

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/171217 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) C09D 127/12 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) C09D 143/04 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062651
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 21 日(21.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-087124 2015 年 4 月 21 日(21.04.2015) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 石川 卓司(ISHIKAWA, Takuji). 千田 彰(CHIDA, Akira). 井本 克彦(IMOTO, Katsuhiko).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION, COATING FILM, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 水性分散体、塗膜及び塗装物品

(57) Abstract: Provided is an aqueous dispersion capable of forming a coating film that is superior in solvent resistance, antifouling property, and coherency with a base material. The aqueous dispersion is characterized by containing composite polymer particles, a polyisocyanate compound, and water, wherein the composite polymer particles are formed of a fluoropolymer (A) and an acrylic polymer (B), and either one or both of the fluoropolymer (A) and the acrylic polymer (B) include a hydroxyl group and a hydrolyzable silyl group.

(57) 要約: 耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる塗膜を形成することができる水性分散体を提供する。複合重合体粒子、ポリイソシアネート化合物及び水を含む水性分散体であって、上記複合重合体粒子は、フルオロポリマー (A) とアクリルポリマー (B) とからなり、フルオロポリマー (A) 及びアクリルポリマー (B) のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有することを特徴とする水性分散体である。



WO 2016/171217 A1

明 細 書

発明の名称：水性分散体、塗膜及び塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、水性分散体、塗膜及び塗装物品に関する。

背景技術

[0002] アクリル系単量体をシード重合用の単量体とする含フッ素シード重合体は、含まれるフッ素重合体の耐候性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、防汚性と、アクリル系重合体の加工性、透明性、密着性、造膜性を活かし、各種の製品の原料、あるいは塗料の塗膜形成成分として、自動車工業、半導体工業、化学工業、塗料等の広い産業分野において使用されている。

[0003] 特許文献 1 には、水酸基を有する含フッ素系共重合体水性分散液および水分散可能なポリイソシアネート化合物が水に分散されてなる含フッ素共重合体水性塗料用組成物が記載されており、含フッ素系共重合体水性分散液として、含フッ素系重合体の粒子 100 重量部の存在下に、アルキル基の炭素数が 1～18 のアクリル酸アルキルエステルおよび／またはアルキル基の炭素数が 1～18 のメタクリル酸アルキルエステルならびにこれらのエステルとの共重合が可能なエチレン性不飽和単量体を含有している単量体混合物 10～400 重量部を水性媒体中において乳化重合して得られるものが記載されている。

[0004] 特許文献 2 には、フッ化ビニリデン系重合体粒子 100 重量部の存在下に、アルキル基の炭素数が 1～18 のアクリル酸アルキルエステルおよび／またはアルキル基の炭素数が 1～18 のメタクリル酸アルキルエステル、ならびに必要に応じてこれら単量体と共重合可能なエチレン系不飽和化合物を含有する単量体混合物 5～95 重量部を水性媒体中で乳化重合して得られ、かつ重合体平均粒子径が 0.05～3 μm であることを特徴とするフッ素系重合体水性分散液が記載されている。

[0005] 特許文献 3 には、含フッ素重合体の粒子をシード粒子とし、アクリル酸エス

テル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種の単量体、不飽和カルボン酸類、並びに、加水分解性シリル基含有単量体をシード重合して得られる重合体粒子（A）と、アジリジン基、カルボジイミド基及びオキサゾリン基からなる群より選択される少なくとも１種の基を有する架橋剤（B）とからなることを特徴とする組成物が記載されている。

[0006] 特許文献４には、（a）有機合成樹脂のエマルション、（b）カップリング剤、および（c）前記有機合成樹脂（a）以外でかつ前記カップリング剤（b）と反応し得る基を有する親水化用有機化合物からなる低汚染型水性塗料用樹脂組成物が記載されており、有機合成樹脂のエマルションとして、含フッ素重合体の粒子の存在下に、アクリル酸メチル等の反応性 α , β -不飽和基を有する単量体をシード重合して得られる含フッ素シード重合体のエマルションが記載されている。

[0007] 特許文献５には、（A）構造単位としてテトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびクロロトリフルオロエチレン単位よりなる群から選ばれる少なくとも１種のフルオロオレフィン単位ならびにフッ化ビニリデン単位を含むフッ化ビニリデン系重合体と、（B）該フッ化ビニリデン系重合体（A）と相溶性の（メタ）アクリル酸エステル単位、該フッ化ビニリデン系重合体（A）と非相溶性の（メタ）アクリル酸エステル単位および加熱により架橋可能な架橋性基を有する（メタ）アクリル系単量体単位を含む架橋性アクリル系重合体（B）とからなるアクリルーフッ素複合重合体粒子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：国際公開第２００２／０３４８４９号

特許文献２：特開平３－７７８４号公報

特許文献３：国際公開第２０１３／０４７８８０号

特許文献４：特開２００１－７２９２８号公報

特許文献５：国際公開第２０１２／０４３５８０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる塗膜を形成することができる含フッ素シード重合体を含む水性分散体は知られていない。

[0010] 本発明は、上記現状に鑑み、耐溶剤性、防汚性（汚れ拭き取り性）、及び、基材との密着性に優れる塗膜を形成することができる水性分散体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、複合重合体粒子、ポリイソシアネート化合物及び水を含む水性分散体であって、

上記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とからなり、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有することを特徴とする水性分散体である。

[0012] 上記フルオロポリマー（A）は、フッ化ビニル、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及び、クロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種のフルオロオレフィン単位を含むことが好ましい。

[0013] アクリルポリマー（B）は、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含むことが好ましい。

[0014] アクリルポリマー（B）は、アクリル酸エステル単位、メタクリル酸エステル単位、不飽和カルボン酸単位、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含むことが好ましい。

[0015] 上記複合重合体粒子は、ガラス転移温度が0～70℃であることが好ましい。

[0016] 上記水性分散体は、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）が含有する水酸基1当量に対して、0.5～5.0当量のポリイソシアネート

化合物を含むことが好ましい。

[0017] 上記水性分散体は、更に、造膜助剤を含むことが好ましい。

[0018] 上記水性分散体は、水性塗料であることが好ましい。

[0019] 本発明は、上述の水性分散体から得られることを特徴とする塗膜でもある。

[0020] 本発明は、上述の水性分散体を基材に塗装することにより得られることを特徴とする塗装物品でもある。

[0021] 本発明は、シロキサン結合及びウレタン結合を有することを特徴とする含フッ素塗膜でもある。

[0022] 本発明は、ポリイソシアネート化合物及び造膜助剤を溶媒に溶解又は分散させることにより溶液を調製する工程、及び、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）を含む水性分散体に、上記溶液を添加する工程を含むことを特徴とする製造方法でもある。

[0023] 上記製造方法において、上記水性分散体は、複合重合体粒子及び水を含み、上記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とからなり、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有することが好ましい。

発明の効果

[0024] 本発明の水性分散体は、上記構成を備えることから、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる塗膜を形成することができる。

上記防汚性とは、後述する実施例で採用した評価方法から明らかであるとおり、塗膜に対して油性の赤、黒、青のマジックで線を引き、室温にて24時間放置後、エタノールを染み込ませたガーゼで拭き取った場合に、上記線を容易に拭き取ることができる特性をいう。

[0025] 本発明の塗膜は、上記構成を備えることから、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0027] 本発明の水性分散体は、複合重合体粒子、ポリイソシアネート化合物及び水を含む。

[0028] 上記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とからなり、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有することを特徴とする。本発明の水性分散体は、水酸基及び加水分解性シリル基を含有するポリマーから構成される複合重合体粒子を含むことから、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる塗膜を形成することができる。水酸基及び加水分解性シリル基のいずれかが欠けると、優れた塗膜を形成できない。

[0029] 上記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とを同一粒子内に含有していることが好ましい。フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とが同一粒子内に存在している場合、両者は化学的に結合していてもよいし、結合していなくてもよい。

[0030] 水酸基及び加水分解性シリル基は、フルオロポリマー（A）又はアクリルポリマー（B）のいずれかが含有していればよく、一方のポリマーが水酸基を含有しており、もう一方のポリマーが加水分解性シリル基を含有していてもよい。製造が容易である点で、アクリルポリマー（B）が水酸基及び加水分解性シリル基を含有していることが好ましい。

[0031] 本明細書において、上記水酸基は、 $-OH$ で示される基であるが、カルボキシ基（ $-COOH$ ）の一部を構成する水酸基を含まない。

[0032] 上記加水分解性シリル基としては、一般式：

$-SiX^1_nX^2_{3-n}$ （ X^1 は C_{1-10} のアルコキシ基、 X^2 は H 又は C_{1-10} のアルキル基、 n は $1 \sim 3$ の整数を表す。）で示される基であることが好ましい。

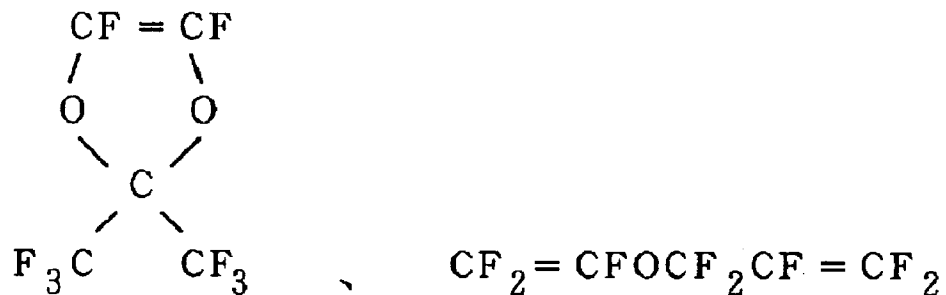
塗膜の耐溶剤性向上の観点から上記加水分解性シリル基が複合粒子中でシリル基同士の架橋反応する必要があるため、その反応性は高い方がよく、上記加水分解性シリル基は、 $-Si(OCH_3)_nX^2_{3-n}$ 又は $-Si(OC_2H_5)_nX^2_{3-n}$ であることがより好ましく、 $-Si(OCH_3)_3$ 又は $-Si(OC_2H_5)_3$ であることがより好ましい。

H₅)₃であることが更に好ましい。

[0033] 上記複合重合体粒子において、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）との質量比（A／B）が90／10～10／90であることが好ましく、80／20～20／80であることがより好ましく、70／30以下であることが更に好ましく、30／70以上であることが更に好ましく、50／50以上が特に好ましい。質量比（A／B）が上記範囲内にあると、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れた塗膜を形成することができる。フルオロポリマー（A）が多すぎると塗膜の防汚性は向上するが塗膜の造膜性が低下する恐れがある。アクリルポリマー（B）が多すぎると塗膜の造膜性は向上するが、塗膜の防汚性が低下する恐れがある。

