

(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 9 月 29 日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152298 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/02 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01) *C09D 127/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053973
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 10 日(10.02.2016)
- (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 2015-061042 2015 年 3 月 24 日(24.03.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西岡 伸悟(NISHIOKA, Shingo); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 関口 学(SEKIGUCHI, Manabu); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 突廻 恵介(TSUKIMAWASHI, Keisuke); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大淵 美千栄, 外(OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区猿楽町二丁目 8 番 1 6 号 平田ビル 8 階 Tokyo (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, JP, 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), ユーラシア (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: COMPOSITION FOR COATING MATERIALS AND COATED BODY

(54) 発明の名称: 塗料用組成物及び塗装体

(57) Abstract: Provided are: a composition for coating materials, which is capable of forming a coating film that has excellent appearance and excellent hardness, while being suppressed in deterioration of the antifouling properties; and a coated body which is provided with a coating film that is formed from this composition for coating materials. A composition for coating materials according to the present invention is characterized by containing fluorine-containing polymer particles (A), a polyfunctional (meth)acrylate (B) and a liquid medium.

(57) 要約: 外観に優れ、防汚性の劣化が抑制され、硬度にも優れる塗膜を形成できる塗料用組成物、及び該塗料用組成物により形成された塗膜を備える塗装体を提供する。本発明に係る塗料用組成物は、含フッ素重合体粒子 (A) と、多官能 (メタ) アクリレート (B) と、液状媒体と、を含有することの特徴とする。



WO 2016/152298 A1

明 細 書

発明の名称：塗料用組成物及び塗装体

技術分野

[0001] 本発明は、塗料用組成物、該組成物を含有する塗料、及び該塗料用組成物又は該塗料により形成された塗膜を備える塗装体に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素系重合体は、耐熱性、耐候性、電気絶縁性等に優れ、ガラス、金属、樹脂、木材、スレート等の各種基材に対して防汚性や耐薬品性を付与するコーティング剤として用いられている。しかしながら、含フッ素系重合体は、基材への密着性が劣り、形成される塗膜が柔らかくなりやすいという課題があった。例えば、特許文献1や特許文献2に開示されている含フッ素系重合体においても、ガラスや硬質アルミ等の各種基材上に塗布した場合には、十分な硬度を有する塗膜が得られるとは言い難い。

[0003] 塗膜の硬度を向上させるために、特許文献3や特許文献4では、含フッ素系重合体に有機ケイ素系オリゴマーを配合する技術が開示されている。また、特許文献5では、含フッ素系重合体と（メタ）アクリル系重合体との複合重合体粒子の水性分散体と、有機ケイ素化合物と（メタ）アクリル系重合体との複合重合体粒子の水性分散体との配合技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平10-120858号公報
特許文献2：特開2009-227754号公報
特許文献3：特開平08-120211号公報
特許文献4：国際公開第98/23680号
特許文献5：特開2003-286440号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献に開示されるいずれの技術を用いた場合でも、塗膜としての重要な特性である、塗膜の外観及び防汚性や、塗膜の硬度は十分なものではなかった。

[0006] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、前記課題の少なくとも一部を解決することで、外観に優れ、防汚性の劣化が抑制され、硬度にも優れる塗膜を形成できる塗料用組成物、及び該塗料用組成物により形成された塗膜を備える塗装体を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様又は適用例として実現することができる。

[0008] [適用例 1]

本発明に係る塗料用組成物の一態様は、
含フッ素重合体粒子（A）と、多官能（メタ）アクリレート（B）と、液状媒体と、を含有することを特徴とする。

[0009] [適用例 2]

適用例 1 の塗料用組成物において、
前記含フッ素重合体粒子（A）と前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計 100 質量部に対して、前記多官能（メタ）アクリレート（B）を 20～95 質量部含有することができる。

[0010] [適用例 3]

適用例 1 または適用例 2 の塗料用組成物において、
前記含フッ素重合体粒子（A）と前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計 100 質量部に対して、さらに、重合開始剤（C）を 1～10 質量部含有することができる。

[0011] [適用例 4]

適用例 1 ないし適用例 3 のいずれか一例の塗料用組成物において、
前記多官能（メタ）アクリレート（B）が、液状媒体中に分散したエマルジョン状であることができる。

[0012] [適用例 5]

適用例 1 ないし適用例 4 のいずれか一例の塗料用組成物において、さらに、フィラーを含有することができる。

[0013] [適用例 6]

本発明に係る塗装体の一態様は、

適用例 1 ないし適用例 5 のいずれか一例の塗料用組成物が塗布及び乾燥されて形成された塗膜と、を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明に係る塗料用組成物によれば、外観や防汚性に優れると共に、硬度にも優れる塗膜を形成することができ、また該塗料用組成物により形成された上記特性を有する塗膜を備える塗装体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。なお、本明細書における「～（メタ）アクリレート」とは、「～アクリレート」及び「～メタクリレート」の双方を包括する概念である。また、「（メタ）アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」及び「メタクリル酸～」の双方を包括する概念である。

[0016] 1. 塗料用組成物

本実施の形態に係る塗料用組成物は、含フッ素重合体粒子（A）（以下、「（A）成分」ともいう）と、多官能（メタ）アクリレート（B）（以下、「（B）成分」ともいう）と、液状媒体と、を含有する。以下、本実施の形態に係る塗料用組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0017] 1. 1. 含フッ素重合体粒子（A）

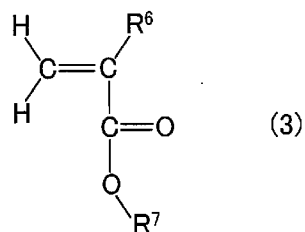
本実施の形態に係る塗料用組成物に含有される含フッ素重合体粒子（A）は、液状媒体中に粒子として分散されたラテックス状である。塗料用組成物がラテックス状であると、塗料としての塗布性が良好となる。含フッ素重合

