(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5362416号
(P5362416)

(45)発行日　平成25年12月11日(2013.12.11)　(24)登録日　平成25年9月13日(2013.9.13)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00
C08L 83/04	(2006.01)	C08L	83/04
C08K 3/22	(2006.01)	C08K	3/22
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36

請求項の数 7　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2009-98644(P2009-98644)
(22)出願日　平成21年4月15日(2009.4.15)
(65)公開番号　特開2010-248359(P2010-248359A)
(43)公開日　平成22年11月4日(2010.11.4)
審査請求日　平成24年4月4日(2012.4.4)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100102897
弁理士　池田　幸弘
(74)代理人　100088926
弁理士　長沼　暉夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機・無機複合組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

粒子径が１００ｎｍ以下の金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を水中に分散させて含む有機・無機複合組成物であって、該金属酸化物（Ａ）が、屈折率が１．８以上２．８以下である酸化ジルコニウム（ａ１）と、酸化珪素（ａ２）を含み、該酸化ジルコニウム（ａ１）が酸化ジルコニウム－酸化イットリウム混合物コロイドであり、該重合体エマルジョン粒子（Ｂ）が水及び乳化剤の存在下に加水分解性珪素化合物（ｂ１）及び、ビニル単量体（ｂ２）を重合して得られたものであり、粒子径が１０－３００ｎｍであることを特徴とする有機・無機複合組成物。

【請求項２】

前記金属酸化物（Ａ）と前記重合体エマルジョン粒子（Ｂ）が質量比で（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０、（ａ１）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝＝０．０１～０．５、及び（ａ２）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝＝０．１～０．８の範囲である、請求項１に記載の組成物。

【請求項３】

前記酸化ジルコニウム（ａ１）が水分散体であって、そのｐＨが８～１１である、請求項１又は２に記載の組成物。

【請求項４】

前記金属酸化物（Ａ）が光触媒活性を有する金属酸化物（ａ４）を少なくとも１種含んでいる、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項５】

前記金属酸化物（ａ４）が酸化チタン（ａ５）である、請求項４に記載の組成物。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物を基材上に形成してなることを特徴とする機能性複合体。
【請求項７】
請求項６に記載の機能性複合体を外装に用いたことを特徴とする建築物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、耐候性、耐薬品性、光学特性、更には防汚性、防曇性、帯電防止性等に優れた有機・無機複合体組成物に関する。本発明の有機・無機複合体組成物は、特に建築外装、自動車、ディスプレイ、レンズのコーティングとして有用である。
【背景技術】
【０００２】
近年、良加工性、柔軟性、密着性等の有機重合体の長所と、耐候性、難燃性、耐薬品性等の無機物質の長所との両立を目指し、有機・無機複合材料に関する研究が数多くなされている。しかし、一般的に有機重合体は無機重合体との相溶性に劣るため、これらの複合体は不均質であり有機重合体及び無機物質の特性が有効に発現しない場合が多い。
【０００３】
これらの課題に対し、ミクロ的にも均質で透明な有機・無機複合材料も提案されている。
【０００４】
特開平６－３２２１３６号公報や特開２００３－４１１９８号公報では、無機物質と有機高分子、又は無機高分子－有機高分子共重合体を有機溶媒に溶解又は分散させることにより、成膜性や成形性を向上させることが開示されている。
【０００５】
しかし、これらのものから有機・無機複合材料を得るには、使用時に毒性又は環境汚染の問題や火災の危険性を有する有機溶剤を大気中に放出するという問題があった。
【０００６】
ＷＯ２００７／０６９５９６において、この点を改良した水系で耐汚染性、耐候性に優れた有機・無機複合体が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開平６－３２２１３６号公報
【特許文献２】特開２００３－４１１９８号公報
【特許文献３】特開ＷＯ２００７／０６９５９６
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明の課題は、耐候性、耐薬品性、光学特性、更には防汚性、防曇性、帯電防止性、透明性、光沢保持率等に優れた有機・無機複合体を、特殊な装置を用いずに、簡単に、少ない環境負荷で、かつ簡便に形成することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。
【００１０】
すなわち、本発明は以下の通りである。
【００１１】
１．粒子径が１００ｎｍ以下の金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を水

中に分散させて含む有機・無機複合組成物であって、該金属酸化物（Ａ）が屈折率が１．８以上２．８以下の金属酸化物を少なくとも１種含んでいることを特徴とする有機・無機複合組成物。

【００１２】

２．前記金属酸化物（Ａ）が、少なくとも、酸化ジルコニウム（ａ１）と酸化珪素（ａ２）とを含んでおり、質量比で（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０、（ａ１）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝＝０．０１～０．５、及び（ａ２）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝＝０．１～０．８の範囲である、発明１に記載の組成物。

【００１３】

３．前記重合体エマルジョン粒子（Ｂ）が、水及び乳化剤の存在下に加水分解性珪素化合物（ｂ１）及び、ビニル単量体（ｂ２）を重合して得られたものであり、粒子径が１０～８００ｎｍである、発明１又は２に記載の組成物。

【００１４】

４．前記酸化ジルコニウム（ａ１）が水分散体であって、そのｐＨが８～１１である、発明２又は３に記載の組成物。

【００１５】

５．前記酸化ジルコニウム（ａ１）が酸化ジルコニウム－酸化イットリウム混合物コロイド（ａ３）である、発明２～４のいずれか一項に記載の組成物。

【００１６】

６．前記金属酸化物（Ａ）が光触媒活性を有する金属酸化物（ａ４）を少なくとも１種含んでいる、発明１～５のいずれか一項に記載の組成物。

【００１７】

７．前記金属酸化物（ａ４）が酸化チタン（ａ５）である、発明６に記載の組成物。

【００１８】

８．発明１～７のいずれか一項に記載の組成物を基材上に形成してなることを特徴とする機能性無機複合体。

【００１９】

９．発明８に記載の機能性複合体を外装に用いたことを特徴とする建築物。

【発明の効果】

【００２０】

本発明の水系有機・無機複合体は、耐候性、耐薬品性、光学特性、更には防汚性、防曇性、帯電防止性、透明性、光沢保持率等に優れており、また有機溶剤や特殊な装置を使用しなくとも簡便に形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

以下、本発明を詳細に説明する。

【００２２】

本発明の有機・無機複合組成物は、粒子径が１００ｎｍ以下の金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）とを水中に水散して含んでなり、該金属酸化物（Ａ）が屈折率が１．８以上２．８以下の金属酸化物を少なくとも１種含んでいる。