[0034] フルオロポリマー（A）は、フルオロオレフィン単位を含むことが好ましい。上記フルオロオレフィンとしては、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、

[0035] [化1]

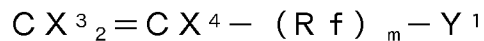


[0036] などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、フッ化ビニル（VF）、ビニリデンフルオライド（VdF）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、2，3，3，3－テトラフルオロプロペン、1，3，3，3－テトラフルオロプロペン、1，1，3，3，3－ペンタフルオロプロペンなどの非パーフルオロオレフィンが挙げられる。パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（

エチルビニルエーテル) (PEVE)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) などが挙げられる。

[0037] また、上記フルオロオレフィンとして、官能基含有フルオロオレフィンも使用できる。

上記官能基含有フルオロオレフィンとしては、例えば、一般式：

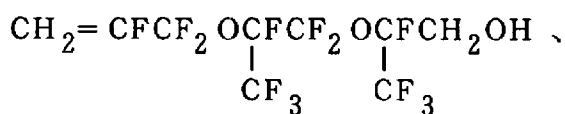
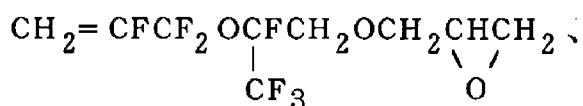
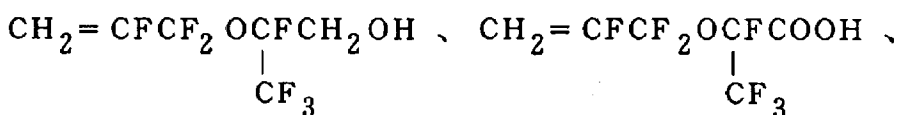
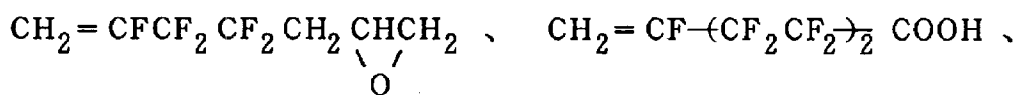
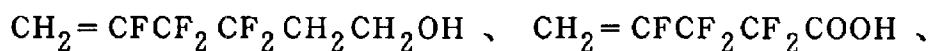
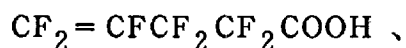
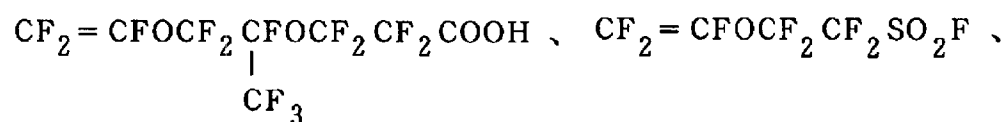
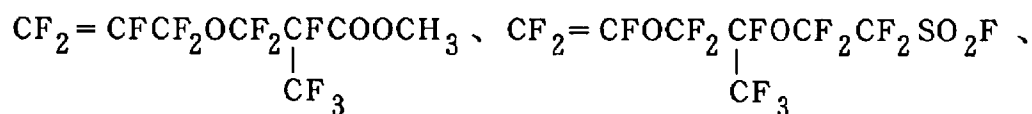
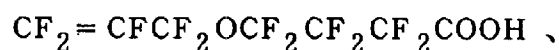
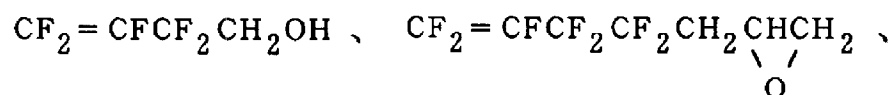
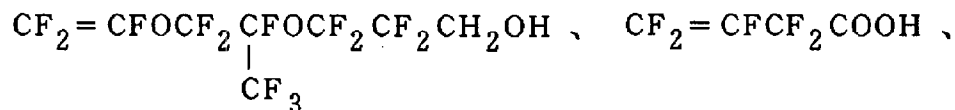
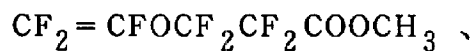
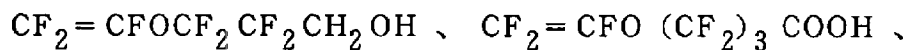


(式中、 Y^1 は $-OH$ 、 $-COOM^2$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3M^2$ (M^2 は水素原子、 NH_4 基またはアルカリ金属)、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはシアノ基； X^3 および X^4 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子； $R f$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基若しくは含フッ素オキシアルキレン基、または炭素数2～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基若しくは含フッ素オキシアルキレン基； m は0または1)で示される化合物が挙げられる。

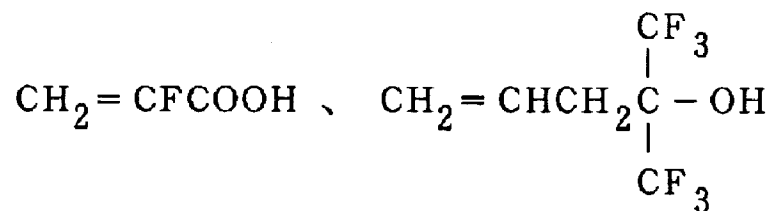
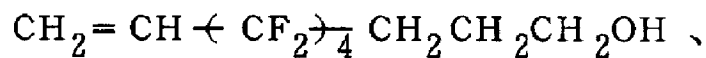
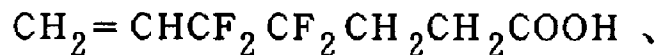
[0038] 上記官能基含有フルオロオレフィンの具体例としては、例えば、

[0039]

[化2]



[0040] [化3]



[0041] 等が挙げられる。

[0042] 上記フルオロオレフィンとして、ヨウ素含有モノマー、例えば、特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も使用できる。

[0043] なかでも、上記フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及び、クロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0044] また、上記フルオロオレフィンとしては、ビニリデンフルオライドと、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びクロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種と、であることがより好ましい。

[0045] フルオロポリマー（A）は、上記フルオロオレフィン単位の他に、フルオロオレフィンと共重合可能な非フッ素系単量体単位を含んでいてもよい。上記フルオロオレフィンと共重合可能な非フッ素系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類、ビニルエーテル系

単量体、アリルエーテル系単量体、ビニルエステル系単量体、アクリル系単量体、メタクリル系単量体などが挙げられる。

[0046] フルオロポリマー（A）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、フルオロオレフィン単位として、ビニリデンフルオライド単位を含むことが好ましい。アクリルポリマー（B）との相溶性の観点からは、フルオロポリマー（A）は、ビニリデンフルオライド単位が、フルオロポリマー（A）を構成する全重合単位に対して50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、95モル%以下であることが好ましい。

[0047] フルオロポリマー（A）としては、VdF/TFE/CTFE共重合体、VdF/TFE共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/HFP共重合体、及び、PVdFからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、VdF/TFE/CTFE=40～99/1～50/0～30（モル%）、VdF/TFE=50～99/1～50（モル%）、VdF/TFE/HFP=45～99/0～35/5～50（モル%）、VdF/CTFE=40～99/1～30（モル%）、及び、VdF/HFP=50～99/1～50（モル%）からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0048] アクリルポリマー（B）は、少なくともアクリルモノマー単位を含むことが好ましい。上記アクリルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい。

[0049] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

[0050] アクリルポリマー（B）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリル酸エステル単位又はメタクリル酸エステル単位を含むことが好ましく、アクリル酸エステル単位及びメタクリル酸エステル単位を含むことがより好ましい。

[0051] 本明細書において、単に「（メタ）アクリル酸エステル」「アクリル酸エス

テル」「メタクリル酸エステル」と記載した場合には、水酸基又は加水分解性シリル基を有するアクリルモノマーを含まない。

[0052] 上記（メタ）アクリル酸エステル単位は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリルポリマー（B）を構成する全単量体単位に対して、合計で、64～99.8質量%であることが好ましく、74～95.5質量%であることがより好ましい。

[0053] 上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、アルキル基の炭素数が1～10のアクリル酸アルキルエステル、又は、アルキル基の炭素数が1～10のメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0054] 上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、及び、シクロヘキシルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0055] アクリルポリマー（B）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、水酸基含有単量体単位を含むことが好ましく、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル及び水酸基含有アルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種の水酸基含有単量体単位を含むことがより好ましく、水酸基含有単量体単位として、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を含むことが更に好ましい。

[0056] 上記水酸基含有単量体単位は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に

より一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリルポリマー（B）を構成する全単量体単位に対して、0.1～40質量%であることが好ましく、0.8～31質量%であることがより好ましく、4～23質量%であることが更に好ましく、4～18質量%であることが特に好ましい。

[0057] 上記水酸基含有アルキルビニルエーテルとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペン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、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等が挙げられる。重合反応性が優れる点で、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、及び、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

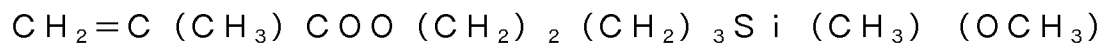
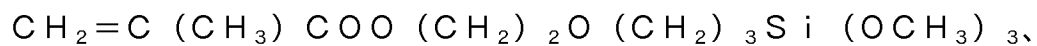
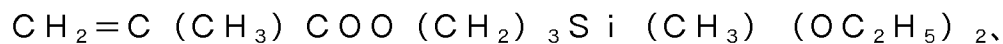
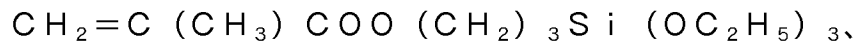
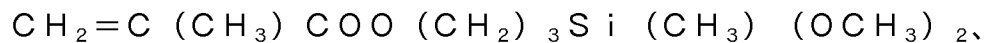
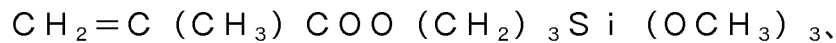
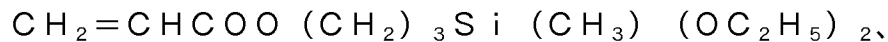
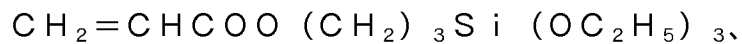
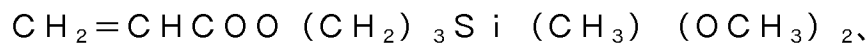
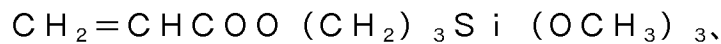
[0058] 上記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（2-HEA）、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート等が挙げられ、なかでも、HEMA及びHEAからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0059] 上記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリルポリマー（B）を構成する全単量体単位に対して、0.1～40質量%であることが好ましく、0.8～31質量%であることがより好ましく、4～23質量%であることが更に好ましく、4～18質量%であること