体粒子（Ａ）は、含フッ素系重合体を含有する。以下、含フッ素系重合体を構成する各繰り返し単位について説明する。

[0018] １．１．１．含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位

本実施の形態において使用される含フッ素系重合体は、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位を有することが好ましい。含フッ素エチレン系単量体としては、例えばフッ素原子を有するオレフィン、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。フッ素原子を有するオレフィンとしては、例えばフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等が挙げられる。フッ素原子を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば下記一般式（３）で表される化合物、（メタ）アクリル酸 3-[4-[1-トリフルオロメチルー 2, 2-ビス[ビス(トリフルオロメチル)フルオロメチル]エチニルオキシ]ベンゾオキシ] 2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

[0019] [化1]



（一般式（３）中、 R^6 は水素原子又はメチル基であり、 R^7 はフッ素原子を含有する炭素数 1～18 の炭化水素基である。）

[0020] 上記一般式（３）中の R^7 としては、例えば炭素数 1～12 のフッ化アルキル基、炭素数 6～16 のフッ化アリール基、炭素数 7～18 のフッ化アラルキル基等が挙げられるが、これらの中でも炭素数 1～12 のフッ化アルキル基であることが好ましい。上記一般式（３）中の R^7 の好ましい具体例としては、例えば 2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル基、 β -(パーフルオロオクチル)エチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチ

ル基、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル基、1 H, 1 H, 9 H-パーフルオロ-1-ノニル基、1 H, 1 H, 11 H-パーフルオロウンデシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

[0021] 含フッ素エチレン系単量体としては、これらの中でもフッ素原子を有するオレフィンが好ましく、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン及び六フッ化プロピレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。上記の含フッ素エチレン系単量体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0022] 含フッ素重合体粒子(A)を構成する含フッ素系重合体の繰返し単位の合計を100質量%としたときに、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位を5~99質量%の割合で含有することができ、10~80質量%の割合で含有することもできる。含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位の含有割合が前記範囲であると、塗膜の成膜性や密着性をより向上させることができる。

[0023] 含フッ素系重合体は、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位のみを有していてもよく、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位以外の、後述する共重合可能な、その他の単量体に由来する繰返し単位を有していてもよい。

[0024] 含フッ素系重合体がフッ化ビニリデンに由来する繰返し単位を含有する場合、その含有割合は、好ましくは50~100モル%であり、より好ましくは60~98モル%である。含フッ素重合体が四フッ化エチレンに由来する繰返し単位を含有する場合、その含有割合は、好ましくは50モル%以下であり、より好ましくは1~50モル%であり、さらに好ましくは2~30モル%である。含フッ素重合体が六フッ化プロピレンに由来する繰返し単位を含有する場合、その含有割合は、好ましくは1~50モル%であり、より好ましくは2~30モル%である。

[0025] 1. 1. 2. その他の単量体

上記含フッ素系重合体は、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し

単位以外の単量体に由来する繰り返し単位を有してもよい。その他の単量体としては、国際公開第2014/112252号等に記載の単量体を使用することができる。例えば不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和ニトリル、カルボニル基含有化合物、共役ジエン、芳香族ビニル、ビニルエーテル、アリルエーテル、アルコキシシラン等が挙げられる。これらの単量体については、含フッ素重合体粒子(A)を構成する重合体の繰り返し単位の合計を100質量%としたときに、10~90質量%の割合で含有することができ、20~85質量%の割合で含有することもできる。

[0026] 上記不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば不飽和カルボン酸のアルキルエステル、不飽和カルボン酸のシクロアルキルエステル、不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0027] 上記不飽和カルボン酸としては、エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のモノ又はジカルボン酸を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸よりなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

[0028] 上記 α 、 β -不飽和ニトリルとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。

[0029] 上記カルボニル基含有化合物としては、例えば(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、アクロレイン等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。

[0030] 上記共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,

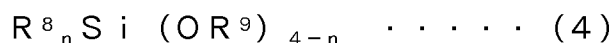
3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。

[0031] 上記芳香族ビニルとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、p-ヒドロキシスチレン等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。

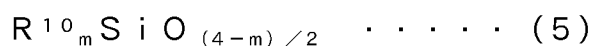
[0032] 上記ビニルエーテルとしては、例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-アミノエチルビニルエーテル等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。

[0033] 上記アリルエーテルとしては、例えばメチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル等を挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。

[0034] 上記アルコキシシランとしては、下記一般式(4)及び下記一般式(5)で表される単量体よりなる群から選択される少なくとも1種の単量体を挙げることができる。



(式中、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に炭素数1～8の有機基を表し、 n は0～3の整数を表す。)



(式中、 R^{10} は炭素数1～8の有機基を表し、 m は0～3の数を表す。)

[0035] 上記一般式(4)及び(5)で表される単量体において、 R^8 及び R^{10} は炭

素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。R⁹としては、例えば、炭素数 1～8 の、アルキル基、アリール基、アシル基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基等が挙げられる。アシル基としては、好ましくは炭素数 1～6 のアシル基であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基等が挙げられる。上記一般式 (4) 中に複数存在する R⁸や R⁹は、相互に同一でも異なってもよい。これらのアルコシキシランは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0036] 1. 1. 3. 含フッ素重合体粒子 (A) の調製

含フッ素重合体粒子 (A) は、上記のような構成を取るものである限り、その合成方法は特に限定されないが、例えば公知の乳化重合工程又はこれを適宜に組み合わせることによって、容易に合成することができ、国際公開第 2014/112252 号等に記載の方法などで調製することができる。

[0037] 例えば、含フッ素重合体粒子 (A) が、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体 (A a) と、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位を有する重合体 (A b) と、を有する場合、先ず、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体 (A a) を公知の方法によって合成する。次いで、該重合体 (A a) に重合体 (A b) を構成するための単量体を加え、重合体 (A a) を含有する重合体粒子の編み目構造の中に前記単量体を吸収させた後、重合体 (A a) の編み目構造の中で吸収させた単量体を重合して重合体 (A b) を合成する方法により、含フッ素重合体粒子 (A) を容易に製造することもできる。