【００２３】

屈折率が１．８以上２．８以下を持つ金属酸化物を配合することで塗膜の屈折率を制御することが可能となる。このような金属酸化物の例としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化カドミウム、酸化鉄、酸化銅、等がある。

【００２４】

そのなかでも酸化ジルコニウム（ａ１）が好ましい。酸化ジルコニウム（ａ１）の状態としては、特に制限はないが、水分散体が取り扱い上好ましい。中でも、ｐＨ８～１１の水分散体が配合安定性の面から好ましい。その粒子径は透明性の面から１００ｎｍ以下であることが必要であり、好ましくは、５０ｎｍ以下、より好ましくは３０ｎｍ以下である。

【００２５】
特に、酸化ジルコニウムを酸化イットリウムで安定化した、酸化ジルコニウム－酸化イットリウム混合物コロイド（ａ３）を用いた組成物から得られる、有機・無機複合体は特に高い透明性をもち、下地の意匠性を阻害しないので好ましい。
【００２６】
酸化ジルコニウムとしては、日産化学工業（株）製のナノユースＺＲ－３０ＢＳ（商品名）、ＺＲ－３０ＢＨ（商品名）、ＺＲ－３０ＡＨ（商品名）、ＺＲ－３０ＡＬ（商品名）、第一希土化学（株）製のＺＳＬ－１０Ａ（商品名）、ＺＳＬ－１０Ｔ（商品名）、ＺＳＬ－２０Ｎ（商品名）等を挙げることができる。中でも、ＺＲ－３０ＢＳ（商品名）を用いると、透明性、配合安定性の面で特に好ましい。
【００２７】
本発明の水系有機・無機複合組成物において、酸化珪素（ａ２）を配合すると耐候性、親水性に優れた有機・無機複合体を得ることが可能となる。特に、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）と相互作用すると、耐候性、耐薬品性、光学特性、更には防汚性、防曇性、帯電防止性等にさらに優れた有機・無機複合体を形成することが可能となる。
【００２８】
ここで、上記酸化珪素（ａ２）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）との相互作用の例としては、例えば酸化珪素（ａ２）が有する水酸基と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を構成する加水分解性金属化合物（ｂ１）の重合生成物との縮合（化学結合）や、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の一部を構成する２級及び／又は３級アミド基等との結合（水素結合）等を例示することができる。
【００２９】
酸化珪素（ａ２）の状態としては、特に制限はないが、水及び／又は親水性有機溶媒中に分散していると取り扱い容易で好ましい。ここで、酸化珪素（ａ２）は親水性有機溶媒としては、例えばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等、さらにはこれらの２種以上の混合物が挙げられる。
【００３０】
酸化珪素（ａ２）の粒子径は透明性の面から１００ｎｍ以下であることが必要であり、好ましくは、５０ｎｍ以下である。
【００３１】
金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の質量比（Ａ）／（Ｂ）は１０／９０～９０／１０であることが好ましい。また、酸化ジルコニウム（ａ１）の質量配合比が（ａ１）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝＝０．０１～０．５であり、酸化珪素（ａ２）の質量配合比は、（ａ２）／｛（Ａ）＋（Ｂ）｝＝０．１～０．８の範囲であることが好ましい。これらの範囲で配合された有機・無機複合組成物からは、透明性、耐汚染性に優れた有機・無機複合体を得ることができるので好ましい。
【００３２】
また、本発明の有機・無機複合体には、さらに追加して光触媒を配合することが可能である。この場合本発明の有機・無機複合体は光照射により光触媒活性及び／又は親水性を発現するため非常に好ましい。
【００３３】
上記光触媒の例としては、例えば、TiO_2、ＺｎＯ、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、$BaTiO_4$、$BaTi_4O_9$、K_2NbO_3、Nb_2O_5、Fe_2O_3、Ta_2O_5、$K_3Ta_3Si_2O_3$、WO_3、SnO_2、Bi_2O_3、ＢｉＶＯ４、ＮｉＯ、Cu_2O、RuO_2、CeO_2等、さらにはＴｉ、Ｎｂ、Ｔａ、及びＶから選ばれた少なくとも１種の元素を有する層状酸化物（例えば特開昭６２－７４４５２号公報、特開平２－１７２５３５号公報、特開平７－２４３２９号公報、特開平８－８９７９９号公報、特開平８－

８９８００号公報、特開平８－８９８０４号公報、特開平８－１９８０６１号公報、特開平９－２４８４６５号公報、特開平１０－９９６９４号公報、特開平１０－２４４１６５号公報等参照）を挙げることができる。

【００３４】

これらの光触媒の中でTiO_2（酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。その中でも、ルチル型酸化チタンを用いた有機・無機複合組成物は光触媒活性を制御することが可能となり好ましい。

【００３５】

本発明の水系有機・無機複合組成物に用いる重合体エマルジョン粒子（Ｂ）としては、種々公知のものを用いることが可能である。

【００３６】

例えば、アクリルエマルジョン、スチレン－ブタジエンエマルジョン、ＰＴＦＥエマルジョン、等を例示することが可能である。

【００３７】

本実施形態において、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）は、乳化重合等の方法で得られた重合体粒子を用いることができる。重合体エマルジョン粒子を構成するポリマーとしては、水性媒体中でのラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などによって得られる従来公知のポリ（メタ）アクリレート系、ポリビニルアセテート系、酢酸ビニル－アクリル系、エチレン酢酸ビニル系、シリコーン系、ポリブタジエン系、スチレンブタジエン系、ＮＢＲ系、ポリ塩化ビニル系、塩素化ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリスチレン系、塩化ビニリデン系、ポリスチレン－（メタ）アクリレート系、スチレン－無水マレイン酸系に代表される単重合体又は共重合体、シリコーン変性アクリル系、フッ素－アクリル系、アクリル－シリコン系、エポキシ－アクリル系に代表される変性共重合体が挙げられる。これらは水分散体の状態にあり、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。その好ましい例としては、アクリル樹脂エマルジョン、アクリル－シリコン樹脂エマルジョンなどがある。重合体エマルジョン粒子は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の単量体の乳化重合等で得ることができる。

【００３８】

なかでも、水及び乳化剤の存在下に加水分解性珪素化合物（ｂ１）及び、ビニル単量体（ｂ２）を重合して得られる粒子径が１０～８００ｎｍである重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を用いて得られる有機・無機複合組成物からは、特に耐候性、透明性、柔軟性の高い有機・無機複合体を得ることが可能であり、特に好ましい。

【００３９】

本発明の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を製造するのに用いる上記加水分解性珪素化合物（ｂ１）としては、下記式（１）で表される化合物やその縮合生成物、シランカップリング剤を例示することができる。