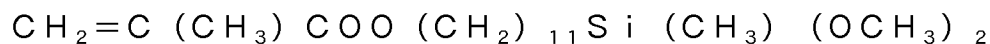
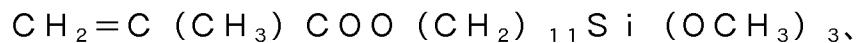
が特に好ましい。上記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位は、多すぎると塗膜の透明性を損なうおそれがあり、少なすぎると塗膜がやわらかくなり防汚性、耐溶剤性を損なうおそれがある。

[0060] アクリルポリマー（B）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含むことが好ましい。

[0061] 上記加水分解性シリル基含有不飽和単量体としては、



2、



等が挙げられる。

[0062] 上記加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリルポリマー（B）を構成する全単量体単位に対して、0.1～5質量%であることが好ましく、0.5～3質量%であることがより好ましい。上記加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位は、多すぎると塗膜の透明性を損なうおそれがあり、少なすぎると塗膜の耐溶剤性、基材密着性を損なうおそれがある。

- [0063] アクリルポリマー（B）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、不飽和カルボン酸単位を含むことが好ましい。
- [0064] 上記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸、3-アリルオキシプロピオン酸、3-（2-アリロキシエトキシカルボニル）プロピオン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸無水物、フマル酸、フマル酸モノエステル、フタル酸ビニル、ピロメリット酸ビニル、ウンデシレン酸などがあげられる。なかでも、単独重合性が低く単独重合体ができにくい点、カルボキシル基の導入を制御しやすい点から、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、3-アリルオキシプロピオン酸、及び、ウンデシレン酸からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0065] 上記不飽和カルボン酸単位は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリルポリマー（B）を構成する全単量体単位に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがより好ましい。
- [0066] アクリルポリマー（B）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含むことがより好ましい。
- [0067] アクリルポリマー（B）は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができることから、アクリル酸エステル単位、メタクリル酸エステル単位、不飽和カルボン酸単位、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含むことが更に好ましい。
- [0068] アクリル酸エステル単位、メタクリル酸エステル単位、不飽和カルボン酸単

位、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位の比（質量％）は、 $0 \sim 40 / 42 \sim 90 / 1 \sim 5 / 1 \sim 31 / 0.5 \sim 3$ であることが好ましい。

[0069] 上記複合重合体粒子は、酸価が $1 \sim 20$ であることが好ましく、 $1 \sim 10$ であることがより好ましく、 7 以上であることが更に好ましい。酸価が高すぎると塗膜の密着性や防汚性が劣るおそれがある。酸価が無いとエマルジョンの安定性が劣るおそれがある。

上記複合重合体粒子は、水酸基価が $1 \sim 40$ であることが好ましく、 $5 \sim 30$ であることがさらに好ましい。水酸基価が高すぎると塗膜の透明性が劣るおそれがあり、無いと架橋できないおそれがある。

上記水酸基価及び上記酸価は、上記複合重合体粒子を合成するために使用した各モノマーの量から計算することができる。

[0070] 上記複合重合体粒子は、ガラス転移温度（ T_g ）が $0 \sim 70^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が低すぎると、塗膜の防汚性を損なうおそれがあり、高すぎると塗膜の造膜性が悪くなるおそれがある。

[0071] 上記複合重合体粒子は、粒子径が $50 \sim 300\text{ nm}$ であることが好ましく、 $50 \sim 250\text{ nm}$ であることがより好ましい。

[0072] 上記複合重合体粒子は、上記フルオロオレフィンを水性分散重合して、フルオロポリマー（A）粒子を含む水性分散体を得る工程、上記フルオロポリマー（A）粒子を含む水性分散体中で、アクリルモノマーをフルオロポリマー（A）粒子にシード重合する工程を含む製造方法により、好適に製造することができる。すなわち、上記複合重合体粒子は、上記フルオロオレフィンを水性分散重合して、フルオロポリマー（A）粒子を含む水性分散体を得る工程、上記フルオロポリマー（A）粒子を含む水性分散体中で、少なくとも上記アクリルモノマーを、フルオロポリマー（A）粒子にシード重合する工程を含む製造方法により得られたものであることが好ましい。

[0073] 上記水性分散重合及び上記シード重合は、所望により、非反応性アニオン界

面活性剤、反応性アニオン界面活性剤、非反応性ノニオン界面活性剤、反応性ノニオン界面活性剤等の存在下に実施することもできる。

[0074] 本発明の水性分散体は、ポリイソシアネート化合物を含む。

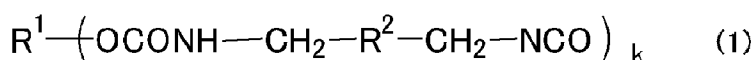
[0075] 上記ポリイソシアネート化合物としては、キシリレンジイソシアネート（XD I）及びビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（水素化XD I、H 6 XD I）からなる群より選択される少なくとも1種のイソシアネートから誘導されるポリイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート（HD I）に基づくブロックイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート（HD I）から誘導されるポリイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート（IPDI）から誘導されるポリイソシアネート化合物、及び、水分散性ポリイソシアネート化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。上記ポリイソシアネート化合物としては、水分散性ポリイソシアネート化合物であることが特に好ましい。

[0076] 上記ポリイソシアネート化合物として、キシリレンジイソシアネート（XD I）及びビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（水素化XD I、H 6 XD I）からなる群より選択される少なくとも1種のイソシアネート（以下、イソシアネート（i）ともいう。）から誘導されるポリイソシアネート化合物（以下、ポリイソシアネート化合物（I）ともいう。）を用いた場合、上記水性分散体から得られる塗膜とガラス又はポリエチレンテレフタレートとの密着性が、より優れたものになる。

上記ポリイソシアネート化合物（I）としては、例えば、上記イソシアネート（i）と3価以上の脂肪族多価アルコールとを付加重合して得られるアダクト、上記イソシアネート（i）からなるイソシアヌレート構造体（ヌレート構造体）、及び、上記イソシアネート（i）からなるビウレットを挙げることができる。

[0077] 上記アダクトとしては、例えば、下記一般式（1）：

[0078] [化4]



[0079] (式中、 R^1 は、炭素数3～20の脂肪族炭化水素基を表す。 R^2 は、フェニレン基又はシクロヘキシレン基を表す。 k は、3～20の整数である。)で表される構造を有するものが好ましい。

上記一般式(1)中の R^1 は、上記3価以上の脂肪族多価アルコールに基づく炭化水素基であり、炭素数3～10の脂肪族炭化水素基がより好ましく、炭素数3～6の脂肪族炭化水素基が更に好ましい。

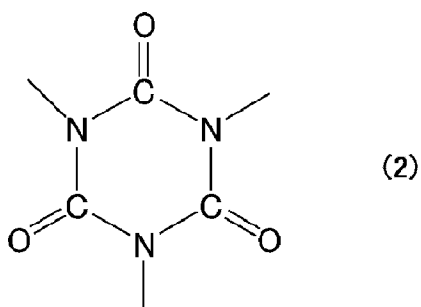
上記 R^2 がフェニレン基である場合、1,2-フェニレン基(ortho-フェニレン基)、1,3-フェニレン基(meta-フェニレン基)、及び、1,4-フェニレン基(para-フェニレン基)のいずれであってもよい。中でも、1,3-フェニレン基(meta-フェニレン基)が好ましい。また、上記一般式(1)中の全ての R^2 が同じフェニレン基であってもよく、2種以上が混在していてもよい。

上記 R^2 がシクロヘキシレン基である場合、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、及び、1,4-シクロヘキシレン基のいずれであってもよい。中でも、1,3-シクロヘキシレン基が好ましい。また、上記一般式(1)中の全ての R^2 が同じシクロヘキシレン基であってもよく、2種以上が混在していてもよい。

上記 k は、3価以上の脂肪族多価アルコールの価数に対応する数である。上記 k として、より好ましくは3～10の整数であり、更に好ましくは3～6の整数である。

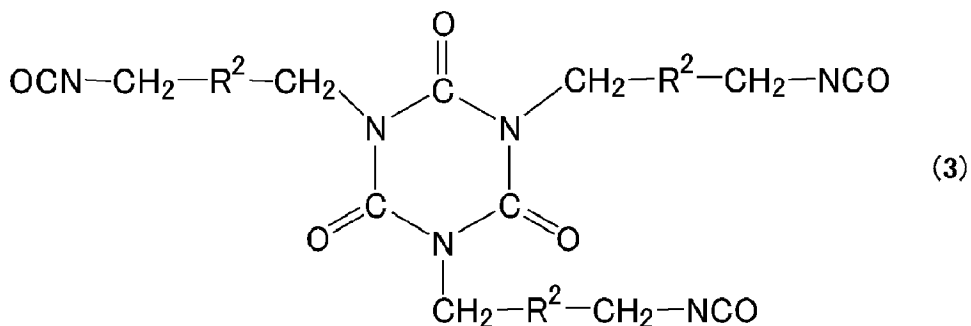
[0080] 上記イソシアヌレート構造体は、分子中に、下記一般式(2)：

[0081] [化5]



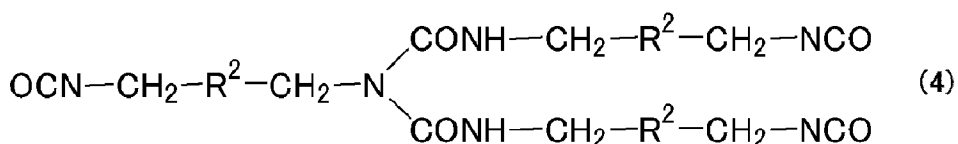
[0082] で表されるイソシアヌレート環を1個又は2個以上有するものである。

上記イソシアヌレート構造体としては、上記イソシアネートの三量化反応により得られる三量体、五量化反応により得られる五量体、七量化反応により得られる七量体等を挙げることができる。