[0038] 含フッ素重合体粒子 (A) 中の重合体 (A a) の含有割合は、含フッ素重合体粒子 (A) 100 質量部中、5～99 質量部とすることができ、10～

80質量部とすることもできる。含フッ素系重合体が重合体(Aa)を前記範囲で含有することにより、成膜性と密着性とのバランスがより良好となる。

[0039] 含フッ素重合体粒子(A)中の重合体(Ab)の含有割合は、含フッ素重合体粒子(A)100質量部中、10～90質量部であることができ、20～85質量部であることもできる。含フッ素重合体粒子(A)が重合体(Ab)を前記範囲で含有することにより、成膜性と密着性とのバランスがより良好となる。

[0040] 含フッ素重合体粒子(A)の製造、すなわち重合体(Aa)の重合もしくは得られた重合体(Aa)中に単量体を吸収させた後に行う重合体(Ab)の重合又はこれらの双方は、公知の乳化剤(界面活性剤)、重合開始剤、分子量調整剤等の存在下で行うことができる。

[0041] 1. 1. 4. 含フッ素重合体粒子(A)の平均粒子径

含フッ素重合体粒子(A)の平均粒子径(Da)は30～400nmの範囲にあることが好ましく、50～250nmの範囲にあることがより好ましい。含フッ素重合体粒子(A)の平均粒子径(Da)が前記範囲にあると、製膜した際に緻密な塗膜を作成することができるので、耐候性の劣化を効果的に抑制することができる。

[0042] なお、含フッ素重合体粒子(A)の平均粒子径(Da)とは、光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、小さい粒子から粒子を累積したときの粒子数の累積度数が50%となる粒子径(D50)の値である。このような粒度分布測定装置としては、例えばコールターLS230、LS100、LS13320(以上、Beckman Coulter, Inc製)や、FAR-1000(大塚電子株式会社製)等を挙げることができる。これらの粒度分布測定装置は、重合体粒子の一次粒子だけを評価対象とするものではなく、一次粒子が凝集して形成された二次粒子をも評価対象とすることができる。従って、これらの粒度分布測定装置によって測定された粒度分布は、塗料中に含まれる重合体粒子の分散状態の指標

とすることができる。

[0043] 1. 2. 多官能（メタ）アクリレート（B）

本実施の形態に係る塗料用組成物は、多官能（メタ）アクリレート（B）を含有する。本実施形態に係る塗料用組成物中に多官能（メタ）アクリレート（B）を含有させることにより、得られる塗膜は緻密となり、硬度を向上させ、防汚性の劣化が抑制される。また、一般的には多官能（メタ）アクリレートは反応して塗膜となる際に大きな体積収縮を起こす。このため、塗膜に皺が寄るなど外観や表面粗さが劣化する場合が多いが、本実施の形態に係る塗料用組成物は表面粗さが小さく良好な外観の塗膜を作成することが可能となる。

[0044] 塗膜の防汚性の劣化が抑制される効果の発現機構は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、含フッ素重合体粒子（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）との親和性が良好であるために、含フッ素重合体粒子（A）が多官能（メタ）アクリレート（B）中に均一に分散された塗膜を形成し、塗膜が雨水等に晒された場合でも緻密な膜を保持できると考えられる。加えて、含フッ素重合体粒子（A）が塗膜中に均一に分散していることで、含フッ素重合体粒子（A）の太陽光による劣化が抑制され、その結果、防汚性の劣化を抑制できると推測される。

[0045] また、一般的にラテックスのような重合体粒子の分散液へ新たな成分を添加すると、その新たな成分がトリガーとなり凝集が発生しやすい。ところが、多官能（メタ）アクリレート（B）は重合体粒子の分散性に与える影響が小さいため、凝集の発生を抑制することができる。そのため、本願発明の塗料用組成物と着色剤とを混合して塗料を作製する際にもトリガーとなる成分が存在しないため、重合体粒子や着色剤の凝集を抑制することができる。これにより、基材の表面により均質な塗膜を作製することができるため、このような塗膜を備える塗装体は、良好な外観及び防汚性を有するものと推測される。

[0046] さらに、塗料用組成物に多官能（メタ）アクリレート（B）を添加するこ

とにより、塗料の流動性を向上させることもできると考えられる。塗料の流動性が向上する結果、より均一な厚みの塗膜を形成することができ、良好な外観及び防汚性を発現することができると考えられる。

[0047] 上記多官能（メタ）アクリレート（B）の具体例としては、2官能の化合物として、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（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、1, 9-ノナンジオールジ（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、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレートなどを：3官能の化合物として、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、グリセリントリ（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）アクリレートなどを：4官能以上の化合物として、例えばペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートなどを、それぞれ挙げることができるほか；4官能以上の化合物として、例えば分子内に4個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴエステル（メタ）アクリレート類、分子内に4個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴエーテル（メタ）アクリレート類、分子内に4個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴエポキシ（メタ）アクリレート類など、及びこれらの化合物の水酸基にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドが付加してなる化合物のポリ（メタ）アクリレートなどを使用することができる。

[0048] これらのうち、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

テトラ（メタ）アクリレート及びジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートから選択される１種以上を使用することが好ましい。

[0049] 上記のような多官能（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、東亜合成（株）製のアロニックスM-208、M-210、M-211B、M-215、M-220、M-225、M-270、M-240、M-309、M-310、M-321、M-350、M-360、M-313、M-315、M-306、M-305、M-303、M-452、M-450、M-408、M-403、M-400、M-402、M-404、M-406、M-405、M-460、M-510、M-520、M-1100、M-1200、M-320、M-233、M-245、M-260、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、TO-1382など；

[0050] 日本化薬（株）製のKAYARAD R-526、NPGDA、PEG400DA、FM-400、R-167、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-604、R-684、GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、PET-30、T-1420、RP-1040、DPHA、MAX-3510、DPEA-12、DPHA-2C、DPHA-40H、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、TC-120S、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPT

