

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4493746号
(P4493746)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 143/04	(2006.01)	CO9D 143/04
CO9D 157/00	(2006.01)	CO9D 157/00
CO9D 183/10	(2006.01)	CO9D 183/10

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平11-135875	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成11年5月17日(1999.5.17)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開2000-226551(P2000-226551A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(43) 公開日	平成12年8月15日(2000.8.15)	(74) 代理人	100066865
審査請求日	平成18年5月1日(2006.5.1)		弁理士 小川 信一
(31) 優先権主張番号	特願平10-339899	(74) 代理人	100066854
(32) 優先日	平成10年11月30日(1998.11.30)		弁理士 野口 賢照
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100066885
			弁理士 齋下 和彦
		(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・シリコン株式会社 研究開 発本部内

最終頁に続く

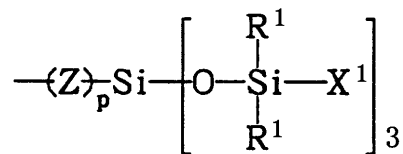
(54) 【発明の名称】 コーティング材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

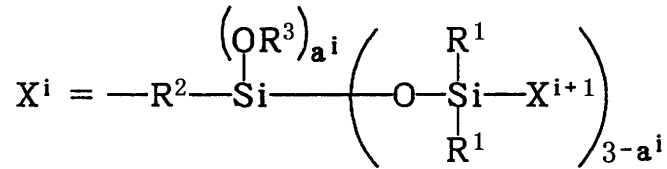
カルボシロキサシンドリマー構造を側鎖に含有するビニル系重合体を主剤としてなり、
前記カルボシロキサシンドリマー構造が、

【化1】



{ 式中、Z は 2 価の有機基であり、p は 0 または 1 であり、R¹ は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基もしくはアリール基である。X¹ は i = 1 とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。 }

【化2】



(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 X^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 i は該シリルアルキル基の階層を示している 1 ~ 10 の整数であり、 a^i は 0 ~ 3 の整数である。) } で示される基であることを特徴とするコーティング材。

10

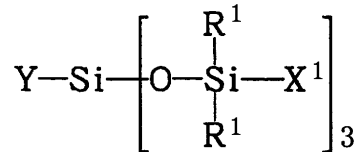
【請求項2】

ビニル系重合体が、

(A) ビニル系単量体 0 ~ 99.9 重量部と、

(B) 一般式：

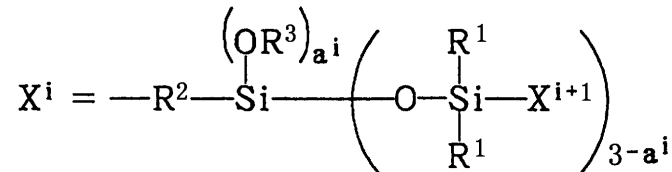
【化3】



20

{ 式中、 Y はラジカル重合可能な有機基であり、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基もしくはアリール基であり、 X^1 は $i = 1$ とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

【化4】



30

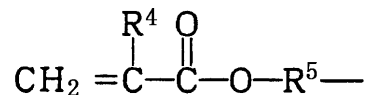
(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^3 炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 X^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 i は該シリルアルキル基の階層を示している 1 ~ 10 の整数であり、 a^i は 0 ~ 3 の整数である。) } で示されるラジカル重合可能な有機基を含有するカルボシロキサシロキサンデンドリマー 100 ~ 0.1 重量部を重合させてなるものである、請求項 1 に記載のコーティング材。

40

【請求項3】

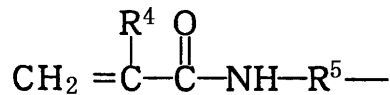
前記 (B) 成分中のラジカル重合可能な有機基が、一般式：

【化5】



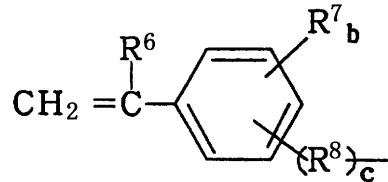
または

【化 6】



(式中、 R^4 は水素原子もしくはメチル基であり、 R^5 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基である。) で示されるアクリル基もしくはメタクリル基含有有機基、一般式：

【化 7】



(式中、 R^6 は水素原子もしくはメチル基であり、 R^7 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^8 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 または 1 である。) で示されるスチリ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 に記載のコーティング材。

【請求項 4】

請求項 2 に記載のビニル系重合体とアクリル系樹脂(ただし、該アクリル系樹脂はカルボシロキサンドリマー構造を側鎖に含有しない。)とからなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のコーティング材。

【請求項 5】

前記アクリル系樹脂が加水分解性シリル基を 1 分子中に 2 個以上含有するものである請求項 4 に記載のコーティング材。

【請求項 6】

前記アクリル系樹脂が水系アクリル樹脂エマルジョンである請求項 4 または 5 に記載のコーティング材。

【請求項 7】

前記水系アクリル樹脂エマルジョンに、請求項 2 に記載の(A)成分と(B)成分を、界面活性剤存在下で乳化分散させた後、水溶性ラジカル重合開始剤の存在下に前記(A)成分と(B)成分とをラジカル重合させることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のコーティング材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コーティング材に関し、さらに詳しくは、耐候性、特に光沢保持性、撥水持続性等に優れたコーティング材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、自動車、各種車両、飛行機、橋梁、建造物等は、その表面が、水、紫外線、オゾン等に晒されているために、経時的に変質(劣化)するという問題点があった。そのため、これらの表面の保護を目的にして数多くのコーティング材が提案されている。これらの中でもアクリル樹脂を主剤とするコーティング材は、耐候性に優れていると言われている。しかし、アクリル系樹脂コーティング材といえども、長期間、風雨に晒されたり、紫外線に晒されると変質し、光沢を失ったり、撥水性が低下し、初期の目的である保護塗膜としての特性を失うという問題点があった。

