

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3948072号

(P3948072)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int.C1.

F 1

CO8F 283/12	(2006.01)	CO8F 283/12
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44
CO8F 8/44	(2006.01)	CO8F 8/44
CO8L 51/08	(2006.01)	CO8L 51/08
CO8G 77/442	(2006.01)	CO8G 77/442

C

請求項の数 10 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願平9-253514
(22) 出願日	平成9年9月18日(1997.9.18)
(65) 公開番号	特開平11-92536
(43) 公開日	平成11年4月6日(1999.4.6)
審査請求日	平成16年5月7日(2004.5.7)

(73) 特許権者	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
(72) 発明者	工藤 伸一 大阪府泉大津市条南町4-17-107
(72) 発明者	木下 宏司 大阪府豊中市寺内1-4-28-102
(72) 発明者	大岡 正隆 奈良県奈良市登美ヶ丘6-11-4
審査官	橋本 栄和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性樹脂、その製造法ならびに其れを含有する水性硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、分子中に、少なくとも2個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物を必須成分とする珪素化合物類の加水分解縮合物(B)と水の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基を併有する重合体(A-1)を調製する過程で、上記した珪素化合物類の加水分解縮合物(B)と、上記した重合体(A-1)とを複合化せしめて得られる複合樹脂(C-1)を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂。

【請求項2】

アルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、分子中に、少なくとも2個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物を必須成分とする珪素化合物類の加水分解縮合物(B)と水の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基と、さらに、これらの酸基および加水分解性シリル基なる両基以外の官能基をも併有する重合体(A-2)を調製する過程で、上記した珪素化合物類の加水分解縮合物(B)と、上記した重合体(A-2)とを複合化せしめて得られる複合樹脂(C-2)を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂。

【請求項3】

前記した加水分解性基がアルコキシ基である、請求項1または2に記載の水性樹脂。

10

20

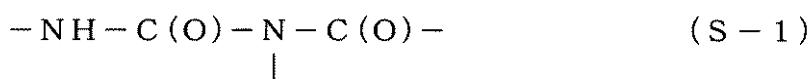
【請求項 4】

前記した加水分解性シリル基がアルコキシシリル基である、請求項 1 または 2 に記載の水性樹脂。

【請求項 5】

前記した、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基が、水酸基、ブロックされた水酸基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基および下記の構造式 (S-I) で示される官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の官能基である、請求項 2 に記載の水性樹脂。

【化 1】



10

【請求項 6】

前記した、一分子中に、少なくとも 2 個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物が、テトラアルコキシシラン、オルガノトリアルコキシシラン、ジオルガノジアルコキシシラン、それらの部分加水分解縮合物および其の部分共加水分解縮合物よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種のアルコキシシランである、請求項 1 または 2 に記載の水性樹脂。

【請求項 7】

前記した重合体 (A-1) が、加水分解性シリル基を有するビニル系单量体、加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物の存在下に、酸基を有するビニル系单量体を必須成分とするビニル系单量体類を、ラジカル重合せしめて調製されるビニル系重合体である、請求項 1 に記載の水性樹脂。

20

【請求項 8】

前記した重合体 (A-2) が、加水分解性シリル基を有するビニル系单量体、加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤および加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物の存在下に、酸基を有するビニル系单量体と、酸基および加水分解性シリル基なる両基以外の官能基を有するビニル系单量体とを必須成分とするビニル系单量体とを、ラジカル重合せしめて調製されるビニル系重合体である、請求項 2 に記載の水性樹脂。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂と、該水性樹脂中に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物 (E) とを、必須の成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記した化合物 (E) が、珪素原子に結合した水酸基および / または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、一分子中にエポキシ基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ポリイソシアネート化合物、ブロック・ポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物、アミノ樹脂、1級ないしは 2 級アミド基含有化合物、ポリカルボキシ化合物およびポリヒドロキシ化合物よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物である、請求項 9 に記載の水性硬化性樹脂組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、それぞれ、新規にして有用なる水性樹脂と、該水性樹脂を必須の成分として含有する、新規にして有用なる水性硬化性樹脂組成物とに関する。

【0002】

50

さらに詳細には、本発明は、分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須の成分として含有する媒体中において、一分子中に、少なくとも2個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物を必須成分とする珪素化合物類の加水分解縮合物と水の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基を併有する重合体、あるいは一分子中に、酸基および加水分解性シリル基なる両基と、さらに、これらの官能基以外の官能基をも併有する重合体を調製する過程で以て得られる複合樹脂を、塩基性化合物で以て、部分的に中和し、あるいは完全に中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂；ならびに該水性樹脂を必須の成分として含有する、水性硬化性樹脂組成物に関し、

【0003】

10

とりわけ、光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などのような、いわゆる耐久性をはじめとして、とりわけ、耐溶剤性、耐薬品性ならびに耐水性などの諸性能にも優れるという塗膜を形成せしめることが出来て、しかも、優れた硬化性と、優れた保存安定性とを兼備した水性樹脂に関するし、はたまた、該水性樹脂の製造法にも関するし、加えて、該水性樹脂を必須の成分として含有することから成る、とりわけ、硬化性にも優れるし、しかも、前記したような耐久性などをはじめとする諸性能にも優れるという硬化塗膜を与え得る水性硬化性樹脂組成物にも関する。

【0004】

【従来の技術】

20

これまでにも、塗料用の水性硬化性樹脂組成物としては、塩基性基または酸基と、水酸基などのような、いわゆる官能基とを併有する形のビニル系重合体を、酸性化合物あるいは塩基性化合物で以て中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂と、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂およびアミノ樹脂などのような、種々の硬化剤とから成る水性硬化性樹脂組成物が、幅広く、利用されている。

【0005】

しかしながら、こうした、これまでに使用されて来た水性樹脂を、いわゆるベース樹脂（成分）とする形の水性硬化性樹脂組成物から得られる硬化塗膜は、とりわけ、曝露時の光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などの、いわゆる耐久性が不十分であり、したがって、高度の耐久性などが要求されるような用途には、全くと言ってよいほど、利用し適用することが出来ない、という問題がある。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、本発明者らは、上述したような従来型技術における種々の問題点を、悉く、解決し、こうした従来型技術における種々の欠点ないしは欠陥を、悉く、解消すべく、鋭意、研究を開始した。

【0007】

40

したがって、本発明が解決しようとする課題は、とりわけ、光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などの耐久性に優れた硬化物を与えることが出来、しかも、硬化性や、保存安定性などにも優れるという、新規にして有用なる水性樹脂それ自体を提供することにもあるし、併せて、斯かる新規にして有用なる水性樹脂を含有することから成る、前記したような、いわゆる耐久性に加えて、耐溶剤性、耐薬品性ならびに耐水性などの諸性能にも優れるという、新規にして有用なる水性硬化性樹脂組成物を提供することにもある、ということである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、

【0009】

分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、一分子中に、少なくとも2個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合

50

物を必須成分とする珪素化合物類の加水分解縮合物と水の存在下に、

【0010】

酸基および加水分解性シリル基なる両基を併有する重合体、あるいは酸基および加水分解性シリル基なる両基と、さらに、これらの官能基以外の官能基をも併有する重合体を調製する過程で得られる複合樹脂を、

【0011】

塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂が、とりわけ、硬化性ならびに保存安定性などに優れるということを見出すと共に、

【0012】

該水性樹脂を必須の成分として含有する形の水性硬化性樹脂組成物が、とりわけ、光沢保持性、耐酸性雨性ならびに耐曝露汚染性などの、いわゆる耐久性に優れるということを見出し、ひいては、上述したような、本発明が解決しようとする課題を、見事に、解決することが出来るということを確信するに及んで、ここに、本発明を完成させるに到った。

【0013】

【発明の実施の形態】

すなわち、本発明は、基本的には、分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、一分子中に、少なくとも2個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物を必須成分とする珪素化合物類の加水分解縮合物(B)〔以下、これを、ポリシロキサン(B)ともいう。〕と水の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基を併有する重合体(A-1)〔以下、これを、酸基・加水分解性シリル基併有重合体(A-1)ともいう。〕を調製する過程で、

【0014】

上記ポリシロキサン(B)と、上記重合体(A-1)とを複合化せしめて得られる複合樹脂(C-1)を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂(D-1)それ自体を；該水性樹脂(D-1)の製造法をも；ならびに該水性樹脂(D-1)を必須の成分として含有する形の水性硬化性樹脂組成物をも；さらには、該水性樹脂(D-1)と、該水性樹脂(D-1)中に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物(E)とを含有する形の水性硬化性樹脂組成物をも提供しようとするものであるし、

【0015】

加えて、分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、珪素原子に結合した水酸基および/または珪素原子に結合した加水分解性基を有するポリシロキサン(B)の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基と、これらの酸基および加水分解性シリル基なる両基以外の官能基をも併有する重合体(A-2)を調製する過程で、

【0016】

上記ポリシロキサン(B)と、上記重合体(A-2)とを複合化せしめて得られる複合樹脂(C-2)を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのち、水に分散化ないしは溶解せしめて得られる水性樹脂(D-2)それ自体を；該水性樹脂(D-2)の製造法をも；ならびに該水性樹脂(D-2)を必須の成分として含有する形の水性硬化性樹脂組成物をも；さらには、該水性樹脂(D-2)と、該水性樹脂(D-2)中に含まれる官能基と反応する官能基を有する化合物(E)とを含有する形の水性硬化性樹脂組成物をも提供しようとするものである。

【0017】

以下に、本発明を、さらに詳細に、説明することにする。

なお、本発明において、珪素原子に結合した加水分解性基とは、此の珪素原子に結合している、それぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基などで代表されるような、加水分解されて、シラノール基を生成す

10

20

20

30

40

40

50

るという部類の基を指称するものである。

【0018】

ここにおいて、まず、本発明に係る水性樹脂（D-1）とは、上記ポリシロキサン（B）の存在下に、酸基・加水分解性シリル基併有重合体（A-1）を調製する工程を、分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤（以下、これを、アルコール性水酸基含有有機溶剤ともいう。）を必須成分として含有する媒体中において行なうことにより、該（B）ポリシロキサンと、該重合体（A-1）とを複合化せしめて得られる複合樹脂（C-1）を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのちに、水に分散ないしは溶解せしめて得られる形の樹脂を指称するものである。

【0019】

他方、本発明に係る水性樹脂（D-2）とは、上記ポリシロキサン（B）の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基と、酸基および加水分解性シリル基なる両基以外の官能を併有する重合体（A-2）を調製する工程を、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において行なうことにより、該ポリシロキサン（B）と、該重合体（A-2）とを複合化せしめて得られる複合樹脂（C-2）を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのちに、水に分散ないしは溶解せしめて得られる形の樹脂を指称するものである。

【0020】

こうした、それぞれ、複合樹脂（C-1）あるいは（C-2）の調製を、アルコール性水酸基含有有機溶剤を含有しない形の媒体中において行なうというような場合には、どうしても、得られる複合樹脂溶液が著しく増粘し、引き続き行なわれる塩基性化合物による中和工程でのゲル化などが生じ易くなるということであり、充分に注意する必要がある。

【0021】

特に、アルコール性水酸基含有有機溶剤を含有しない形の媒体中での斯かる複合化の際に、重合体（A-1）あるいは（A-2）に対して、加水分解性シリル基を、重合体の1,000グラム（g）当たりのモル数で以て、0.05モル以上、導入しようとすると、斯かる複合化過程で以て、ゲル化が起こる場合があるということである。

【0022】

これに対して、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する形の媒体中で、複合樹脂（C-1）あるいは（C-2）の調製を行なうという場合においては、複合化過程や、塩基性化合物による中和過程などのゲル化などが起こらずに、目的とする水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）を、安全に、しかも、容易に調製せしめることが出来る、ということである。

【0023】

そして、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する形の此の媒体中での斯かる複合化それ自体を、円滑に進めるという目的で以て、重合体（A-1）あるいは（A-2）の有する加水分解性シリル基の加水分解反応に必要なる水を、予め、反応系に添加せしめておくことが必須であるし、これらの、それぞれ、ポリシロキサン（B）と、重合体（A-1）あるいは（A-2）との間ににおける、いわゆる縮合反応に必要な触媒を添加せしめておくことも亦、好適である。

【0024】

斯かるアルコール性水酸基含有有機溶剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メタノール、エタノール、ノルマル（n-）プロパノールまたはイソ（i-）プロパノールの如き、各種の水溶性のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコール-n-プロピルエーテルの如き、各種の水溶性のグリコール類あるいはグリコールエーテル類などである。

【0025】

当該複合樹脂（C-1）あるいは（C-2）における、ポリシロキサン（B）に由来する

10

20

30

40

50

ポリシロキサン・セグメントと、重合体 (A-1) あるいは (A-2) に由来する重合体セグメントとの比率は、ポリシロキサン・セグメント：重合体セグメントなる重量割合で以て、5:95~95:5程度になるように、好ましくは、10:90~90:10となるように、さらに好ましくは、20:80~80:20となるように設定するのがよい。

【0026】

当該複合樹脂 (C-1) あるいは (C-2) における、重合体 (A-1) あるいは (A-2) に由来する重合体セグメントの重量割合が約5%未満になるように設定すると、どうしても、ポリシロキサン (B) に由来するポリシロキサン・セグメントが多すぎる処となるために、とりわけ、水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) より形成される塗膜の、とりわけ、耐アルカリ性などが低くなったりするし、一方、重合体セグメントの重量割合が約95%を超えて余りにも多くなるような場合には、どうしても、ポリシロキサン・セグメントが少なすぎる処となるために、水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) の、とりわけ、硬化性などが低下したりするようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0031】

また、前記した、一分子中に、少なくとも2個の、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物の加水分解ないしは部分加水分解によって、此のポリシロキサン (B) を調製する際に使用される、珪素原子に結合した加水分解性基を有する珪素化合物としては、公知慣用の種々の化合物が、いずれも使用できるけれども、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、次のような一般式 (S-II)

【0032】

【化4】



【0033】

(ただし、式中の R^1 は、それぞれ、置換基を有していても有していないてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルケニル基なる1価の有機基を、 R^2 はハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基の如き、加水分解性基を表わすものとし、また、 α は0あるいは1または2なる整数であるものとする。)