Aなど；新中村化学（株）製のA-9300、A-TMM-3、A-TMPT、AD-TMP、A-TMMT、A-9550、A-DPHなど；共栄社化学（株）製のライトアクリレート1, 9-ND-A、PE-4A、DPE-6Aなどを挙げることができる。

[0051] 本発明において好ましく使用される多官能（メタ）アクリレート（B）は、その（メタ）アクリル当量が、好ましくは1,000g/eq以下であり、より好ましくは50～600g/eqである。（メタ）アクリル当量が1,000g/eq以下である多官能（メタ）アクリレートを使用することにより、形成される塗膜の耐擦傷性及び硬度を高めることができる。なお、本発明において、（メタ）アクリル当量とは、（メタ）アクリロイル基1モル当たりの分子量であり、

$$\frac{(\text{多官能（メタ）アクリレート化合物の分子量})}{(\text{多官能（メタ）アクリレート化合物1分子量当たりの（メタ）アクリロイル基の数})}$$

で表される値である。

[0052] 本発明においては、（メタ）アクリル当量が同じである多官能（メタ）アクリレートのみを使用してもよいし、（メタ）アクリル当量が異なる複数種の多官能（メタ）アクリレートの混合物を使用してもよい。後者の場合、多官能（メタ）アクリレートの（メタ）アクリル当量は、混合物全体の平均値として評価すればよい。

[0053] 本実施形態に係る塗料用組成物において、多官能（メタ）アクリレート（B）は液状媒体中に分散したエマルジョン状であることが好ましい。多官能（メタ）アクリレート（B）がエマルジョン状であると、塗料用組成物中に均一に分散させやすいので、良好な外観及び防汚性を備えた均質な硬化膜が得られやすい。

[0054] また、多官能（メタ）アクリレート（B）がエマルジョン状であると、塗料用組成物を調製する際に、水溶性溶剤などを添加して、必要に応じて加熱することにより、該水溶性溶剤中に多官能（メタ）アクリレート（B）を溶解させることができる。このような水溶性溶剤としては、例えばN-メチル

ピロリドン、ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t－ブチルアルコール等のアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ホルロン、アセトフェノン、イソホルロン等のケトン；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド・スルホン化合物等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。そして、この溶液中に含フッ素重合体粒子（A）が存在すると、含フッ素重合体粒子（A）の網目構造の中に多官能（メタ）アクリレート（B）の全部もしくは一部を分子レベルで吸収させることができる。その後、冷却して水溶性溶剤をエバポレーターなどにより除去すると、多官能（メタ）アクリレート（B）が入り組んだ含フッ素重合体粒子（A）を含有する塗料用組成物を得ることができる。このようにして得られた塗料用組成物は、外観や硬度に優れる塗膜を特に形成しやすい傾向がある。

[0055] 本発明で使用される多官能（メタ）アクリレート（B）の使用割合は、前記含フッ素重合体粒子（A）と前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計100質量部に対して、20～95質量部であることが好ましく、30～90質量部であることがより好ましく、35～80質量部であることが特に好ましい。前記範囲の使用割合とすることにより、塗料用組成物の塗布性を維持しつつ、塗膜の硬度を高くすることができる。

[0056] 1. 3. 重合開始剤（C）

重合開始剤（C）は、光照射または加熱によって多官能（メタ）アクリレート（B）の重合を開始する活性種を発生する成分である。本発明で使用される多官能（メタ）アクリレート（B）は、好ましくは加熱のみによって自発的に重合を開始することができるから、塗料用組成物が重合開始剤（C）を含有していなくても高品位の塗膜を得ることができるが、任意的に重合開始剤（C）を含有してしてもよい。この重合開始剤（C）は、水溶性であっても油溶性であってもよい。重合開始剤（C）の具体例は、例えば以下の通

りである。

[0057] 光照射によって活性種を発生する重合開始剤 (C) としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)などを挙げることができる。これらの市販品としては、例えばBASFジャパン(株)製のイルガキュア 127、184、369、379、651、500、819、907、784、2959、OXE01、OXE02、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、ルシリンTPO、8893; UCB社製のユベクリルP36; フラテッリ・ランベルティ社製のエザキュア-KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/Bなどを挙げることができる。

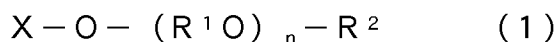
[0058] 加熱によって活性種を発生する重合開始剤 (C) としては、例えばハイド

ロパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類などの有機過酸化物；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などを挙げることができる。

[0059] 本実施の形態に係る塗料用組成物における重合開始剤（C）の含有割合は、前記含フッ素重合体粒子（A）と前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましく、2～5質量部であることが好ましく、2～4.5質量部であることがさらに好ましい。前記範囲の使用割合とすることにより、塗料用組成物の塗布性を維持しつつ、塗膜の硬度を高くすることができる。

[0060] 1. 4. 界面活性剤（D）

本実施の形態に係る塗料用組成物は、好ましくは界面活性剤（D）を含有することができる。上記塗料用組成物に含有し得る界面活性剤（D）は、オキシアルキレン鎖を含むアニオン界面活性剤であるのが好ましく、下記一般式（1）で表される化合物を含むものであることがより好ましい。



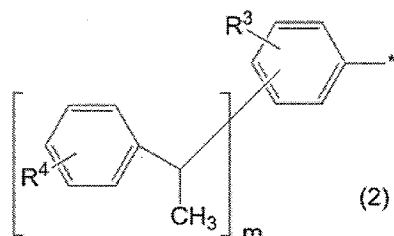
（上記式（1）中、Xは芳香環を有する基であり、R¹は炭素数2～4のアルキレン基であり、R²は水素原子、PO(OM)₂またはSO₃M（ただしMは水素原子、アンモニウムイオンまたは金属イオンである。）であり、そしてnは5～150の整数である。）

[0061] R¹のアルキレン基としては、例えば1, 2-エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 3-ブチレン基などを挙げることができる。R²中のMにおける金属イオンとしては、1価のカチオンであることが好ましく、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオンを挙げることができる。