【0003】

一方、オルガノシラン、オルガノポリシロキサンを出発原料とするコーティング材として

10

20

30

40

50

は、例えば、例えば、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとアクリル系単量体との共重合体からなるコーティング材（特開昭57-36109号公報参照）、片末端にメタクリロキシ基を有する線状のアルキルポリシロキサンとアクリル系単量体との共重合物を主剤とするコーティング材（特開平9-279064号公報参照）が提案されている。しかし、これらのコーティング材は、塗膜強度が低かったり、撥水性、特に撥水持続性が不十分である等の欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

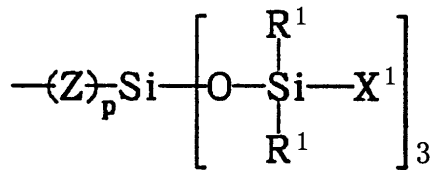
本発明の目的は、上記のような問題点を解消、耐候性、特に光沢保持性、撥水性持続性に優れたコーティング材を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

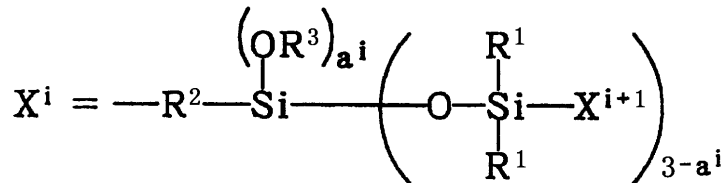
上記目的を達成する本発明のコーティング材は、カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に含有するビニル系重合体を主剤としてなり、前記カルボシロキサンデンドリマー構造が、

【化8】



{式中、Zは2価の有機基であり、pは0または1であり、R¹は炭素原子数1~10のアルキル基もしくはアリール基である。X¹はi=1とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。}

【化9】



(式中、R¹は前記と同じであり、R²は炭素原子数2~10のアルキレン基であり、R³は炭素原子数1~10のアルキル基であり、Xⁱ⁺¹は水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。iは該シリルアルキル基の階層を示している1~10の整数であり、aⁱは0~3の整数である。) }で示される基であることを特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のコーティング材を構成するビニル系重合体は、その重合体の側鎖にカルボシロキサンデンドリマー構造を含有する。一般に、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れした高分子量の基を意味する。かかる構造を側鎖に含有するカルボシロキサンデンドリマーとしては、例えば、高分岐状シロキサン・シルアルキレン共重合体がある（特願平9-171154号明細書参照）。

本発明のコーティング材において、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、次に示す一般式で示される基である。

【0007】

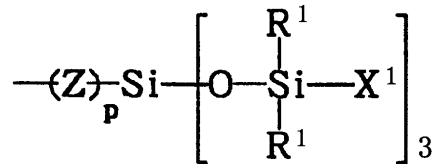
【化10】

10

20

30

40



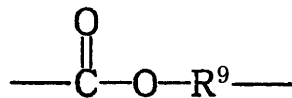
【 0 0 0 8 】

上式中、Zは2価有機基であり、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、これらの中でも、次式で示される有機基が好ましい。

10

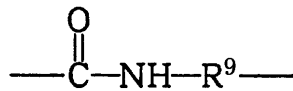
【 0 0 0 9 】

【化11】



【 0 0 1 0 】

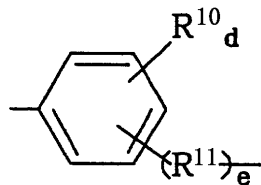
【化12】



20

【 0 0 1 1 】

【化13】



30

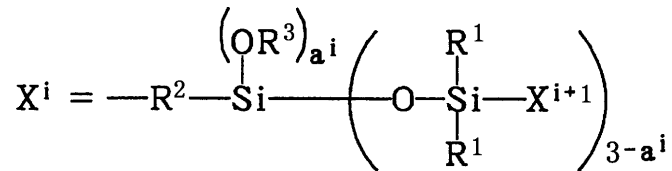
【 0 0 1 2 】

上式中、R⁹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、メチレン基、プロピレン基が好ましく、R¹⁰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、これらの中でもメチル基が好ましく、R¹¹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、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。R¹は炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの中でもメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。X¹はi=1とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

40

【 0 0 1 3 】

【化14】



【0014】

(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^2 は炭素原子数2～10のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基などの直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示される。これらの中でも、エチレン基、メチルエチレン基、ヘキシレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基が好ましい。 R^3 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、イソプロピル基が例示される。 i は該シリルアルキル基の階層を示している1～10の整数であり、 a^i は0～3の整数である。) } で示される基である。