【0034】

で以て示される珪素化合物；これらの珪素化合物の1種のみの部分加水分解縮合によって得られる形の部分加水分解縮合物；または此等の珪素化合物の2種以上の混合物の部分加水分解縮合によって得られる形の部分共加水分解縮合物；

【0035】

あるいは

【0036】

【化5】

【0037】



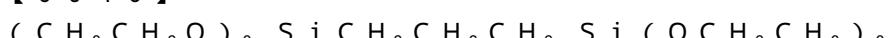
【0038】

または

【0039】

【化6】

【0040】



【0041】

などのような、一分子中に2個以上の加水分解性シリル基を有する珪素化合物などである。

【0042】

前掲した一般式 (S-II) で示される珪素化合物として特に代表的なもののみを例示す

10

20

30

40

50

るにとどめれば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランまたはテトラ-*n*-ブトキシシランの如き、各種のテトラアルコキシシラン類；

【0043】

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシランまたは*n*-ブチルトリエトキシシラン、

【0044】

フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランまたはアリルトリメトキシシラン、

10

【0045】

あるいは2-トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランまたは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランの如き、各種のオルガノトリアルコキシシラン類；

【0046】

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-*n*-ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシランまたはジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、

20

【0047】

あるいはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-*n*-ブトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、2-(メチルジメトキシシリル)エチルビニルエーテル、3-(メチルジメトキシシリル)プロピルビニルエーテルまたは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランの如き、各種のジオルガノジアルコキシシラン類；

30

【0048】

テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ビニルメチルジクオロロシランまたは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシランの如き、各種のクロロシラン類；

【0049】

あるいは亦、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランまたはジフェニルジアセトキシシランの如き、各種のアセトキシシラン類などである。

40

【0050】

これらの加水分解性基を有する珪素化合物のうちでも、ポリシロキサン(B)を調製する際に使用されるものとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、テトラアルコキシシラン、オルガノトリアルコキシシランまたはジオルガノジアルコキシシラン、あるいは其れ等の部分加水分解縮合物または其れ等の部分共加水分解縮合物などであるし、さらには、各種クロロシラン類の加水分解縮合物などである。

【0051】

また、当該珪素化合物として、特に、上掲したテトラエトキシシランなどに代表されるような、いわゆる4官能珪素化合物を使用するに際しては、ポリシロキサン(B)の存在下

50

に、重合体 (A-1) あるいは (A-2) を調製する過程で以て、此のポリシロキサン (B) と、此等の (A-1) あるいは (A-2) を複合化せしめる反応中のゲル化防止、ならびに塩基性化合物による中和反応中のゲル化防止のためにも、2官能珪素化合物ないしは3官能珪素化合物を併用するのが望ましい。

【0052】

ここにおいて、此のポリシロキサン (B) を調製するに際し、前掲したような各種の珪素化合物に加えて、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシランまたはトリフェニルクロロシランの如き、一分子中に、珪素原子に結合した加水分解性基を1個のみ有する、いわゆる1官能性の珪素化合物をも併用することが出来る。

10

【0053】

前掲したような各種の珪素化合物を、加水分解縮合ないしは部分加水分解縮合せしめることによって、当該ポリシロキサン (B) として使用される、それぞれ、加水分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物を得ることが出来るが、その際に、触媒を使用してもよいし、使用しなくてもよいけれども、これらの縮合反応を容易に進行せしめるという上からは、触媒を使用することが望ましい。

【0054】

ここにおいて、斯かる触媒を使用するという場合には、公知慣用の種々の化合物のいずれをも使用することが出来るし、しかも、それらは単独使用でも、2種類以上の併用でもよいことは、勿論である。

20

【0055】

斯かる触媒として特に代表的なものの例示するにとどめれば、塩酸、硫酸または磷酸の如き、各種の無機酸類；p-トルエンスルホン酸、磷酸モノイソプロピルまたは酢酸の如き、各種の有機酸類；

【0056】

水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの如き、各種の無機塩基類；テトライソプロピルチタネートまたはテトラブチルチタネートの如き、各種のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレートまたはオクチル酸錫の如き、各種の錫カルボン酸塩類；

【0057】

30

鉄、コバルト、マンガンまたは亜鉛の如き、各種の金属の、種々のナフテン酸塩類あるいはオクチル酸塩などの如き、各種の金属カルボン酸塩類；アルミニウムトリスアセチルアセトネートの如き、各種のアルミニウム化合物；

【0058】

1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5 (DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)、トリ-n-ブチルアミンまたはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、

【0059】

あるいはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾールまたは1,4-ジエチルイミダゾールの如き、各種のアミン化合物類；

40

【0060】

テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチル(2-ヒドロキシルプロピル)アンモニウム塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、テトラキス(ヒドロキシルメチル)アンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩またはo-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウム塩の如き、各種の4級アンモニウム塩類であって、

【0061】

代表的なる対アニオンとして、それぞれ、クロライド、プロマイド、カルボキシレートま

50

たはハイドロオキサイドなどを有するという形の、種々の4級アンモニウム塩類などである。

【0062】

当該触媒の使用量としては、加水分解ないしは部分加水分解に供される珪素化合物に対して、約0.0001～約10重量%なる範囲内が、好ましくは、0.0005～3重量%なる範囲内が、特に好ましくは、0.0005～1重量%なる範囲内が適切である。

【0063】

また、前記した反応において用いられる水の量としては、斯かる珪素化合物の珪素原子に結合している加水分解性基の1モルに対して、約0.05モル以上が、好ましくは、0.1モル以上が適切であるし、さらに好ましくは、0.2モル以上が適切である。 10

【0064】

0.05モル未満の場合には、どうしても、加水分解の速度が著しく遅くなってしまい、実用上、好ましくないけれども、その一方で、此の水の量が、5モルとか、10モルとか、珪素原子に結合している加水分解性基の1モルに対して、大過剰となるように使用することは、一向に、支障が無い。

【0065】

そして、これらの触媒ならびに水の添加は、一括添加でも、分割添加でもよく、また、触媒と水とを混合した形で以て添加しても、あるいは別々に、添加してもよいことは、勿論である。 20

【0066】

斯かる反応の反応温度としては、0～150程度が適切であり、好ましくは、20～100が適切であるし、一方、これらの反応の圧力としては、常圧、加圧または減圧下の、いずれの条件においても行なうことが出来る。

【0067】

そして、斯かる反応の副生成物である、それぞれ、アルコールや水などが、引き続いて行なわれる、ポリシロキサン(B)の存在下での、重合体(A-1)あるいは(A-2)の調製による、それぞれ、これらの、ポリシロキサン(B)と、重合体(A-1)あるいは(A-2)の複合化反応や、 30

【0068】

得られる水性樹脂それ自体の安定性あるいは該水性樹脂を含有する形の水性硬化性組成物の安定性などに対して問題を惹起するようであれば、蒸留などの手段によって、系外に除去せしめることが出来るし、そうした問題が無ければ、そのまま、系内に存在させておいても、一向に、支障は無い。

【0069】

また、斯かる反応に際しては、公知慣用の種々の有機溶剤を使用してもよいし、使用しなくてもよいけれども、引き続いて行なわれる重合体(A-1)あるいは(A-2)との複合化反応を、より一層、スムーズに進行せしめるためにも、前掲したような各種のアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体を使用することが望ましい。

【0070】

そして、斯かるアルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する形の媒体を使用して、当該ポリシロキサン(B)を調製する際には、一分子中に、少なくとも3個の珪素原子に結合した加水分解性基を有するという形の珪素化合物の、此の有機溶剤中における濃度としては、5重量%程度以上と為すことが望ましい。

【0071】

また、当該ポリシロキサン(B)として、市販のポリシロキサンを使用することも出来るものであり、そのような市販ポリシロキサンとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、一分子中に、シラノール基あるいは珪素原子に結合したメトキシ基を有するポリシロキサンとして市販されているような、それぞれ、「TSR-160もしくは165」[東芝シリコーン(株)製の商品名]、 50

【0072】

「S H - 6 0 1 8」[東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製の商品名]または「G R - 1 0 0、9 0 8もしくは9 5 0」[昭和電工(株)製の商品名]などで以て代表されるような、線状、環状または分岐状(分枝状)あるいはラダー(型)構造を有するという形の種々の加水分解縮合物ないしは部分加水分解縮合物などである。

【0073】

上述したようなポリシリコサンのうちでも、水性樹脂(D-1)および(D-2)の安定性などの面からは、当該ポリシリコサン(B)を構成する全珪素原子のうちの10モル%以上、好ましくは、20モル%以上、さらに好ましくは、40モル%以上の珪素原子に、フェニル基の如き、各種のアリール基が結合しているという形の化合物を使用するのが適切である。10

【0074】

また、水性樹脂(D-1)あるいは(D-2)の硬化性と耐久性との面からは、ポリシリコサン(B)を構成する全珪素原子のうちの10モル%以上、好ましくは、20モル%以上、さらに好ましくは、30モル%以上が、メチルトリアルコキシシラン類、メチルトリクロロシラン、フェニルトリアルコキシラン類またはフェニルトリクロロシランの如き、3官能シラン化合物に由来するという形の化合物を使用することが適切である。

【0075】

複合樹脂(C-1)を調製する際に、前記したポリシリコサン(B)の存在下において調製される重合体である、酸基・加水分解性シリル基併有重合体(A-1)とは、勿論ながら、一分子中に、酸基と、加水分解性シリル基とを併有する形の重合体を指称するものであるが、そのうちの斯かる加水分解性シリル基とは、次のような一般式(S-III)20

【0076】

【化7】



【0077】

(ただし、式中のR³はアルキル基、アリール基またはアラルキル基なる1価の有機基を、R⁴は水素原子もしくはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基またはイミノオキシ基もしくはアルケニルオキシ基の如き加水分解性基を表わすものとし、またbは0あるいは1または2なる整数であるものとする。)30

【0078】

で示されるような、加水分解されて珪素原子に結合した水酸基、つまり、シラノール基を生成する基を指称するものであって、しかも、該加水分解性シリル基それ自体が、直接に、炭素原子と共有結合することにより、あるいはシリコサン結合を介して、炭素原子と共有結合することにより、此の重合体(A-1)に結合しているような基であるものとする40。

【0079】

また、ここでいう酸基としては、カルボキシル基、磷酸基、酸性磷酸エステル基、亜磷酸基、スルホン酸基またはスルフィン酸基などで代表されるような各種の、遊離の酸基に加えて、カルボン酸無水基、磷酸無水基、スルホン酸無水基またはカルボン酸-スルホン酸混合酸無水基などで代表されるような酸無水基、さらには、たとえば、シリルエ斯特ル基、ターシャリー(tert-)ブチルエ斯特ル基または1-アルコキシエチルエ斯特ル基などのように、容易に遊離の酸基に変換されるエ斯特ル基の形としてブロックされた、カルボキシル基、磷酸基、酸性磷酸エ斯特ル基、亜磷酸基またはスルホン酸基などで代表されるようなブロックされた酸基などが挙げられる。50

【0080】

前掲したような各種の酸基のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基などである。

【0081】

斯かる重合体（A-1）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体；あるいはポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはポリウレタン系重合体などである。

【0082】

これらのうちでも特に好ましいものとしては、ビニル系重合体またはポリウレタン系重合体が挙げられ、さらに、此のビニル重合体のうちでも特に望ましいものとしては、アクリル系重合体が挙げられる。

【0083】

複合樹脂（C-1）を調製するための、ポリシロキサン（B）の存在下において行なわれる、斯かる重合体（A-1）の調製法のうちで、此のビニル系重合体の調製方法としては、たとえば、（i）加水分解性シリル基を有するビニル系单量体（以下、加水分解性シリル基含有ビニル系单量体ともいう。）と、酸基を有するビニル系单量体（以下、酸基含有ビニル系单量体ともいう。）とを共重せしめたり、これら両タイプの单量体（両单量体類）と、さらに、これらの両单量体類と共重合可能なる其の他の单量体類とを共重合せしめたりするというような方法であるとか、

【0084】

（ii）分子中に加水分解性シリル基を有する連鎖移動剤（以下、加水分解性シリル基含有連鎖移動剤ともいう。）および／または分子中に加水分解性シリル基を有するラジカル重合開始剤（以下、加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤ともいう。）の存在下に、酸基含有ビニル系单量体を重合せしめたり、さらに、該单量体と共重合可能なる其の他の单量体をも共重合せしめたりするというような方法であるとか、

【0085】

（iii）加水分解性シリル基含有連鎖移動剤および／または加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤の存在下に、加水分解性シリル基含有ビニル系单量体と、酸基含有ビニル系单量体とを共重合せしめたり、加水分解性シリル基含有連鎖移動剤および／または加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤の存在下に、上記した両タイプの单量体（両单量体類）と、これらの单量体と共重合可能なる其の他の单量体とを共重合せしめたりするというような方法であるとか、

【0086】

（iv）予め調製しておいた、水酸基と酸基とを併有するビニル系重合体に、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランのような、各種のイソシアナート基含有シラン化合物を反応せしめるというような方法

【0087】

などで代表される、公知慣用の種々の方法を適用することが出来るが、これらのうちでも、上記（i）～（iii）なる方法によるのが、特に簡便であるので推奨され得よう。

【0088】

当該重合体（A-1）を調製する際に使用される、加水分解性シリル基含有ビニル系单量体とは、前掲したような構造式（S-III）で示される加水分解性シリル基を有する单量体を指称するものであって、斯かる单量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、アリルトリメトキシシラン、2-トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、2-（メチルジメトキシシリル）エチルビニルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテルまたは3-トリエトキシ

10

20

30

40

50

シリルプロピルビニルエーテル、

【0089】

あるいは3-(メチルジメトキシシリル)プロピルビニルエーテル、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランまたは3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシランなどである。

【0090】

また、当該重合体(A-1)を調製する反応において使用される、加水分解性シリル基含有連鎖移動剤とは、上述したような加水分解性シリル基と、メルカプト基、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子のような、いわゆる遊離ラジカルにより活性化される基ないしは原子団とを併有する化合物を指称するものである。

