を加えて希釈して縮合反応架橋性シリコーン組成物のエマルジョンを調製した。

【００３１】

次に、このエマルジョンに、オクチル酸錫(II)１重量部をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム０．２５重量部と純水９．７５重量部からなる水溶液中に乳化することにより調製した平均粒径が約１．２μｍである縮合反応用触媒のエマルジョンを混合して、１日間静置したところ、ゲル状物のない、架橋シリコーン粒子の均一な水系サスペンジョン(A)が得られた。次に、このサスペンジョンを２００メッシュ濾過したところ、メッシュオンした架橋シリコーン粒子は全体の０．１重量％以下であった。この架橋シリコーン粒子は、タイプＡデュロメータ硬さが６０のゴム状であり、また、その平均粒径が２μｍであった。

【００３２】

［参考例２］

平均式：
$HO[(CH_3)_2SiO]_{11}H$
で示されるジメチルポリシロキサン８４．７重量部、テトラエトキシシランを部分加水分解縮合反応してなる、平均構造式：
$(C_2H_5O)_{12}Si_5O_4$
で示されるエチルポリシリケート１０．５重量部、およびアリルトリメトキシシラン４．８重量部を均一に混合した。次に、この混合物をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム１重量部と純水３０重量部からなる水溶液中に乳化した、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水５８重量部を加えて希釈して縮合反応架橋性シリコーン組成物のエマルジョンを調製した。

【００３３】

次に、このエマルジョンに、オクチル酸錫(II)１重量部をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム０．２５重量部と純水９．７５重量部からなる水溶液中に乳化することにより調製した平均粒径が約１．２μｍである縮合反応用触媒のエマルジョンを混合して、１日間静置したところ、ゲル状物のない、架橋シリコーン粒子の均一な水系サスペンジョン(B)が得られた。次に、このサスペンジョンを２００メッシュ濾過したところ、メッシュオンした架橋シリコーン粒子は全体の０．１重量％以下であった。この架橋シリコーン粒子は、タイプＡデュロメータ硬さが６０のゴム状であり、また、その平均粒径が２μｍであった。

【００３４】

［参考例３］

平均式：
$HO[(CH_3)_2SiO]_{35}H$
で示されるジメチルポリシロキサン９５重量部、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン５重量部、および粘度１０mPa・sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン２０重量部を混合して組成物(Ｉ)を調製した。

【００３５】

次に、平均式：
$HO[(CH_3)_2SiO]_{35}H$
で示されるジメチルポリシロキサン９５重量部、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン５重量部、およびジブチル錫ジオクトエート１．０重量部を混合して組成物(II)を

調製した。

【００３６】

上記の組成物(Ｉ)と組成物(II)を各々別の貯蔵タンクに入れ、これらのタンクを－１０℃に冷却した。次に、組成物(Ｉ)５００重量部と組成物(II)５００重量部を各々スタチックミキサー(特殊機化株式会社製)に送り込み、均一に混合した。次いで、これを高速攪拌付混合機に移送して、同時にトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物(ユニオンカーバイドコーポレーション製のタージトールＴＭＮ－６)２０重量部、およびイオン交換水９０００重量部とを流し込み、１４００rpmの攪拌速度で攪拌し、コロイドミルを通して縮合反応架橋性シリコーン組成物のエマルジョンを調製した。このエマルジョンを室温にて２日間放置することにより、架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョン(Ｃ)を得た。次に、このサスペンジョンを２００メッシュ濾過したところ、メッシュオンした架橋シリコーン粒子は全体の０.５重量％であった。この架橋シリコーン粒子は、タイプＡデュロメータ硬さが４２のゴム状であり、また、その平均粒径が３μｍであった。

【００３７】

［参考例４］

平均式：

$HO[(CH_3)_2SiO]_{11}H$

で示されるジメチルポリシロキサン８４.７重量部、テトラエトキシシランを部分加水分解縮合反応してなる、平均構造式：

$(C_2H_5O)_{12}Si_5O_4$

で示されるエチルポリシリケート１０.５重量部、および３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン４.８重量部を均一に混合した。次に、この混合物をトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物(ユニオンカーバイドコーポレーション製のタージトールＴＭＮ－６)０．５重量部と純水３０重量部からなる水溶液中に乳化し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水５８重量部を加えて希釈して縮合反応架橋性シリコーン組成物のエマルジョンを調製した。