10

【0015】

本発明のコーティング材においては、次のようなカルボシロキサシランデンドリマー構造を含有するビニル系重合体が好ましい。

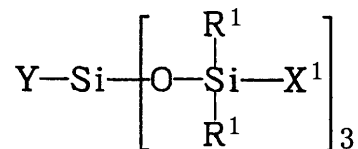
即ち、

(A) ビニル系単量体0～99.9重量部と、(B) 一般式：

20

【0016】

【化15】



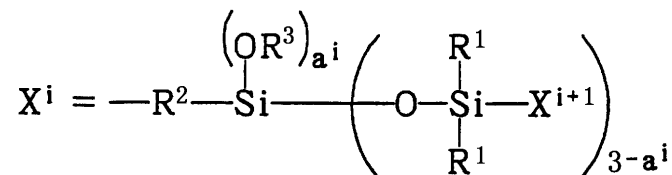
【0017】

{ 式中、 Y はラジカル重合可能な有機基であり、 R^1 は炭素原子数1～10のアルキル基もしくはアリール基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの中でもメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。 X^1 は $i = 1$ とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

30

【0018】

【化16】



40

【0019】

(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^2 は炭素原子数2～10のアルキレン基であり、 R^3 は炭素原子数1～10のアルキル基であり、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。 X^{i+1} は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 i は該シリルアルキル基の階層を示している1～10の整数であり、 a^i は0～3の整数である。) } で示されるラジカル重合可能な有機基を含有するカルボシロキサシランデンドリマー100～0.

50

1 重量部を重合させてなるカルボシロキサンドリマー構造を含有するビニル系重合体である。

【0020】

このビニル系重合体について説明するに、(A)成分のビニル系単量体は、ラジカル重合性のビニル基を有するものであればよく、その種類等については特に限定されない。このようなビニル系単量体としては、一般にビニル系樹脂と呼称されている有機樹脂の出発原料である単量体があり、具体的には、(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*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピルなどの低級アルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸グリシジル；(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-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2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の高級(メタ)アクリレート；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、カプロン酸ビニル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(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン等の芳香族ビニル型単量体；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメトキシ(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有ビニル型単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニル型単量体；トリフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有ビニル型単量体；グリシジル(メタ)アクリレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル型単量体；(メタ)アクリル酸、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型単量体、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、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型単量体；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、片末端に(メタ)アクリル基を含有した(分岐状あるいは、直鎖状)ポリジメチルシロキサン、片末端にスチリ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；(メタ)アクリロニトリル；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；(メタ)アクリルグリシジルエーテル；(メタ)アクリル酸、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、およ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；2-ヒドロキシ-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(メタ)ア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、およびそれらの4級アンモニウム塩が例示される。

【0021】

また、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(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサゾドの付加体のジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサゾドの付加体のジオールのシ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の(メタ)アクリロイル基含有単量体、両末端スチリル基封鎖ポリジメチルシロキサンや両末端メタクリロキシプロピル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等が例示される。

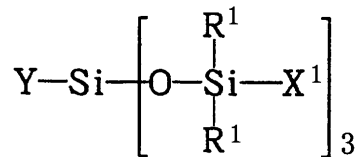
【0022】

さらに、(A)成分として、ビニル系のラジカル重合性不飽和基と加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を使用することもできる。この場合は、塗膜強度が硬くなり、また、撥水持続性が向上するので好ましい。ここで、ラジカル重合性基としては、(メタ)クリロキシ基含有有機基、(メタ)アクリルアミド基含有有機基、スチリル基含有有機基または炭素原子数2~10のアルケニル基、ビニロキシ基やアリロキシ基などが挙げられる。加水分解性基としては、ハロゲン基、アルコキシ基、アセトキシ基などが例示される。このような有機ケイ素化合物としては、具体的には、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルブチルジブトキシシランおよびこれらの部分加水分解縮合物等が例示される。

(B)成分のカルボシロキサンデンドリマーは、一般式：

【0023】

【化17】

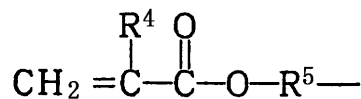


【0024】

で示される。上式中、Yはラジカル重合可能な有機基であり、ラジカル付加反応可能な有機基であればよいが、具体的には、下記一般式で表される(メタ)アクリロキシ基含有有機基、(メタ)アクリルアミド基含有有機基、スチリル基含有有機基または炭素原子数2~10のアルケニル基が挙げられる。

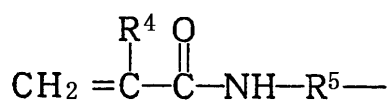
【0025】

【化18】



【0026】

【化19】



【0027】

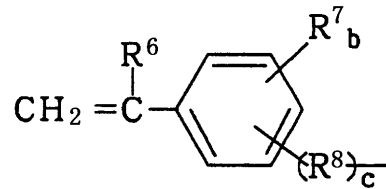
【化20】

10

20

30

40



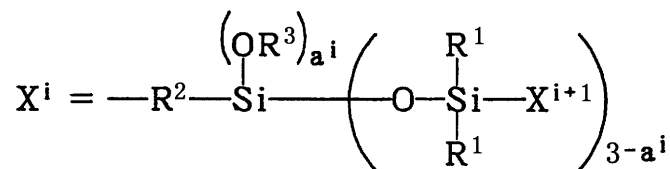
【 0 0 2 8 】

(上式中、 R^4 および R^6 は水素原子もしくはメチル基であり、 R^5 および R^8 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^7 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である。 b は 0 ~ 4 の整数であり、 c は 0 または 1 である。)