[0084] (式中、 R^2 は、一般式(1)中の R^2 と同じである。)で表される三量体が好ましい。すなわち、上記イソシアヌレート構造体は、キシリレンジイソシアネート及びビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも1種のイソシアネートの三量体であることが好ましい。

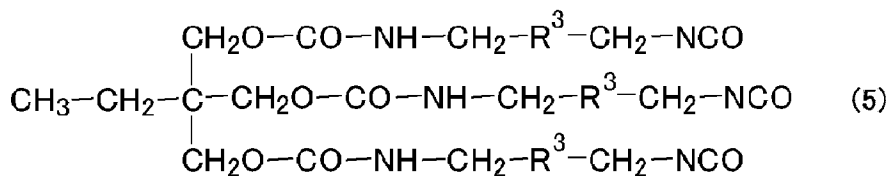
[0085] 上記ビウレットは、下記一般式（４）：



[0087] (式中、 R^2 は、一般式(1)中の R^2 と同じである。)で表される構造を有する化合物であり、上記イソシアヌレート構造体を得る場合とは異なる条件下で、上記イソシアネートを三量化することにより、得ることができる。

- [0089] 上記ポリイソシアネート化合物（I）が、上記イソシアネート（i）と3価以上の脂肪族多価アルコールとのアダクトである場合、該3価以上の脂肪族多価アルコールとしては、具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン（TMP）、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、2, 4-ジヒドロキシー-3-ヒドロキシメチルペンタン、1, 1, 1-トリリス（ビスヒドロキシメチル）プロパン、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノール-3等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセロール等の4価アルコール；アラビット、リビトール、キシリトール等の5価アルコール（ペンチット）；ソルビット、マンニット、ガラクトール、アロズルシット等の6価アルコール（ヘキシット）等が挙げられる。中でも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが特に好ましい。
- [0090] また、上記アダクトの構成成分として用いられるキシリレンジイソシアネート（XD I）としては、1, 3-キシリレンジイソシアネート（m-キシリレンジイソシアネート）、1, 2-キシリレンジイソシアネート（o-キシリレンジイソシアネート）、1, 4-キシリレンジイソシアネート（p-キシリレンジイソシアネート）が挙げられるが、中でも、1, 3-キシリレンジイソシアネート（m-キシリレンジイソシアネート）が好ましい。
- [0091] また、上記アダクトの構成成分として用いられるビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（水素化XD I、H6XD I）としては、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 2-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンが挙げられるが、中でも、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンが好ましい。
- [0092] キシリレンジイソシアネート及びビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも1種のイソシアネートと、上記のような3価以上の脂肪族多価アルコールと、を付加重合することにより、アダクトが得られる。
- [0093] 上記アダクトとして、具体的には、例えば下記一般式（5）：

[0094] [化8]



[0095] (式中、 R^3 は、フェニレン基又はシクロヘキシレン基を表す。)で表わされる化合物、すなわち、キシリレンジイソシアネート及びビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンからなる群より選択される少なくとも1種のイソシアネートと、トリメチロールプロパン(TMP)と、を付加重合することにより得られるポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

上記一般式(5)中の R^3 で表されるフェニレン基又はシクロヘキシレン基については、上記一般式(1)における R^2 について述べたとおりである。

[0096] 上記一般式(5)で表されるポリイソシアネート化合物の市販品としては、タケネートD110N(三井化学株式会社製、XD IとTMPとのアダクト、NCO含有量11.8%)、タケネートD120N(三井化学株式会社製、H6XD IとTMPとのアダクト、NCO含有量11.0%)等が挙げられる。

[0097] 上記ポリイソシアネート化合物(1)が、イソシアヌレート構造体である場合の具体例としては、タケネートD121N(三井化学株式会社製、H6XD Iヌレート、NCO含有量14.0%)、タケネートD127N(三井化学株式会社製、H6XD Iヌレート、H6XD Iの3量体、NCO含有量13.5%)等が挙げられる。

[0098] 上記ポリイソシアネート化合物として、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)に基づくブロックイソシアネート(以下、単にブロックイソシアネートともいう。)を用いることにより、上記水性分散体が十分なポットライフ(可使用時間)を有するものとなる。

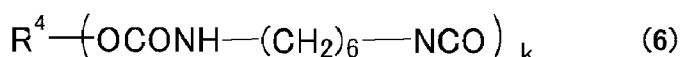
上記ブロックイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネート化合物(以下、ポリイソシアネート化合物(11)ともいう。)をブロック化剤で反応させて得られるものが好ましい

。

上記ポリイソシアネート化合物（１１）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートと３価以上の脂肪族多価アルコールとを付加重合して得られるアダクト、ヘキサメチレンジイソシアネートからなるイソシアヌレート構造体（ヌレート構造体）、及び、ヘキサメチレンジイソシアネートからなるビウレットを挙げることができる。

[0099] 上記アダクトとしては、例えば、下記一般式（６）：

[0100] [化9]



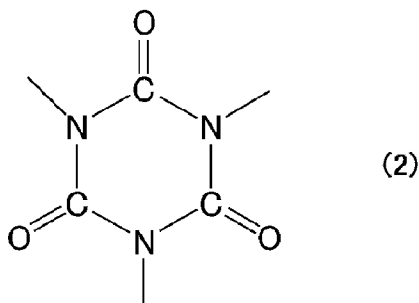
[0101] （式中、 R^4 は、炭素数３～２０の脂肪族炭化水素基を表す。 k は、３～２０の整数である。）で表される構造を有するものが好ましい。

上記一般式（６）中の R^4 は、上記３価以上の脂肪族多価アルコールに基づく炭化水素基であり、炭素数３～１０の脂肪族炭化水素基がより好ましく、炭素数３～６の脂肪族炭化水素基が更に好ましい。

上記 k は、３価以上の脂肪族多価アルコールの価数に対応する数である。上記 k として、より好ましくは３～１０の整数であり、更に好ましくは３～６の整数である。

[0102] 上記イソシアヌレート構造体は、分子中に、下記一般式（２）：

[0103] [化10]



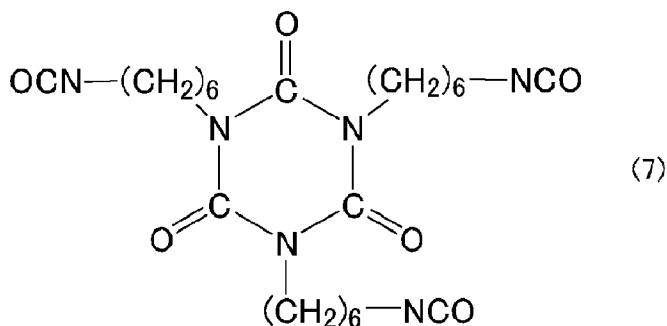
[0104] で表されるイソシアヌレート環を１個又は２個以上有するものである。

上記イソシアヌレート構造体としては、上記イソシアネートの三量化反応により得られる三量体、五量化反応により得られる五量体、七量化反応により

得られる七量体等を挙げることができる。

中でも、下記一般式（7）：

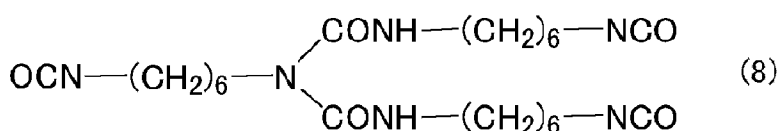
[0105] [化11]



[0106] で表される三量体が好ましい。

[0107] 上記ビウレットは、下記一般式（8）：

[0108] [化12]



[0109] で表される構造を有する化合物であり、上記イソシアヌレート構造体を得る場合とは異なる条件下で、ヘキサメチレンジイソシアネートを三量化することにより、得ることができる。

[0110] 上記ブロック化剤としては、活性水素を有する化合物を用いることが好ましい。上記活性水素を有する化合物としては、例えば、アルコール類、オキシム類、ラクタム類、活性メチレン化合物、及び、ピラゾール化合物からなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0111] このように、上記ブロックイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネート化合物をブロック化剤で反応させて得られるものであり、上記ブロック化剤は、アルコール類、オキシム類、ラクタム類、活性メチレン化合物、及び、ピラゾール化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0112] 上記ブロックイソシアネートを得るためのポリイソシアネート化合物（11）が、ヘキサメチレンジイソシアネートと3価以上の脂肪族多価アルコール

とのアダクトである場合、該3価以上の脂肪族多価アルコールとしては、具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン（TMP）、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、2, 4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1, 1, 1-トリス（ビスヒドロキシメチル）プロパン、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノール-3等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセロール等の4価アルコール；アラビット、リビトール、キシリトール等の5価アルコール（ペンチット）；ソルビット、マンニット、ガラクトール、アロズルシット等の6価アルコール（ヘキシット）等が挙げられる。中でも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが特に好ましい。

ヘキサメチレンジイソシアネートと、上記のような3価以上の脂肪族多価アルコールとを付加重合することにより、上記アダクトが得られる。

[0113] 上記ポリイソシアネート化合物（I I）と反応させる、活性水素を有する化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類；アセトンオキシム、2-ブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類； ϵ -カプロラクタム等のラクタム類；アセト酢酸メチル、マロン酸エチル等の活性メチレン化合物；3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3, 5-ジエチルピラゾール等のピラゾール化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

中でも、活性メチレン化合物、オキシム類が好ましく、活性メチレン化合物がより好ましい。

[0114] 上記ブロックイソシアネートの市販品としては、デュラネートK6000（旭化成ケミカルズ株式会社製、HDIの活性メチレン化合物ブロックイソシアネート）、デュラネートTPA-B80E（旭化成ケミカルズ株式会社製）、デュラネートMF-B60X（旭化成ケミカルズ株式会社製）、デュラネート17B-60PX（旭化成ケミカルズ株式会社製）、コロネート2507（日本ポリウレタン工業株式会社製）、コロネート2513（日本ポリ

ウレタン工業株式会社製)、コロネート2515(日本ポリウレタン工業株式会社製)、スミジュールBL-3175(住化バイエルウレタン株式会社製)、Luxate HC1170(オリン・ケミカルズ社製)、Luxate HC2170(オリン・ケミカルズ社製)等が挙げられる。