10

【0091】

斯かる連鎖移動剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジクロロシラン、3-メルカプトプロピルジメチルクロロシラン、3-ブロモプロピルトリメトキシシランまたは3-ブロモプロピルトリエトキシシランなどである。

【0092】

さらにまた、当該重合体(A-1)を調製する際に使用される、上記したような加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、

20

【0093】

2,2'-アゾビス-(2-メチル-4-トリメトキシシリルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メチル-4-トリエトキシシリルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メチル-4-ジメトキシメチルシリルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メチル-4-ジエトキシメチルシリルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]または4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)の如き、活性水素含有基を有する各種のアゾ系開始剤を、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランまたは3-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシランの如き、イソシアナートシランとを反応せしめて得られる、アミド結合あるいはウレタン結合を介して加水分解性シリル基が結合した形のアゾ系化合物の如き、各種のアゾ系化合物；

30

【0094】

あるいはtert-ブチルパーオキシ-2,2-ジメチル-3-トリメトキシシリルプロパノエート、tert-ブチルパーオキシ-2,2-ジメチル-3-トリエトキシシリルプロパノエート、tert-ブチルパーオキシ-2,2-ジメチル-3-ジメトキシメチルシリルプロパノエート、tert-ブチルパーオキシ-2,2-ジメチル-3-ジエトキシメチルシリルプロパノエート、tert-ブチルパーオキシ-3-メチル-5-トリメトキシシリルヘキサノエートまたはtert-ブチルパーオキシ-4-エチル-5-トリメトキシシリルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物などである。

40

【0095】

当該重合体(A-1)を調製する際に使用される、酸基含有ビニル系単量体のうち、遊離のカルボキシル基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸類；

【0096】

イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ-n-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ-n-ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ-n-ブチルの如き、不飽和ジカルボン酸類と、飽和1価アルコール類とのモノエステル類(ハーフエステル類)；アジピン酸モノビニルまたはコハク酸モノビニルの如き、各種の飽和ジカルボン酸のモノビニ

50

ルエステル類；

【0097】

あるいは無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸または無水トリメリット酸の如き、各種の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、後掲するような各種の水酸基含有ビニル系单量体類との付加反応生成物などであるし、さらには、前掲したような各種のカルボキシリ含有单量体類と、ラクトン類とを付加反応せしめて得られるような单量体類などである。

【0098】

当該重合体(A-1)を調製する際に使用される酸基含有单量体のうち、ブロックされたカルボキシリ含有单量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリメチルシリル(メタ)アクリレート、ジメチル-tert-ブチルシリル(メタ)アクリレートまたはトリメチルシリルクロロトネットの如き、特開昭62-254876号公報に開示されているような種々のシリルエステル基含有ビニル系单量体類；

【0099】

1-エトキシエチル(メタ)アクリレート、1-n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンまたは2-(メタ)アクリロイルオキシテトラヒドロフランの如き、特開平5-222134号公報に開示されているような種々のヘミアセタールエステル基またはヘミケタールエステル基を有する单量体；あるいはtert-ブチル(メタ)アクリレートまたはtert-ブチルクロロトネットの如き、各種のtert-ブチルエステル基含有单量体類などである。

【0100】

続いて、当該重合体(A-1)を調製する際に使用される酸基含有单量体のうち、カルボン酸無水基を有する单量体(カルボン酸無水基含有单量体)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸または無水イタコン酸の如き、各種の不飽和ポリカルボン酸の無水物類；無水アクリル酸または無水メタクリル酸の如き、各種の不飽和モノカルボン酸の無水物類；あるいはアクリル酸またはメタクリル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸と、酢酸、プロピオン酸または安息香酸などのような、種々の飽和カルボン酸との混合酸無水物などである。

【0101】

そしてまた、前述した(i)~(iii)なる方法に従って、当該ビニル系重合体(A-1)を調製するに当たって重合せしめるべきビニル系单量体としては、まず、(i)と(iii)との場合においては、酸基含有ビニル系单量体と、加水分解性シリル基含有ビニル系单量体との併用のみであってもよいし、別の(ii)においては、酸基含有ビニル系单量体のみであってもよいが、これらに加えて、これらの各ビニル系单量体と共に重合可能なる其の他のビニル系单量体との併用によってもよいことは、勿論である。

【0102】

斯かる共重合可能なる其の他のビニル系单量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリ(メタ)アクリレートまたはラウリル(メタ)アクリレートの如き、C₁~C₂₂なる炭素数の1級ないしは2級アルキルアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；

【0103】

ベンジル(メタ)アクリレートまたは2-フェニルエチル(メタ)アクリレートの如き、各種のアラルキル(メタ)アクリレート類；シクロヘキシリ(メタ)アクリレートまたはイソボロニル(メタ)アクリレートの如き、各種のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；2-メトキシエチル(メタ)アクリレートまたは4-メトキシブチル(メタ)アクリレートの如き、各種の-アルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；

【0104】

スチレン、p-tert-ブチルスチレン、-メチルスチレンまたはビニルトルエンの

10

20

30

40

50

如き、各種の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニルまたは安息香酸ビニルの如き、各種のカルボン酸ビニルエステル類；

【0105】

クロトン酸メチルまたはクロトン酸エチルの如き、各種のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ-n-ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジ-n-ブチルフマレート、ジメチルイタコネートまたはジ-n-ブチルイタコネートの如き、各種の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；

【0106】

(メタ)アクリロニトリルまたはクロトノニトリルの如き、各種のシアノ基含有単量体類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンの如き、各種のフルオロオレフィン類；塩化ビニルまたは塩化ビニリデンの如き、各種のハロゲン化オレフィン類、就中、クロル化オレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンの如き、各種の-オレフィン類；

【0107】

エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルまたはn-ヘキシルビニルエーテルの如き、各種のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルまたは4-メチルシクロヘキシルビニルエーテルの如き、各種のシクロアルキルビニルエーテル類；

【0108】

N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイルピロリジン、N-ビニルピロリドンの如き、3級アミド基含有単量体類；

【0109】

あるいはメトキシポリエチレングリコールまたはメトキシポリプロピレングリコールの如き、一分子中に1個の水酸基を有するポリエーテル類と、(メタ)アクリル酸とのエステル類の如き、各種のポリエーテル鎖含有単量体類などである。

【0110】

また、分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中で、ポリシロキサン(B)の存在下に、重合体(A-1)を調製する際に使用できる重合開始剤としては、勿論ながら、公知慣用の種々の化合物が挙げられるけれども、それらのうちでも特に代表的なものののみを例示するにとどめるならば、

【0111】

2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)または2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の如き、各種のアゾ化合物類；

【0112】

t_{er}t-ブチルパーオキシピバレート、t_{er}t-ブチルパーオキシベンゾエート、t_{er}t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、

【0113】

あるいはジ-t_{er}t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t_{er}t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドまたはジイソプロピルパーオキシカーボネートの如き、各種の過酸化物類などである。

【0114】

以上に掲げたような、単量体類および重合開始剤類を使用して、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、ポリシロキサン(B)の存在下に、公知慣用の溶液ラジカル重合法を適用し、目的とする加水分解性シリル基・酸基併有ビニ

10

20

50

30

40

50

ル系重合体(A - 1)を調製する過程で、複合樹脂(C - 1)を調製する方法としては、
【 0 1 1 5 】

(1) ポリシロキサン(B)、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体、ビニル系重合体(A - 1)の調製に必要なビニル系单量体類、加水分解性シリル基導入用の化合物およびラジカル重合開始剤を、反応容器中に、一括して仕込んで反応せしめるとか、
【 0 1 1 6 】

(2) ポリシロキサン(B)と、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体とを、予め反応容器に仕込み、次いで、此の重合体(A - 1)の調製に必要なビニル系单量体類、加水分解性シリル基導入用の化合物、ラジカル重合開始剤およびアルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体を、反応系に滴下せしめるとか、あるいは
10

【 0 1 1 7 】

(3) それぞれ、ポリシロキサン(B)と、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体との全量と、ならびに此の重合体(A - 1)の調製に必要なビニル系单量体、加水分解性シリル基導入用の化合物およびラジカル重合開始剤の一部分を、反応容器に仕込んで、重合反応を開始した処に、さらに、それぞれ、残余の、該重合体(A - 1)の調製に必要なビニル系单量体と、加水分解性シリル基導入用の化合物と、ラジカル重合開始剤とを滴下せしめるとか、などのような種々の方法を適用することが出来る。
20

【 0 1 1 8 】

さらに、前記した(1)、(2)あるいは(3)なる調製例にあっては、ポリシロキサン(B)の全量を、予め、反応容器に仕込むという形の処方であるが、これらを、加水分解性シリル基・酸基併有ビニル系重合体(A - 1)の調製の過程で、滴下するとか分割添加するとか、種々のバリエーションを採用できることは、勿論のことである。

【 0 1 1 9 】

また、此のビニル系重合体(A - 1)を調製する反応に使用される、ビニル系单量体類、加水分解性シリル基導入用の化合物およびラジカル重合開始剤の反応系への添加方法としても、前記した(1)、(2)あるいは(3)なる調製例の方法以外にも、各種のバリエーションを採用することが出来る。
30

【 0 1 2 0 】

続いて、複合樹脂(C - 2)を調製する際に、前記したポリシロキサン(B)の存在下において調製される重合体である、加水分解性シリル基および酸基なる両基と、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基とを併有する重合体(A - 2)とは、前掲したような加水分解性シリル基と、前掲したような酸基に加えて、これらの加水分解性シリル基と酸基以外の公知慣用の種々の官能基をも含有するという形の重合体を指称するものである。

【 0 1 2 1 】

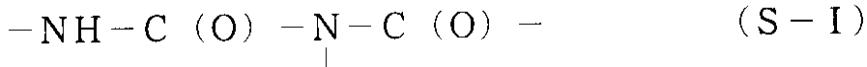
此の重合体(A - 2)中に導入される酸基としては、前述した重合体(A - 1)中に導入できるものとして例示して来たような各種の基が挙げられるが、それらのうちでも特に好みしいものとしては、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基またはカルボン酸無水基などである。
40

【 0 1 2 2 】

さらに、此の重合体(A - 2)中に導入される、加水分解性シリル基および酸基なる両基以外の官能基として代表的なもののみを例示するにとどめれば、水酸基、ブロックされた水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、鎖状カーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基、オキサゾリン基、カルボニル基、アセトアセチル基または下記の構造式(S - I)で示される官能基などである。

【 0 1 2 3 】
50

【化8】



【0124】

そして、上記した2級アミド基は、N-ヒドロキシメチルアミド基、N-アルコキシメチルアミド基または下記の構造式(S-IV)で示される官能基をも包含するものである。

【0125】

【化9】



10

【0126】

(ただし、式中のR⁵は、水素原子、炭素数が1~8なるアルキル基、またはアリール基を、また、R⁶は炭素数が1~8なるアルキル基またはアリール基を表わすものとする)

【0127】

また、これらの官能基は、此の重合体(A-2)中に、1種のみを含有せしめるというようにしてもよいし、2種以上を含有せしめるというようにしてもよいことは、勿論である。

【0128】

加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の、前掲したような各種の官能基のうちでも特に好ましいものとしては、水酸基、ブロックされた水酸基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基または構造式(S-I)で示されるような官能基などが挙げられる。

20

【0129】

斯かる各種の官能基を有する重合体(A-2)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、フルオロオレフィン系重合体、ビニルエステル系重合体または芳香族ビニル系重合体の如き、各種のビニル系重合体などであるし、あるいはポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはポリウレタン系重合体などである。

【0130】

これらのうちでも特に好ましいものとしては、ビニル系重合体およびポリウレタン系重合体が挙げられ、さらに、ビニル重合体のうちでも特に好ましいものとしては、アクリル系重合体が挙げられる。

30

【0131】

また、当該複合樹脂(C-2)を調製するための、前記したポリシロキサン(B)の存在下における此の重合体(A-2)の調製法のうちの、ビニル系重合体を調製するには、たとえば、(v)水酸基、ブロックされた水酸基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基または構造式(S-I)で示される官能基などのような、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の各種の官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の官能基を有する単量体(以下、三タイプ単量体類ともいう。)と、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体と、酸基含有単量体とを共重合せしめるというような方法、あるいは前記した三タイプの官能基を有する単量体、すなわち、三タイプ単量体類に加えて、これらと共に重合可能なる其の他のビニル系単量体をも共重合せしめるというような方法であるとか、

40

【0132】

(vi) 加水分解性シリル基含有連鎖移動剤および/または加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤の存在下に、水酸基、ブロックされた水酸基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基または構造式(S-I)で示される官能基などのような、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の各種の官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の官能基を有する単量体と、酸基含

50

有ビニル系单量体とを共重合せしめたり、あるいは前記した両タイプの单量体（両单量体類）と、これらの单量体と共重合可能なる其の他の单量体とを共重合せしめたりする方法であるとか、

【0133】

(viii) 加水分解性シリル基含有連鎖移動剤および/または加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤の存在下に、水酸基、ブロックされた水酸基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基または構造式(S-I)で示される官能基などのよう、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の各種官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の官能基を有する单量体と、加水分解性シリル基含有ビニル系单量体と、酸基含有ビニル系单量体とを共重合せしめたり、

10

【0134】

加水分解性シリル基含有連鎖移動剤および/または加水分解性シリル基含有ラジカル重合開始剤の存在下に、前記した三タイプ单量体類と、これらの单量体と共重合可能なる其の他の单量体とを共重合せしめたりする方法などの、公知慣用の種々の方法を適用することが出来る。

【0135】

斯かる方法によってビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、加水分解性シリル基含有ビニル系单量体、酸基含有单量体および此等と共に重合可能なる其の他のビニル系单量体のうちでも特に代表的なものとしては、前述したビニル系重合体(A-1)を調製する際に使用されるものとして、それぞれにつき、すでに、例示しているような部類の、各種の单量体などが挙げられる。

20

【0136】

また、ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、分子中に水酸基を有するビニル系单量体(以下、これを、水酸基含有ビニル系单量体ともいう。)として特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、