このようなラジカル重合可能な有機基としては、例えば、アクリロキシメチル基、3 - アクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基、3 - メタクリロキシプロピル基、4 - ビニルフェニル基、3 - ビニルフェニル基、4 - (2 - プロペニル)フェニル基、3 - (2 - プロペニル)フェニル基、2 - (4 - ビニルフェニル)エチル基、2 - (3 - ビニルフェニル)エチル基、ビニル基、アリル基、メタリル基、5 - ヘキセニル基が挙げられる。 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基もしくはアリール基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの中でもメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。 X^1 は $i = 1$ とした場合の次式で示されるシリルアルキル基である。

【 0 0 2 9 】

【化 2 1】

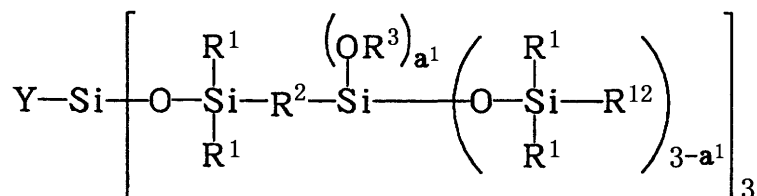


【 0 0 3 0 】

上式中、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基などの直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、1 - メチルペンチレン基、1, 4 - ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示される。これらの中でも、エチレン基、メチルエチレン基、ヘキシレン基、1 - メチルペンチレン基、1, 4 - ジメチルブチレン基が好ましい。 R^3 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、イソプロピル基が例示される。 R^1 は前記と同じである。 X^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基および上記シリルアルキル基からなる群から選択される基である。 a^i は 0 ~ 3 の整数である。 i は 1 ~ 10 の整数であり、これは該シリルアルキル基の階層数、即ち、該シリルアルキル基の繰り返し数を示している。従って、階層数が 1 である場合に、本成分のカルボシロキサンドリマーは、一般式：

【 0 0 3 1 】

【化 2 2】



10

20

30

40

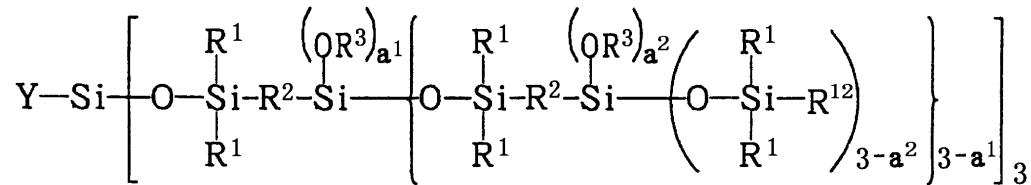
50

【0032】

(式中、Y, R¹, R² および R³ は前記と同じであり、R¹²は水素原子または前記 R¹と同じである。a¹ は前記 aⁱ と同じであるが、1分子中の a¹ の平均合計数は0～7である。)で示さる。階層数が2である場合に、本成分のカルボシロキサンデンドリマーは、一般式：

【0033】

【化23】



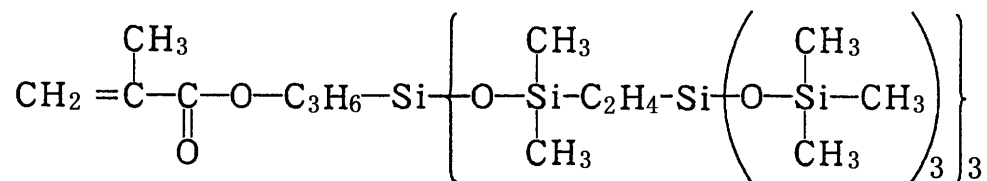
【0034】

(式中、Y, R¹, R², R³ および R¹² は前記と同じである。a¹ および a² は前記 aⁱ と同じであるが、1分子中の a¹ と a² の平均合計数は0～25である。)で示され、階層数が3である場合に、カルボキシデンドリマーは、一般式：