[0115] 上記ポリイソシアネート化合物として、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)から誘導されるポリイソシアネート化合物(以下、ポリイソシアネート化合物(III)ともいう。)を用いることもできる。ポリイソシアネート化合物(III)としては、ポリイソシアネート化合物(II)として上述したものが挙げられる。

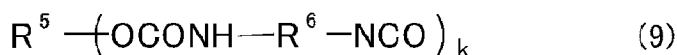
[0116] ポリイソシアネート化合物(III)の具体例としては、コロネートHX(日本ポリウレタン工業株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート構造体、NCO含有量21.1%)、スミジュールN3300(住化バイエルウレタン株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート構造体)、タケネートD170N(三井化学社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート構造体)、スミジュールN3800(住化バイエルウレタン株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート構造体プレポリマータイプ)等が挙げられる。

[0117] 上記ポリイソシアネート化合物として、イソホロンジイソシアネート(IPDI)から誘導されるポリイソシアネート化合物(以下、ポリイソシアネート化合物(IV)ともいう。)を用いることもできる。

[0118] 上記ポリイソシアネート化合物(IV)としては、例えば、イソホロンジイソシアネートと3価以上の脂肪族多価アルコールとを付加重合して得られるアダクト、イソホロンジイソシアネートからなるイソシアヌレート構造体(ヌレート構造体)、及び、イソホロンジイソシアネートからなるビウレットを挙げることができる。

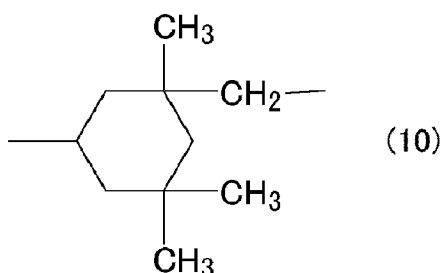
[0119] 上記アダクトとしては、例えば、下記一般式(9)：

[0120] [化13]



[0121] (式中、 R^5 は、炭素数3～20の脂肪族炭化水素基を表す。 R^6 は、下記一般式(10)：

[0122] [化14]



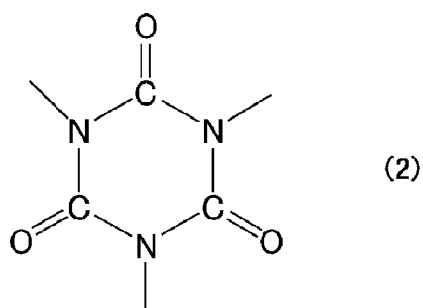
[0123] で表される基である。 k は、3～20の整数である。)で表される構造を有するものが好ましい。

上記一般式(9)中の R^5 は、上記3価以上の脂肪族多価アルコールに基づく炭化水素基であり、炭素数3～10の脂肪族炭化水素基がより好ましく、炭素数3～6の脂肪族炭化水素基が更に好ましい。

上記 k は、3価以上の脂肪族多価アルコールの価数に対応する数である。上記 k として、より好ましくは3～10の整数であり、更に好ましくは3～6の整数である。

[0124] 上記イソシアヌレート構造体は、分子中に、下記一般式(2)：

[0125] [化15]

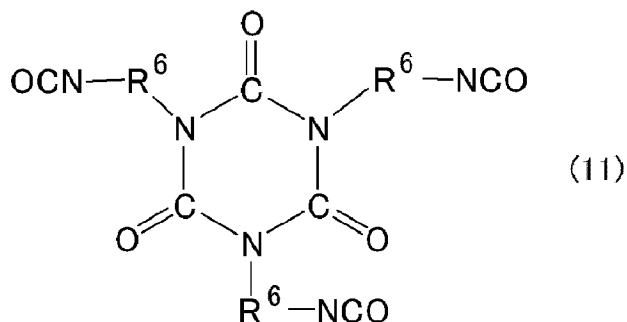


[0126] で表されるイソシアヌレート環を1個又は2個以上有するものである。

上記イソシアヌレート構造体としては、イソホロンジイソシアネートの三量化反応により得られる三量体、五量化反応により得られる五量体、七量化反応により得られる七量体等を挙げることができる。

中でも、下記一般式(11)：

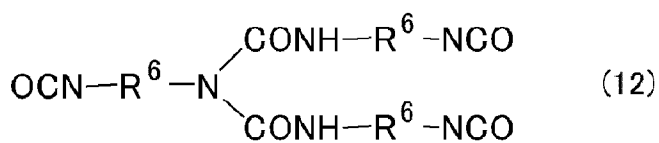
[0127] [化16]



[0128] (式中、 R^6 は、一般式(9)中の R^6 と同じである。)で表される三量体が好ましい。すなわち、上記イソシアヌレート構造体は、イソホロンジイソシアネートの三量体であることが好ましい。

[0129] 上記ビウレットは、下記一般式(12)：

[0130] [化17]



[0131] (式中、 R^6 は、一般式(9)中の R^6 と同じである。)で表される構造を有する化合物であり、上記イソシアヌレート構造体を得る場合とは異なる条件下で、イソホロンジイソシアネートを三量化することにより、得ることができる。

[0132] 上記ポリイソシアネート化合物(IV)としては、中でも、上記アダクト及び上記イソシアヌレート構造体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、上記ポリイソシアネート化合物(IV)は、イソホロンジイソシアネートと、3価以上の脂肪族多価アルコールと、を付加重合して得られるアダクト、及び、イソホロンジイソシアネートからなるイソシアヌレート構造体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

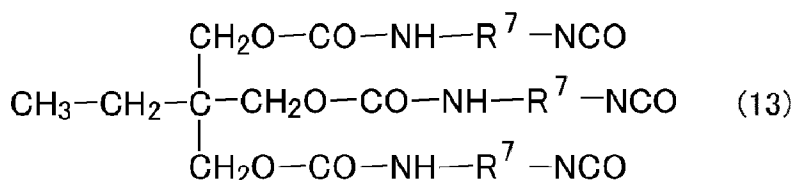
[0133] 上記ポリイソシアネート化合物(IV)が、イソホロンジイソシアネートと3価以上の脂肪族多価アルコールとのアダクトである場合、該3価以上の脂肪族多価アルコールとしては、具体的には、グリセロール、トリメチロール

プロパン（TMP）、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、2, 4-ジヒドロキシー-3-ヒドロキシメチルペンタン、1, 1, 1-トリス（ビスヒドロキシメチル）プロパン、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノール-3等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、ジグリセロール等の4価アルコール；アラビット、リビトール、キシリトール等の5価アルコール（ペンチット）；ソルビット、マンニット、ガラクトール、アロズルシット等の6価アルコール（ヘキシット）等が挙げられる。中でも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが特に好ましい。

[0134] イソホロンジイソシアネートと、上記のような3価以上の脂肪族多価アルコールと、を付加重合することにより、本発明で好適に用いられるアダクトが得られる。

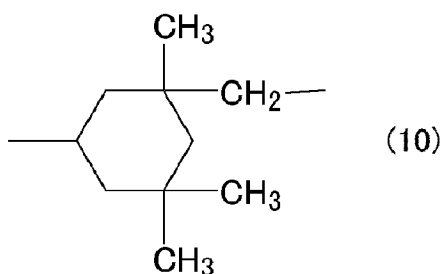
[0135] 本発明で好ましく用いられるアダクトとして、具体的には、例えば下記一般式（13）：

[0136] [化18]



[0137] （式中、 R^7 は、下記一般式（10）：

[0138] [化19]



[0139] で表される基である。）で表される化合物、すなわち、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパン（TMP）とを付加重合することにより得られるポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

[0140] 上記一般式（10）で表されるポリイソシアネート化合物（イソホロンジイ

ソシアネートのTMPアダクト体)の市販品としては、タケネートD140N(三井化学株式会社製、NCO含有量11%)等が挙げられる。

[0141] イソホロンジイソシアネートからなるイソシアヌレート構造体の市販品としては、デスモジュールZ4470(住化バイエルウレタン株式会社製、NCO含有量11%)等が挙げられる。

[0142] 上記ポリイソシアネート化合物として、水分散性ポリイソシアネート化合物を用いることもできる。上記水分散性ポリイソシアネート化合物とは、水性媒体中に加えて攪拌したときに水分散体を形成しうるポリイソシアネート化合物をいう。このような水分散性ポリイソシアネート化合物としては、例えば、(1)疎水性ポリイソシアネートと親水性基を有するポリイソシアネートとの混合物、(2)疎水性ポリイソシアネートとイソシアネート基を有さず親水性基を有する分散剤との混合物、(3)親水性基を有するポリイソシアネートのみ等が挙げられる。なお、本発明において、親水性基とはアニオン性基、カチオン性基又はノニオン性基をいう。上記水分散性ポリイソシアネート化合物としては、親水性基を有するポリイソシアネートであることが特に好ましい。

[0143] 前記疎水性ポリイソシアネートとは、親水性基を有さないものであり、例えば、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、エチル(2,6-ジイソシアナート)ヘキサノエート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート; 1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、2-イソシアナートエチル(2,6-ジイソシアナート)ヘキサノエート等の脂肪族トリイソシアネート; 1,3-ビス(イソシアナートメチルシクロヘキサン)、1,4-ビス(イソシアナートメチルシクロヘキサン)、1,3-ジイソシアナートシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナートシクロヘキサン、3,5,5-トリメチル(3-イソシアナートメチル)シクロヘキシルイソシアネート、ジシクロ

ヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 5-ジイソシアナートメチルノルボルナン、2, 6-ジイソシアナートメチルノルボルナン等の脂環族ジイソシアネート；2, 5-ジイソシアナートメチル-2-イソシネートプロピルノルボルナン、2, 6-ジイソシアナートメチル-2-イソシネートプロピルノルボルナン等の脂環族トリイソシアネート；m-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート等のアラルキレンジイソシアネート；m-またはp-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナート-3, 3'-ジメチルジフェニル、3-メチル-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアナートフェニル）チオホスフェート等の芳香族トリイソシアネート；前記のジイソシアネート又はトリイソシアネートのイソシアネート基同士を環化二量化して得られるウレトジオン構造を有するポリイソシアネート；前記のジイソシアネート又はトリイソシアネートのイソシアネート基同士を環化三量化して得られるイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート；前記のジイソシアネート又はトリイソシアネートを水と反応させることにより得られるビュレット構造を有するポリイソシアネート；前記のジイソシアネート又はトリイソシアネートを二酸化炭素と反応させて得られるオキサダイアジントリオン構造を有するポリイソシアネート；アロファネート構造を有するポリイソシアネートなどが挙げられる。これらの中でも、緻密な架橋塗膜を形成し、硬化塗膜の耐アルコール性をより向上することができることから、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートが好ましい。