【0137】

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートまたは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの如き、各種のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテルまたは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き、各種の水酸基含有ビニルエーテル類；

30

【0138】

2-ヒドロキシエチルアリルエーテルの如き、各種の水酸基含有アリルエーテル類；ポリエチレングリコールなどで以て代表されるような、種々のポリエーテルポリオールと、(メタ)アクリル酸などで以て代表されるような、種々の不飽和カルボン酸とから得られるポリオキシアルキレングリコールのモノエステル類；

【0139】

あるいは前掲したような各種の水酸基含有单量体類と、-カプロラクトンなどで以て代表されるような、種々のラクトン類との付加物；またはグリシジル(メタ)アクリレートなどで以て代表されるような、種々のエポキシ基含有不饱和单量体と、酢酸などで以て代表されるような、種々の酸類との付加物；

40

【0140】

さらには、(メタ)アクリル酸などで以て代表されるような、種々の不饱和カルボン酸類と、「カーデュラ E」(オランダ国シェル社製の商品名)などで以て代表されるような、-オレフィンのエポキサイド以外の、種々のモノエポキシ化合物との付加物などのような、種々の化合物などである。

【0141】

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、ブロックされた水酸基を有するビニル系单量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-トリメチルシリキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリメチルシリキシプロピル(メタ)アクリレート、4-トリメチルシリキシブチル(メタ)アクリレート、2-トリメチルシリキシエチ

50

ルビニルエーテルまたは4-トリメチルシロキシブチルビニルエーテルの如き、特開昭62-283163号公報に開示されているような種々のシリルエーテル基含有ビニル系单量体類；

【0142】

2-(1-エトキシ)エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(1-n-ブトキシ)エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エトキシテトラヒドロフランまたは2,2-ジメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシメチルジオキソランの如き、特開平4-41515号公報に開示されているような種々のアセタール基またはケタール基含有ビニル系单量体類；

【0143】

あるいは3-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルオキサゾリジン、2,2-ジメチル-3-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルオキサゾリジンまたは2-イソブチル-2-メチル-3-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルオキサゾリジンの如き、各種のオキサゾリジン基含有ビニル系单量体類などである。

【0144】

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、3級アミノ基を有するビニル系单量体(以下、これを、3級アミノ基含有ビニル系单量体ともいう。)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0145】

2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジ-n-プロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、4-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレートまたはN-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルモルホリンの如き、各種の3級アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

【0146】

ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾールまたはN-ビニルキノリンの如き、各種の3級アミノ基含有芳香族ビニル系单量体類；

【0147】

N-(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジ-n-プロピルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノ)ブチル(メタ)アクリルアミドまたはN-[2-(メタ)アクリルアミド]エチルモルホリンの如き、各種の3級アミノ基含有(メタ)アクリルアミド類；

【0148】

N-(2-ジメチルアミノ)エチルクロトン酸アミド、N-(2-ジエチルアミノ)エチルクロトン酸アミド、N-(2-ジ-n-プロピルアミノ)エチルクロトン酸アミド、N-(3-ジメチルアミノ)プロピルクロトン酸アミドまたはN-(4-ジメチルアミノ)ブチルクロトン酸アミドの如き、各種の3級アミノ基含有クロトン酸アミド類；

【0149】

あるいは2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、3-ジメチルアミノプロピルビニルエーテルまたは4-ジメチルアミノブチルビニルエーテルの如き、各種の3級アミノ基含有ビニルエーテル類などである。

【0150】

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、シクロカーボネート基を有するビニル系单量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

【0151】

2,3-カーボネートプロピル(メタ)アクリレート、2-メチル-2,3-カーボネートプロピル(メタ)アクリレート、3,4-カーボネートブチル(メタ)アクリレート、3-メチル-3,4-カーボネートブチル(メタ)アクリレート、4-メチル-3,4-カーボネートブチル(メタ)アクリレート、4,5-カーボネートペンチル(メタ)アクリレート；

10

20

30

40

50

リレート、6,7-カーボネートヘキシル(メタ)アクリレート、5-エチル-5,6-カーボネートヘキシル(メタ)アクリレートまたは7,8-カーボネートオクチル(メタ)アクリレート、2,3-カーボネートプロピルビニルエーテル、ジ(2,3-カーボネートプロピル)マレートまたはジ(2,3-カーボネートプロピル)イタコネートの如き、各種の、5員環のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類；

【0152】

あるいは[5-N-(メタ)アクリロイルカルバモイルオキシ]メチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-オン、5-[N-{2-(メタ)アクリロイルオキシ}エチルカルバモイルオキシ]メチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-オン、5-エチル-5-(メタ)アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン-2-オンまたは4-(5-エチル-2-オキソ-1,3-ジオキサン-5-イル)メトキシメチルスチレンの如き、各種の、6員環のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体類などである。

10

【0153】

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、エポキシ基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(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、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシジルビニルエーテル、メチルグリシジルビニルエーテルまたはアリルグリシジルエーテルの如き、各種の化合物などである。

【0154】

20

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、1級ないしは2級アミド基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルフォルムアミド、メチル(メタ)アクリルアミドグリコレート、メチル(メタ)アクリルアミドグリコレートメチルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミドまたはN-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどをはじめ、さらには、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートと、アセチルアセトンまたはアセト酢酸エステル類との付加反応物などのような種々の化合物である。

【0155】

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、カーバメート基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

30

【0156】

N-(メタ)アクリロイルカルバミン酸メチル、N-(メタ)アクリロイルカルバミン酸エチル、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エチルカルバミン酸エチル、2-カルバモイルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-(N-メチルカルバモイルオキシ)エチル(メタ)アクリレートまたは2-(N-エチルカルバモイルオキシ)エチル(メタ)アクリレートなどをはじめ、さらには、3-イソプロペニル-, -ジメチルベンジルイソシアネートと、2-ヒドロキシプロピルカーバメートとの付加反応物、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートと、フェノールとの付加反応物、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートと、エタノールとの付加反応物などであるし、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートと、メチルエチルケトオキシムとの付加反応物などのような種々の化合物である。

40

【0157】

ビニル系重合体(A-2)を調製する際に使用される、前掲したような構造式(S-I)で示される官能基を有するビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートまたは3-イソプロペニル-, -ジメチルベンジルイソシアネートの如き、イソシアナート基を有するビニル系単量体と、-カブロラクタムまたは-ブチロラクタムの如き、アミド化合物との付加反応物などのような種々の化合物である。

【0158】

50

ビニル系重合体 (A - 2) を調製する際に使用される、前掲したような官能基の 2 種以上の官能基を併有するビニル系单量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、モノ - (2 - ヒドロキシエチル) イタコネートまたはモノ - (2, 3 - カーボネートプロピル) イタコネートなどである。

【0159】

上述した、それぞれ、加水分解性シリル基含有单量体と、酸基含有单量体と、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の官能基含有单量体と、さらに、必要に応じて、これらと共に重合可能なる其の他の单量体とを使用して、此のビニル系重合体 (A - 2) を調製するには、

【0160】

前述したビニル系重合体 (A - 1) を調製する際に使用されるものとして、すでに、例示しているような、種々の重合開始剤を使用して、公知慣用の種々の方法で以て溶液ラジカル重合せしめるというようにすればよい。

【0161】

以上に掲げたような、单量体類および重合開始剤類を用いて、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体中で、ポリシロキサン (B) の存在下に、公知慣用の溶液ラジカル重合法を適用し、目的とする加水分解性シリル基と酸基と、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の官能基とを併有するビニル系重合体 (A - 2) を調製する過程で、当該複合樹脂 (C - 2) を調製するということが出来る。

【0162】

上述したように、当該複合樹脂 (C - 1) あるいは (C - 2) の調製を目的として、ポリシロキサン (B) の存在下において調製される、此のビニル系重合体 (A - 1) あるいは (A - 2) 中に導入されるべき加水分解性シリル基量としては、それぞれの重合体の固形分の 1, 000 g 当たり、大約 0.005 ~ 大約 3 モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.01 ~ 2 モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.05 ~ 1 モルなる範囲内が適切である。

【0163】

約 0.005 モル未満の場合には、どうしても、此のビニル系重合体 (A - 1) あるいは (A - 2) と、ポリシロキサン (B) との縮合反応が進行しづらくなり易く、ひいては、得られる硬化物の耐久性などを低下させるようになるし、一方、約 3 モルを超えて余りにも多くなるような場合には、前述した縮合反応時の溶液粘度が上昇し易く、ひいては、ゲル化を惹起するようになるなどの不都合があるので、いずれの場合も好ましくない。

【0164】

また、ポリシロキサン (B) の存在下において調製される、此のビニル系重合体 (A - 1) あるいは (A - 2) 中に導入されるべき酸基量としては、それぞれの重合体の固形分の 1, 000 g 当たり、約 0.1 ~ 約 1.0 モルなる範囲内が適切であるし、好ましくは、0.2 ~ 5 モルなる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、0.3 ~ 3 モルなる範囲内が適切である。

【0165】

さらに、当該複合樹脂 (C - 2) の調製を目的として、ポリシロキサン (B) の存在下において調製される、此のビニル系重合体 (A - 2) 中に導入されるべき、それぞれ、水酸基、プロックされた水酸基、3 級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1 級アミド基、2 級アミド、カーバメート基および構造式 (S - I) で示される官能基などにより代表される、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の官能基の少なくとも 1 種の量としては、該ビニル系重合体 (A - 2) の固形分の 1, 000 g 当たり、約 0.1 ~ 約 5 モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.2 ~ 3 モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.3 ~ 2 モルなる範囲内が適切である。

【0166】

約 6 モルを超えて余りにも多くなるような場合には、どうしても、硬化物の、とりわけ、耐水性ならびに耐薬品性などが低下するというようになり易いので、好ましくない。

10

20

30

40

50

【0167】

また、当該複合樹脂(C - 1)あるいは(C - 2)の調製を目的として、ポリシロキサン(B)の存在下において調製される、此のビニル系重合体(A - 1)あるいは(A - 2)を構成するビニル系重合体セグメントの数平均分子量としては、大約 500 ~ 大約 1000, 000 なる範囲内に、好ましくは、1, 000 ~ 50, 000 なる範囲内に設定することが適切であるし、一層好ましくは、1, 500 ~ 30, 000 なる範囲内に設定することが適切である。

【0168】

此のビニル系重合体(A - 1)あるいは(A - 2)を構成するビニル系重合体セグメントの数平均分子量を、約 500 未満に設定したような場合には、どうしても、硬化性や、硬化物の機械的強度などが劣るようになり易いし、一方、約 100, 000 を超えて余りにも高く設定したような場合には、どうしても、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物の不揮発分が著しく低くなったり、塗装作業性にも劣るようになったり、さらには、硬化塗膜の外観などが低下したりするようにもなるので、いずれの場合も好ましくない。

10

【0169】

当該複合樹脂(C - 1)の調製方法として、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分とする媒体中で、ポリシロキサン(B)および重合性不飽和二重結合を有する、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、加水分解性シリル基含有単量体と、酸基含有単量体とを必須成分とする単量体混合物を、ラジカル重合せしめることによって、加水分解性シリル基および酸基を併有するビニル系重合体セグメントをグラフト化せしめた形の、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などの重合体(A - 1)と、ポリシロキサン(B)とを複合化せしめるというような方法がある。

20

【0170】

また、当該複合樹脂(C - 2)の調製方法として、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分とする媒体中で、ポリシロキサン(B)および重合性不飽和二重結合を有する、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などのような、ビニル系重合体以外の重合体の存在下に、加水分解性シリル基含有単量体と、酸基含有単量体と、これらの両官能基以外の官能基を有する単量体とを、必須成分とする単量体混合物を、ラジカル重合せしめることによって、加水分解性シリル基と酸基と、これら以外の官能基を有するビニル系重合体セグメントをグラフト化せしめた形の、ポリエステル樹脂またはアルキド樹脂などの重合体(A - 2)と、ポリシロキサン(B)とを複合化せしめるというような方法もある。

30

【0171】

当該複合樹脂(C - 1)を調製する際に、此の重合体(A - 1)として、ポリウレタン系重合体を調製する場合には、たとえば、予め、各種のジイソシアネート化合物と、ジヒドロキシ化合物と、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸の如き、各種の、酸基を有するジヒドロキシ化合物の如き、公知慣用の種々の原料成分とを使用して、公知慣用の種々の方法によって、イソシアネート基と酸基とを併有する形のポリウレタン前駆体を調製したのちに、該前駆体と、ポリシロキサン(B)とを仕込んだ反応容器に、

40

【0172】

分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤(アルコール性水酸基含有有機溶剤)を必須成分として含有する形の媒体と、加水分解性シリル基を有するジアミン化合物(加水分解性シリル基含有ジアミン化合物)または加水分解性シリル基を有するモノアミン化合物(加水分解性シリル基含有モノアミン化合物)との混合物を滴下して、ポリウレタン系重合体(A - 1)を調製する過程で、これらの、それぞれ、(A - 1)成分と、(B)成分とを複合化せしめることによって、目的とする複合樹脂(C - 1)を調製するということが出来る。

【0173】

その一方、当該複合樹脂(C - 2)を調製する際に、此の重合体(A - 2)として、ポリウレタン系重合体を調製する場合には、たとえば、上述したポリウレタン系重合体(A -

50

1) の調製に際して、予め、調製されるポリウレタン前駆体を調製する際に使用されるものとして、すでに、掲げているような、公知慣用の種々の原料類に加えて、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の、前掲したような各種の官能基を有し、しかも、イソシアネート基と反応し得る活性水素を有する形の基をも、1個ないしは2個、有する化合物を原料成分として使用して、公知慣用の種々の方法によって、

【0174】

イソシアネート基と、酸基と、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の、前掲したような各種の官能基とを併有するポリウレタン前駆体を調製したのち、該前駆体と、ポリシロキサン(B)とを仕込んだ反応容器に、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体と、加水分解性シリル基含有ジアミン化合物または加水分解性シリル基含有モノアミン化合物との混合物を滴下して、ポリウレタン系重合体(A-2)を調製する過程で、これらの、それぞれ、(A-2)成分と、(B)成分とを複合化せしめることにより、目的とする(C-2)を調製するということが出来る。