【0035】

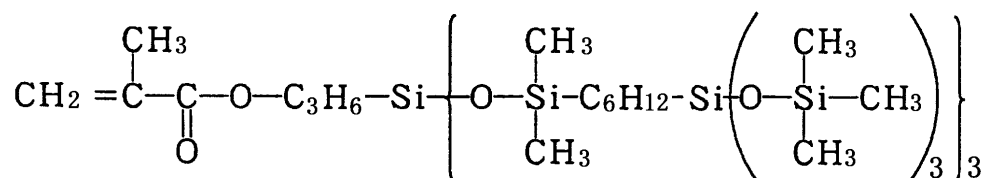
【化24】

20



【0038】

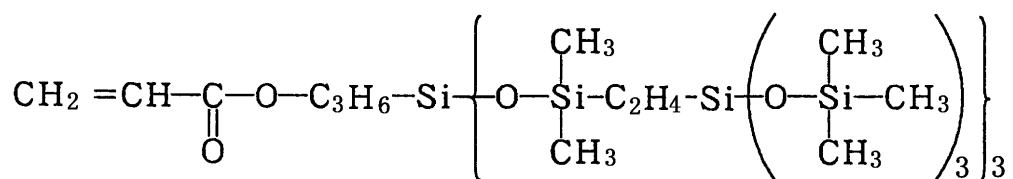
【化26】



10

【0039】

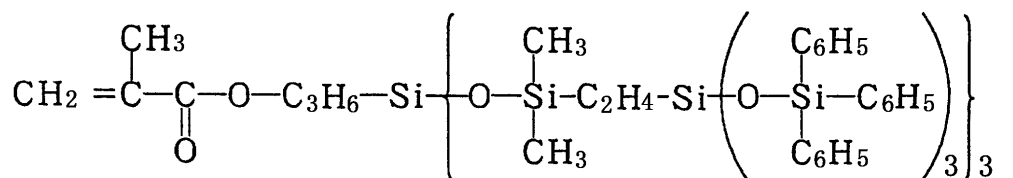
【化27】



20

【0040】

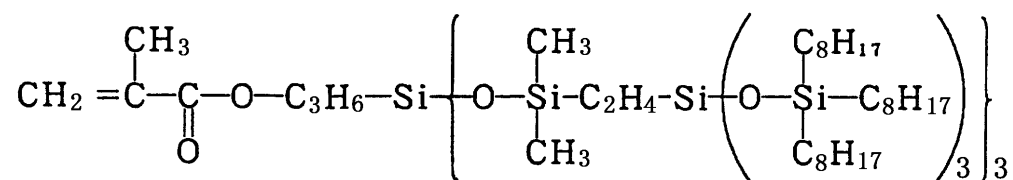
【化28】



30

【0041】

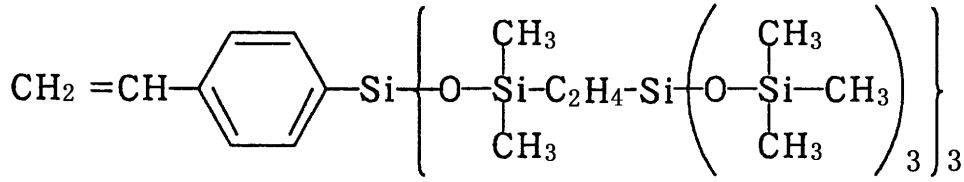
【化29】



【0042】

【化30】

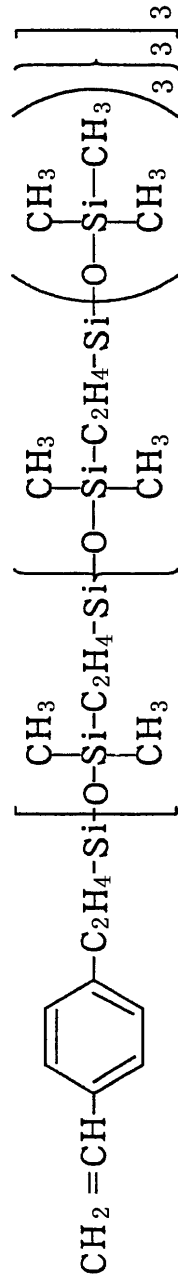
40



【 0 0 4 6 】

【 化 3 4 】

10



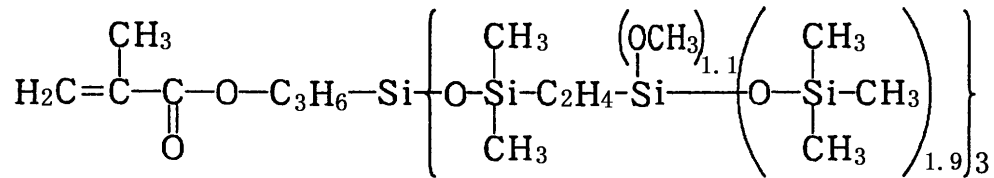
20

30

40

【 0 0 4 7 】

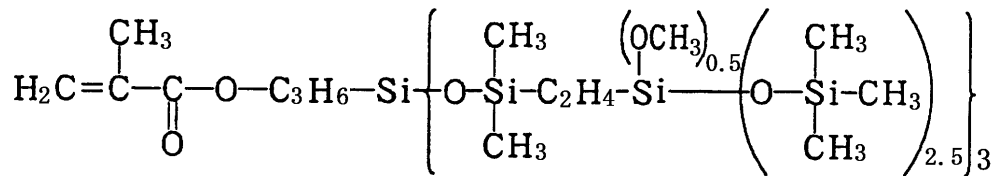
【 化 3 5 】



【 0 0 4 8 】

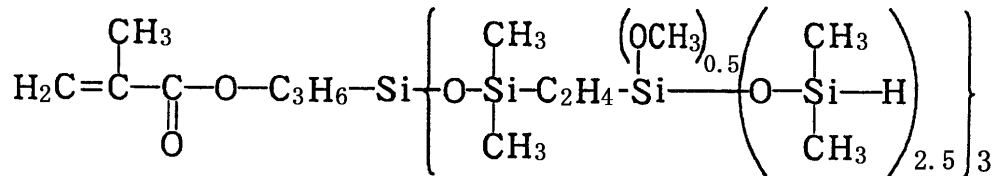
【 化 3 6 】

10



【 0 0 4 9 】

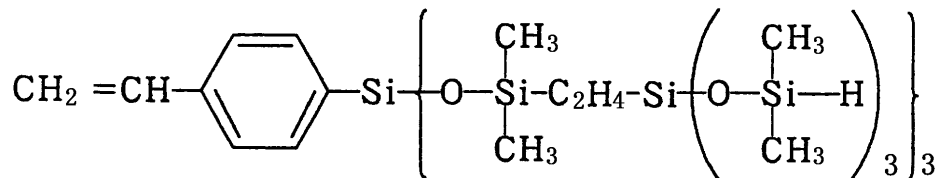
【 化 3 7 】



20

【 0 0 5 0 】

【 化 3 8 】



30

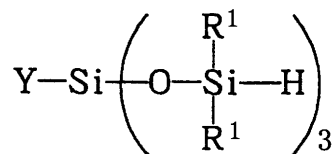
【 0 0 5 1 】

このようなカルボシロキサンデンドリマーは、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 号明細書）に記載された分岐状シロキサン・シルアルキレン共重合体の製造方法に従って製造できる。例えば、