【００３８】

次に、このエマルジョンに、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム０．５重量部を加えて十分に混合した後、オクチル酸錫(II)１重量部をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム０.２５重量部と純水９.７５重量部からなる水溶液中に乳化することにより調製した平均粒径が約１.２μｍである縮合反応触媒のエマルジョンを混合して、１日間静置したところ、ゲル状物のない、架橋シリコーン粒子の均一な水系サスペンジョン(Ｄ)が得られた。次に、このサスペンジョンを２００メッシュ濾過したところ、メッシュオンした架橋シリコーン粒子は全体の１．９重量％であった。この架橋シリコーン粒子は、タイプＡデュロメータ硬さが６０のゴム状であり、また、その平均粒径が４μｍであった。

【００３９】

［実施例１～２、比較例１～２］

参考例１～４で調製した架橋シリコーン粒子の水系サスペンジョン(Ａ)～(Ｄ)を、水性ウレタン樹脂塗料(関西ペイント社製のカンペパピオ)または水性アクリル樹脂塗料(関西ペイント社製のカンペパピオ)に、前記塗料中の固形分１００重量部に対して架橋シリコーン粒子が１.５重量部となる量を添加し、５０回シェイクして水性塗料組成物を調製した。これらの水性塗料組成物をＰＥＴフィルム上に塗布した後、１００℃で１０分間加熱乾燥することにより、厚さ約１５μｍの塗膜を形成した。

【００４０】

この塗膜を光学顕微鏡(１０００倍)により、塗膜表面に架橋シリコーン粒子が飛び出していたり、塗膜表面から欠落した架橋シリコーン粒子によるピンホールがないか観察して、塗膜表面に飛び出した架橋シリコーン粒子やピンホールがない場合を○、飛び出した架橋シリコーン粒子やピンホールがあった場合を×、として評価した。この塗膜についての評価結果を表１に示した。

【００４１】

【表１】

	実施例１	実施例２	比較例１	比較例２
架橋ｼﾘｺｰﾝ粒子の水系ｻｽﾍﾟﾝｼﾞｮﾝ	A	B	C	D
ｳﾚﾀﾝ樹脂	○	○	×	×
ｱｸﾘﾙ樹脂	○	○	×	×

【００４２】
また、塗膜表面の艶消し性を観察し、つや消し効果が高く、凝集粒子が３０μｍ以下である場合を○、艶消し効果があり、凝集粒子が３０μｍより大きい場合を△、艶消し効果が小さい場合を×、として評価した。この塗膜についての評価結果を表２に示した。
【００４３】
【表２】

	実施例１	実施例２	比較例１	比較例２
架橋ｼﾘｺｰﾝ粒子の水系ｻｽﾍﾟﾝｼﾞｮﾝ	A	B	C	D
ｳﾚﾀﾝ樹脂	○	○	○	△
ｱｸﾘﾙ樹脂	○	○	△	△

【００４４】
さらに、塗膜表面をポリプロピレン樹脂片で５回擦った後の塗膜表面の傷の有無を観察し、塗膜に傷がつかなかった場合を○、塗膜に小さな傷がついた場合を△、塗膜に大きな傷がついた場合を×、として評価した。この塗膜についての評価結果を表３に示した。
【００４５】
【表３】

	実施例１	実施例２	比較例１	比較例２
架橋ｼﾘｺｰﾝ粒子の水系ｻｽﾍﾟﾝｼﾞｮﾝ	A	B	C	D
ｳﾚﾀﾝ樹脂	○	○	×	×
ｱｸﾘﾙ樹脂	○	○	△	△

【００４６】
【発明の効果】
本発明の水性塗料組成物の製造方法は、架橋シリコーン粒子の分散性が優れ、耐擦傷性が優れる艶消し塗膜を形成することができる水性塗料組成物を効率良く製造することができ

るという特徴がある。

フロントページの続き

審査官　牟田　博一

(56)参考文献　特開昭６２－２１８４５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１９０７３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００９４０９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０６１０１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D　1/00～ 10/00
101/00～201/10