【００４０】

$$SiWxRy \quad (1)$$

（式中、Ｗは炭素数１～２０のアルコキシ基、水酸基、炭素数１～２０のアセトキシ基、ハロゲン原子、水素原子、炭素数１～２０のオキシム基、エノキシ基、アミノキシ基、及びアミド基から選ばれた少なくとも１種の基を表す。Ｒは、直鎖状又は分岐状の炭素数が１～３０個のアルキル基、炭素数５～２０のシクロアルキル基、及び置換されていないか又は炭素数１～２０のアルキル基若しくは炭素数１～２０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されている炭素数６～２０のアリール基から選ばれる少なくとも１種の炭化水素基を表す。ｘは１以上４以下の整数であり、ｙは０以上３以下の整数である。また、ｘ＋ｙ＝４である。）

ここでシランカップリング剤とは、ビニル重合性基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、イソシアネート基等の有機物と反応性を有する官能基が分子内に存在する、加水分解性珪素化合物（ｂ１）を表す。

【００４１】
上記珪素アルコキシド及びシランカップリング剤の具体例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリエトキシシラン、ｎ－ペンチルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－ヘプチルトリメトキシシラン、ｎ－オク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、アリルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、３，３，３－トリフロロプロピルトリメトキシシラン、３，３，３－トリフロロプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、２－ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、２－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、３－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、３－ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、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）エチルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリｎ－プロポキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ブチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ブチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ペンチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ペンチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ヘキシルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ヘキシルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ヘプチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ヘプチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－オクチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－オクチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ－ｎ－シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類等を挙げることができる。また、これらの珪素アルコキシドやシランカップリング剤は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

【００４２】
上記珪素アルコキシドやシランカップリング剤が縮合生成物として使用されるとき、該縮合生成物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは２００～５０００、さらに好ましくは３００～１０００である。

【００４３】
上記珪素アルコキシドの中では、フェニル基を有する珪素アルコキシド、例えばフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等が、水及び乳化剤の存在下における重合安定性に優れるため非常に好ましい。

【００４４】
本発明に用いることができる加水分解性珪素化合物（ｂ１）の中で、３－（メタ）アク

リルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリｎ－プロポキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、２－トリメトキシシリルエチルビニルエーテル等のビニル重合性基を有するシランカップリング剤や、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トリエトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤は、ビニル単量体（ｂ２）との共重合又は連鎖移動反応により化学結合を生成することが可能である。このため、ビニル重合性基やチオール基を有するシランカップリング剤を、単独で又は上述した珪素アルコキシド、シランカップリング剤、及びそれらの縮合生成物と混合若しくは複合化させて用いた場合、本発明の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を構成する加水分解性珪素化合物（ｂ１）の重合生成物とビニル単量体（ｂ２）の重合生成物は、化学結合により複合化できる。この様な重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を含有する水系有機・無機複合組成物は、耐候性、耐薬品性、光学特性、強度等に優れた有機・無機複合体を形成することができるため、非常に好ましい。

【００４５】

ビニル単量体（ｂ２）としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル類の他、カルボキシル基含有ビニル単量体、水酸基含有ビニル系単量体、エポキシ基含有ビニル単量体、カルボニル基含有ビニル単量体、アニオン型ビニル単量体のような官能基を含有する単量体等を挙げることができる。

【００４６】

上記（メタ）アクリル酸エステルの例としては、アルキル部の炭素数が１～５０の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、エチレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシエチレンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ドデシル等が挙げられる。（ポリ）オキシエチレンジ（メタ）アクリレートの具体例としては、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。

【００４７】

なお、本明細書中で、（メタ）アクリルとはメタアクリル又はアクリルを簡便に表記したものである。

【００４８】

上記カルボキシル基含有ビニル単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸、無水マレイン酸、又はイタコン酸、マレイン酸、フマール酸などの２塩基酸のハーフエステル等である。カルボン酸基含有のビニル単量体を用いることによって、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）にカルボキシル基を導入することができ、エマルジョンとしての安定性を向上させ、外部からの分散破壊作用に抵抗力を持たせることが可能となる。この際、導入したカルボキシル基は、一部又は全部を、アンモニアやトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン類やＮａＯＨ、ＫＯＨ等の塩基で中和することもできる。

【００４９】

カルボキシル基含有ビニル単量体の使用量は、１種又は２種以上の混合物として、全ビニル単量体中において０～５０質量％であることが耐水性の面から好ましい。

【００５０】

また、上記水酸基含有ビニル単量体としては、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピリ（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピリ（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、３－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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルや、ジ－２－ヒドロキシエチルフマレート、モノ－２－ヒドロキシエチルモノブチルフマレート、アリルアルコールやエチレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート、さらには、「プラクセルＦＭ、ＦＡモノマー」（ダイセル化学（株）製の、カプロラクトン付加モノマーの商品名）や、その他の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などを挙げることができる。上記（ポリ）オキシエチレン（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸エチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。また、（ポリ）オキシプロピレン（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール等が挙げられる。

【００５１】

上述した水酸基含有ビニル単量体の使用量は、１種又は２種以上の混合物として、全ビニル単量体中において、好ましくは０～８０質量％、より好ましくは０．１～５０質量％である。

【００５２】

また、上記グリシジル基含有ビニル単量体としては、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルジメチルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【００５３】

グリシジル基含有ビニル単量体や、カルボニル基含有ビニル単量体を使用すると、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）が反応性を有し、ヒドラジン誘導体やカルボン酸誘導体、イソシアネート誘導体等により架橋させて耐溶剤性等の優れた有機・無機複合体の形成が可能となる。グリシジル基含有ビニル単量体や、カルボニル基含有ビニル単量体の使用量は、全ビニル単量体中において好ましくは０～５０質量％である。

【００５４】

ビニル単量体（ｂ２）として、２級及び／又は３級アミド基を有するビニル単量体（ｂ３）を少なくとも１種用いることが好ましい。

【００５５】

２級及び／又は３級アミド基を有するビニル単量体（ｂ３）の例としては、Ｎ－アルキル又はＮ－アルキレン置換（メタ）アクリルアミドを例示することができ、具体的には、例えばＮ－メチルアクリルアミド、Ｎ－メチルメタアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－エチルメタアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルメタアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルメタアクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピルメタアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－ｎ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－アクリロイルピロリジン、Ｎ－メタクリロイルピロリジン、Ｎ－アクリロイルピペリジン、Ｎ－メタクリロイルピペリジン、Ｎ－アクリロイルヘキサヒドロアゼピン、Ｎ－アクリロイルモルホリン、Ｎ－メタクリロイルモルホリン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスメタクリルアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタアクリルアミド等を挙げることができる。