[0062] 上記Xにおける芳香環としては、例えば、置換もしくは非置換の、ベンゼ

ン環、ナフタレン環などを挙げることができ、置換もしくは非置換のベンゼン環が好ましい。Xとして特に好ましくは下記一般式（２）で表される基である。

[0063] [化2]



（式（２）中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基であり、 m は１～３の整数であり、そして「＊」は結合手であることを示す。）

[0064] 式（２）中、 R^3 および R^4 のアルキル基としては、炭素数１～３のアルキル基が好ましく、それぞれ独立に例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基などであることができる。 R^3 および R^4 としては、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

[0065] 上記一般式（１）で表される化合物の具体例としては、ニューコール 707-SF、ニューコール 714-SF、ニューコール 740-SF、ニューコール 2607-SF（以上、日本乳化剤（株）製）などを好適に使用することができる。

[0066] 本実施の形態に係る塗料用組成物に含有し得る界面活性剤（D）としては、上記式（１）で表される化合物のみを使用してもよく、上記式（１）で表される化合物とその他の界面活性剤とを併用してもよい。ここで使用されるその他の界面活性剤としては、公知の乳化剤を好適に例示することができ、例えばノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、反応性乳化剤などを使用することができる。これらの具体例としては、上記ノニオン性乳化剤として、例えばポリエチレングリコールまたはポリアルキレングリコールのアルキルエステル、脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、アルキルエーテル、アルキルフェニルエーテルなどを挙げること

ができる。

[0067] また、アニオン性乳化剤として、例えば高級アルコールの硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、デヒドロアビエチン酸塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩などを、それぞれ挙げるることができる。反応性乳化剤としては、商品名で、例えばラテムルS-180A（花王（株）製）；エレミノールJS-2（三洋化成工業（株）製）；アクアロンKH-10（第一工業製薬（株）製）；アデカリアソープSE-10N、SR-1025（以上、（株）ADEKA製）；Antox MS-60（日本乳化剤（株）製）；サーフマーFP-120（東邦化学工業（株）製）などを挙げるることができる。

[0068] 本実施形態に係る塗料用組成物における界面活性剤（D）の含有割合は、多官能（メタ）アクリレート（B）100質量部に対して、好ましくは0.01～99質量部である。

[0069] 1. 5. 液状媒体

本実施の形態に係る塗料用組成物は、液状媒体を含有する。液状媒体としては、水を含有する水系媒体であることが好ましい。この水系媒体には、水以外の非水系媒体を含有させることができる。その塗布性を改善する観点から、60～350℃の標準沸点を有する非水系媒体を含有することができる。このような非水系媒体の具体例としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；トルエン、キシレン、n-ドデカン、テトラリン等の炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、2-エチルー1-ヘキサノール、1-ノナノール、ラウリルアルコール等のアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ホロン、アセトフェノン、イソホロン等の

ケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル、酪酸イソペンチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル；*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン等のアミン化合物； γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン等のラクトン；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド・スルホン化合物等を挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。液状媒体が水及び水以外の非水系媒体を含有する場合、液状媒体の全量100質量%中、90質量%以上が水であることが好ましく、98質量%以上が水であることがより好ましい。本実施の形態に係る塗料用組成物は、液状媒体として水系媒体を使用することにより、環境に対して悪影響を及ぼす程度が低くなり、取扱作業者に対する安全性も高くなる。

[0070] 液状媒体中に含まれる非水系媒体の含有割合は、液状媒体100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。非水系媒体の含有割合が前記範囲であると、塗膜の塗工性や密着性をより向上させることができる。

[0071] 1. 6. その他の添加剤

本実施の形態に係る塗料用組成物は、必要に応じて前述した成分以外の添加剤を含有することができる。このような添加剤としては、例えば増粘剤、架橋剤、消泡剤、成膜助剤（ブチルセロソルブ、テキサノール等）、凍結防止剤（エチレングリコール、プロピレングリコール等）、pH調整剤（アンモニア水、エタノールアミン等）、表面調整剤、フィラー等が挙げられる。これらの添加剤の添加量は、本実施の形態に係る塗料用組成物の液状媒体を除いた成分100質量部に対して、60質量部以下とすることができる。

[0072] 本実施の形態に係る塗料用組成物に添加することのできる増粘剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース化合物；上記セルロース化合物のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸、変性ポリ（メタ）アクリル酸等のポリカルボン酸；上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；ポリビ

ニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系（共）重合体；（メタ）アクリル酸、マレイン酸及びフマル酸等の不飽和カルボン酸と、ビニルエステルとの共重合体の鹼化物等の水溶性ポリマー等を挙げることができる。これらの中でも特に好ましい増粘剤としては、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩等である。

[0073] 本実施の形態に係る塗料用組成物は、架橋剤を含有することができる。使用することのできる架橋剤としては、ヒドラジン誘導体、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、アミノ化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、酸無水物、アミン化合物、アジリジン化合物が挙げられる。

[0074] 本実施の形態に係る塗料用組成物に添加することのできる消泡剤としては、シリコン系消泡剤、ポリマー系消泡剤等が挙げられる。

[0075] 本実施の形態に係る塗料用組成物は、その塗工性を改善する観点から、表面調整剤を含有することができる。表面調整剤としてはシロキサン化合物、アクリル系共重合体、メタクリル系共重合体等が挙げられる。

[0076] 本実施の形態に係る塗料用組成物は、防汚性を向上させるために、フィラーを含有することができる。フィラーとしては、親水基を有する無機フィラーが好ましい。塗膜中にフィラーが含まれることで、塗膜の表面が均一に親水化されるので、塗膜の表面に付着する汚染物質が拡散されて見え難くなるという効果が得られる。無機フィラーとしては、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が挙げられる。本実施の形態に係る塗料用組成物の液状媒体を除いた成分100質量部に対して、フィラーの含有割合は、60質量部以下が好ましく、5～55質量部がさらに好ましい。また、フィラーがシリカである場合、フィラーの平均粒子径は10～300nmが好ましく、30～200nmがより好ましい。