10

【0175】

上述したような方法により、当該複合樹脂(C-2)を調製する際に使用される、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の、前掲したような各種の官能基を有し、しかも、イソシアネート基と反応する活性水素を有する基を、1個または2個、有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、グリシドール、N-メチルジエタノールアミン、2-ヒドロキシエチルカーバメートまたは2-ヒドロキシプロピルカーバメートの如き、各種の官能基と水酸基とを併有するというような化合物などである。

20

【0176】

前記したような方法で、当該複合樹脂(C-1)あるいは(C-2)の調製を目的として、ポリシロキサン(B)の存在下において調製される、此のポリウレタン系重合体(A-1)あるいは(A-2)中に導入されるべき加水分解性シリル基量としては、それぞれの重合体の固形分1,000g当たり、大約0.005~大約3モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.01~2モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.05~1モルなる範囲内が適切である。

【0177】

約0.005モル未満の場合には、どうしても、ポリウレタン系重合体(A-1)あるいは(A-2)と、珪素原子に結合した水酸基および/または加水分解性基を有するポリシロキサン(B)との縮合反応が進行しやすくなり易く、ひいては、得られる硬化物の耐久性などを低下させるようになって来るし、一方、約3モルを超えて余りにも多くなるような場合には、斯かる縮合反応時の溶液粘度が上昇し易くなり、ひいては、ゲル化を惹起するようになるなどの不都合があるので、いずれの場合も好ましくない。

30

【0178】

また、ポリシロキサン(B)の存在下において調製される、此のポリウレタン系重合体(A-1)あるいは(A-2)中に導入されるべき酸基量としては、それぞれの重合体の固形分の1,000g当たり、約0.07~約5.0モルなる範囲内が適切であるし、好ましくは、0.07~2.0モルなる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、0.1~0.7モルなる範囲内が適切である。

40

【0179】

さらに、当該複合樹脂(C-2)の調製を目的として、ポリシロキサン(B)の存在下において調製される、此のポリウレタン系重合体(A-2)中に導入されるべき、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の官能基の少なくとも1種の量としては、此のポリウレタン系重合体(A-2)の固形分の1,000g当たり、約0.1~約5モルなる範囲内が適切であり、好ましくは、0.2~3モルなる範囲内が適切であるし、さらに一層好ましくは、0.3~2モルなる範囲内が適切である。

【0180】

さらには、当該複合樹脂(C-1)あるいは(C-2)の調製を目的として、ポリシロキ

50

サン (B) の存在下において調製される、此のポリウレタン系重合体 (A-1) あるいは (A-2) を構成するポリウレタン系重合体セグメントの数平均分子量は、大約 500 ~ 大約 100,000 なる範囲内で、好ましくは、1,000 ~ 50,000 なる範囲内で設計することが適切であるし、一層好ましくは、1,500 ~ 30,000 なる範囲内で設計することが適切である。

【0181】

此のポリウレタン系重合体 (A-1) あるいは (A-2) を構成するポリウレタン系重合体セグメントの数平均分子量を、約 500 未満に設計したような場合には、どうしても、硬化性や、硬化物の機械的強度などが劣るようになり易く、一方、約 100,000 を超えて余りにも高く設計したような場合には、どうしても、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物の不揮発分が著しく低くなったり、塗装作業性にも劣るようになったり、さらには、硬化塗膜の外観などが低下したりするようにもなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0182】

当該複合樹脂 (C-1) あるいは (C-2) を調製するための、ポリシロキサン (B) の存在下における、此の重合体 (A-1) あるいは (A-2) の調製を行なうに当たり、該 (B) 成分と、該 (A-1) あるいは (A-2) 成分との複合化反応を、より一層、スムーズに進行させるために、触媒を添加することが出来るが、斯かる触媒としては、該ポリシロキサン (B) を調製する際に使用されるものとして、すでに、前掲しているような種々の触媒類を、そのまま、使用することが出来る。

【0183】

また、斯かる複合化反応に際して、ことさら、触媒を添加せずとも、前述したような処方で以て調製されたポリシロキサン (B) 中に残留している触媒のみでも、該複合化反応を促進することは可能である。

【0184】

使用される触媒量としては、此の重合体 (A-1) あるいは (A-2) と、ポリシロキサン (B) との合計量に対して、約 0.0001 ~ 約 10 重量% なる範囲内が、好ましくは、0.0005 ~ 3 重量% なる範囲内が、特に好ましくは、0.0005 ~ 1 重量% なる範囲内が適切である。

【0185】

また、ポリシロキサン (B) の存在下に、此の重合体 (A-1) あるいは (A-2) を調製する過程での、該 (B) 成分と、該 (A-1) あるいは (A-2) 成分との間の複合化反応を、より一層、スムーズに進行せしめるためには、此の重合体 (A-1) あるいは (A-2) 中に存在する加水分解性シリル基と、ポリシロキサン (B) 中に、場合によっては存在する、珪素原子に結合した加水分解性基との加水分解を、円滑に進行せしめることが望ましく、したがって、此の複合化反応を、水の存在下で以て行なうことが、特に望ましい。

【0186】

水の存在下に、斯かる複合化反応を行なって、それぞれ、当該複合樹脂 (C-1) あるいは複合樹脂 (C-2) を得るには、此の重合体 (A-1) あるいは (A-2) の調製を行なって、該重合体 (A-1) あるいは (A-2) 中に存在する加水分解性シリル基を加水分解せしめ、引き続いて、縮合反応を行なうというようにすればよい。

【0191】

斯かる複合化反応を行う際に、添加される水の量としては、重合体 (A-1) あるいは (A-2) 中に含まれる加水分解性シリル基に結合している加水分解性基の 1 モルに対して、500 モル以下に、好ましくは、300 以下にモル以下に、より好ましくは、200 モル以下に設定するのが適切である。

【0192】

そして、斯かる複合化反応を行なう際の触媒および水の添加方法は、一括添加でも、分割添加でもよいし、また、触媒と水とを混合した形で以て添加しても、あるいは別々に、添加してもよいことは、勿論である。

10

20

30

40

50

【0193】

当該複合樹脂（C-1）あるいは（C-2）を調製するための、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体中、ポリシロキサン（B）の存在下において行なう重合体（A-1）あるいは（A-2）の重合温度としては、0～150程度が適切であり、好ましくは、20～100の範囲内が適切であるし、一方、これらの反応の圧力としては、常圧、加圧または減圧下の、いずれの条件においても行なうことが出来る。

【0194】

また、ポリシロキサン（B）と、重合体（A-1）あるいは（A-2）との複合化反応の副生成物である、アルコールや水などは、蒸留などの手段によって、これらを、系外に除くことが出来るし、問題が無ければ、そのまま、系内に存在させておいても、一向に、支障は無い。

10

【0195】

また、斯かる複合化反応を行なう場合の、それぞれ、重合体（A-1）あるいは（A-2）と、ポリシロキサン（B）との、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体中における濃度としては、両成分の合計量で以て、5重量%程度以上にすることが望ましい。

【0196】

このようにして調製される、当該複合樹脂（C-1）あるいは（C-2）を、塩基性化合物で以て、部分的に、あるいは完全に中和反応せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめるということによって、それぞれ、目的とする水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）が調製される。

20

【0197】

斯かる中和反応の際に使用される此の塩基性化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン-1-ル、2-アミノエタノ-1-ルまたは2-ジメチルアミノエタノ-1-ルなどによって代表されるような、各種の有機アミン化合物；

【0198】

あるいはアンモニアをはじめ、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどによって代表されるような、各種の無機塩基性物質；またはテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロオキサイドまたはトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイドなどによって代表されるような、各種の第四級アンモニウムハイドロオキサイド類などである。

30

【0199】

このような各種の塩基性化合物のうちでも、アンモニアおよび各種の有機アミン類の使用が特に望ましい。

【0200】

そして、当該塩基性化合物の添加量としては、少なくとも、複合樹脂（C-1）あるいは（C-2）に対し、水分散性を付与することが可能なる範囲内の量であり、該複合樹脂中に含まれる酸基の当量数に対する、当該塩基性化合物の当量数の比率、

40

【0201】

つまり、「当該塩基性化合物」/「該複合樹脂中の酸基」なる当量比が約0.1以上となることが適切ではあるが、塗膜諸性能を損なわない範囲の量として、好ましくは、概ね、0.1～3なる範囲内が適切であるし、最も好ましくは、0.3～2なる範囲内が適切である。

【0202】

斯かる中和反応を行なう際の塩基性化合物の添加方法は、一括添加でも、分割添加でもよいことは、勿論である。

【0203】

50

こうした中和反応の反応温度としては、0 ~ 150 程度が適切であり、好ましくは、20 ~ 100 が適切であるし、一方、これらの反応の圧力としては、常圧、加圧または減圧下の、いずれの条件においても行なうことが出来る。

【0204】

こうして塩基性化合物により中和された複合樹脂 (C-1) あるいは (C-2) を、水に分散化ないしは溶解せしめ、水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) を調製する方法としては、公知慣用の種々の方法を適用することが出来る。

【0205】

たとえば、中和された複合樹脂 (C-1) あるいは (C-2) に対して、単に、水を添加せしめるか、あるいは中和された複合樹脂 (C-1) あるいは (C-2) を、水に対して加えるということによって、水中に分散化せしめるか、あるいは溶解せしめことによって、それぞれ、目的とする水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) を製造することが出来る。 10

【0206】

さらにまた、必要に応じて、このようにして調製される水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) 中に存在する、アルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体を、加熱および/または減圧によって、部分的に、あるいは完全に除去せしめるということによって、有機溶剤の含有率が低い、あるいは有機溶剤を含有しない形の目的水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) を調製することが出来る

【0207】

このようにして調製される水性樹脂 (D-1) 中に含まれる官能基は、重合体 (A-1) に由来するシラノール基および場合によっては含有される珪素原子に結合した加水分解性基と、ポリシロキサン (B) に由来する、シラノール基、ならびに該重合体 (A-1) に由来する遊離の酸基および塩基性化合物により中和された酸基である。 20

【0208】

上述のようにして調製される水性樹脂 (D-2) 中に含まれる官能基は、重合体 (A-2) に由来するシラノール基および場合によっては含有される珪素原子に結合した加水分解性基と、ポリシロキサン (B) に由来する、シラノール基、該重合体 (A-2) に由来する、遊離の酸基および塩基性化合物により中和された酸基に加えて、該重合体 (A-2) に由来する、それぞれ、水酸基、ブロックされた水酸基、3級アミノ基、シクロカーボネート基、エポキシ基、1級アミド基、2級アミド基、カーバメート基および/または構造式 (S-I) で示される官能基などの、加水分解性シリル基・酸基なる両基以外の官能基の、少なくとも1種の基である。 30

【0209】

水性樹脂 (D-1) あるいは (D-2) を調製する過程で、重合体 (A-1) あるいは (A-2) に、酸基として、ブロックした酸基あるいは酸無水基を導入せしめようとするような場合には、斯かるブロックした酸基あるいは酸無水基のうちの少なくとも一部分は、ポリシロキサン (B) との複合化の過程で、あるいは塩基性化合物による中和の過程で、加水分解、酸触媒分解、熱分解あるいはアルカリシスなどによって、遊離の酸基に変換されて、水性化のための親水性基として機能するということである。

【0210】

もし、酸基として、こうした、ブロックした酸基あるいは酸無水基を導入せしめたような場合において、塩基性化合物による中和過程ののちも、水性化に必要な量の遊離の酸基が生成しない場合には、斯かる中和過程あるいはポリシロキサン (B) との複合化過程の反応条件を厳しくするなどの措置により、遊離の酸基に変換せしめるという必要がある。 40

【0211】

また、水性樹脂 (D-2) を調製する際に、重合体 (A-2) 中に、ブロックされた水酸基、エポキシ基またはシクロカーボネート基を導入せしめようとするような場合には、該重合体 (A-2) と、ポリシロキサン (B) との複合化の過程で以て、

【0212】

さらには、複合化反応ののちに行なわれる、塩基性化合物を用いた中和反応の段階で以て

、さらに加えて、水に対する複合樹脂(C - 2)の分散化ないしは溶解の段階で以て、これらの官能基の少なくとも一部分は、それぞれ、加水分解、酸触媒分解あるいはアルコリシスなどによって、遊離の水酸基に変換されるというようなこともある。

【 0 2 1 3 】

そして、斯かるブロックされた水酸基、エポキシ基またはシクロカーボネート基の種類とか、あるいは重合体(A - 2)と、ポリシロキサン(B)との複合化反応、該複合化反応ののちに行なう中和反応ならびに水に対する分散化ないしは溶解の条件などによっては、斯かる各種の官能基は、完全に、遊離の水酸基に変換されるというようなこともある。

【 0 2 1 4 】

このようにして調製される水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)から、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物を調製するには、一つには、(D - 1)および(D - 2)は自己硬化性を有するものであるという処ことから、(D - 1)あるいは(D - 2)を必須成分として含有する形の、自己硬化性の樹脂組成物とするようにすればよいし、

10

【 0 2 1 5 】

二つには、(D - 1)あるいは(D - 2)に、さらに、前記した化合物(E)を配合せしめるということによって、(D - 1)あるいは(D - 2)中に含まれる官能基と、該化合物(E)中に含まれる官能基との間の架橋反応をも利用するという形の硬化性樹脂組成物、つまり、目的とする水性硬化性樹脂組成物と為すことも出来る。

【 0 2 1 6 】

後者の硬化性樹脂組成物の調製に際して使用される、斯かる化合物(E)とは、前述した水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)中に含まれる、前述のような各種の官能基と反応し得るような官能基を、少なくとも 1 種、有するという形の、公知慣用の種々の化合物を指称するものであり、こうした官能基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、