【００５６】
上記２級及び／又は３級アミド基を有するビニル単量体（ｂ３）の中で、３級アミド基を有するビニル単量体を用いることが好ましい。特にＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドは、水及び乳化剤の存在下における重合安定性に非常に優れるとともに、上述した加水分解性珪素化合物（ｂ１）の重合生成物の水酸基や金属酸化物（Ａ）の水酸基と強固な水素結合を形成することが可能であるため、非常に好ましい。
【００５７】
上記２級及び／又は３級アミド基を有するビニル単量体（ｂ３）の使用量は、得られる重合体エマルジョン粒子（Ｂ）に対する質量比［（ｂ３）／（Ｂ）］として０．１以上０．５以下であることが好ましく、また金属酸化物（Ａ）との質量比（ｂ３）／（Ａ）が０．１以上１．０以下であることが好ましい。
【００５８】
上記以外のビニル単量体（ｂ２）の具体例としては、例えば（メタ）アクリルアミド、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、塩化ビニル、塩化ビニリデンフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等のハロオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ｎ－酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、２－エチルヘキサン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニル等のカルボン酸イソプロペニルエステル類、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、酢酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルエチルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、さらに４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６，－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－１，２，２，６，６，－ペンタメチルピペリジン、パーフルオロメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピロメチル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アリル等やそれらの併用が挙げられる。
【００５９】
本発明においては、ビニル単量体（ｂ２）の重合生成物の分子量を制御する目的で、連鎖移動剤を使用してもよい。
【００６０】
かかる連鎖移動剤の一例としては、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン類；ベンジルメルカプタン、ドデシルベンジルメルカプタンのような芳香族メルカプタン類；チオリンゴ酸のようなチオカルボン酸又はそれらの塩若しくはそれらのアルキルエステル類、又はポリチオール類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジ（メチレントリメチロールプロパン）キサントゲンジスルフィド及びチオグリコール、さらにはα－メチルスチレンのダイマー等のアリル化合物等を挙げることができる。
【００６１】
これら連鎖移動剤の使用量は、全ビニル単量体に対して好ましくは０．００１～３０質量％、さらに好ましくは０．０５～１０質量％の範囲で用いることができる。
【００６２】
加水分解性珪素化合物（ｂ１）に対するビニル単量体（ｂ２）の質量比（ｂ２）／（ｂ１）は、５／９５～９５／５、好ましくは１０／９０～９０／１０である。
【００６３】
本発明において、加水分解性珪素化合物（ｂ１）としてビニル重合性基を有するシランカップリング剤を用いることが耐候性の面から特に好ましく、その配合量は重合体エマルジョン粒子（Ｂ）１００質量部に対して０．０１以上２０質量部以下であることが重合安定性の面から好ましい。さらに好ましくは、０．１以上１０質量部以下である。

【００６４】
また、ビニル重合性基を有するシランカップリング剤の配合量は、ビニル単量体（ｂ２）１００質量部に対して０．１以上１００質量部以下であることが重合安定性の面から好ましい。
【００６５】
本発明においては、上述した加水分解性珪素化合物（ｂ１）に環状シロキサンオリゴマーを併用して用いることが可能である。環状シロキサンオリゴマーの併用により、本発明の水系有機・無機複合組成物からは、柔軟性等に優れた有機・無機複合体を形成することができる。
【００６６】
上記環状シロキサンオリゴマーとしては、下記式（２）で表される化合物を例示することができる。
【００６７】
（Ｒ’$_2$ＳｉＯ）ｍ　　（２）
（式中、Ｒ’は、水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数が１～３０個のアルキル基、炭素数５～２０のシクロアルキル基、及び置換されていないか又は炭素数１～２０のアルキル基若しくは炭素数１～２０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されている炭素数６～２０のアリール基から選ばれる少なくとも１種を表す。ｍは２≦ｍ≦２０の整数である。）
上記環状シロキサンオリゴマーの中で、反応性等の点からオクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状ジメチルシロキサンオリゴマーが好ましい。
【００６８】
また、本発明において、上述した加水分解性珪素化合物（ｂ１）にチタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、及びそれらの縮合生成物、又は、それらのキレート化物を併用して用いることもできる。これらの化合物の併用により、本発明の水系有機・無機複合組成物からは、耐水性、硬度等に優れた有機・無機複合体を形成することができる。
【００６９】
上記チタンアルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシチタン、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシチタン等が挙げられる。
【００７０】
上記チタンアルコキシドが縮合生成物として使用されるとき、該縮合生成物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは２００～５０００、さらに好ましくは３００～１０００である。
【００７１】
また、上記ジルコニウムアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ－ｎ－プロポキシジルコニウム、テトラ－ｎ－ブトキシジルコニウム、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシジルコニウム、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシジルコニウム等が挙げられる。
【００７２】
上記ジルコニウムアルコキシドが縮合生成物として使用されるとき、該縮合生成物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは２００～５０００、さらに好ましくは３００～１０００である。
【００７３】
また、遊離の金属化合物に配位させてキレート化物を形成するのに好ましいキレート化剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；アセチルアセトン；アセト酢酸エチルなどであって分子量１万以下のものを例示することができる。これらのキレート化剤を用いることにより、加水分解性金属化合物（ｂ１）の重

合速度を制御することができ、水及び乳化剤の存在下における重合安定性を優れたものにするため非常に好ましい。この際、キレート化剤は、これを配位させる遊離の金属化合物の金属原子１モル当たり、０．１モル～２モルの割合で用いると効果が大きく好ましい。

【００７４】

本発明において、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成に用いることができる乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルスルホン酸等の酸性乳化剤、酸性乳化剤のアルカリ金属（Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ等）塩、酸性乳化剤のアンモニウム塩、脂肪酸石鹸等のアニオン性界面活性剤や、例えばアルキルトリメチルアンモニウムブロミド、アルキルピリジニウムブロミド、イミダゾリニウムラウレート等の四級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩型のカチオン性界面活性剤、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脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル等のノニオン型界面活性剤やラジカル重合性の二重結合を有する反応性乳化剤等を例示することができる。

【００７５】

これらの乳化剤の中で、ラジカル重合性の二重結合を有する反応性乳化剤を選択すると、本発明の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の水分散安定性が非常に良好になると共に、該重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を含有する本発明の水系有機・無機複合組成物からは、耐水性、耐薬品性、光学特性、強度等に優れた有機・無機複合体を形成することができるため、非常に好ましい。