[0077] 2. 塗料

本願発明における「塗料」とは、保護、美装、又は独自の機能を付与するために、基材の表面に塗り付ける流動体のことをいう。本願発明における「

塗膜」とは、塗料を基材の表面に塗布した後、乾燥させて形成された膜のことをいう。

[0078] 上述した塗料用組成物は、着色剤を含有していないため、クリア塗装用の塗料として使用することができる。また、着色する等して塗膜に更なる機能を付与するために、必要に応じて無機顔料、有機顔料、充填剤等の無機あるいは有機化合物等の着色剤を上述した塗料用組成物に添加して使用することもできる。

[0079] 本実施の形態に係る塗料は、上述の塗料用組成物と、着色剤と、を含有することを特徴とする。本実施の形態に係る塗料によれば、着色による美装だけではなく、上述の塗料用組成物に由来する機能、すなわち外観に優れ、防汚性の劣化が抑制され、硬度にも優れた塗膜を形成することができる。以下、本実施の形態に係る塗料に含まれる成分について詳細に説明する。ただし、塗料用組成物については、上述した通りであるから説明を省略する。

[0080] 2. 1. 着色剤

着色剤は、特に制限はなく、目的とする塗膜に応じて適宜適当な材料を選択することができる。着色剤としては、必要に応じて、無機顔料、有機顔料、充填剤等の無機あるいは有機化合物を添加・配合し使用することもできる。

[0081] 2. 2. その他の成分

本実施の形態に係る塗料は、必要に応じて前述した成分以外の成分を含むことができる。このような成分としては、例えば上記「1. 5. 液状媒体」に記載したような非水系媒体、上記「1. 6. その他の添加剤」に記載したような増粘剤、カーボンブラック、2 硫化モリブデン、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、珪酸カルシウム等の充填材、上記「1. 6. その他の添加剤」に記載したような消泡剤、上記「1. 6. その他の添加剤」に記載したような表面調整剤等が挙げられる。

[0082] 2. 3. 塗料の製造方法

本実施の形態に係る塗料は、着色剤を使用する場合、前述の塗料用組成物

と、着色剤と、液状媒体と、必要に応じて用いられる添加剤と、を混合することにより製造することができる。これらの混合には公知の手法による攪拌によって行うことができる。塗料を製造するための混合攪拌としては、分散液中に着色剤の凝集体が残らない程度に攪拌し得る混合機と、必要にして十分な分散条件とを選択する必要がある。混合機としては、例えばボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサー等を例示することができる。

[0083] 3. 塗装体

本実施の形態に係る塗装体は、基材と、前記基材の表面に上述の塗料用組成物又は塗料が塗布及び乾燥されて形成された塗膜と、を備えることを特徴とする。かかる塗膜は、適宜の基材の表面に、上述の塗料用組成物又は塗料を塗布し、それを乾燥させることにより形成することができる。該塗膜を備える塗装体は、外観に優れ、良好な防汚性が長期間保持され、表面の硬度にも優れている。

[0084] 塗装体の基材としては、特に制限されないが、例えばセメント、タイル、金属、プラスチック、ガラス等の基材が挙げられる。これらの基材の表面に上述の塗料用組成物又は塗料を塗布して形成された塗膜は、高耐久保護コーティング材として使用することができる。また、該塗膜は、建築、建材、自動車等、屋外使用を想定した耐久性及び耐汚染性が要求される遮熱塗膜や防食塗膜として好適に用いられる他、フェルトやガラス、紙等の多孔質物質への含浸加工材、パッキング材、繊維・織物や畳の保護膜としても好適に使用することができる。

[0085] 塗料用組成物又は塗料の基材への塗布方法についても特に制限はない。塗布は、例えばドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法、スプレー塗布、バーコーター、ナイフコーター、スクリーン印刷、スピコーター、アプリケーションター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター、フレキソ印刷、等の適宜の方法によることができる。

[0086] 4. 実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0087] 4. 1. 実施例 1

4. 1. 1. 含フッ素重合体粒子 (A) の作製

電磁式攪拌機を備えた内容積約 6 L のオートクレーブの内部を十分に窒素置換した後、脱酸素した純水 2.5 L 及び乳化剤としてパーフルオロデカン酸アンモニウム 25 g を仕込み、350 rpm で攪拌しながら 60℃ まで昇温した。次いで、単量体であるフッ化ビニリデン (VDF) 88 モル%、四フッ化エチレン (TFE) 6 モル%、六フッ化プロピレン (HFP) 6 モル% の混合組成を有する混合ガスを導入し、80℃ に昇温した。内圧は 2.5 MPa であった。その後、重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートを 20% 含有するフロニ 113 溶液 25 g を窒素ガスを使用して圧入し、重合を開始した。開始後は内圧 2.5 MPa となるように VDF / TFE / HFP = 88 / 6 / 6 (モル%) の混合ガスを追加添加した。12 hr の反応後、反応容器を冷却し反応を終了し、含フッ素重合体が粒子状に水に分散した水分散体 (ラテックス) を得た。得られた分散体中の含フッ素重合体濃度は 48 質量% であり、水を加えて固形分濃度 40 質量% とした。得られた含フッ素重合体につき、 ^{19}F -NMR により分析した結果、各単量体のモル組成比は VDF / TFE / HFP = 88 / 6 / 6 であった。得られた含フッ素重合体粒子の平均粒子径は 75 nm であった。

[0088] 4. 1. 2. 多官能 (メタ) アクリレート (B) の水分散体の作製

SUS 製容器に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) 100 質量部仕込み、40℃ に昇温した後、ホモディスパーにて 2000 rpm で攪拌下、乳化剤「ニューコール 707-SF」(商品名、株式会社日本乳化剤製) 5 質量部を 1 / 5 量ずつ 4 分間隔で投入し、さらにイオン交換水 93 質量部加え、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを 50%