[0144] 上記親水性基を有するポリイソシアネートとしては、例えば、親水性基及びイソシアネート基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ビ

ニル重合体、アルキド樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、水分散性が良好であることから、親水性基とイソシアネート基とを有するポリエーテル又はビニル重合体が好ましく、親水性基とイソシアネート基を有するポリエーテルがより好ましい。これらの親水性基を有するポリイソシアネートは、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

- [0145] 親水性基を有するポリイソシアネートの市販品としては、バイヒジュール X P 2700（住化バイエルウレタン株式会社製）等が挙げられる。
- [0146] 上記水性分散体におけるポリイソシアネート化合物の含有量は、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基（NCO）と複合重合体粒子が含有する水酸基（OH）の当量比（NCO/OH）が0.1～5.0当量であることが好ましく、0.5～5.0当量であることがより好ましく、0.5～3.0当量であることが更に好ましく、1.0～2.0当量であることが特に好ましい。
- [0147] 上記ポリイソシアネート化合物が水分散性ポリイソシアネート化合物の場合の配合量としては、本発明の水性分散体の硬化性及び硬化塗膜の塗膜外観や耐久性がより向上することから、また、防汚性を向上させる観点から、水分散性ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基（NCO）と、複合重合体粒子が含有する水酸基（OH）との当量比（NCO/OH）が、0.1～5.0当量の範囲が好ましく、0.3～3.0当量の範囲がより好ましく、0.3～2.0当量の範囲が更に好ましく、0.5～1.5当量の範囲が特に好ましい。
- [0148] 本発明の水性分散体は、複合重合体粒子と、上記水分散性ポリイソシアネート化合物を含有するもので、これらを水に溶解又は分散させたものが挙げられる。これらを混合する方法としては、例えば、複合重合体粒子を水分散して得られる水性樹脂組成物に、水分散性ポリイソシアネート化合物の水分散体や水分散性ポリイソシアネート化合物を溶媒で希釈したもの等（水分散性ポリイソシアネート組成物）を添加し、攪拌する方法等が挙げられる。攪拌

方法としては、例えば、各種の攪拌機を使用する方法があり、少量ならば攪拌棒等を用いた簡便な攪拌でも、容易に均一に混合することができる。攪拌機を使用することは、短時間で多量の水性塗料を調製できることから好ましい。

[0149] 上記複合重合体粒子を水分散して得られる水性樹脂組成物と上記水分散性ポリイソシアネート組成物との混合比率は、密着性、耐温水密着性及び耐溶剤性に優れる硬化塗膜を得られることから、上記水分散性ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基（NCO）と上記複合重合体粒子中の水酸基（OH）の当量比（NCO/OH）が、0.1～5.0当量となる混合比率であることが好ましく、0.3～3.0当量となる混合比率であることがより好ましい。

上記水分散性ポリイソシアネート組成物の使用量は、少ないほど塗膜の防汚性を向上させる。

上記複合重合体粒子を水分散して得られる水性樹脂組成物と上記水分散性ポリイソシアネート組成物との混合比率は、防汚性を向上させる観点から少ないほど良く、上記水分散性ポリイソシアネート化合物の配合量は、上記複合重合体粒子の水分散体の固形分に対して、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

上記水分散性ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基（NCO）と上記複合重合体粒子中の水酸基（OH）の当量比（NCO/OH）が、0.1～3.0当量となる混合比率であることが好ましく、0.3～2.0当量となる混合比率であることがより好ましく、0.5～1.5当量となる混合比率であることが更に好ましい。

[0150] 上記水性分散体は、更に、水を含む。水に加えて、アルコール、グリコールエーテル、エステル等の有機溶媒を含有してもよい。

[0151] 上記水性分散体は、10～60質量%の複合重合体粒子を含むことができる。

[0152] 上記水性分散体は、更に、造膜助剤を含むことが好ましい。上記造膜助剤と

しては、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（DPGDME）、ジエチルジグリコール（DEDG）、アジピン酸ジエチル（ADE）等の活性水素を持たない造膜助剤が挙げられる。活性水素とは、水酸基やアミノ基などに含まれる水素原子のことでポリイソシアネート化合物と反応し活性を失うため、これを含む官能基を有する造膜助剤は、好ましくない。

[0153] 上記水性分散体に、必要に応じ、顔料、凍結防止剤、充填剤、消泡剤、レベリング剤、レオロジー調整剤、pH調整剤、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、つや消し剤、潤滑剤、防藻剤等を添加してよい。しかしながら、上記水性分散体は、透明性に優れる塗膜が得られる点でも有利なことから、顔料、充填剤等の透明性を損なう成分を含まないことが好ましい。

[0154] 上記水性分散体は、水性塗料として好適に利用できる。上記水性塗料は、水性クリア塗料であることが好ましい。上記水性分散体を塗装する方法としては従来公知の方法と条件が採用できる。例えば、基材にスプレーコーティングやロールコーティング、フローコーティング、ローラー、刷毛、グラビア・スクリーン印刷などによる塗装などの塗装方法により塗布して塗膜を形成した後、5～200℃で乾燥する方法が挙げられる。このような方法によって、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れる塗膜を形成することができる。

[0155] 上述の水性分散体から得られることを特徴とする塗膜は、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる。

[0156] 本発明は、シロキサン結合及びウレタン結合を有することを特徴とする含フッ素塗膜でもある。上記含フッ素塗膜は、含フッ素クリア塗膜であることが好ましい。上記含フッ素塗膜は、上記特徴を有することから、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性に優れる。

含フッ素塗膜がシロキサン結合及びウレタン結合を有することは、全反射測定法（ATR）により確認することができる。

上記含フッ素塗膜は、例えば、上述の水性分散体から製造することができる。

- [0157] 本発明は、ポリイソシアネート化合物及び造膜助剤を溶媒に溶解又は分散させることにより溶液を調製する工程、及び、フルオロポリマー（Ａ）及びアクリルポリマー（Ｂ）を含む水性分散体に、上記溶液を添加する工程を含むことを特徴とする製造方法でもある。上記ポリイソシアネート化合物及び上記造膜助剤を含む溶液をあらかじめ調製した後、フルオロポリマー（Ａ）及びアクリルポリマー（Ｂ）を含む水性分散体に添加することで、耐溶剤性、防汚性、及び、基材との密着性により一層優れた塗膜を得ることができる水性分散体を調製できる。
- [0158] 上記製造方法において、上記水性分散体は、複合重合体粒子及び水を含み、上記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（Ａ）とアクリルポリマー（Ｂ）とからなり、フルオロポリマー（Ａ）及びアクリルポリマー（Ｂ）のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有することが好ましい。上記ポリイソシアネート化合物、上記造膜助剤及び上記複合重合体粒子は、それぞれ、上述した本発明の水性分散体を含む各成分と同様のものが好ましい。上記製造方法は、上述した本発明の水性分散体を製造する方法として好適である。
- [0159] 上記ポリイソシアネート化合物及び上記造膜助剤を溶解又は分散させる溶媒としては、水が好ましい。
- [0160] 本発明は、上述の水性分散体を基材に塗装することにより得られることを特徴とする塗装物品でもある。
- [0161] 上記基材としては、特に限定されないが、透明基材が好ましい。透明基材の具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂等のプラスチック基材や、ガラス、その他、透明性の要求される物品等が挙げられる。なかでも、特にガラス又はポリエチレンテレフタレートからなる基材に、上述の水性分散体を塗布して塗膜を形成させた場合、得られる塗膜が耐溶剤性及び防汚性に優れる上、基材との密着性にも優れる。
- [0162] 上記塗装物品は、幅広い用途で使用可能である。例えば、電気製品（電子レ

ンジ、トースター、冷蔵庫、洗濯機、ヘアードライヤー、テレビ、ビデオ、アンプ、ラジオ、電気ポット、炊飯機、ラジオカセット、カセットデッキ、コンパクトディスクプレーヤー、ビデオカメラ、パーソナルコンピューターなど）の内外装、エアーコンディショナーの室内機、室外機、吹き出口およびダクト、空気清浄機、暖房機などのエアーコンディショナーの内外装、蛍光灯、シャンデリア、反射板などの照明器具、家具、機械部品、装飾品、くし、めがねフレーム、天然繊維、合成繊維（糸状のもの、およびこれらから得られる織物）、事務機器（電話機、ファクシミリ、複写機（ロールを含む）、写真機、オーバーヘッドプロジェクター、実物投影機、時計、スライド映写機、机、本棚、ロッカー、書類棚、いす、ブックエンド、電子白板など）の内外装、自動車（ホイール、ドアミラー、モール、ドアのノブ、ナンバープレート、ハンドル、インスツルメンタルパネルなど）、あるいは厨房器具類（レンジフード、流し台、調理台、包丁、まな板、水道の蛇口、ガスレンジ、換気扇など）の塗装用として、間仕切り、バスユニット、シャッター、ブラインド、カーテンレール、アコーディオンカーテン、壁、天井、床などの屋内塗装用として、外装用としては外壁、手摺り、門扉、シャッターなどの一般住宅外装、ビル外装など、窯業系サイジング材、発泡コンクリートパネル、コンクリートパネル、アルミカーテンウォール、鋼板、亜鉛メッキ鋼板、ステンレス鋼板、塩ビシート、PETフィルム、ポリカーボネート、アクリルフィルムなどの建築用外装材、サイジング材、窓ガラス、テント、太陽電池バックシート、太陽電池フロントシートその他に広い用途を有する。

実施例

[0163] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0164] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0165] （１）平均粒子径

測定装置：HONEYWELL社製のマイクロトラックUPA

測定方法：動的光散乱法

測定する乳濁液を純水で計測可能な濃度に希釈して試料とし、室温にて測定を行った。得られたデータの個数平均径を粒子径とした。

[0166] (2) 粒子数

計算方法：(1) で求めた平均粒子径と固形分含有量から、重合体比重を 1.08 として計算した。

[0167] (3) NMR 分析：

以下の測定装置及び測定条件により、測定した。

NMR 測定装置：V A R I A N 社製

^1H -NMR 測定条件：400 MHz (テトラメチルシラン = 0 ppm)

^{19}F -NMR 測定条件：376 MHz (トリクロロフルオロメタン = 0 ppm)