【００７６】

上記ラジカル重合性の二重結合を有する反応性乳化剤としては、例えばスルホン酸基又はスルホネート基を有するビニル単量体、硫酸エステル基を有するビニル単量体やそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、ポリオキシエチレン等のノニオン基を有するビニル単量体、４級アンモニウム塩を有するビニル単量体等を挙げることができる。

【００７７】

上記反応性乳化剤の具体例として、スルホン酸基又はスルホネート基を有するビニル単量体の塩を例にとると、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～４のアルキルエーテル基、炭素数２～４のポリアルキルエーテル基、炭素数６又は１０のアリール基及びコハク酸基からなる群から選ばれる置換基を有する化合物であるか、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物である。硫酸エステル基を有するビニル単量体は、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつ硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～４のアルキルエーテル基、炭素数２～４のポリアルキルエーテル基及び炭素数６又は１０のアリール基からなる群から選ばれる置換基を有する化合物である。

【００７８】

上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換されたコハク酸基を有する化合物の具体例としては、アリルスルホコハク酸塩が挙げられる。これらの具体例として、例えば、エレミノールＪＳ－２（商品名）（三洋化成（株）製）、ラテムルＳ－１２０（商品名）、Ｓ－１８０Ａ（商品名）又はＳ－１８０（商品名）（花王（株）製）等を挙げることができる。

【００７９】

また、上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数２～４のアルキルエーテル基又は炭素数２～４のポリアルキルエーテル基を有する化合物の具体例として、例えばアクアロンＨＳ－１０又はＫＨ－１

０２５（商品名）（第一工業製薬（株）製）、アデカリアソープＳＥ－１０２５Ｎ（商品名）又はＳＲ－１０２５（商品名）（旭電化工業（株）製）等を挙げることができる。

【００８０】

その他、スルホネート基により一部が置換されたアリール基を有する化合物の具体例として、ｐ－スチレンスルホン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩等が挙げられる。

【００８１】

上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物として例えば、２－スルホエチルアクリレート等のアルキルスルホン酸（メタ）アクリレートやメチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、アリルスルホン酸等のアンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩が挙げられる。

【００８２】

また、上記の硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩により一部が置換された炭素数２～４のアルキルエーテル基又は炭素数２～４のポリアルキエーテル基を有する化合物としては、例えばスルホネート基により一部が置換されたアルキルエーテル基を有する化合物等がある。

【００８３】

また、ノニオン基を有するビニル単量体の具体例としては、α－〔１－〔（アリルオキシ）メチル〕－２－（ノニルフェノキシ）エチル〕－ω－ヒドロキシポリオキシエチレン（商品名：アデカリアソープＮＥ－２０、ＮＥ－３０、ＮＥ－４０等、旭電化工業（株）製）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル（商品名：アクアロンＲＮ－１０、ＲＮ－２０、ＲＮ－３０、ＲＮ－５０等、第一製薬工業（株）製）等を挙げることができる。

【００８４】

上記乳化剤の使用量としては、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）１００質量部に対して、１０質量部以下となる範囲内が適切であり、なかでも、０．００１～５質量部となる範囲内が好ましい。

【００８５】

また、上記乳化剤以外に、本発明の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の水分散安定性を向上させる目的で分散安定剤を使用することもできる。該分散安定剤としては、ポリカルボン酸及びスルホン酸塩からなる群から選ばれる各種の水溶性オリゴマー類や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリルアミド、水溶性又は水分散性アクリル樹脂などの合成又は天然の水溶性又は水分散性の各種の水溶性高分子物質が挙げられ、これらの１種又は２種以上の混合物を使用することができる。

【００８６】

これらの分散安定剤を使用する場合、その使用量としては、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）１００質量部に対して、１０質量部以下となる範囲内が適切であり、なかでも、０．００１～５質量部となる範囲内が好ましい。

【００８７】

本発明において、加水分解性珪素化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）の重合は、重合触媒存在下で実施するのが好ましい。

【００８８】

ここで、加水分解性珪素化合物（ｂ１）の重合触媒としては、塩酸、フッ酸等のハロゲン化水素類、酢酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、乳酸等のカルボン酸類、硫酸、ｐ－トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルスルホン酸等の酸性乳化剤類、酸性又は弱酸性の無機塩、フタル酸、リン酸、硝酸のような酸性化合物

類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン類、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）－アミノプロピルトリメトキシシランのような塩基性化合物類；ジブチル錫オクチレート、ジブチル錫ジラウレートのような錫化合物等を挙げることができる。

【００８９】

これらの中で、加水分解性珪素化合物（ｂ１）の重合触媒としては、重合触媒のみならず乳化剤としての作用を有する酸性乳化剤類、特に炭素数が５～３０のアルキルベンゼンスルホン酸（ドデシルベンゼンスルホン酸等）が非常に好ましい。

【００９０】

一方、ビニル単量体（ｂ２）の重合触媒としては、熱又は還元性物質などによってラジカル分解してビニル単量体の付加重合を起こさせるラジカル重合触媒が好適であり、水溶性又は油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物等が使用される。その例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、２，２－アゾビスイソブチロニトリル、２，２－アゾビス（２－ジアミノプロパン）ヒドロクロリド、２，２－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等があり、その量としては全ビニル単量体１００質量部に対して、０．００１～５質量部の配合が好ましい。なお、重合速度の促進、及び７０℃以下での低温の重合を望むときには、例えば重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いると有利である。

【００９１】

上述したように、本発明の水系有機・無機複合組成物に用いる重合体エマルジョン粒子（Ｂ）は、水及び乳化剤の存在下に加水分解性珪素化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）を、好ましくは重合触媒存在下で重合することにより得ることができる。

【００９２】

ここで、加水分解性珪素化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）の重合は、別々に実施することも可能であるが、同時に実施することにより水素結合等によるミクロな有機・無機複合化が達成できるので好ましい。

【００９３】

また、本発明において、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の粒子径が１０～８００ｎｍであることが重要である。粒子径をこの様な範囲に調整し、粒子径が１００ｎｍ以下の金属酸化物（Ａ）と組み合わせて水系有機・無機複合組成物とすることにより、はじめて耐候性、耐薬品性、光学特性、更には防汚性、防曇性、帯電防止性等に優れた有機・無機複合体を形成することが可能となる。また、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の粒子径は５０～３００ｎｍであると、得られる塗膜の透明性が向上しより好ましい。

【００９４】

このような粒子径の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を得る方法として、乳化剤がミセルを形成するのに十分な量の水の存在下に加水分解性金属化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）を重合する、いわゆる乳化重合が最も適した方法である。