一般式：

【 0 0 5 2 】

【 化 3 9 】



40

【 0 0 5 3 】

（式中、 R^1 および Y は前記と同じである。）で示されるケイ素原子結合水素原子含有ケイ素化合物と、アルケニル基含有有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応させることにより製造することができる。

【 0 0 5 4 】

上式で示されるケイ素化合物としては、例えば、3 - メタクリロキシプロピルトリス（ジ

50

メチルシロキシ)シラン, 3 - アクリロキシプロピルトリス (ジメチルシロキシ)シラン, 4 - ビニルフェニルトリス (ジメチルシロキシ)シランが用いられ、アルケニル基含有有機ケイ素化合物としては、ビニルトリス (トリメチルシロキシ)シラン, ビニルトリス (ジメチルフェニルシロキシ)シラン, 5 - ヘキサニルトリス (トリメチルシロキシ)シランが用いられる。尚、このヒドロシリル化反応は、塩化白金酸や白金ビニルシロキサン錯体などの遷移金属触媒の存在下に行うのが好ましい。

【0055】

本発明に使用される dendrimer 構造を含有するビニル系重合体において、上記 (A) 成分と (B) 成分の重合比率は、(A) 成分と (B) 成分が重量比で、0 : 100 ~ 99 : 9 : 0.1 となる範囲であり、好ましくは、1 : 99 ~ 99 : 1 となる範囲である。尚、(A) 成分と (B) 成分が 0 : 100 ということは、(B) 成分のホモポリマーであってもよいことを意味している。

10

【0056】

本発明に使用されるカルボシロキサン dendrimer 構造を含有するビニル系重合体は、上記のような (A) 成分と (B) 成分を共重合させるか、(B) 成分のみを重合させてなるものである。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、これらの中でのラジカル重合法が好ましい。このラジカル重合においては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、(A) 成分と (B) 成分とをラジカル開始剤の存在下、50 ~ 180 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。

【0057】

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; オクタメチルテ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。

20

【0058】

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) 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。

30

【0059】

このラジカル開始剤は 1 種を単独で使用してもよく、また 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 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 0.1 ~ 5 重量部の範囲であることが好ましい。また、重合に際しては連鎖移動剤を添加することができる。

40

【0060】

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。尚、本発明のビニル系重合体を製造する場合、重合後、加熱下、減圧処理して、残存する未反応のビニル系単量体を除去することが好ましい。

【0061】

本発明に使用されるカルボシロキサン構造を含有するビニル重合体は、その数平均分子量がコーティング材としての配合のしやすさから、3, 000 ~ 2, 000, 000 の範囲内

50

にあることが好ましく、5,000～800,000の範囲内にあることがさらに好ましい。また、その性状は、液状、ガム状、ペースト状、固体状、粉体状のいずれでもよい。

【0062】

また、本発明のコーティング材には、ラジカル重合性の不飽和基と加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物とビニル系単量体との共重合体を配合してもよい。前者の有機ケイ素化合物としては、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルブチルジブトキシシラン等が例示される。ビニル単量体としては、上述した(A)成分のビニル系単量体が例示される。この共重合体は、前記したカルボシロキサンデンドリマー構造を含有するビニル系重合体の製造方法に準じて容易に製造できる。

10

【0063】

さらに、本発明に使用されるカルボシロキサン構造を側鎖に含有するビニル系重合体には、アクリル系樹脂を配合することができる。ここで使用されるアクリル系樹脂は、通常、コーティング材の成分として使用されているアクリル系樹脂であり、その種類等は特に限定されない。これらの中でも、加水分解性のシリル基を有するアクリル系樹脂が好ましい。

【0064】

このアクリル系樹脂の形態としては、水系アクリル樹脂エマルジョンであるものが好ましい。水系アクリル系エマルジョンを使用する場合は、本発明に使用するカルボシロキサン構造を側鎖に含有するビニル系重合体を水系エマルジョンとして両者を配合することが好ましい。この場合、本発明に使用するカルボシロキサン構造を側鎖に含有するビニル系重合体の配合量は、アクリル系樹脂100重量部に対し、通常、10～200重量部の範囲内で使用される。

20

【0065】

尚、本発明に使用されるカルボシロキサン構造を側鎖に有するビニル系重合体の水系エマルジョンは、例えば、前記(A)成分と(B)成分の混合物100重量部に対し、界面活性剤0.1/10重量部を添加し、水性媒体中で乳化分散液を調製して、続いて、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて乳化重合することにより容易に製造できる。

【0066】

ここで、使用される界面活性剤としては、ドテシルベンゼンスルホン酸ナトリウム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、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルスルホン酸モノエステルナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が例示される。

30

【0067】

また、乳化重合に使用する水溶性ラジカル重合開始剤として、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機系過酸化物、t-ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビス(2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-(窒素ガス-ヒドロキシエチルアミジノ)プロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド等のアゾビス系が例示される。