含有する水分散体を得た。

[0089] 4. 1. 3. 塗料用組成物の作製

容量7Lのセパラブルフラスコの内部を十分に窒素置換した後、含フッ素重合体粒子(A)として「4. 1. 1. 含フッ素重合体粒子(A)の作製」の工程で得られた水分散体に含まれる含フッ素重合体粒子(A)30質量部に対し、多官能(メタ)アクリレート(B)として「4. 1. 2. 多官能(メタ)アクリレート(B)の水分散体の作製」の工程で得られた水分散体に含まれるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート70質量部、重合開始剤(C)としてIrgacure184(商品名、株式会社BASFジャパン社製)2.1質量部及びIrgacure907(商品名、株式会社BASFジャパン社製)2.1質量部、メチルエチルケトン100質量部を順次仕込み、65℃に昇温した後、2時間加熱した。その後、冷却し、エバポレーターにてメチルエチルケトンを除去し、(A)成分と(B)成分の合計量が47質量%である塗料用組成物を得た。

[0090] 4. 1. 4. 塗膜の評価

<外観評価>

上記で得られた塗料用組成物を、易接着層処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム(製品名「コスモシャインA4300」、膜厚188 μ m、東洋紡社製)上にバーコーターを用いて膜厚5 μ mに塗工した。130℃で2分乾燥した後、高圧水銀灯を用いて空気下で照射量300mJ/cm²の強度で紫外線を照射して硬化塗膜を形成した。このようにして得られた硬化塗膜の外観を目視にて評価した。なお、評価基準は以下の通りであり、その結果を表1に併せて示した。

- ・「◎」…平滑、白化なし。
- ・「○」…わずかに面状が悪い、または膜がやや白化している。
- ・「×」…かなり面状が悪い。

[0091] <防汚性評価>

上記の外観評価用と同様の方法で得られた塗膜に対して、屋外(四日市市

）で南面45° 6ヶ月暴露し、測色計（コニカミノルタ製、CM2002）によりΔE値を測定した。なお、評価基準は以下の通りであり、その結果を表1に併せて示した。

- ・「◎」…ΔEが4未満であり、非常に良好である。
- ・「○」…ΔEが4以上5未満であり、良好である。
- ・「△」…ΔEが5以上6未満であり、やや不良である。
- ・「×」…ΔEが6以上であり、不良である。

[0092] <鉛筆硬度評価>

上記の外観評価用と同様の方法で得られた塗膜に対して、JIS K5600-5-4に準拠し、鉛筆硬度を評価した。その結果を表1に併せて示した。

[0093] <表面平滑性評価>

上記の外観評価用と同様の方法で得られた塗膜に対して、AFM（日立ハイテクサイエンス製、高分解能多機能型ユニットS-image、プローブ顕微鏡ステーションNanoNavireal）観察により表面粗さ（Ra値 単位：nm）を計測した。その結果を表1に併せて示した。

[0094] 4. 2. 実施例2～8、10～15、17

含フッ素重合体粒子（A）、多官能（メタ）アクリレート（B）、重合開始剤（C）をそれぞれ表1に記載の仕込み量（質量部）及び種類とした以外は、上記実施例1と同様にして塗料用組成物を調製した。また、得られた塗料用組成物について、上記実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に併せて示した。

[0095] 4. 3. 実施例9

容量7Lのセパブルフラスコの内部を十分に窒素置換した後、含フッ素重合体粒子（A）として「4. 1. 1. 含フッ素重合体粒子（A）の作製」の工程で得られた水分散体に含まれる含フッ素重合体粒子（A）10質量部に対し、多官能（メタ）アクリレート（B）として「4. 1. 2. 多官能（メタ）アクリレート（B）の水分散体の作製」の工程で得られた水分散体に

含まれるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート90質量部、重合開始剤(C)としてIrgacure184(商品名、株式会社BASFジャパン社製)2.7質量部及びIrgacure907(商品名、株式会社BASFジャパン社製)2.7質量部を順次仕込み、65℃に昇温した後、2時間加熱した。その後、冷却することで(A)成分と(B)成分の合計量が47質量%である塗料用組成物を得た。得られた塗料用組成物について、上記実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に併せて示した。

[0096] 4. 4. 比較例1～2

含フッ素重合体粒子(A)、多官能(メタ)アクリレート(B)、重合開始剤(C)をそれぞれ表1に記載の仕込み量(質量部)及び種類とした以外は、上記実施例1と同様にして塗料用組成物を調製した。また、得られた塗料用組成物について、上記実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に併せて示した。

[0097] 4. 5. 実施例16

容量7Lのセパラブルフラスコの内部を十分に窒素置換した後、「4. 1. 1. 含フッ素重合体粒子(A)の作製」の工程で得られた含フッ素重合体の微粒子を含有する水分散体1,600g(含フッ素重合体換算で640g)、この水分散体に含まれる含フッ素重合体150質量部に対して、乳化剤「アデカリアソープSR1025」(商品名、株式会社ADEKA製)2質量部、メタクリル酸メチル(MMA)42.07質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)49.53質量部、アクリル酸ブチル(BA)0.9質量部、アクリル酸(AA)2.5質量部及びジアセトンアクリルアミド(DAAM)5質量部ならびに水50質量部を順次仕込み、60℃に昇温した後、水溶性重合開始剤である過硫酸アンモニウム0.3質量部を添加し、75℃に昇温して3時間反応を行い、さらに85℃で2時間反応を行った。その後、冷却した後に反応を停止し、10%アンモニア水溶液でpHを8に調節することにより、含フッ素重合体粒子(A)を47質量%含有する水分散体(ラテックス)を得た。含フッ素重合体粒子の平均粒子径は150nm

であった。

[0098] このようにして作製された水分散体に含有される含フッ素重合体粒子（A）を10質量部、多官能（メタ）アクリレート（B）として「4. 1. 2. 多官能（メタ）アクリレート（B）の水分散体の作製」の工程で得られた水分散体に含まれるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート90質量部、重合開始剤（C）としてIrgacure 184（商品名、株式会社BASFジャパン社製）2. 7質量部及びIrgacure 907（商品名、株式会社BASFジャパン社製）2. 7質量部を順次仕込み、65℃に昇温した後、2時間加熱した。その後、冷却することで（A）成分と（B）成分の合計量が47質量％である塗料用組成物を得た。得られた塗料用組成物について、上記実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に併せて示した。