【００９５】

乳化重合のやり方としては、例えば、加水分解性珪素化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）は、そのまま、又は乳化した状態で、一括で若しくは分割で、又は連続的に反応容器中に滴下し、前記重合触媒の存在下で、好ましくは大気圧から必要により１０ＭＰａの圧力下で、約３０～１５０℃の反応温度で重合させればよい。場合によっては、これ以上の圧力で、又はこれ以下の温度条件で重合を行っても差し支えない。加水分解性珪素化合物（ｂ１）及び全ビニル単量体量の総量と水との比率は最終固形分量が０．１～７０質量％、好ましくは１～５５質量％の範囲になるように設定するのが好ましい。また、乳化重合をするにあたり粒子径を成長又は制御させるために、予め水相中にエマルジョン粒子

を存在させて重合させるシード重合法によってもよい。重合反応は、系中のｐＨが好ましくは１．０～１０．０、より好ましくは１．０～６．０の範囲で進行させればよい。ｐＨは、燐酸二ナトリウムやボラックス、又は、炭酸水素ナトリウム、アンモニアなどのｐＨ緩衝剤を用いて調節することが可能である。

【００９６】

また、本発明の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を得る方法として、加水分解性珪素化合物（ｂ１）を重合させるのに必要な水及び乳化剤の存在下に、加水分解性金属化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）を、必要により溶剤存在下で重合した後、重合生成物がエマルジョンとなるまで水を添加する手法も適用できるが、上述した乳化重合方法と比べ、得られる重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の粒子径制御が困難である。

【００９７】

本発明において、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）が２層以上の層から形成されるコア／シェル構造であると、該重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を含有する水系有機・無機複合組成物から機械的物性（強度と柔軟性のバランス等）に優れた有機・無機複合体を形成することが可能となり好ましい。特に、その最内層の、加水分解性珪素化合物（ｂ１）に対するビニル単量体（ｂ２）の質量比（ｂ２）／（ｂ１）が１．０以下であり、かつ最外層の質量比（ｂ２）／（ｂ１）が０．１以上５．０以下であると、得られる複合体は耐候性、機械的物性が共に特に良好であり好ましい。

【００９８】

上記コア／シェル構造の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を製造する方法として、多段乳化重合が非常に有用である。

【００９９】

ここで、多段乳化重合とは、２種類以上の異なった組成の加水分解性珪素化合物（ｂ１）やビニル単量体（ｂ２）を調製し、これらを別々の段階に分けて重合することを意味する。

【０１００】

以下に、多段乳化重合の中で最も単純で有用な２段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成を例に、本発明の多段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成について説明する。

【０１０１】

本発明において、２段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成として、例えば水及び乳化剤の存在下にビニル単量体（ｂ２）及び／又は加水分解性珪素化合物（ｂ１）を重合して得られるシード粒子の存在下に、加水分解性珪素化合物（ｂ１）ビニル単量体（ｂ２）を重合する方法を例示できる。

【０１０２】

上記２段乳化重合による重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成は、第１系列（ビニル単量体（ｂ２）及び／又は加水分解性金属化合物（ｂ１））を供給して乳化重合する第１段の重合と、第１段に引き続き、第２系列（加水分解性金属化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２））を供給し、水性媒体中において乳化重合する第２段の重合からなる２段階の重合工程により行われる。この際、第１系列中の固形分質量（Ｍ１）と第２系列中の固形分質量（Ｍ２）の質量比は、好ましくは（Ｍ１）／（Ｍ２）＝９／１～１／９、より好ましくは８／２～２／８である。

【０１０３】

本発明において、好ましいコア／シェル構造の重合体の特徴は、第１段の重合で得られたシード粒子の粒子径が、粒径分布（体積平均粒子径／数平均粒子径）の大きな変化なしに（好ましくは単分散の状態で）、第２段の重合によって大きくなる（粒子径の増大）ことを挙げることができる。

【０１０４】

また、コア／シェル構造の確認は、例えば、透過型電子顕微鏡等による形態観察や粘弾性測定による解析等により実施することが可能である。

【０１０５】
重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を、水及び乳化剤の存在下に加水分解性珪素化合物（ｂ１）を重合して得られるシード粒子の存在下に加水分解性珪素化合物（ｂ１）及びビニル単量体（ｂ２）を重合した場合は重合安定性に優れており好ましい。
【０１０６】
また、上述したコア／シェル構造の重合体エマルジョン粒子（Ｂ）において、コア相のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下、すなわち上記シード粒子のガラス転移温度が０℃以下のものは、それを含有する水系有機・無機複合組成物からは室温における柔軟性に優れ、割れ等が生じにくい有機・無機複合体を形成することが可能となり、好ましい。
【０１０７】
本発明において、３段以上の多段乳化重合を実施する場合は、上述した２段重合による重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成例を参考に、重合する系列の数を増加させればよい。
【０１０８】
また、本発明の水系有機・無機複合組成物には、水素結合等による金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の相互作用を制御する目的で、アルコール類を添加することもできる。アルコールの添加により、貯蔵安定性等が非常に向上する。
【０１０９】
上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、変性エタノール、グリセリン、アルキル鎖の炭素数が３～８のモノアルキルモノグリセリルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル又はジないしテトラエチレングリコールモノフェニルエーテルが好ましい。これらの中で、エタノールが環境上最も好ましい。
【０１１０】
本発明の有機・無機複合体には、紫外線吸収剤として、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤からなる群から選ばれる少なくとも１種、光安定剤として、ヒンダードアミン系光安定剤からなる群から選ばれる少なくとも１種を用いることができる。紫外線吸収剤及び／又は光安定剤は、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の質量に対して０．１質量％～５質量％用いることが好ましい。また、紫外線吸収剤として、分子内にラジカル重合性の二重結合を有するラジカル重合性紫外線吸収剤、光安定剤として、分子内にラジカル重合性の二重結合を有するラジカル重合性光安定剤を用いることもできる。また、紫外線吸収剤と光安定剤を併用した方が、耐候性に優れるため好ましい。
【０１１１】
これらの紫外線吸収剤、光安定剤は、金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）と単に配合することも可能であるし、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を合成する際に共存させることも可能である。
【０１１２】
本発明において使用できるベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、具体的には、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン－５－スルホン酸、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－ドデシルオキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ベンジルオキシベンゾフェノン、ビス（５－ベンゾイル－４－ヒドロキシ－２－メトキシフェニル）メタン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、４－ドデシルオキシ－２－ヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－２’－カルボキシベンゾフェノン、２－ヒ