20

【 0 2 1 7 】

イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、水酸基、ブロックされた水酸基、カルボキシル基、ブロックされたカルボキシル基、カルボン酸無水基、アミノ基、シクロカーボネート基、鎖状カーボネート基、エポキシ基、1 級アミド基、2 級アミド基、カーバメート基、オキサゾリン基、N - ヒドロキシメチルアミノ基、N - アルコキシメチルアミノ基、カルボニル基、アセトアセチル基、シラノール基、珪素原子に結合した加水分解性基または下記のような構造式(S - I V)で示される官能基などである。

30

【 0 2 1 8 】

【 化 1 0 】



【 0 2 1 9 】

(ただし、式中の R^5 は、水素原子、炭素数が 1 ~ 8 なるアルキル基、またはアリール基を、また、 R^6 は炭素数が 1 ~ 8 なるアルキル基またはアリール基を表わすものとする。)

【 0 2 2 0 】

そして、斯かる化合物(E)中に含まれる官能基は、水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)中に存在する官能基の種類に応じて、適宜、選択されるということである。こうした形の組み合わせとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、シラノール基 - シラノール基、シラノール基 - アルコキシシリル基、アルコキシシリル基 - アルコキシリル基、カルボキシル基 - エポキシ基、カルボキシル基 - シクロカーボネート基、3 級アミノ基 - エポキシ基、水酸基 - N - ヒドロキシメチルアミノ基または水酸基 - イソシアネート基などである。

40

【 0 2 2 1 】

そして、当該化合物(E)としては、水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)中に含まれる官能基によっては、前述したような種々の官能基のうちの 2 種以上を有するようなものであってもよい。

50

【0222】

また、当該化合物（E）としては、比較的、分子量の低い化合物に加えて、各種の樹脂類を使用するということが出来る。このような樹脂類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル樹脂またはフッ素樹脂の如き、各種のビニル系重合体であるとか、あるいはポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂またはエポキシ樹脂などである。

【0223】

かくして、当該化合物（E）として、前掲したような官能基を、2種以上、有する形の化合物を使用する際には、当該化合物（E）としては、ビニル系重合体を使用するのが簡便であり、特に推奨され得よう。

10

【0224】

斯かる化合物（E）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、珪素原子に結合した水酸基および/または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、一分子中にエポキシ基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、一分子中にアミノ基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、

【0225】

ポリイソシアネート化合物、ブロック・ポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物、アミノ樹脂、1級ないしは2級アミド基含有化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリヒドロキシ化合物、ポリアジリジン化合物、ポリアクリレート化合物、ポリカーボジイミド化合物、ブロックされた水酸基を有する化合物、ポリアミン化合物、少なくとも2個のカルボン酸無水基を有する化合物またはポリオキサゾリン化合物などであり、これらの諸々の化合物類は、単独使用であってもよいし、2種以上の併用であってもよいことは、勿論、可能である。

20

【0226】

これらのうちでも特に好ましいものとしては、珪素原子に結合した水酸基および/または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にイソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、一分子中にエポキシ基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ポリイソシアネート化合物、ブロック・ポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物、アミノ樹脂、1級ないしは2級アミド基含有化合物、ポリカルボキシ化合物またはポリヒドロキシ化合物などが挙げられる。

30

【0227】

前記した、珪素原子に結合した水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前掲したような一般式（S-I I）で以て示される珪素化合物；これらの珪素化合物の加水分解物あるいは加水分解縮合物；これらの珪素化合物の1種の部分加水分解縮合により得られる部分加水分解縮合物；または此等の珪素化合物の2種以上の部分加水分解縮合により得られる部分共加水分解縮合物などである。

【0228】

40

これらのうちでも、当該珪素化合物として特に望ましいものとして代表的なものは、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシラン、それらの部分加水分解縮合物または其れ等の部分共加水分解縮合物などである。

【0229】

前記した、一分子中に、それぞれ、イソシアネート基と、珪素原子に結合した加水分解性基とを併せ有する化合物として特に代表的な化合物のみを例示するにとどめることにするならば、

【0230】

3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランまたは3-イソシアナ

50

ートプロピルメチルジエトキシシランの如き、各種の珪素化合物；

【0231】

あるいは前掲したような、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体と、後掲するような、イソシアネート基含有ビニル系単量体とからなる種々の共重合体、あるいは此等の両単量体を、該両単量体と共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめることによって得られるような、エポキシ基と加水分解性シリル基とを併有する、それぞれ、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0232】

前記した、一分子中に、それぞれ、エポキシ基と、珪素原子に結合した加水分解性基とを併せ有する化合物として特に代表的な化合物のみを例示するにとどめることにするならば、

【0233】

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランまたは3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの如き、珪素化合物；これらの珪素化合物の1種の部分加水分解縮合により得られる部分加水分解縮合物；または此等の珪素化合物の2種以上の部分加水分解縮合により得られる部分共加水分解縮合物；

【0234】

「EGM-202」[東レ・ダウコーニング・シリコーン社製の、珪素原子に結合したメトキシ基と、3-グリシドキシプロピルとを併有する、環状のポリシロキサンの商品名]；「KP-392」[信越化学(株)製の、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物の商品名]；

【0235】

あるいは前掲したような、各種のエポキシ基含有ビニル単量体と、同じく、前掲したような、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体とからなる種々の共重合体、あるいは亦、此等の両単量体を、該両単量体と共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめることによって得られるような、エポキシ基と加水分解性シリル基とを併有する、それぞれ、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0236】

前記したポリイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの如き、各種の芳香族ジイソシアネート類；

【0237】

メタ-キシリレンジイソシアネート、-, -, -, -, -テトラメチル-メタ-キシリレンジイソシアネートの如き、各種のアラルキルジイソシアネート類；

【0238】

ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,3-ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-ジイソシアネートシクロヘキサン、2-メチル-1,5-ジイソシアネートシクロヘキサンまたはイソホロンジイソシアネートの如き、各種の脂肪族ないしは脂環式(脂肪族環状)ジイソシアネート類；

【0239】

前掲したような各種のポリイソシアネート類を、多価アルコール類と付加反応せしめて得られるという形の、イソシアネート基を有するプレポリマー類；

【0240】

あるいは前掲したような各種のポリイソシアネート類を環化三量化せしめて得られる、イソシアヌレート環を有するプレポリマー類；

10

20

30

40

50

【0241】

あるいは亦、前掲したような各種のポリイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られる、ビウレット構造を有するポリイソシアネート類；

【0242】

さらには、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、3-イソプロペニル-，-ジメチルベンジルイソシアネートまたは(メタ)アクリロイルイソシアネートの如き、各種のイソシアネート基を有するビニル単量体の単独重合体

【0243】

または此等のイソシアネート基含有ビニル単量体を、該単量体と共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめることによって得られる、

10

【0244】

イソシアネート基含有の、それぞれ、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類などである。

【0245】

そして、斯かるポリイソシアネート化合物のうちにあって、特に、耐候性などの面からは、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物またはアラルキルジイソシアネート化合物であるとか、それらの各ジイソシアネート化合物から誘導される、種々のプレポリマーあるいはイソシアネート基含有ビニル系重合体などの使用が、特に望ましい。

20

【0246】

前記したブロック・ポリイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前掲したような各種のポリイソシアネート化合物を、後掲するような種々のブロック剤で以てブロック化せしめることによって得られる形の種々のブロック・ポリイソシアネート化合物や、

【0247】

イソシアネート基を環化二量化せしめることによって得られる、種々のウレトジオン構造を有する形の化合物のように、熱によって、イソシアネート基が再生するという部類の化合物などである。

【0248】

そして、ブロック・ポリイソシアネート化合物を調製する際に使用される、ブロック剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メタノール、エタノール、ベンジルアルコールまたは乳酸エステルの如き、各種のカルビノール基含有化合物類；

30

【0249】

フェノール、サリチル酸エステルまたはクレゾールの如き、各種のフェノール性水酸基含有化合物類；または-カプロラクタム、2-ピロリドンまたはアセトアニリドの如き、各種のアマイド類；

【0250】

あるいはアセトンオキシムまたはメチルエチルケトオキシムの如き、各種のオキシム類などであるし、さらには、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルまたはアセチルアセトンの如き、各種の活性メチレン化合物類などである。

40

【0251】

前記したポリエポキシ化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレングリコール、ヘキサンジオ-ル、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンまたはペントエリスリトール、ソルビトールあるいは水添ビスフェノールAの如き、各種の脂肪族ないしは脂環式ポリオールのポリグリシルエーテル類；

【0252】

ヒドロキノン、カテコールまたはレゾルシンあるいはビスフェノールA、ビスフェノールSまたはビスフェノールFの如き、各種の芳香族系ジオールのポリグリシルエーテル類

50

; 上掲したような芳香族系ジオール類のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加体の如き、該芳香族系ジオール誘導体類のジグリシジルエーテル類；

【0253】

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールの如き、各種のポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのポリグリシジルエーテル類；アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、プロパントリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸またはトリメリット酸の如き、各種の脂肪族ないしは芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル類；

【0254】

ブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、ドデカジエン、シクロオクタジエン、-ピネンまたはビニルシクロヘキセンの如き、各種の炭化水素系ジエンの種々のビスエポキシド類；ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートまたは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートの如き、各種の脂環式ポリエポキシ化合物；ポリブタジエンまたはポリイソブレンの如き、各種のジエンポリマーの種々のエポキシ化物；あるいは「EGM-400」[東レ・ダウコーニング・シリコーン社製の、3-グリシドキシプロピルを有する、環状のポリシロキサンの商品名]；

【0255】

あるいは亦、前掲したような、各種のエポキシ基含有ビニル系单量体の種々の単独重合体、あるいは此等のエポキシ基含有ビニル单量体を、該单量体と共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル单量体類などと共に重合せしめることによって得られるような形の、エポキシ基含有の、それぞれ、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0256】

ポリシクロカーボネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、前掲したような各種のポリエポキシ化合物を、たとえば、触媒の存在下に、二酸化炭素と反応せしめることによって、此のエポキシ基を、シクロカーボネート基に変換することにより得られるという形の、各種の5員環シクロカーボネート基を有するポリシクロカーボネート化合物；あるいは前掲したような、各種のシクロカーボネート基含有ビニル系单量体の種々の単独重合体

【0257】

または此等のシクロカーボネート基含有ビニル单量体を、該单量体と共に重合可能なる、それぞれ、(メタ)アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル单量体類などと共に重合せしめることによって得られるような形の、シクロカーボネート基含有の、それぞれ、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体のような、種々のビニル系共重合体類などである。

【0258】

アミノ樹脂として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、尿素またはグリコウリルの如き、各種のアミノ基含有化合物を、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドの如き、各種のアルデヒド化合物(ないしはアルデヒド供給物質)と反応せしめることによって得られるような部類の、アルキロール基を有する種々のアミノ樹脂；

【0259】

あるいは斯かるアルキロール基含有アミノ樹脂を、メタノール、エタノール、n-ブタノールまたはi-ブタノールの如き、各種の低級アルコールと反応せしめて得られる形の、アルコキシアルキル基を有するアミノ樹脂などである。

【0260】

また、1級ないしは2級アミド基含有化合物として特に代表的なもののみを例示するに

とどめるならば、重合体（A-2）を調製する際に使用されるものとして、すでに、例示しているような、1級ないしは2級アミド基を有する、種々のビニル単量体の単独重合体【0261】

または此等の1級ないしは2級アミド基含有ビニル単量体を、該単量体と共に重合可能なる、それぞれ、それぞれ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめることによって得られるような、1級ないしは2級アミド基を有する、各種のアクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0262】

10

また、ポリカルボキシ化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの低分子量の化合物などであり、さらに、

【0263】

重合体（A-1）を調製する際に使用されるものとして、すでに、例示しているような、カルボキシル基を有する、種々のビニル単量体の単独重合体

【0264】

20

または此等のカルボキシル基含有ビニル単量体を、該単量体と共に重合可能なる、それぞれ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめることによって得られるような、カルボキシル基を有する、各種のアクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0265】

ポリヒドロキシ化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリンなどの低分子化合物などであるし、また、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどであるし、さらには、重合体（A-2）を調製する際に使用されるものとして、すでに、例示しているような、水酸基を有する、種々のビニル単量体の単独重合体

【0266】

30

または此等の水酸基含有ビニル単量体を、該単量体と共に重合可能なる、それぞれ、（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系またはフルオロオレフィン系ビニル単量体類などと共に重合せしめることによって得られるような形の、水酸基を有する、それぞれ、各種のアクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体またはフルオロオレフィン系共重合体の如き、種々のビニル系共重合体類などである。

【0267】

当該化合物（E）を、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）に配合せしめる際に、該化合物（E）が水溶性であったり、ある程度の親水性を有するというような場合には、該化合物（E）が、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）の中に、均一に溶解ないしは均一に分散化した形の組成物を得ることが出来る。

40

【0268】

しかしながら、当該化合物（E）それ自体の親水性が低いというような場合には、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）と混合しても、均一に溶解ないしは分散化した形の組成物を得ることが出来ない。このような場合には、公知慣用の種々の方法により、当該化合物（E）中に親水性基などを導入するなどの手段によって、当該化合物（E）それ自体の親水性を向上化せしめ、均一なる組成物と為すことが出来る。

【0269】

当該化合物（E）それ自体が重合体であるというような場合には、該化合物（E）としては、無溶剤液状物、有機溶剤溶液、水溶液または分散体のいずれの形態であっても使用することが出来る。そして、該化合物（E）が、特に、ビニル系重合体であるような場合

50

には、エマルジョン重合体として使用するのも好適である。

【0270】

前記した水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）と、当該化合物（E）とから成る水性硬化性樹脂組成物を調製するには、該化合物（E）が、珪素原子に結合した水酸基および/または珪素原子に結合した加水分解性基を有する化合物である場合には、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）の固形分の100重量部に対して、該化合物（E）の固形分量が、0.1～約200重量部、好ましくは、0.5～150重量部、一層好ましくは、1～100重量部の範囲内となるように、配合するようにすればよい。

【0271】

また、当該化合物（E）それ自体が、一分子中に、イソシアネート基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ポリイソシアネート化合物またはブロック・ポリイソシアネート化合物であるというような場合には、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）中に含まれる、イソシアネート基またはブロックイソシアネート基と反応する官能基の1当量に対して、