40

【0068】

更に、他の重合性単量体の一部としてアクリル酸又はメタクリル酸を含有させ、トリエタノールアミン等の三級アミンで中和して乳化分散液を調製し、続いて水溶性ラジカル重合開始剤で乳化重合することにより共重合体エマルジョンを得ることもできる。

本発明のコーティング材には、硬化剤として加水分解性基を有するシランまたはその部分縮合物や加水分解性基を有するシリコーンレジンも配合してもよい。

【0069】

また、本発明の組成物は必要に応じて、着色剤、安定剤、レベリング剤、油脂類、ワックス類、充填剤などを添加することができる。更に、本発明の組成物には、その安定性を損

50

なわない範囲において縮合反応促進触媒、例えば、有機金属塩、金属アルコキシド、金属キレート、有機アミン、第4級アンモニウム塩や有機リン酸エステルなどを添加してもよい。

【0070】

本発明のコーティング材を各種基材に適用する場合は、この組成物を被処理物である基材の表面に刷毛塗り、ローラー塗り、流し塗り、浸漬塗りしたり、スプレー塗布することによって行うことができる。この場合、その塗布量は基材1m²当たり1～1,000gの範囲内が好ましく、10～200gの範囲内がより好ましい。

【0071】

以上のような本発明のコーティング材は、カルボシロキサンデンドリマー構造を側鎖に含有するビニル系重合体を主剤としているので、これを基材に塗布すれば、表層部にカルボシロキサンデンドリマー構造を有する塗膜を形成するので、耐候性に優れ、特に、撥水性持続性、光沢保持性に優れ、また耐水性、耐着氷防止性等の特性を有する。かかる特徴を生かして、各種基材のコーティング材（表面保護材、塗料など）として有用である。

10

【0072】

例えば、セメントコンクリート、モルタル、ブロック、スレート、レンガ、タイル、瓦、石材等の多孔質無機系材料で例示される建築用材料用のコーティング材、特にエポキシ系コーティング材やアクリル系コーティング材、アルキッド系コーティング材等の有機質コーティング材を下塗りしてある建造物に適用されるコーティング材、鉄板、アルミ板等の金属基材で例示される自動車、鉄道車両、船舶、航空機、橋梁のコーティング材、プラント用のコーティング材、電気・電子用機器のコーティング材として有用である。

20

【0073】

【実施例】

次に、実施例にて本発明を詳細に説明する。尚、実施例中および参考例中に部とあるのは重量部のことであり、また粘度は25における測定値である。

また、塗膜の特性は次に示す測定方法にしたがって測定した。

【0074】

鉛筆硬度

JIS K5400第6、14項に規定するよる鉛筆ひっかき試験に準じた方法で測定した。

碁盤目密着性

30

JIS K5400第6、15項の碁盤目試験に規定する方法に準じて、2mm間隔で縦横それぞれ6本ずつカッターナイフで切傷を入れ、セロテープを塗膜に密着させてから力いっぱい引き剥したときの残存塗膜の碁盤目の数を読んだ。

【0075】

水の接触角

自動接触角計（協和界面化学株式会社製）を用いて測定した。

耐水性

塗膜を水中に1週間浸漬した後、塗膜の外観を肉眼にて観察した。

【0076】

結果は次のようにして示した。

40

印：異常なし

印：一部ぬれ模様あり

×印：ぬれ模様大

【0077】

耐汚染性

硬化塗膜上に黒色インクペン（ぺんてる株式会社製、マジックインキ）でマーキングし、10分間風乾した後、イソプロピルアルコールを含浸した脱脂綿で拭きとり下記基準に従って目視で判定した。

【0078】

印：マーキングの残存全くなし

50

×：マーキングの残存あり

耐候性

サンシャインスーパーロングライフウェザーメーター（スガ試験機株式会社製）を用いて、1月間暴露して、そのときの光沢保持率（%）及び水の接触角（撥水持続性）を測定した。

【0079】

〔参考例1〕

キシレン100部にメチルメタクリレート82部、n-ブチルアクリレート11部、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン7部及びラジカル重合開始剤V-601（和光純薬株式会社製）1部の混合物を窒素ガス通気下、80℃で、2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で6時間熟成したところ、ポリスチレン換算分子量が25,000で粘度250mPa・s、不揮発分50重量%の共重合体溶液が得られた。この共重合体溶液100部に酸化チタン20部、ジブチル錫ジオクトエート0.5部を加えボールミルで混合して白エナメルAを調製した。

10

【0080】

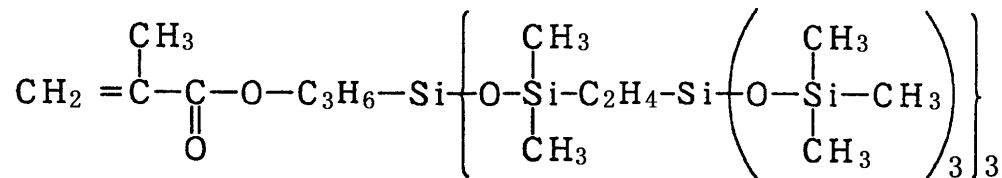
〔参考例2〕

トルエン100部にメチルメタクリレート50部、次式で示されるカルボシロキサンデンドリマー30部、

【0081】

〔化40〕

20



【0082】

ブチルメタクリレート12部、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン8部及びラジカル重合開始剤V-601（和光純薬株式会社製）1部を窒素ガス通気下に80℃で、2時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で6時間熟成して、ポリスチレン換算分子量32,000で粘度270mPa・s、不揮発分51重量%の共重合体溶液B-1を得た。