ドロキシ－４－ステアリルオキシベンゾフェノンなどがある。ラジカル重合性ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として具体的には、２－ヒドロキシ－４－アクリロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メタクリロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－５－アクリロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－５－メタクリロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（アクリロキシ－エトキシ）ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（メタクリロキシ－エトキシ）ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（メタクリロキシ－ジエトキシ）ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－（アクリロキシ－トリエトキシ）ベンゾフェノンなどがある。

【０１１３】

本発明において使用できるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として具体的には、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－〔２’－ヒドロキシ－３’，５’－ビス（α，α’－ジメチルベンジル）フェニル〕ベンゾトリアゾール）、メチル－３－〔３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ヒドロキシフェニル〕プロピオネートとポリエチレングリコール（分子量３００）との縮合物（日本チバガイギー（株）製、商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ１１３０）、イソオクチル－３－〔３－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル〕プロピオネート（日本チバガイギー（株）製、商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ３８４）、２－（３－ドデシル－５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール（日本チバガイギー（株）製、商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ５７１）、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－４’－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－〔２’－ヒドロキシ－３’－（３”，４”，５”，６”－テトラヒドロフタルイミドメチル）－５’－メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、２，２－メチレンビス〔４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール〕、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ビス（１－メチル－１－フェニルエチル）フェノール（日本チバガイギー（株）製、商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ９００）などがある。ラジカル重合性ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として具体的には、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メタクリロキシエチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール（大塚化学（株）製、商品名：ＲＵＶＡ－９３）、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メタクリロキシエチル－３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メタクリリルオキシプロピル－３－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、３－メタクリロイル－２－ヒドロキシプロピル－３－〔３’－（２”－ベンゾトリアゾリル）－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチル〕フェニルプロピオネート（日本チバガイギー（株）製、商品名：ＣＧＬ－１０４）などがある。

【０１１４】

本発明において使用できるトリアジン系紫外線吸収剤として具体的には、ＴＩＮＵＶＩＮ４００（商品名、日本チバガイギー（株）製）などがある。

【０１１５】

本発明において使用できる紫外線吸収剤としては、紫外線吸収能の高いベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤が好ましい。

【０１１６】

本発明において使用できるヒンダードアミン系光安定剤として具体的には、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）サクシネート、ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピ

ペリジル）２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ブチルマロネート、１－〔２－〔３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピニルオキシ〕エチル〕－４－〔３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピニルオキシ〕－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケートとメチル－１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル－セバケートの混合物（日本チバガイギー（株）製、商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ２９２）、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ＴＩＮＵＶＩＮ１２３（商品名、日本チバガイギー（株）製）などがある。ラジカル重合性ヒンダードアミン系光安定剤として具体的には、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメタクリレート、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルアクリレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアクリレート、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－イミノピペリジルメタクリレート、２，２，６，６，－テトラメチル－４－イミノピペリジルメタクリレート、４－シアノ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレート、４－シアノ－１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメタクリレートなどがある。

【０１１７】

本発明において使用できるヒンダードアミン系光安定剤としては、塩基性が低いものが好ましく、具体的には塩基定数（ｐＫｂ）が８以上のものが好ましい。

【０１１８】

本発明の機能性複合体を得るのに用いられる基材としては、特に限定はされず、例えば本発明で開示した用途に使用される基材は全て用いることができる。

【０１１９】

本発明の機能性複合体を得るのに用いられる基材の具体例としては、例えば合成樹脂、天然樹脂等の有機基材や、金属、セラミックス、ガラス、石、セメント、コンクリート等の無機基材や、それらの組み合わせ等を挙げることができる。

本発明の機能性複合体は、例えば上記水系有機・無機複合組成物を基材に塗布し、乾燥した後、所望により好ましくは２０℃～５００℃、より好ましくは４０℃～２５０℃での熱処理や紫外線照射等を行い、基材上に有機・無機複合体皮膜を形成することにより得ることができる。上記塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスティング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

本発明の有機・無機複合体を基材上に皮膜状として形成させる場合、該皮膜の厚みは０．０５～１００μｍ、好ましくは０．１～１０μｍであることが好ましい。

なお、本明細書では、皮膜という表現を使用しているが、必ずしも連続膜である必要はなく、不連続膜、島状分散膜等の態様であっても構わない。

本発明の機能性複合体の製造方法は、基材上に本発明の有機・無機複合体皮膜を形成する場合に限定されない。基材と本発明の有機・無機複合体を同時に成形、例えば、一体成形してもよい。また、本発明の有機・無機複合体を成形後、基材の成形を行ってもよい。また、本発明の有機・無機複合体と基材を個別に成形後、接着、融着等により機能性複合体としてもよい。

【０１２０】

本発明の有機・無機複合組成物の防汚技術分野への応用例としては、例えば建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、住宅等建築設備、特に便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇等が挙げられる。従って本発明は、上記機能性複合体を外装に用いた建築物にも関する。本発明の有機・無機複合組成物又は機能性複合体は、また、乗物の外装及び塗装、用途によってはその内装にも使用でき、車両用照明灯のカバー、窓ガラス、計器、表示盤等透明性が要求される部材での使用に効果があり、また、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、表示機器、そのカバー、交通標識、各種表示装置、広

告塔等の表示物、道路用、鉄道用等の遮音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー等外部で使用される電子、電気機器の外装部、特に透明部材、ビニールハウス、温室等の外装、特に透明部材、また、室内にあっても汚染のおそれのある環境、たとえば医療用や体育用の施設、装置等にも用いることができる。

【実施例】

【０１２１】

以下の実施例、参考例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【０１２２】

実施例、参考例及び比較例中において、各種の物性は下記の方法で測定した。

１．数平均粒子径

試料中の固形分含有量が１～２０質量％となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日本国日機装製マイクロトラックＵＰＡ－９２３０）を用いて測定した。

２．色差

色差ΔＥをＢＹＫ　Ｇａｒｄｎｅｒ製カラーガイドを用いて測定した。

［参考例］

重合体エマルジョン粒子（Ｂ）水分散体の合成

［参考例１］

重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）の水分散体の合成

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撹拌装置を有する反応器に、イオン交換水５００ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸１ｇを投入した後、撹拌下で温度を８０℃に加温した。これに、ジメチルジメトキシシラン５０ｇ、及びフェニルトリメトキシシラン５０ｇの混合液を反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて滴下し、その後、反応容器中の温度が８０℃の状態で約１時間撹拌を続行した。次にアクリル酸ブチル４０ｇ、フェニルトリメトキシシラン５０ｇ、テトラエトキシシラン１３０ｇ、及び３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン５ｇの混合液とジエチルアクリルアミド９０ｇ、アクリル酸３ｇ、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープＳＲ－１０２５」、旭電化（株）製、固形分２５％水溶液）８ｇ、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液４０ｇ、及びイオン交換水１０００ｇの混合液を、反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて同時に滴下した。さらに反応容器中の温度が８０℃の状態で約２時間撹拌を続行した後、室温まで冷却し、１００メッシュの金網で濾過した後、イオン交換水で固形分を１０．０質量％に調整し、数平均粒子径１３０ｎｍの重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）の水分散体を得た。