【0272】

該化合物（E）中に含まれるイソシアネート基またはブロック・イソシアネート基の量が約0.1～約10当量、好ましくは、0.3～5当量、一層好ましくは、0.5～2当量の範囲内となるように、該化合物（E）を配合せしめるというようにすればよい。

【0273】

また、当該化合物（E）が、一分子中に、エポキシ基と珪素原子に結合した加水分解性基とを併有する化合物、ポリエポキシ化合物、あるいはポリシクロカーボネート化合物であるというような場合には、水性樹脂（D-1）および（D-2）中に含まれる、エポキシ基またはシクロカーボネート基と反応する官能基の1当量に対して、

【0274】

該化合物（E）中に含まれるエポキシ基量および/またはシクロカーボネート基量の合計量が、約0.2～約5.0当量の範囲内、好ましくは、0.5～3.0当量の範囲内、一層好ましくは、0.7～2当量の範囲内となるように、該化合物（E）を配合せしめるというようにすればよい。

【0275】

また、当該化合物（E）がアミノ樹脂であるというような場合には、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）の固形分の100重量部に対して、該化合物（E）の固形分量が、約5～約200重量部、好ましくは、10～150重量部、一層好ましくは、15～100重量部の範囲内となるように配合せしめるというようにすればよい。

【0276】

また、当該化合物（E）それ自体が、1級ないしは2級アミド基を有する化合物であるというような場合には、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）中に含まれる、1級ないしは2級アミド基と反応する官能基の1当量に対して、

【0277】

該化合物（E）中に含まれる1級ないしは2級アミド基量が、約0.2～約5.0当量の範囲内、好ましくは、0.5～3.0当量の範囲内、一層好ましくは、0.7～2当量の範囲内となるように、該化合物（E）を配合せしめるというようにすればよい。

【0278】

また、当該化合物（E）がポリカルボキシ化合物であるというような場合には、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）中に含まれる、カルボキシル基と反応する官能基の1当量に対して、

【0279】

該化合物（E）中に含まれるカルボキシル基量が、約0.2～約5.0当量の範囲内、好ましくは、0.5～3.0当量の範囲内、一層好ましくは、0.7～2当量の範囲内となるように、該化合物（E）を配合せしめるというようにすればよい。

【0280】

10

20

30

40

50

また、当該化合物(E)それ自体が、ポリヒドロキシ化合物であるというような場合には、水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)中に含まれる、ヒドロキシ基と反応する官能基の1当量に対して、

【 0 2 8 1 】

該化合物(E)中に含まれる水酸基量が、約 0 . 2 ~ 約 5 . 0 当量の範囲内、好ましくは、0 . 5 ~ 3 . 0 当量の範囲内、一層好ましくは、0 . 7 ~ 2 当量の範囲内となるように、該化合物(E)を配合せしめるというようにすればよい。

【 0 2 8 2 】

上述のようにして調製される、水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)を必須成分として含有する形の、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物、あるいは水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)に、さらに、当該化合物(E)をも配合せしめた形の、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物は、着色顔料を全く含まない形の、いわゆるクリヤーなる組成物として使用することが出来るし、あるいは公知慣用の種々の有機系あるいは無機系の顔料を含有するという形の、いわゆる着色組成物としても亦、使用することが出来る。

【 0 2 8 3 】

また、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物には、さらに、硬化触媒、流動調整剤、染料、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤または可塑剤などのような、公知慣用の種々の添加剤類などをも配合せしめた形で以て、種々の用途に利用することが出来る。

【 0 2 8 4 】

前記した添加剤類のうち、硬化触媒として特に代表的なるもののみを例示するにとどめるならば、前述したようなポリシロキサン(B)を調製する際に使用されるものとして、すでに、前掲しているような各種の触媒類を使用することが出来るし、これらに加えて、テトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラプロピルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、トリメチル(2 - ヒドロキシルプロピル)ホスホニウム塩、トリフェニルホスホニウム塩またはベンジルホスホニウム塩類などである。

【 0 2 8 5 】

かくして得られる、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物は、これを構成する水性樹脂(D - 1)あるいは(D - 2)の種類により、(E)成分の有無により、あるいは該(E)成分を添加したような場合には、その種類と量とにより、最適なる硬化条件は異なるけれども、室温で、3 ~ 10 日間程度のあいだ乾燥せしめるか、

【 0 2 8 6 】

あるいは約 80 ~ 約 250 程度の温度範囲で、約 30 秒 ~ 約 2 時間程度のあいだ焼き付けを行なうということによって、実用性の高い硬化物を得ることが出来る。

【 0 2 8 7 】

本発明に係る水性樹脂は、とりわけ、耐久性などに極めて優れる硬化物を与える処から、該水性樹脂を必須の成分として含有することから成る、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物は、主として、自動車上塗り用塗料、建築外装用塗料、建材用塗料などの、種々の塗料用として利用することが出来るし、さらには、接着剤用、インク用、纖維・紙の含浸剤用ならびに表面処理剤用などとして、広範囲なる用途にも、利用することが出来る。

【 0 2 8 8 】

【 実施例 】

次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明をすることにするが、本発明は、決して、これらの例示例のみに限定されるものではない。なお、以下において、部および%は、特に断りの無い限り、すべて、重量基準であるものとする。

【 0 2 8 9 】

参考例 1 [重合体(R - 1)の調製例]

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素導入管を備えた反応容器に、i - プロパノール(IPA)の 470 部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、80 にまで昇温した。

10

20

30

40

50

【0290】

次いで、同温度で、スチレン(S T)の 100 部、メチルメタアクリレート(M M A)の 300 部、n - ブチルメタクリレート(B M A)の 184 部、n - ブチルアクリレート(B A)の 221 部、アクリル酸(A A)の 50 部および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(H E M A)の 115 部と、 I P A の 450 部と、 t e r t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート(T B P O)の 50 部とからなる混合物を、4 時間に亘って滴下した。

【0291】

滴下終了後も、同温度で、16 時間のあいだ攪拌することによって、不揮発分が 53.4 % で、かつ、数平均分子量が 11,000 なる、カルボキシル基および水酸基を併有する、対照用樹脂 1 を調製する際に使用する重合体の溶液を得た。以下、これを、(R - 1) と略記する。

10

【0292】

参考例 2 [重合体(R - 2) の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、 I P A の 470 部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、80 にまで昇温した。

【0293】

次いで、同温度で、 S T の 100 部、 M M A の 300 部、 B M A の 364 部、 B A の 186 部および A A の 50 部と、 I P A の 450 部と、 2 , 2 ' - アゾビス - (2 - メチルブチロニトリル) (A B M B N) の 40 部とからなる混合物を、4 時間に亘って滴下した。

20

【0294】

滴下終了後も、同温度で、16 時間のあいだ攪拌することによって、不揮発分が 52.2 % で、かつ、数平均分子量が 10,500 なる、カルボキシル基を有する、対照用樹脂 2 を調製する際に使用する重合体の溶液を得た。以下、これを、(R - 2) と略記する。

【0295】

参考例 3 [対照用樹脂 1 の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、重合体(R - 1)の 1,311 部を仕込んで、80 にまで昇温した。

【0296】

次いで、同温度で、トリエチルアミン(T E A)の 49 部と、イオン交換水の 1,001 部との混合物を、30 分かけて滴下したのちに、減圧蒸留で、溶剤である I P A を除去せしめるということによって、不揮発分が 42.3 % なる水性樹脂を得た。以下、これを、対照用樹脂 1 と略記する。

30

【0297】

参考例 4 [対照用樹脂 2 の調製例]

参考例 1 と同様の反応容器に、重合体(R - 2)の 1,341 部を仕込んで、80 にまで昇温した。

【0298】

次いで、同温度で、 T E A の 49 部と、イオン交換水の 1,001 部との混合物を、30 分かけて滴下したのちに、減圧蒸留で、溶剤である I P A を除去せしめるということによって、不揮発分が 43.7 % なる水性樹脂を得た。以下、これを、対照用樹脂 2 と略記する。

40

【0299】

実施例 1

【0300】

本例は、水性樹脂(D - 1)を調製するための、一つの例示例を示すというものである。

【0301】

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素導入管を備えた反応容器中に、メチルトリメトキシシラン(M T M S)の 69 部と、フェニルトリメトキシシラン(P T M S)の 600 部と、 I P A の 1,070 部とを仕込んで、窒素ガスの通気下に、80 にまで

50

昇温した。

【0302】

次いで、同温度で、「AP-3」[大八化学工業所(株)製の、イソプロピルアシッドホスフェートの商品名]の4.8部と、イオン交換水の191部とを、約5分間で滴下し、同温度で、4時間のあいだ攪拌したのちに、核磁気共鳴分析(¹H-NMR)で以て、MPTMSとPTMSとの加水分解が、100%進行していることを確認した。

【0303】

その後も、同温度で、STの100部、MMAの300部、BMAの334部、BAの186部、AAの50部および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)の30部と、IPAの350部と、TBPOの50部とからなる混合物を、各々、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度で、16時間のあいだ攪拌して重合反応を継続せしめることによって、まず、複合樹脂を得た。この複合樹脂を、¹H-NMRで以て分析し、MPTMSの加水分解反応が、100%進行していることを確認した。

【0304】

引き続き、同温度で、TEAの70部と、イオン交換水の1,914部との混合物を、30分かけて滴下して、カルボキシル基を中和せしめたのちに、減圧蒸留で、メタノールおよびIPAなどのアルコール類を除去せしめることによって、不揮発分が41.8%で、かつ、数平均分子量が6,100なる、目的とする水性樹脂を得た。以下、これを、(D-1-1)と略記する。

【0305】

しかるのち、此の水性樹脂(D-1-1)を、40において、1ヶ月間のあいだ保存した処、ゲル化や、沈澱物の析出などの異状は全く見られなく、したがって、保存安定性に優れていることが判明した。

【0306】

実施例2(同上)

参考例1と同様の反応容器に、PTMSの666部、ジメチルジメトキシシラン(DMDMS)の333部およびIPAの1,210部を仕込んで、窒素ガスの通気下に、80にまで昇温した。

【0307】

次いで、同温度で、「AP-3」の8.9部と、イオン交換水の300部とを、約5分間で滴下し、同温度で、4時間のあいだ攪拌したのちに、¹H-NMRで以て、PTMSとDMDMSとの加水分解が、100%進行していることを確認した。

【0308】

その後も、同温度で、STの100部、MMAの300部、BMAの364部、BAの186部およびAAの50部と、IPAの350部と、TBPOの50部の混合物と、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(HSPTMS)の24部とを、各々、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度で、16時間のあいだ攪拌して重合反応を継続せしめることによって、まず、複合樹脂を得た。この複合樹脂を、¹H-NMRで以て分析し、HSPTMSの加水分解反応が、100%進行していることを確認した。

【0309】

引き続き、同温度で、TEAの70部と、イオン交換水の2,305部との混合物を、30分かけて滴下して、カルボキシル基を中和せしめたのちに、減圧蒸留で、メタノールおよびIPAなどのアルコール類を除くことによって、不揮発分が41.0%で、かつ、数平均分子量が5,000なる、目的とする水性樹脂を得た。以下、これを、(D-1-2)と略記する。

【0310】

しかるのち、この水性樹脂(D-1-2)を、40において、1ヶ月間のあいだ保存した処、ゲル化や、沈澱物の析出などの異状は認められなく、保存安定性に優れていることが判明した。

【0311】

10

20

30

40

50

実施例 3 ~ 5 (同上)

【 0 3 1 2 】

これらの諸例も亦、水性樹脂 (D - 1) の調製のための例示例を示すというものである。

【 0 3 1 3 】

珪素化合物の種類と、それらの量ならびに溶剤、触媒および水の量とを、そして、ビニル系単量体、連鎖移動剤および / またはラジカル重合開始剤の種類とそれらの量とを、さらにまた、中和反応の際の塩基性化合物の量と水の量とを、第 1 表に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリシロキサンを合成したのち、その存在下において、ラジカル共重合反応を行ない、引き続き、中和反応ならびに水性化を行なって、同表に示すような性状 (値) を有する各種の水性樹脂 (D - 1) を得た。それらの水性樹脂は、第 1 表に示すように略記した形で呼称するものとする。 10

【 0 3 1 4 】

【 表 1 】

第 1 表 (1-1)

			実施例3	実施例4	実施例5
ポ リ合 成 工 程 サ ン	溶 剤	I P A	1, 0 7 0	1, 0 7 0	1, 0 7 0
	珪 素 化 合 物	M T M S	6 9	6 9	6 9
		P T M S	6 0 0	6 0 0	6 0 0
	触 媒	「A P - 3」	4. 8	4. 8	4. 8
	イオン交換水		1 9 1	1 9 1	1 9 1
重 合 反 応 工 程	单 量 体 類	S T	1 0 0	1 0 0	1 0 0
		M M A	3 3 0	3 3 0	3 0 0
		B M A	3 1 5	3 1 6	3 5 4
		B A	1 8 6	1 8 6	1 8 6
		A A			5 0
		メタクリル酸	5 9		
		無水マレイン酸		6 8	
		M P T M S	1 0		1 0
		溶 剤	I P A	3 5 0	3 5 0
	重 合 開 始 剤	T B P O	5 0		
		T B P O T M S		5 0	5 0
	連鎖移動剤	H S P T M S	2 4		

【0315】

《第1表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【0316】

「T B P O T M S」.....t e r t - ブチルパーオキシ - 2 , 2 - ジメチル - 3 - トリメトキシシリルプロパノエートの略記

【0317】

【表2】

第 1 表 (1-2)		実施例 3	実施例 4	実施例 5
中和工程 および 水性化工程	TEA	70	70	70
	イオン交換水	1, 914	1, 914	1, 914
不揮発分 (%)		42.1	41.1	41.7
数平均分子量		6000	6100	5900
保存安定性		異状なし	異状なし	異状なし
水性樹脂の呼称		D-1-3	D-1-4	D-1-5