[0099] 4. 6. 比較例3

含フッ素重合体粒子（A）、多官能（メタ）アクリレート（B）、重合開始剤（C）をそれぞれ表1に記載の仕込み量（質量部）及び種類とした以外は、上記実施例16と同様にして塗料用組成物を調製した。また、得られた塗料用組成物について、上記実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に併せて示した。

[0100] 4. 7. 評価結果

塗料用組成物の組成及び各評価試験の結果を表1に併せて示す。

[0101]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3
含フッ素重合体粒子(A)	30	40	50	60	40	40	50	50	10	30	30	30	30	30	30	10	30	100	0	100
多官能(メタ) アクリレート (B)	70	60	50	40	60	60	50	50	90	66.5	63	66.5	63	70	70	90	52.5	0	100	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5	7	0	0	0	0	0	17.5	0	0	0
重合開始剤 (C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5	7	0	0	0	0	0	0	0
	2.1	1.8	1.5	1.2	1.8	1.8	1.5	1.5	2.7	2.1	2.1	2.1	2.1	4.2	0	2.7	2.1	0	3	0
	2.1	1.8	1.5	1.2	1.8	1.8	1.5	1.5	2.7	2.1	2.1	2.1	2.1	0	4.2	2.7	2.1	0	3	0
フイラー	-	-	-	-	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価結果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	x	x	◎
	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	△	○
	H	F	HB	6B	F	F	HB	HB	2H	H	H	H	H	HB	H	2H	H	6B以下	3H	6B以下
	1.0	1.0	1.3	2.4	1.2	1.5	1.7	2.5	0.7	1.1	1.6	1.1	1.3	1.0	0.9	0.7	1.2	48.1	4.2	6.4

[0102] なお、表1における各成分の略称は、それぞれ以下の化合物を意味する。

- ・DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬社製、製品名「KAYARAD DPHA」
- ・DPEHA：エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬社製、製品名「KAYARAD DPEA-12」
- ・PTA：ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬社製、製品名「KAYARAD PET-30」
- ・HCPK：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、株式会社BASFジャパン社製、製品名「Irgacure 184」
- ・MMP：2-[4-(メチルチオ)ベンゾイル]-2-(4-モルホリニル)プロパン、株式会社BASFジャパン社製、製品名「Irgacure 907」
- ・シリカ粒子A：コロイダルシリカ、扶桑化学工業社製、製品名「PL-3-D」、平均粒子径=60nm
- ・シリカ粒子B：コロイダルシリカ、扶桑化学工業社製、製品名「PL-7」、平均粒子径=125nm
- ・シリカ粒子C：コロイダルシリカ、扶桑化学工業社製、製品名「PL-10H」、平均粒子径=220nm

[0103] 実施例1～17によれば、良好な外観及び防汚性を有し、硬度にも優れた硬化膜が得られた。特に、多官能（メタ）アクリレートを吸収させた含フッ素重合体粒子（A）を含む塗料用組成物（実施例1～8、10～15、17）では、外観及び硬度に優れた硬化膜が得られた。また、フィラーを添加した塗料用組成物（実施例5～8）では、特に防汚性に優れた硬化膜が得られた。以上の結果より、本願発明の塗料用組成物は良好な結果を示すことが明らかとなった。これに対して、本願発明の塗料用組成物ではない比較例1～3では、これらの特性のうち全部もしくは一部が不良となった。

[0104] 本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば

、機能、方法及び結果が同一の構成、あるいは目的及び効果が同一の構成）を包含する。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成をも包含する。

請求の範囲

- [請求項1] 含フッ素重合体粒子（A）と、
多官能（メタ）アクリレート（B）と、
液状媒体と、
を含有する、塗料用組成物。
- [請求項2] 前記含フッ素重合体粒子（A）と前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計100質量部に対して、前記多官能（メタ）アクリレート（B）を20～95質量部含有する、請求項1に記載の塗料用組成物。
- [請求項3] 前記含フッ素重合体粒子（A）と前記多官能（メタ）アクリレート（B）の合計100質量部に対して、さらに、重合開始剤（C）を1～10質量部含有する、請求項1または請求項2に記載の塗料用組成物。
- [請求項4] 前記多官能（メタ）アクリレート（B）が、液状媒体中に分散したエマルジョン状である、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の塗料用組成物。
- [請求項5] さらに、フィラーを含有する、請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の塗料用組成物。
- [請求項6] 基材と、前記基材の表面に請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の塗料用組成物が塗布及び乾燥されて形成された塗膜と、を備える塗装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F259/08(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/12(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)

C09D4/02, C08F2/44, C08F259/08, C09D5/02, C09D7/12, C09D127/12

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-80547 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0011], [0046]; synthesis example 1; example 1 (Family: none)	1-4, 6 5
Y	JP 2003-286440 A (JSR Corp.), 10 October 2003 (10.10.2003), claims; paragraph [0100] (Family: none)	5
A	JP 2007-186532 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 July 2007 (26.07.2007), example 2 (Family: none)	1-6

☐ 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

"T" 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 March 2016 (16.03.16)

Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D4/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F259/08(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/12(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. C09D4/02, C08F2/44, C08F259/08, C09D5/02, C09D7/12, C09D127/12

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)

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 Y	JP 2002-80547 A (ダイキン工業株式会社) 2002.03.19, 【請求項1】、 【請求項2】、【0001】、【0011】、【0046】、合成例1、実 施例1 (ファミリーなし)	1-4, 6 5
Y	JP 2003-286440 A (JSR株式会社) 2003.10.10, 【特許請求の範 囲】、【0100】 (ファミリーなし)	5
A	JP 2007-186532 A (電気化学工業株式会社) 2007.07.26, 実施例2 (ファミリーなし)	1-6

☐ 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

16.03.2016

国際調査報告の発送日

29.03.2016

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)

村松 宏紀

4 V

4169

電話番号 03-3581-1101 内線 3483