［参考例２］

重合体エマルジョン粒子（Ｂ－２）の水分散体の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応器に、イオン交換水６０９質量部、エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に有するスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩（商品名「ラテムルＳ－１８０Ａ」、花王（株）製）の２５％水溶液１０質量部、メタクリル酸シクロヘキシル２６質量部、メタクリル酸ｎ－ブチル８質量部、メタクリル酸メチル１４質量部、アクリル酸ブチル２．５質量部、メタクリル酸０．８質量部、アクリル酸０．８質量部、及びアクリルアミド０．４質量部を投入し、反応容器中の温度を８０℃に上げてから、過硫酸アンモニウムの２％水溶液５質量部、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１質量部、メチルトリメトキシシラン６８質量部、及びジメチルジメトキシシラン２７質量部を反応容器中へ投入した。重合開始による発熱が確認されてから反応容器中の温度を８５℃にして３０分間保った。次に、反応容器中の温度を８０℃に保持した状態で、イオン交換水４５質量部、エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に有するスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩（商品名「ラテムルＳ－１８０Ａ」、花王（株）製）の２５％水溶液１０質量部、メタクリル酸シクロヘキシル２６質量部、メタクリル酸ｎ－ブチル８質量部、メタクリル酸メチル

１４質量部、アクリル酸ブチル２．５質量部、メタクリル酸０．８質量部、アクリル酸０．８質量部、アクリルアミド０．４質量部、及び過硫酸アンモニウムの２％水溶液５質量部からなる混合液と、メチルトリメトキシシラン４６質量部、及びジメチルジメトキシシラン１８質量部からなる混合液とを反応容器中へ別々の滴下槽より３０分かけて注入し、さらに８０℃で２時間保持した。次に、反応容器中の温度を８０℃に保持した状態で、イオン交換水１３０質量部、エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に有するスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩（商品名「ラテムルＳ－１８０Ａ」、花王（株）製）の２５％水溶液５０質量部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（商品名「エマルゲン１３０Ｋ」、花王（株）製）の２０％水溶液７質量部、メタクリル酸シクロヘキシル１２３質量部、メタクリル酸ｎ－ブチル３７質量部、メタクリル酸メチル４質量部、アクリル酸ブチル７９質量部、メタクリル酸４質量部、及び過硫酸アンモニウムの２％水溶液１２質量部からなる混合液と、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン２質量部、メチルトリメトキシシラン１７０質量部、及びジメチルジメトキシシラン６８質量部からなる混合液とを反応容器中へ別々の滴下槽より２時間かけて注入し、さらに８０℃で１．５時間保持した。室温まで冷却後、反応容器中の液の水素イオン濃度を測定したところｐＨ２．８であった。２５％アンモニア水溶液を反応容器中に添加して液のｐＨを８に調整した後、１００メッシュの金網で濾過した。イオン交換水で固形分を１０．０質量％に調整し、数平均粒子径１２７ｎｍの重合体エマルジョン粒子（Ｂ－２）の水分散体を得た。

［実施例１］

参考例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）水分散体１００ｇに、数平均粒子径１２ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯ」、日産化学工業（株）製、固形分２０％）５０ｇ、及び数平均粒子径４ｎｍの水分散体コロイダルジルコニア（商品名「ナノユースＺＲ－３０ＢＳ」、日産化学工業（株）製、固形分３０％）３０ｇを混合して水系有機・無機複合組成物を得た。

【０１２３】

この水系有機・無機複合組成物を黒色ガラス板上に膜厚１μになるようにスプレー塗装し、７０℃で１０分間焼き付けることでサンプルを得ることができた。塗装前後の色差ΔＥは１．０であった。

［実施例２］

参考例２で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－２）水分散体１００ｇに、数平均粒子径１２ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯ」、日産化学工業（株）製、固形分２０％）５０ｇ、及び数平均粒子径４ｎｍの水分散体コロイダルジルコニア（商品名「ナノユースＺＲ－３０ＢＳ」、日産化学工業（株）製、固形分３０％）３０ｇを混合して水系有機・無機複合組成物を得た。

【０１２４】

この水系有機・無機複合組成物を黒色スレート板上に膜厚１μになるようにスプレー塗装し、７０℃で１０分間焼き付けることでサンプルを得ることができた。塗装前後の色差ΔＥは１．１であった。

［比較例１］

参考例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）水分散体１００ｇに、数平均粒子径１２ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯ」、日産化学工業（株）製、固形分２０％）５０ｇを混合して水系有機・無機複合組成物を得た。

【０１２５】

この水系有機・無機複合組成物を黒色ガラス板上に膜厚１μになるようにスプレー塗装し、７０℃で１０分間焼き付けることでサンプルを得ることができた。塗装前後の色差ΔＥは３．０であった。

【産業上の利用可能性】

【０１２６】

本発明によって提供される、高いレベルでの耐候性、耐汚染性、透明性を発現する有機

・無機複合体は、建築外装、外装表示用途、自動車、ディスプレイ、レンズ等のコーティング剤として有用である。

フロントページの続き

(74)代理人 100097870
弁理士 梶原 斎子
(74)代理人 100140556
弁理士 新村 守男
(74)代理人 100114719
弁理士 金森 久司
(74)代理人 100143258
弁理士 長瀬 裕子
(74)代理人 100124969
弁理士 井上 洋一
(74)代理人 100132492
弁理士 弓削 麻理
(72)発明者 仁熊 達郎
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目３番１号 旭化成ケミカルズ株式会社内
(72)発明者 青柳 尚久
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目３番１号 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平０８－２３１８９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１０７９６９（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２１１０６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１７９７５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ ２３／００－ ５７／１２
Ｃ０８Ｌ １０１／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｌ ８３／００－ ８３／１６
Ｃ０８Ｋ ３／２２
Ｃ０８Ｋ ３／３６
Ｃ０９Ｄ １２３／００－１５７／１２
Ｃ０９Ｄ ２０１／００－２０１／１０
Ｃ０９Ｄ １８３／００－１８３／１６