【0318】

《第1表の脚注》

「保存安定性」は、上記のように調製された、それぞれの水性樹脂を、40において、1ヶ月間のあいだ保存して、その保存後の水性樹脂においては、保存前に見られなかった、それぞれ、ゲル化や、沈澱物の析出などの異状が有るか否かの別を確認して評価判定したものであって、こうした形の結果を示すものである。

【0319】

実施例6および7〔水性樹脂(D-2)の調製〕

【0320】

これらの諸例は、水性樹脂(D-2)を調製するための、一つの例示例を示すというものである。

【0321】

珪素化合物の種類と、それらの量ならびに溶剤、触媒および水の量とを、そして、ビニル系単量体および重合開始剤の種類と、それらの量とを、さらには亦、中和反応の際の塩基性化合物の量と、水の量とを、第1表に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリシロキサンの合成を行なったのちに、その存在下で、ラジカル共重合反応を行ない、引き続き、中和反応ならびに水性化を行なって、同表に示すような性状(値)を有する各種の水性樹脂(D-2)を得た。それらの水性樹脂は、第1表に示すように略記して呼称するものとする。

【0322】

【表3】

10

20

30

40

第 1 表 (2-1)			実施例 6	実施例 7
ポリシリコキサン合成工程	溶 剤	I P A	1, 210	1, 070
	珪素化合物	M T M S		69
		P T M S	666	600
		D M D M S	333	
	触 媒	「A P - 3」	8.9	4.8
	イオン交換水		300	191
	S T		100	100
	M M A		200	300
重合反応工程	单 量 体 類	B M A	374	324
		B A	186	186
		A A	50	50
		H E M A	60	
		D M A E M A		10
		M P T M S	30	30
	溶 剂 類	I P A	350	350
	開 始 剤 類	T B P O	50	
		A B M B N		40

10

20

【0323】

《第1表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【0324】

「D M A E M A」……2-ジメチルアミノエチルメタアクリレートの略記

【0325】

【表4】

第 1 表 (2-2)		実施例 6	実施例 7
中和工程 および 水性化工程	T E A	70	70
	イオン交換水	2, 305	1, 914
不 撥 発 分 (%)		40.9	41.3
数 平 均 分 子 量		8100	7200
保 存 安 定 性		異状なし	異状なし
水 性 樹 脂 の 呼 称		D-2-1	D-2-2

30

40

【0326】

50

実施例 8 ~ 17

まず、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）の一部と、顔料と、エチレングリコールモノブチルエーテルとの混合物を、サンドミルを使用して分散せしめ、顔料重量濃度（PWC）が60%なる、各種のミルベースを調製し、次いで、このミルベースに、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）の残り全部を添加し、混合せしめることによって、各種の白色ベースを調製した。

【0327】

そして、このような、それぞれの白色ベースに対して、水を、必要に応じて、さらに、化合物（E）をも配合せしめることによって、PWCが35%なる、各種の白色塗料を調製した。

10

【0328】

上述のようにして調製された、それぞれの白色塗料に使用した、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）と、顔料と、エチレングリコールモノブチルエーテルと、化合物（E）との使用比率は、第2表に示す通りである。

【0329】

かくして得られた、それぞれの白色塗料を、予め、ポリエステル／メラミン系の塗料が塗装され、焼き付けの施された塗装鋼板であって、しかも、水研ぎされた此の鋼板上に、乾燥膜厚が約40ミクロン（μm）となるように、アプリケーターで以て塗布せしめ、同表に示すような硬化条件で以て、硬化せしめることによって、各種の硬化塗膜を得た。

【0330】

ここに得られた、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物を用いた、それぞれの塗膜は、いずれもが、外観に優れるというものであった。それぞれの塗膜について、諸性能の評価判定を行なった。それらの結果は、まとめて、同表に示す。

20

【0331】

比較例 1 および 2

まず、対照用樹脂1または2の一部と、顔料と、エチレングリコールモノブチルエーテルとの混合物を、サンドミルを使用して分散せしめ、PWCが60%なる、各種のミルベースを調製し、次いで、このミルベースに、対照用樹脂1または2の残り全部を添加して混合せしめることによって、各種の白色ベースを調製した。

【0332】

そして、このような、それぞれの白色ベースに対して、水と、必要に応じて、さらに、化合物（E）をも配合せしめることによって、PWCが35%なる、各種の、対照用の白色塗料を調製した。

30

【0333】

このようにして調製される、それぞれの白色塗料に使用した、対照用樹脂1または2と、顔料と、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび化合物（E）との使用比率は、同表に示す通りである。

【0334】

かくして得られた、それぞれの白色塗料を、実施例8と同様にして塗布せしめ、同表に示すような硬化条件で以て硬化せしめることによって、各種の、対照用の硬化塗膜を得た。

40

【0335】

このようにして得られた、対照用樹脂1または2を含有する、対照用の硬化性組成物を用いた、それぞれの塗膜は、いずれもが、外観に優れるというものであった。それらの塗膜について、諸性能の評価判定を行なった。それらの結果は、まとめて、同表に示す。

【0336】

【表5】

第 2 表 (1-1)		実施例 8	実施例 9	実施例 10
水 性 樹 脂	樹 脂 (D-1-2)	1, 583		
	樹 脂 (D-1-3)		1, 544	
	樹 脂 (D-1-4)			1, 582
溶 剤	EGMBE	50	50	50
顔 料	「CR-97」	350	350	350

【0337】

《第2表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【0338】

「CR-97」は、「タイペーク CR-97」の略記であって、石原産業(株)製の、
ルチル型酸化チタンの商品名である。

【0339】

「EGMBE」…………エチレングリコールモノブチルエーテルの略記

【0340】

【表6】

第 2 表 (1-2)		実施例 8	実施例 9	実施例 10
硬 化 条 件	硬 化 温 度 (°C)	150	150	150
	硬 化 時 間	30分	30分	30分
性 能	耐 候 性	91	90	92
	耐 汚 染 性	3.2	2.6	3.0
	耐 酸 性	◎	◎	◎
	耐 アルカリ 性	異状なし	異状なし	異状なし

【0341】

《第2表の脚注》

「耐候性」は、サンシャイン・ウエザオメーターによる、2,000時間に及ぶ曝露を行なったのちの、塗膜の60度鏡面反射率(%)なる光沢値を、未曝露時における、塗膜の同上の光沢値で以て除して、それを、100倍した値(光沢保持率: %)を表示したものである。

【0342】

その値が大きいほど、耐候性が良好であるということを示している。

10

20

30

40

50

【0343】

「耐汚染性」は、屋外において、2ヵ月間に及ぶ曝露を行なったのちの塗膜と、未曝露時の塗膜との色差(E)を表示したものである。

【0344】

その値が、ゼロに近いほど、耐汚染性が良好であるということを示している。

【0345】

「耐酸性」は、「耐酸性雨性」の代用試験として行なっているというものであり、それぞれの硬化塗膜の表面上に、10%硫酸水溶液の0.1ミリ・リットルを載せた試験板を、60の熱風乾燥器中に、30分間のあいだ保持したのち、塗膜表面を水洗乾燥してから、その表面の状態を、目視により評価判定したものである。

10

【0346】

その際の評価判定の基準は次の通りである。

【0347】

- ...エッティングなし
- ...若干ながら、エッティングあり
- ...光沢が低下している
- × ...エッティングが著しい

【0348】

「耐アルカリ性」は、それぞれの試験板を、5%水酸化ナトリウム水溶液中に、室温下、24時間のあいだ浸漬せしめたのち、塗膜表面を、各別に、水洗し乾燥してから、その表面状態を、目視により、評価判定したものである。

20

【0349】

【表7】

第2表(2-1)		実施例1-1	実施例1-2	比較例1
水性樹脂	樹脂(D-1-5) 樹脂(D-2-1)	1, 559	1, 355	
対照用樹脂	対照用樹脂1			1, 228
化合物(E)	「S-695」		147	197
溶剤	EGMBE	50	50	50
顔料	「CR-97」	350	350	350

30

【0350】

《第2表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【0351】

「S-695」は、「ウォーターゾル S-695」の略記であって、大日本インキ化学工業(株)製の、メチルエーテル化メチロールメラミン樹脂水溶液の商品名；不揮発分=66%。

【0352】

【表8】

40

第 2 表 (2-2)		実施例 1 1	実施例 1 2	比較例 1
硬化条件	硬化温度 (℃) 硬化時間	140 30分	140 30分	140 30分
塗膜	耐候性 耐汚染性 耐酸性 諸性能	91 3.2 ○ 耐アルカリ性	93 3.7 ○ 異状なし	31 8.4 × 艶引け

【0353】

【表9】

第 2 表 (3-1)		実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
水性樹脂	樹脂 (D-1-1)	1, 304	1, 225	996
化合物 (E)	G P T M S 「エチルシリケート40」	105	99 39	80 154
溶 剤	E G M B E	50	50	50
顔 料	「C R - 97」	350	350	350

【0354】

《第2表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【0355】

「G P T M S」 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの略記

【0356】

「エチルシリケート40」は、コルコート(株)製の、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物の商品名である。

【0357】

【表10】

第 2 表 (3-2)		実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
硬化条件	硬化温度 (℃) 硬化時間	室温 1週間	室温 1週間	室温 1週間
塗膜	耐候性 耐汚染性 耐酸性 諸性能	89 3.2 ○ 耐アルカリ性	99 2.2 ○ 異状なし	91 1.7 ○ 僅かに光沢低下

10

20

30

40

50

【0358】

【表11】

第2表(4-1)		実施例16	実施例17	比較例2
水性樹脂	樹脂(D-1-2) 樹脂(D-2-2)	1, 346	1, 391	
対照用樹脂	対照用樹脂2			1, 211
化合物(E)	「EX-612」「EGM-202」	98	66	121
溶剤	EGMBE	50	50	50
顔料	「CR-97」	350	350	350

10

【0359】

《第2表の脚注》

原料類の使用割合を示す各数値は、いずれも、重量部数であるものとする。

【0360】

「EX-612」は、「デナコール EX-612」の略記であって、ナガセ化成工業(株)製の、ソルビトールポリグリシジルエーテルの商品名である。

【0361】

「EGM-202」は、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製の、珪素原子に結合したメトキシ基と、3-グリシドキシプロピル基とを併有する、環状のポリシロキサンの商品名である。

20

【0362】

【表12】

第2表(4-2)		実施例16	実施例17	比較例2
硬化条件	硬化温度(℃) 硬化時間	室温 1週間	室温 1週間	室温 1週間
塗膜	耐候性 耐汚染性 耐酸性 諸性能	92 2.9 ◎ 耐アルカリ性	91 3.2 ◎ 異状なし	25 8.4 △ 艶引け

30

【0363】

実施例18

【0364】

本例は、各種の水性樹脂についての、とりわけ、保存安定性の評価判定を行なうものである。

【0365】

実施例1～7において得られた、各種の水性樹脂(D-1)あるいは(D-2)を、40に、1カ月間のあいだ保存せしめたのちに、実施例8～17と同様のにして、各種の白色ベースを調製せしめ、次いで、水を、さらに必要に応じて、化合物(E)をも配合せしめることによって、PWCが35%なる、各種の白色塗料を調製した。

40

50

【0366】

かくして得られた、それぞれの白色塗料に使用した、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）と、顔料と、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび化合物（E）との使用比率は、すでに、第2表に示している通りである。

【0367】

次いで、実施例8～17と同様にして、それぞれの白色塗料を、試験塗板上に塗布せしめ、かかるのち、同表に示すような硬化条件で以て硬化せしめることによって、各種の硬化塗膜を得た。

【0368】

このようにして得られた、40に、1カ月間のあいだ保存したのちの水性樹脂から調製された白色ベースを含有するという形の、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物を用いた、それぞれの塗膜は、いずれもが、とりわけ、外観に優れるというものであると共に、それぞれの塗膜の諸性能が、同表に示すような結果と、殆ど、差異が認められなかった。 10

【0369】

これらの諸々の事実から、水性樹脂（D-1）あるいは（D-2）は、とりわけ、保存安定性に優れるものであることが、無理なく、理解され得よう。

【0370】

以上に詳説した通り、本発明に係る水性樹脂は、分子中にアルコール性水酸基を有する有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有するポリシロキサン（B）の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基を併有する重合体（A-1）を調製する過程で、ポリシロキサン（B）と、此の重合体（A-1）とを複合化せしめて得られる複合樹脂を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめるという、斬新なるの製造方法によって得られるというものであるか。 20

【0371】

あるいはアルコール性水酸基含有有機溶剤を必須成分として含有する媒体中において、珪素原子に結合した水酸基および／または珪素原子に結合した加水分解性基を有するポリシロキサン（B）の存在下に、酸基および加水分解性シリル基なる両基と、これらの酸基および加水分解性シリル基なる両基以外の官能基をも併有する重合体（A-2）を調製する過程で、ポリシロキサン（B）と、此の重合体（A-2）とを複合化せしめて得られる複合樹脂を、塩基性化合物で以て、部分中和ないしは完全に中和せしめたのちに、水に分散化ないしは溶解せしめるという、斬新なるの製造方法によって得られるというものであり、優れた硬化性ならびに優れた保存安定性を兼備するという、極めて実用性の高いものである。 30

【0372】

また、こうした、極めて実用性の高い水性樹脂を必須の成分として含有する形の、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物は、とりわけ、光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などのような、いわゆる耐久性などに優れる塗膜を形成することの出来る、極めて実用性の高いものである。

【0373】**【発明の効果】**

本発明に係る水性樹脂は、とりわけ、優れた硬化性と、優れた保存安定性とを兼備するというものであり、このように優れた水性樹脂を必須の成分として含有する形の、本発明に係る水性硬化性樹脂組成物は、とりわけ、曝露時の光沢保持性、耐曝露汚染性ならびに耐酸性雨性などの、いわゆる耐久性に優れる硬化塗膜を形成することの出来る、特に、被覆用組成物として、極めて実用性の高いものである。 40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-202388(JP,A)
特開昭63-041568(JP,A)
特開平02-208310(JP,A)
特開平11-071527(JP,A)
特開平04-363373(JP,A)
特開平11-049984(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F251/00-289/00
C08F291/00-292/00
C08F 2/00- 2/50
C08L 1/00-101/16