30

【0083】

〔参考例3〕

トルエン100部にメチルメタクリレート50部、参考例2で使用した〔化40〕で示されるカルボシロキサンデンドリマーを30部、ブチルメタクリレート20部およびラジカル重合開始剤V-601（和光純薬株式会社製）1部を窒素通気下80℃で、2時間かけて滴下した。滴下終了後80℃で6時間熟成したところ、ポリスチレン換算分子量が32,000で粘度270mPa・s、不揮発分50重量%の共重合体溶液B-2を得た。

40

【0084】

〔参考例4〕

ブチルメタクリレート69部及びメタクリル酸1部の混合液に、参考例2で使用したカルボシロキサンデンドリマー〔化40〕を30部を溶解し、得られた混合溶液にラウリル硫酸ナトリウム2部、脱イオン水50部を加えて乳化分散させた。別のフラスコで、脱イオン水70部と10重量%過硫酸アンモニウム水溶液10部の混合物を窒素ガス通気下80℃に保ち、ここへ攪拌しながら上記単量体混合物の乳化分散液150部を4時間で滴下した。滴下終了後、更に2時間80℃で熟成してポリスチレン換算分子量16万、不揮発分42重量%の共重合体エマルジョンB-3を得た。

【0085】

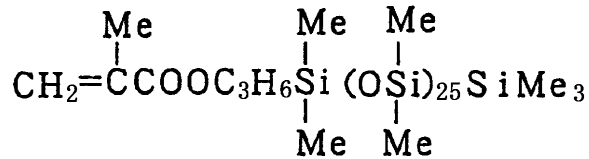
50

〔参考例 5〕

参考例 4 の〔化 4 0〕を下記の〔化 4 1〕に代えた以外は、参考例 4 と同様にして、共重合体エマルジョン B - 4 を得た。このポリスチレン換算分子量は、13 万、不揮発分 42 重量%であった。

【0086】

【化 4 1】



10

【0087】

(式中、Me はメチル基を示す。)

〔実施例 1〕

参考例 1 で調製した白エナメル A 100 部に参考例 2 で得られた共重合体溶液 B - 1 を 150 部加えてよく混合した。この混合物を磨き軟鋼板 (0.5 mm 厚) に乾燥膜厚が 20 μm になるようにスプレー塗布した。その後、室温下で一週間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜の特性を測定して、その測定結果を後記する表 1 に示した

【0088】

20

〔実施例 2〕

参考例 1 で調製した白エナメル A 100 部に参考例 3 で調製した共重合体溶液 B - 2 を 150 部加えてよく混合した。この混合物を磨き軟鋼板 (0.5 mm 厚) に乾燥膜厚が 20 μm になるようにスプレー塗布した。その後、室温下で一週間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜の特性を測定して、その測定結果を後記する表 1 に示した

【0089】

〔実施例 3〕

水性アクリルペイント (カンパパピリオ株式会社製、エマルジョン空色コーティング材、不揮発分約 60 重量%) 100 部に、共重合体エマルジョン B - 3 を 150 部加えてよく混合した。この混合物を磨き軟鋼板 (0.5 mm 厚) に乾燥膜厚が 20 μm になるようにスプレー塗布した。その後、室温下で一週間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜の特性を測定して、その測定結果を後記する表 1 に示した。

30

【0090】

〔比較例 1〕

参考例 1 で調製した白エナメル A 100 を磨き軟鋼板 (0.5 mm 厚) に乾燥膜厚が 20 μm になるようにスプレー塗布した。その後、室温下で一週間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜の特性を測定して、その測定結果を後記する表 1 に併記した。

【0091】

〔比較例 2〕

水性アクリルペイント (カンパパピリオ株式会社製、エマルジョン空色コーティング材、不揮発分約 60 重量%) を磨き軟鋼板 (0.5 mm 厚) に乾燥膜厚が 20 μm になるようにスプレー塗布した。その後、室温下で一週間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜の特性を測定して、その測定結果を後記する表 1 に併記した。

40

【0092】

〔比較例 3〕

実施例 3 において、共重合エマルジョン B - 3 の代わりに、参考例 5 で得られた共重合体エマルジョン B - 4 を配合した以外は実施例 3 と同様にして磨き軟鋼板 (0.5 mm 厚) 上に塗膜を形成した。この塗膜の特性を測定して、その測定結果を後記する表 1 に併記した。

【0093】

50

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
鉛筆硬度	2H	2H	H	2H	F	F
碁番目密着性	25/25	25/25	25/25	10/25	25/25	25/25
水の接触角	109	107	106	68	63	103
耐水性	○	○	○	△	△	○
耐汚染性	○	○	○	△	×	△
耐候性						
・光沢保持率	98	96	88	65	58	73
・水の接触角	106	103	102	51	45	82

10

20

【0094】

【発明の効果】

上述したように、本発明のコーティング材は、カルボシロキサンデンドリマー構造を有するビニル系重合体を主剤としてなるので、耐候性、耐水性、撥水性等に優れた効果を奏することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 古川 晴彦
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内
- (72)発明者 麻生 貴之
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

審査官 小石 真弓

- (56)参考文献 特開平07-196975(JP,A)
特開平05-230161(JP,A)
特開平05-331408(JP,A)
特開平10-298288(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00-201/10
C08L 1/00-101/16