[0168] (4) 分子量分析：

昭和電工社製 S h o d e x G P C - 1 0 4 を使用し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量および数平均分子量を求めた。

測定条件

キャリア：テトラヒドロフラン

流速：0.6 ml/min

カラム温度：40℃

試料：測定する樹脂の 3% THF 溶液

[0169] (5) メルトフローレート (MFR) 値

安田精機製作所社製 D y n i s c o メルトインデックステスターを用い、約 6 g の樹脂を 250℃ ± 0.5℃ に保たれた 0.376 インチ ID シリンダーに投入し、5 分間放置して温度が平衡状態に達した後、10 Kg のピストン荷重のもとで直径 0.0825 インチ、長さ 0.315 インチのオリフィスを通して押し出した同時期に採取する 3 回の平均値とした。単位は g/10 分。

[0170] (6) ガラス転移温度 (T_g) 値

メトラー・トレド社製DSC（示差走査熱量測定）装置DSC822eを用い、測定した。

測定条件（1st Run、2nd Run）

測定温度範囲：－50℃～80℃

昇温速度：20℃／min

雰囲気：Air

[0171] （7）耐溶剤性試験

PET上に後述するクリア塗料をバーコーターで塗布し、20℃で7日間乾燥して試験板を作成した。この試験板の塗膜表面をメチルエチルケトン（MEK）を含浸させた不織布で拭き取った。拭き取り操作は100回往復が終了するまで行った。この試験の終了後乾燥させた後に、塗膜の溶解または膨潤、光沢低下が認められない場合は○、塗膜の溶解または膨潤、光沢低下が認められた場合は×とした。

[0172] （8）マジック汚染性試験

PET上に後述するクリア塗料をバーコーターで塗布し、20℃で7日間乾燥して試験板を作成した。この試験板の塗膜に対して油性の赤、黒、青のマジックで線を引き、室温にて24時間放置後、エタノールを染み込ませたガーゼで拭き取り、マジック汚染性を評価した。完全に除去できたものを○、一部除去されるものの完全には除去できないものを△、殆ど除去できないものを×とした。

[0173] （9）密着性試験

PET上に後述するクリア塗料をバーコーターで塗布し、20℃で7日間乾燥して試験板を作成した。この試験板の塗膜に対してJIS D0202－1988に準拠して基盤目テープ剥離試験を行った。セロハンテープ（「CT24」、ニチバン社製）を用い、指の腹でフィルムに密着させた後剥離した。判定は、100マスの内、剥離しないマス目の数で表した。

[0174] （10）透明性試験

ガラス板上に後述するクリア塗料をバーコーターで塗布し、20℃で7日間

乾燥して試験板を作成した。この試験板の塗膜について目視により透明性を判定した。透明なものを○、不透明なものを×とした。

[0175] (11) 塗膜中の官能基の測定方法

得られた試験板をサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Nicolet 6700を用いてATR法により測定し、塗膜の赤外吸収スペクトルを得た。

得られたスペクトルを解析することで、各結合の存在を同定した。ピーク位置は、シロキサン結合は、 $1100\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 付近、ウレタン結合は、 $1700\sim1740\text{ cm}^{-1}$ 付近、フッ素炭素結合は、 $1200\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に注目し、それらのピーク形状も考慮し判別した。

[0176] 合成例1

温度計、滴下ロート、還流管および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、固形分濃度45.6質量%に調整した共重合組成がVdF/TFE/CTFE = 72.1/14.9/13.0 (モル%)のフルオロポリマー(A-1)の水性分散液696.5gと、界面活性剤として化合物アニオン1 (ポリオキシアルキレン 多環フェニルエーテル・サルフェート・アンモニウム塩)の28.0質量%水溶液22.3g、イオン交換水130gを添加し、30分間攪拌後、加熱し内温を75℃まで昇温した。

[0177] ここに、アクリルモノマーとして、メチルメタクリレート(MMA)246.5g、ブチルアクリレート(n-BA)42.3g、アクリル酸(AA)7.5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)15.6g、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(SiMA)3.1gの混合液と、過硫酸アンモニウム(APS)の1質量%水溶液29.5gをそれぞれ滴下ロートより、先ほどのフルオロポリマー(A-1)の水性分散液に攪拌しながら、2時間かけて滴下し重合を進めた。その後、反応溶液を室温まで冷却して反応を終了し、ポリオキシエチレン(12)ラウリルエーテル(ノニオン1)の50質量%溶液を12.5g加え、アンモニア水溶液を用いてpHを7~8に調製し、複合重合体粒子の水性分散液を得た(固形

分濃度 51.2 質量%)。得られた複合重合体粒子の平均粒子径は 190 nm であった。

[0178] 合成例 2

表 1 に従い複合重合体粒子の水性分散液を合成した。フルオロポリマー (A-1) の水性分散液を 975 g、界面活性剤としてアニオン 1 の 28.0 質量%水溶液 44.6 g、メチルメタクリレート (MMA) 183 g、ブチルアクリレート (n-BA) 1.9 g、アクリル酸 (AA) 1.9 g、ノニオン 1 の 50 質量%溶液を 25.0 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にして複合重合体粒子の水性分散液を得た (固形分濃度 51.0 質量%)。得られた複合重合体粒子の平均粒子径は 170 nm であった。

[0179] 合成例 3

表 1 に従い複合重合体粒子の水性分散液を合成した。メチルメタクリレート (MMA) 250.8 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) 58.0 g、アクリル酸 (AA) 3.1 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にして複合重合体粒子の水性分散液を得た (固形分濃度 51.0 質量%)。得られた複合重合体粒子の平均粒子径は 170 nm であった。

[0180] 実施例 1

合成例 1 で得られた複合重合体粒子の水性分散体に水を加え固形分濃度が 50 質量%となるよう調整した後に、水性分散体の固形分 100 質量部に対して造膜助剤としてアジピン酸ジエチルを 10 質量部を攪拌しながら加え 30 分間攪拌機で混合し、粘度調整剤としてアデカノール UH-420 (ADEKA 社製) の 10%水溶液を 1 質量部と消泡剤として BYK028 (ビックケミー社製) 0.1 質量部を順に攪拌しながら加え攪拌機で 30 分間混合した。次にこの混合物の 20 質量部に対して、親水性基含有ポリイソシアネートとしてバイヒジュール XP 2700 (住化バイエルウレタン株式会社製) を 1.18 質量部加え攪拌機で 5 分間混合し、クリア塗料を得た。このクリア塗料を用いて、耐溶剤性試験、マジック汚染性試験、密着性試験及び透明性試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0181] 比較例 1

合成例 1 で得られた複合重合体粒子の水性分散体の代わりに、合成例 2 で得られた複合重合体粒子の水性分散体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、クリア塗料を得た。このクリア塗料を用いて、実施例 1 と同様にして、耐溶剤性試験、マジック汚染性試験、密着性試験及び透明性試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0182] 比較例 2

合成例 1 で得られた複合重合体粒子の水性分散体の代わりに、合成例 3 で得られた複合重合体粒子の水性分散体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、クリア塗料を得た。このクリア塗料を用いて、実施例 1 と同様にして、耐溶剤性試験、マジック汚染性試験、密着性試験及び透明性試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0183] [表1]

	合成例1	合成例2	合成例3
フルオロポリマー	A-1	A-1	A-1
フルオロポリマー/アクリルポリマー	50/50	70/30	50/50
シード重合 単量体(質量%)			
MMA	78.2	98.0	80.4
n-BA	13.4	1.0	0.0
2-HEMA	5.0	0.0	18.6
AA	2.4	1.0	1.0
SiMA	1.0	0.0	0.0
界面活性剤 (対(フルオロポリマー+アクリルポリマー) 質量%)			
アニオン1	1	2	2
ノニオン1	1	2	
複合体粒子物性			
ガラス転移温度(°C)	46.5	43	62
酸価	9.4	2.4	3.9
水酸基価	10.8	0	40

[0184]

[表2]

	実施例1	比較例1	比較例2
複合重合体粒子	合成例1	合成例2	合成例3
耐溶剤性試験	○	×	○
マジック汚染性試験	○	○	△
密着性試験	100/100	0/100	0/100
透明性試験	○	○	×

[0185] 合成例 4

表 3 に従い複合重合体粒子の水性分散液を合成した。界面活性剤としてアニオン 1 の 28.0 質量%水溶液 22.3 g、メチルメタクリレート (MMA) 167 g、ブチルアクリレート (n-BA) 121 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) 15.6 g、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン (SiMA) 3.1 g アクリル酸 (AA) 7.5 g、ノニオン 1 の 50 質量%溶液を 12.5 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にして複合重合体粒子の水性分散液を得た (固形分濃度 51.0 質量%)。得られた複合重合体粒子の平均粒子径は 190 nm であった。

[0186] 合成例 5

表 3 に従い複合重合体粒子の水性分散液を合成した。界面活性剤としてアニオン 1 の 28.0 質量%水溶液 22.3 g、メチルメタクリレート (MMA) 245 g、ブチルアクリレート (n-BA) 44 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート (2-HEA) 15.6 g、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン (SiMA) 3.1 g、アクリル酸 (AA) 7.5 g、ノニオン 1 の 50 質量%溶液を 12.5 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にして複合重合体粒子の水性分散液を得た (固形分濃度 51.0 質量%)。得られた複合重合体粒子の平均粒子径は 190 nm であった。

[0187] 合成例 6

表 3 に従い複合重合体粒子の水性分散液を合成した。フルオロポリマー (A-1) の水性分散液を 975 g、界面活性剤としてアニオン 1 の 28.0 質

量%水溶液 22.3 g、メチルメタクリレート (MMA) 154 g、ブチルアクリレート (n-BA) 15.5 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) 9.4 g、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン (SiMA) 1.9 g、アクリル酸 (AA) 7.5 g、ノニオン1の50質量%溶液を12.5 gを用いた以外は、合成例1と同様にして複合重合体粒子の水性分散液を得た (固形分濃度 51.0質量%)。得られた複合重合体粒子の平均粒子径は190 nmであった。

[0188] 実施例 2

造膜助剤としてジエチルジグルコール (DEEG) を10質量部用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表4に記す。

[0189] 実施例 3～5

表4記載の複合重合体粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施した。

[0190] 表1、3には、複合重合体粒子の酸価 (mg KOH/g) 及び水酸基価 (mg KOH/g) の計算値を示した。

[0191] 酸価 = {使用したアクリル酸 (AA) のモル数} × {アクリルポリマー中のアクリル酸 (AA) の割合 (質量%)} × {KOHの分子量 (56.1)} × 1000 / 100 {複合重合体粒子中のアクリルポリマーの割合 (質量%)} }

[0192] 水酸基価 = {使用した2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) や2-ヒドロキシエチルアクリレート (2-HEA) のモル数} × {アクリルポリマー中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート (2-HEMA) や2-ヒドロキシエチルアクリレート (2-HEA) の割合 (質量%)} × {KOHの分子量 (56.1)} × 1000 / 100 × {複合重合体粒子中のアクリルポリマーの割合 (質量%)} }

[0193]

[表3]

	合成例4	合成例5	合成例6
フルオロポリマー	A-1	A-1	A-1
フルオロポリマー/アクリルポリマー	50/50	70/30	70/30
シード重合 単量体(質量%)			
MMA	53.2	78.2	83.0
n-BA	38.9	13.4	7.0
2-HEMA	5.0	-	5.0
2-HEA	-	5.0	-
AA	2.4	2.4	4.0
SiMA	1.0	1.0	1.0
界面活性剤 (対(フルオロポリマー+アクリルポリマー) 質量%)			
アニオン1	1	1	1
ノニオン1	1	1	1
複合体粒子物性			
ガラス転移温度(°C)	25	42	43
酸価	9.4	9.4	9.4
水酸基価	10.8	12.1	6.5

[0194] [表4]

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
複合重合体粒子	合成例1	合成例4	合成例5	合成例6
耐溶剤性試験	○	○	○	○
マジック汚染性試験	○	○	○	○
密着性試験	100/100	100/100	100/100	100/100
透明性試験	○	○	○	○

[0195] 含フッ素塗膜の製造工程

アルミ板上に前述実施例1～5のクリア塗料をバーコーター（No. 24）で塗布し、20℃で7日間乾燥して試験板を作成した。

得られた塗膜を「(11) 塗膜中の官能基の測定方法」に従って測定したところ、シロキサン結合、ウレタン結合、フッ素炭素結合を有することが確認

された。

請求の範囲

- [請求項1] 複合重合体粒子、ポリイソシアネート化合物及び水を含む水性分散体であって、
前記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とからなり、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有することを特徴とする水性分散体。
- [請求項2] フルオロポリマー（A）は、フッ化ビニル、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及び、クロロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種のフルオロオレフィン単位を含む請求項1記載の水性分散体。
- [請求項3] アクリルポリマー（B）は、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含む請求項1又は2記載の水性分散体。
- [請求項4] アクリルポリマー（B）は、アクリル酸エステル単位、メタクリル酸エステル単位、不飽和カルボン酸単位、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位及び加水分解性シリル基含有不飽和単量体単位を含む請求項1、2又は3記載の水性分散体。
- [請求項5] 複合重合体粒子は、ガラス転移温度が0～70℃である請求項1、2、3又は4記載の水性分散体。
- [請求項6] フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）が含有する水酸基1当量に対して、0.5～5.0当量のポリイソシアネート化合物を含む請求項1、2、3、4又は5記載の水性分散体。
- [請求項7] 更に、造膜助剤を含む請求項1、2、3、4、5又は6記載の水性分散体。
- [請求項8] 水性塗料である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の水性分散体。

- [請求項9] 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の水性分散体から得られることを特徴とする塗膜。
- [請求項10] 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の水性分散体を基材に塗装することにより得られることを特徴とする塗装物品。
- [請求項11] シロキサン結合及びウレタン結合を有することを特徴とする含フッ素塗膜。
- [請求項12] ポリイソシアネート化合物及び造膜助剤を溶媒に溶解又は分散させることにより溶液を調製する工程、及び、
フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）を含む水性分散体に、前記溶液を添加する工程を含む
ことを特徴とする製造方法。
- [請求項13] 前記水性分散体は、複合重合体粒子及び水を含み、前記複合重合体粒子は、フルオロポリマー（A）とアクリルポリマー（B）とからなり、フルオロポリマー（A）及びアクリルポリマー（B）のいずれか一方又は両方が、水酸基及び加水分解性シリル基を含有する請求項12記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/12(2006.01)i, C08K3/20(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L33/00
(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D133/14
(2006.01)i, C09D143/04(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-106451 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), claims; paragraphs [0035] to [0046], [0050] to [0051], [0055] to [0068]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-13
X	JP 07-228814 A (Asahi Glass Co., Ltd., Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 August 1995 (29.08.1995), claims; paragraphs [0008] to [0009], [0013], [0015], [0026], [0037], [0045] to [0062]; tables 1 to 4 (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May 2016 (16.05.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-031260 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0132] to [0150]; tables 1 to 2 (Family: none)	11 1-10, 12-13
X A	JP 2013-510768 A (Dow Corning Corp.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraphs [0036] to [0047] & US 2012/0225228 A1 claims; paragraphs [0037] to [0049] & WO 2011/060238 A1 & EP 2499292 A1	11 1-10, 12-13
A	WO 2003/002660 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 09 January 2003 (09.01.2003), entire text & US 2004/0192828 A1 entire text & EP 1411085 A1	1-13
A	JP 2009-155500 A (Sakai Silk Screen Co., Ltd., Mino Group Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), entire text (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062651

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062651

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-10

Document 1 cited in this international search report sets forth "a graft copolymer obtained by polymerizing a monomer that contains an organic silane compound (B) represented by specific formula (I) in the presence of a fluorine-containing resin (A) that has a reactive unsaturated double bond through an ester bond" (claim 1) and "a coating material which is obtained by dissolving or dispersing the graft copolymer in a solvent or in a dispersion medium" (claim 6).

In addition, document 2 cited in this international search report sets forth "a composition for curable coating materials, which contains a (meth)acrylic copolymer (A) having a crosslinkable functional group X, a fluoroolefin copolymer (B) having a crosslinkable functional group Y that is reactive with the group X, and a crosslinking promoter (C)" (claim 1).

Therefore, claim 1 has no special technical feature, since said claim 1 lacks novelty in the light of the documents 1 and 2.

Further, claims 2-10 are dependent on claim 1 and have an inventive relationship with claim 1, and are therefore classified into Invention 1.

(Invention 2) claim 11

It is not considered that the claim 11 has a special technical feature same as or corresponding to claim 1 which is classified into Invention 1.

Further, claim 11 is not dependent on claim 1.

In addition, claim 11 does not have a relationship such that said claim 11 is substantially same or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 11 cannot be classified into Invention 1.

Since claim 11 has a special technical feature that is "possession of a siloxane bond and a urethane bond", claim 11 is placed in Invention 2.

(Invention 3) claims 12-13

It is not considered that claims 12-13 have a special technical feature same as or corresponding to claims 1-10 classified into Invention 1 or claim 11 classified into Invention 2.

Further, claims 12-13 are not dependent on claims 1 and 11.

In addition, claims 12-13 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Inventions 1, 2.

Consequently, claims 12-13 cannot be classified into Invention 1.

Since claims 12 and 13 have a special technical feature that is "possession of: a step for preparing a solution by dissolving or dispersing a polyisocyanate compound and a film formation assistant in a solvent; and a step for adding the above-described solution into an aqueous dispersion containing a fluoropolymer (A) and an acrylic polymer (B)", claims 12 and 13 are placed in Invention 3.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, C08K3/20(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D143/04(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L1/00 - 101/14, C08K3/00 - 13/08, C09D1/00 - 10/00, C09D101/00 - 201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-106451 A (日立化成工業株式会社) 1999.04.20, 特許請求の範囲, 段落 [0035] - [0046], [0050] - [0051], [0055] - [0068], [表1] - [表3] (ファミリーなし)	1-13
X	JP 07-228814 A (旭硝子株式会社, 三菱レイヨン株式会社) 1995.08.29, 特許請求の範囲, 段落 [0008] - [0009], [0013], [0015], [0026], [0037], [0045] - [0062], [表1] - [表4] (ファミリーなし)	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.05.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安田 周史

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5579

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-031260 A (日本合成化学工業株式会社) 2012. 02. 16, 特許請求の範囲, 段落 [0 1 3 2] – [0 1 5 0], [表 1] – [表 2] (ファミリーなし)	11 1-10, 12-13
X A	JP 2013-510768 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2013. 03. 28, 特許請求の範囲, 段落 [0 0 3 6] – [0 0 4 7] & US 2012/0225228 A1, 特許請求の範囲, 段落 [0 0 3 7] – [0 0 4 9] & WO 2011/060238 A1 & EP 2499292 A1	11 1-10, 12-13
A	WO 2003/002660 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003. 01. 09, 全文 & US 2004/0192828 A1, 全文 & EP 1411085 A1	1-13
A	JP 2009-155500 A (株式会社サカイ・シルクスクリーン, 株式会社ミノグループ) 2009. 07. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(発明 1) 請求項 1-10

国際調査報告で引用された文献 1 には、「エステル結合を介して反応性の不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂 (A) の存在下に、特定の式 (I) で表わされる有機シラン化合物 (B) を含む単量体を重合させて得られるグラフト共重合体」(請求項 1)、及び「該グラフト共重合体を溶媒又は分散媒に溶解又は分散してなる塗料」(請求項 6) が記載されている。また、国際調査報告で引用された文献 2 には、「架橋性官能基 X を有する (メタ) アクリル系共重合体 (A)、X と反応する架橋性官能基 Y を有するフルオロオレフィン系共重合体 (B) および補助架橋剤 (C) を含む硬化性塗料用組成物」(請求項 1) が記載されている。

したがって、請求項 1 は、文献 1、2 により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

また、請求項 2-10 は請求項 1 の従属請求項であり、請求項 1 に対して発明の連関を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 11

請求項 11 は、発明 1 に区分された請求項 1 と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項 11 は請求項 1 の従属請求項ではない。さらに、請求項 11 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 11 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 11 は、「シロキサン結合及びウレタン結合を有すること」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 12-13

請求項 12-13 は、発明 1 に区分された請求項 1-10、又は発明 2 に区分された請求項 11 と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項 12-13 は請求項 1、11 の従属請求項ではない。さらに、請求項 12-13 は、発明 1、2 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 12-13 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 12-13 は、「ポリイソシアネート化合物及び造膜助剤を溶媒に溶解又は分散させることにより溶液を調製する工程、及び、フルオロポリマー (A) 及びアクリルポリマー (B) を含む水性分散体に、前記溶液を添加する工程を含む」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 3 に区分する。